

# REAKCIÓKINETIKA ÉS REAKCIÓMECHANIZMUSOK TANA

A reakciókinetika tárgyalásának szintjei:

- I. FORMÁLIS REAKCIÓKINETIKA  
makroszkópikus szint – matematikai leírás
- II. REAKCIÓMECHANIZMUSOK TANA  
molekuláris – értelmező szint (mechanizmusok)
- III. A REAKCIÓSEBESSÉG ELMÉLETEI  
Arrhenius-, ütközési- és aktivált komplex elmélet

1

# BEVEZETŐ – RENDSZEREZÉS

## A reakciókinetika története:

- 1850 *Wilhelmy*: cukorinverzió vizsgálata
- 188X *van't Hoff*: sebességi egyenletek
- 189X *Berzelius*: katalízis
- 189X *Arrhenius*: a  $k = f(T)$  kapcsolat egyenlete
- 1918 *McLewiss*: ütközési elmélet
- 193X *Eyring-Polányi*: aktivált komplex elmélete
- számos (tíznel több) Nobel-díj mutatja a reakciókinetika elméleti és gyakorlati jelentőségét.

2

## I. (FORMÁLIS) REAKCIÓKINETIKA

- A reakciósebesség fogalma
- A sebességmérés kísérleti módszerei
  - a reakció iniciálása és követése
  - szakaszos és folyamatos követési eljárások
  - lassú és gyors reakciók vizsgálata
- A vizsgált rendszerek típusai, körülményei:
  - fázisok száma szerint: homogén (g, l, s) vagy heterogén (g/l, g/s, l/s, ...)
  - zárt és nyílt (lombik-, tank- és csőreaktor)
  - izoterm és adiabatikus körülmények (exoterm és endoterm sajátságok)
  - a homogenitás (keverés) kérdése, jelentősége

3

## I. (FORMÁLIS) REAKCIÓKINETIKA

- Sebességi egyenlet, sebesség, rendűség, sebességi együttható (sebességi állandó) fogalma
  - A  $v = f(c)$  kapcsolat, mért és számított  $c = f(t)$  görbék
  - A sebességi egyenlet analitikus és numerikus integrálása
  - A felezési idő ( $t_{1/2}$ ) fogalma
  - Egytagú sebességi egyenletek és kezelésük:
    - első-, másod- és harmadrendű példák
  - Többtagú sebesség egyenletek:
    - megfordítható, párhuzamos- és sorozatreakciók
  - A *gyors előegyensúlyi* és a *steady state* közelítés, a sebesség-meghatározó lépés fogalma

4

## I. (FORMÁLIS) REAKCIÓKINETIKA

- A reakciósebesség vizsgálata előtt tisztázandó:
  - a reakció sztöchiometriai egyenlete,
  - mi a reaktáns (A, B, ...), mi a termék (P, ...),
  - van-e köztitermék (I) – [vs. aktivált komplex].
- A formális reakciókinetikai vizsgálatok után, a sztöchiometriai és a sebességi egyenlet alapján állapítjuk meg a reakció mechanizmusát.

5

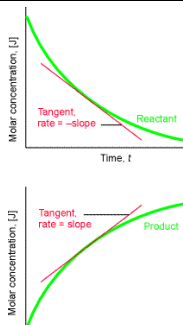
## A reakciósebesség fogalma

- Anyagmennyiség-változás/idő (nyílt rendszer)
  - $v_n = dn/dt$   $v_n$  mértékegysége: mol s<sup>-1</sup>
- Koncentrációváltozás/idő (zárt rendszer,  $V = \text{állandó}$ )
  - $v_c = dc/dt$   $v_c$  mértékegysége: mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>
  - Általában:  $v = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{d[J]}{dt}$ , ahol  $\nu_j$ : a J anyag (előjeles) sztöchiometriai száma
  - Konkrétan egy A + 2B → P reakcióra:  $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$
  - Egyszerűbben:  $v = d\zeta/dt$ , ahol  $\zeta$  a makroszkópikus reakciókoordináta:  $0 < \zeta < 1$

6

## A reakciósebesség értelmezése – grafikus megjelenítéssel

- Sebességi egyenlet:  
 $v = dc/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$ 
  - reaktánsra:  $dc/dt$  negatív
  - termékre:  $dc/dt$  pozitív
- A  $c - t$  (azaz  $c = f(t)$ ) kísérleti görbék meredekségéből (azaz érintőjéből) így határozzuk meg a sebességet egy adott  $t$  időpontban – (pl.  $t_0$ -nál) vagy egy adott  $c$  koncentrációnál.



## Kísérleti módszerek

### A sebességmérés kísérleti módszerei

- kettős feladat: a reakció iniciálása és követése
  - Iniciálás:**
    - oldatok összeöntése, keverése (s)
    - gyors keverési eljárások (ms)
    - gyors kibillentés egyensúlyból ( $\mu$ s, ns): relaxáció,
    - fotolízis
    - dinamikus NMR (cserefolyamatoknál)

8

## Kísérleti módszerek

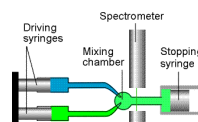
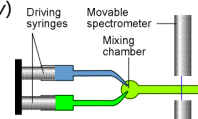
### A sebességmérés kísérleti módszerei

- kettős feladat: a reakció iniciálása és követése
  - Követés: Szakaszos követési módszerek:**
    - mintavétel, majd analízis (pl. titrálás)
    - koncentráció vs. idő pontokat kapunk
    - anyag- és időigényes módszer
  - Folyamatos követés:**
    - koncentrációval arányos jel rögzítése
    - fontos, hogy a mérés ne zavarja meg a reakciót!
    - mért jel típusa:
      - burkoló (bruttó) adatok:  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , pH, ...
      - egy reaktánsra szelektív adatok:  $A_{\lambda}$ ,  $\epsilon_{\text{opt}}$ , optikai forgatás, NMR, ESR ...<sup>9</sup>

## Kísérleti módszerek

### Speciális technikák gyors reakciók vizsgálatára:

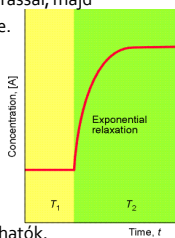
- folyamatos áramlás (continuous flow)**
  - Működése:
  - Eredménye: koncentráció vs. idő görbe
  - Előnye:** ms keverési idő,
  - Hátránya:** nagy anyagigény.
- megállított áramlás (stopped flow)**
  - Működése:
  - Eredmény: koncentráció vs. idő görbe
  - Előnye:** ms keverési idő, kis anyagigény, sok ismétlés lehetősége.



10

## Kísérleti módszerek

- Relaxációs módszerek:** pl. hőmérsékletugrás ( $T$ -jump)
  - egyensúlyi rendszer gyors kibillentése  $T$ -ugrással, majd az új  $T$ -en az egyensúly elérésének követése.
  - M. Eigen: Nobel-díj (1967)
  - A  $T$ -jump működése:
    - iniciálás: kondenzátor kisütés
    - követés: spektrofotometria
  - Eredménye: koncentráció vs. idő görbe
  - Előnye:**  $\mu$ s – ns iniciálási idő, sok gyors ismétlés.
  - Hátránya:** csak egyensúlyi reakciók vizsgálhatók.
- Van még:  $p$ -jump,  $E$ -jump is.



11

## Kísérleti módszerek

- villanófényfotolízis (flash photolysis)**
    - Norrish és Porter (Nobel-díj, 1967)
    - fény által gerjesztett reaktánsok gyors reakciói
    - ns – s nagyságrendben
  - dinamikus NMR-módszerek:**
    - egyensúlyi rendszerekben végbemenő gyors cserefolyamatok tanulmányozása,
    - pl. protoncsere, ligandumcsere, ...
  - keresztvező molekulaszugarak** (gáz-halmazállapotban):
    - elemi reakciók vizsgálhatóak
- Ma már a leggyorsabb kémiai reakció is mérhető!  
**Időtartomány:**  $10^{19}$  év – napok – percek – fs ( $10^{-15}$  s)

12

## Sebességi egyenlet

- $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma \dots$ 
  - v: reakciósebesség
  - k: sebességi együttható (sebességi állandó?)
  - $\alpha, \beta, \gamma$ : részrendűség;  $\alpha + \beta + \gamma$ : bruttó rendűség
- A sebességi egyenlet:  $v - c$  (azaz  $v = f(c)$ ) kapcsolat, differenciálegyenlet
- A mérési eredmény:  $c - t$  görbék (adatpárok)
- A kapcsolat megteremtése: a differenciálegyenletet integráljuk (analitikusan vagy numerikusan)
- Az integrált formák és a mért adatok összehasonlítása alapján döntünk a reakciórendekről, majd kiszámoljuk a  $k$  érték(ek)et.

13

## Elsőrendű formálkinetika

- Sztöchiometria:  $A \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)

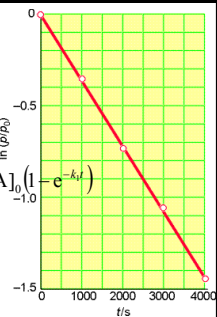
- Sebességi egyenlet:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$

vagy:  $\frac{d[P]}{dt} = k_1[A]$

- Integrált alak:  $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$ ;  $[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$

vagy:  $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$

- Felezési idő:  $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$ 
  - elsőrendű reakcióknál a felezési idő független a kezdeti koncentrációtól.



14

## Másodrendű formálkinetika I.

- Sztöchiometria:  $2A \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)

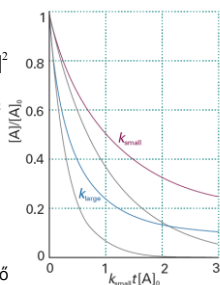
- Sebességi egyenlet:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$

vagy:  $\frac{d[P]}{dt} = k_2[A]^2$

- Integrált alak:  $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_2 t$

vagy:  $[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2k_2 t [A]_0}$

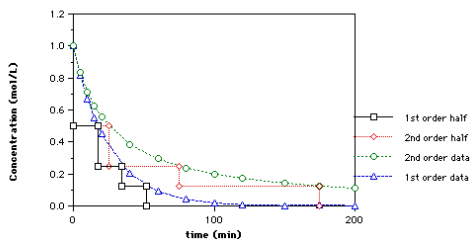
- Felezési idő:  $t_{1/2} = 1 / (2k_2[A]_0)$ 
  - másodrendű reakcióknál a felezési idő függ a kezdeti koncentrációtól.



15

## Másodrendű formálkinetika I.

Concentration vs time data for first and second order reactions



16

## Másodrendű formálkinetika II.

- Sztöchiometria:  $A + B \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)

- Sebességi egyenlet:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$

vagy:  $\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B]$

- Integrált alak:  $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = k_2 t$

gyakran az  $x$  átalakult mennyiséggel számolnak:

$$x = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] \rightarrow \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{([B]_0 - x)/[B]_0}{([A]_0 - x)/[A]_0} \right) = k_2 t$$

17

## Egyéb formálkinetika

### Nulladrendű formálkinetika

- Sztöchiometria:  $A \rightarrow P$  (a vissza-reakció elhanyagolható)

- Sebességi egyenlet:  $-d[A]/dt = k_0$  vagy  $d[P]/dt = k_0$

- Integrált alak:  $[A] = [A]_0 - k_0 t$

- a sebesség nem függ a reaktáns koncentrációjától (pl. felületi reakciók)

### Harmadrendű formálkinetika

- Sztöchiometria:  $3A \rightarrow P$  vagy  $A + 2B \rightarrow P$  vagy  $A + B + C \rightarrow P$

- Sebességi egyenlet: értelemszerűen felírható

- Integrált alak: értelemszerűen felírható (bár nem túl egyszerű). Itt is érdemes bevezetni az  $x$  átalakult mennyiséget.

18

## Többtagú sebességi egyenletek: sorozatos (konzekutív) reakciók

- Sztöchiometria:  $A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} P$
- Klasszikus példák: a radioaktív bomlásorok, pl:  
 $^{239}\text{U} \xrightarrow{23,5 \text{ perc}} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{2,35 \text{ nap}} ^{239}\text{Pu}$
- A sebességi egyenlet komponensenként felírható:

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

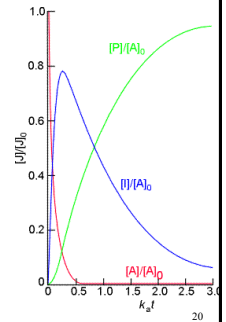
$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[B]$$

19

## Többtagú sebességi egyenletek: sorozatos (konzekutív) reakciók

- Integrált alakok:
  - reaktáns:** exponenciálisan csökken,  $[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$
  - köztermék:** maximumgörbe,  
 $[B] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$
  - végtermék:** S alakú görbe (vagy indukciós periódus),  
 $[P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0$



## Többtagú sebességi egyenletek: párhuzamos reakciók

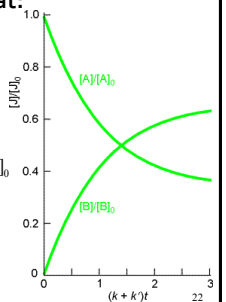
- egyszerű rendszer (kezelése szinte magától adódik)
- Sztöchiometria:
  - $A \xrightarrow{k_1} P_1$      $d[P_1]/dt = k_1[A]$      $[P_1] = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + \dots + k_i} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_i)t})$
  - $A \xrightarrow{k_2} P_2$      $d[P_2]/dt = k_2[A]$      $[P_2] = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + \dots + k_i} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_i)t})$
- $A \xrightarrow{k_i} P_i$      $d[P_i]/dt = k_i[A]$   
 $d[A]/dt = -(k_1 + k_2 + \dots + k_i)[A]$      $[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_i)t}$
- Integrálva exponenciális (elsőrendű) formulákat kapunk.

21

## Többtagú sebességi egyenletek: megfordítható reakciók

Oda-vissza elsőrendű folyamat:

- Sztöchiometria:  $A \rightleftharpoons B$
- Sebességi egyenlet:  
 $d[A]/dt = -k_1[A] + k_{-1}[B]$
- Integrálva:  $[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$
- Ezek a koncentráció – idő görbék is exponenciálisak.



## Többtagú sebességi egyenletek: megfordítható reakciók

- Oda-vissza másodrendű folyamat:
- Sztöchiometria:  $A + B \rightleftharpoons C + D$
- Sebességi egyenlet:  
 $d[A]/dt = -k_2[A][B] + k_{-2}[C][D]$
- Integrálva: ...
- Fontos tanulság: **egyensúlyban**  $d[A]/dt = 0$ , azaz az  $\rightleftharpoons$  sebességek azonosak:  $k_2[A][B] = k_{-2}[C][D]$ .  
 Ebből:  $\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_2$

23

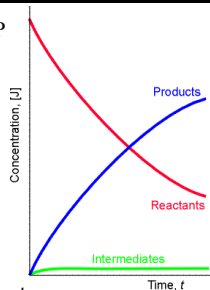
## Többtagú sebességi egyenletek: összetett rendszerek

- analitikusan ritkán integrálhatók,
- ma numerikus integrálással megoldhatók.
- Van két egyszerűsítő, jó **közelítő módszer**:
  - a *steady state* állapot feltételezése,
  - a *gyors előegyensúlyos* kezelés.
- Mindkettő összetett kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek megoldását teszi lehetővé.
- Nem egzakt módszerek, de gyakorlatilag „tökéletes” közelítések és nagyban segítik a rendszerek áttekintését, megértését.
- A két közelítés jóságát, alkalmazhatóságát a számított és mért eredmények egyezése dönti el.

24

## Steady state közelítés (Bodenstein-elv):

- Sztöchiometria:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$
- Ha B nagyon reaktív, gyorsan elreagál, ezért  $[B]$  mindig nagyon kicsiny, azaz  $d[B]/dt \sim 0$ .
- Itt a sebesség-meghatározó lépés:  $A \rightarrow B$
- Differenciálegyenleteket egyszerűsítünk algebrai egyenletté!
  - *Példák: a reakciómechanizmusok tárgyalása során.*



25

## Gyors előegyensúlyi közelítés:

- Sztöchiometria:  $A + B \rightarrow P$ , de megjelenik I köztitermék.
- ekkor:  $A + B \rightleftharpoons I \rightarrow P$  összevont formát írunk, ha az első egyensúly sokkal gyorsabb, mint az  $I \rightarrow P$
- A sebességmeghatározó lépés:  $I \rightarrow P$
- $[I]$  kifejezhető az „előegyensúly”-ból:
 
$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[I]}{[A][B]} \text{ azaz } [I] = K_1[A][B]$$
- mivel  $d[P]/dt = k_2[I]$ , az  $[I]$  behelyettesítésével:
 
$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{exp}}[A][B], \text{ ahol } k_{\text{exp}} = k_2 K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

26

## A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

- Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$   
 Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása
- Lehetséges a részrendek összeadásával a **bruttó rend** megadása.
  - A  $k$  sebességi együttható (ki)számítása

27

## A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

- Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$
- **Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**
  - A. „próbálgatás” egyedi  $c - t$  görbékkel. Ábrázoljuk a mért  $c - t$  pontpárokat:
    - ha 1. rend:  $\ln c - t$  (fél-logaritmikus formula)
    - ha 2. rend:  $1/c - t$  (reciprok formula) szerint egyenest kapunk.
    - Az egyszerű 1. illetve 2. rend gyakori eset, de közel sem általános, ezért „biztos” módszer szükséges.

28

## A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

- Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$
- **Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**
  - B. **van't Hoff módszere (kezdeti sebességek módszere):**
    - A sebességi egyenlet kezdeti értékekkel és logaritmálással:  $\lg v_0 = \lg k + \alpha \lg [A]_0 + \beta \lg [B]_0 + \gamma \lg [C]_0$
    - Vegyük  $[B]_0 - t$  és  $[C]_0 - t$  nagy feleslegben: ekkor  $[B] = [C] = \text{konstans}$  (pseudeo-nulladrend).
    - Különböző  $[A]_0$  értékeknél mérjük a  $v_0$  értékeket, majd ábrázoljuk a  $\lg v_0 - \lg [A]_0$  párokat.
    - Az egyenes meredeksége az A reaktáns  $\alpha$  részrendje.

29

## A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

- Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$
- **Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása**
  - A részrendek lehetnek:
    - kis pozitív egész számok (1, 2, 3)
    - nem igényelnek magyarázatot, ez a természetes
    - kis negatív egész számok (-1, -2, -3)
    - pl. gyors előegyensúlyos mechanizmus magyarázza
    - kis pozitív/negatív törtszámok (1/2, 3/2)
    - (pl. különböző rendű párhuzamos utak)
    - pl. dimer-bomlásos előegyensúly
    - pl. láncreakciók
    - vagy 0 (ez látszik, ilyenkor nem is kell ábrázolás)
    - pl. egyes előegyensúlyos esetekben (aceton jódozása)
    - pl. egyes felületi reakciókban, gyógyszerfelszívódásnál

30

## A sebességi egyenlet meghatározásának lépései:

Sebességi egyenlet:  $v = dc/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$

Az egyes részrendek ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) meghatározása

A  $k$  sebességi együttható (ki)számítása

- A mért  $v$  sebességi értékekből ( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) és a sebességi egyenlet alakjából a  $k$  érték(ek) numerikusan kiszámíthatók.
- $k$  dimenziója:  $[k_1] = \text{s}^{-1}$ ,  $[k_2] = \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$  stb.
- A  $K$  egyensúlyi állandó az oda és vissza út  $k_+$  és  $k_-$  sebességi együtthatóinak hányadosaként adódik – numerikus értékben és dimenzionálisan is:

$$K = k_+/k_-$$

- Célszerű ezt más, független egyensúlyi mérésekből származó  $K$  értékekkel összevetni.

31

## REAKCIÓKINETIKA ÉS REAKCIÓMECHANIZMUSOKTANA

A reakciókinetika tárgyalásának szintjei:

- FORMÁLIS REAKCIÓKINETIKA  
makroszkópikus szint – matematikai leírás
- REAKCIÓMECHANIZMUSOKTANA  
molekuláris – értelmező szint (mechanizmusok)
- A REAKCIÓSEBESSÉG ELMÉLETEI  
Arrhenius-, ütközési- és aktivált komplex elmélet

32

## II. REAKCIÓMECHANIZMUSOK

- kinetika** – **mechanizmus** viszonya:
- kísérleti tény – valószínű feltételezés
- egy van – több feltételezés lehet
- „mesterség” – „művészet”
- A **mechanizmus** és funkciója: azon elemi reakciók összessége, amelyek magyarázzák
  - a reakció bruttó sztöchiometriáját (ha vannak, a mért köztitermékeket) és
  - a kinetikai tapasztalatokat (a sebességi egyenletet).
- sebességi egyenlet  $\leftrightarrow$  mechanizmus

33

## Az elemi reakció fogalma, sajátosságai:

- Elemi reakció (elemi lépés):** kevés reaktáns átalakulása kor max. 1–2 kötés hasad, max. 1–2 képződik egy aktivált komplexen keresztül. Az elemi reakció megfordítható!
- Az elemi reakciók típusai és sebességi egyenletük:
  - unimolekuláris  
 $A \rightarrow \text{termék(ek)}$
  - bimolekuláris (leggyakoribb)  
 $A + B \rightarrow \text{termék(ek)}$  vagy  $2A \rightarrow \text{termék(ek)}$
  - termolekuláris (van? - nincs?)  
 $A + B + C$  vagy  $A + 2B$  vagy  $3A \rightarrow \text{termék(ek)}$ .
- Itt a **rendűség** és a **molekularitás** azonos!

34

## A kinetikai tömeghatás törvénye:

- Az elemi reakciók sztöchiometriai egyenletéből következik a reakciósebességi egyenletük. Pl.:
  - $A \rightarrow \text{termék(ek)}$   $-d[A]/dt = k_1[A]$
  - $A \rightleftharpoons B$   $-d[A]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B]$
  - $A + B \rightarrow \text{termék(ek)}$   $-d[A]/dt = k_2[A][B]$
  - $2A \rightarrow \text{termék(ek)}$   $-d[A]/dt = k_2[A]^2$
  - $A + B + C \rightarrow \text{termék(ek)}$   $-d[A]/dt = k_3[A][B][C]$
  - $A + 2B \rightarrow \text{termék(ek)}$   $-d[A]/dt = k_3[A][B]^2$
- Az elemi reakció mindig reverzibilis, csak a vissza irányú lépés hatása gyakran elhanyagolható.

35

## Unimolekuláris reakciók:

- Egyetlen reaktáns van, ez alakul át termék(ek)é, pl. bomlás, izomerizáció, inverzió stb.  
(ciklopropán  $\rightarrow$  propén,  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \dots$ )
- Sztöchiometria:**  $A \rightarrow P$
- Sebességi egyenlet:**  $d[P]/dt = k_{\text{exp}}[A]$ 
  - $k_{\text{exp}}$ : kísérletileg meghatározott (*exp.* = *experimental*) sebességi együttható
- Mechanizmus:** bimolekulás ütközéseket kell feltételezni. De hogyan vezet ez első rendhez?

36

## Unimolekuláris reakciók:

### Lindemann–Hinshelwood-mechanizmus:



▪ A mechanizusból vissza kell jutnunk a P termék keletkezésének kísérleti sebességi egyenletéhez.

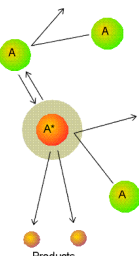
▪ A termékképződés sebessége a mechanizmus alapján:  $d[P]/dt = k_2[A^*]$

▪  $[A^*]$  nem mérhető, viszont a mechanizusból származtatható:

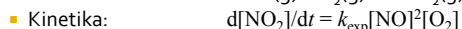
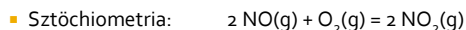
$$d[A^*]/dt = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}$$

▪ Most alkalmazzuk a **steady state elvet**:  $[A^*]$



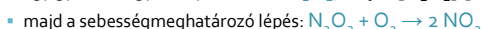
## Termolekuláris (harmadrendű) reakciók:



▪ Mechanizmus:

a) **Hármas ütközés.** Lehet-e? Ha nem:

b) **Két bimolekuláris lépés:**



▪ A termékképződés sebessége:  $\frac{1}{2} d[\text{NO}_2]/dt = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$ .  
 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -t az egyensúlyból kifejezve, majd átvezetve az előzőbe:  
 $d[\text{NO}_2]/dt = 2 k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ .

▪ A  $k_{\text{exp}} = 2k_2K_1$  szorzat kinetikai úton nem bontható!

▪ A  $K_1$  csak külön egyensúlyi mérésekből nyerhető.

38

## Termolekuláris (harmadrendű) reakciók:

▪ **Figyelem! Lehet még további, azonos értékű mechanizmust is felírni ugyanazon tapasztalatok magyarázatára:**



▪ Az értelemszerű lépések után az eredmény:

$$\frac{1}{2} d[\text{NO}_2]/dt = k_2 [\text{NO} \cdot \text{O}_2][\text{NO}]$$

▪ Az  $[\text{NO} \cdot \text{O}_2]$  az egyensúlyból most is kifejezhető:

$$\frac{1}{2} d[\text{NO}_2]/dt = k_2 K^* [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Ez (is) megegyezik a tapasztalati sebességi egyenlettel.

▪ Kinetikai alapon nem lehet b) és c) között dönteni.

▪ Perdöntő, ha valamelyik köztiterméket –  $\text{N}_2\text{O}_2$ -t vagy  $\text{NO} \cdot \text{O}_2$ -t – ki lehet mutatni (pl. spektrofotometrián).

39

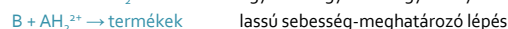
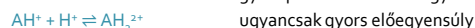
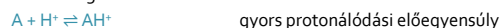
## A magasabb részrendek értelmezése:

▪ Gyakori eset a  $\text{H}^+$ -re másod- (sőt harmad)rend, pl.

$$v = k_{\text{exp}}[A][B][\text{H}^+]^2 \quad \text{A: } \text{BrO}_3^-; \text{B: } \text{I}^-$$

a) A négyes ütközés teljesen kizárt.

b) A lehetséges mechanizmus:



▪  $[\text{AH}_2^{2+}]$  a két gyors előegyensúlyból kifejezhető:

$$v = k_3 K_1 K_2 [A][B][\text{H}^+]^2$$

▪ A  $k_{\text{exp}} = k_3 K_1 K_2$  szorzat kinetikai úton nem bontható fel.

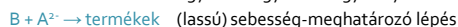
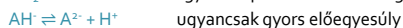
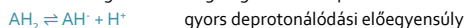
40

## Negatív részrend és egyik értelmezése:

▪ Előfordul (a  $\text{H}^+$ -re)  $\ominus$ -másod (harmad)rend, pl.

$$v = k^*_{\text{exp}} [\text{AH}_2][\text{B}][\text{H}^+]^{-2} \quad \text{AH}_2: \text{oxálsav}$$

a) A lehetséges mechanizmus: most a kétszer deprotonált reaktáns reagál a sebességmeghatározó lépésben.



▪  $[\text{A}^{2-}]$  a két gyors előegyensúlyból kifejezhető:

$$v = k^*_{\text{exp}} K_1 K_2 [A][B][\text{H}^+]^{-2}$$

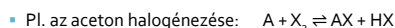
▪ A  $k^*_{\text{exp}} = k^*_{\text{exp}} K_1 K_2$  szorzat kinetikai úton ugyancsak nem bontható fel.

41

## Nulla részrend és egyik értelmezése:

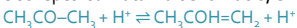
▪ Valamely reaktáns nem szerepel a sebességi egyenletben.

▪ Értelmezés: ez a reaktáns csak a sebességmeghatározó lépés után lép – és viszonylag gyors – reakcióba valamely köztitermékkel.



a) **Mechanizmus:**

▪ első lépés: savkatalizált enolizáció; ez lassú:



▪ második lépés: az enol alak halogénezése; ez gyors:

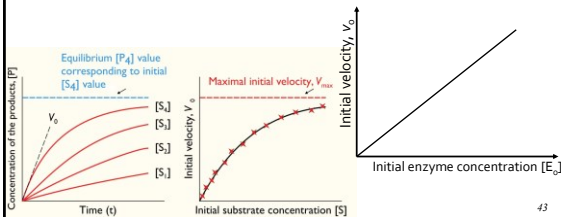


▪ Tanulság: a kinetikai adatok a sebesség-meghatározó lépés utánról kevés információt adnak.

42

## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

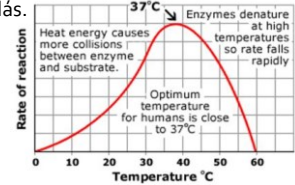
- Enzimek: hatékony, specifikus biokatalizátorok
- Sztöchiometria:**  $S \xrightarrow{E} P$
- Kinetika:** kezdeti sebességeket mérnek (mert...):



43

## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- Még két kinetikai tapasztalat:
  - A T-függés maximumot mutat. Oka: **Arrhenius-hatás** és denaturálódás.



- A pH-függés is gyakran maximumot mutat. Oka: az aminosavak amfoter jellege

44

## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

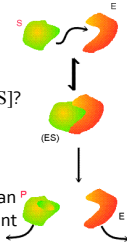
- A  $v$ -[S] görbék formális leírása:  $v = \frac{a}{\frac{b}{[S]} + 1}$  vagy  $v = \frac{a[S]}{b + [S]}$
- Az  $a$  és  $b$  kémiai tartalmat kapnak:
  - $a$ : ahogy [S] nő,  $v$  telítésbe fut, azaz [S] további növelése nem eredményez nagyobb termékképződési sebességet. Ekkor  $[S] \gg b$ , azaz  $a = v_{\max}$ .
  - $b$ : amikor  $b = [S]$ , akkor  $v = v_{\max}/2$ , s az ehhez szükséges  $[S]_{1/2} = b$ .
  - Leonor Michaelis és Maud Leonora Menten (1912).



45

## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- A kinetikai tapasztalatokat értelmezi a Michaelis–Menten-mechanizmus:
  - $E + S \rightleftharpoons ES$   $k_1$  ill.  $k_{-1}$
  - $ES \rightarrow P + E$   $k_2$ , sebességmeghatározó lépés
  - Termékképződés:  $d[P]/dt = k_2[ES]$ . De mennyi [ES]?
  - Mindkét közelítés – az előegyensúlyi, ill. a steady state is – alkalmazható a levezetésben.
  - Fontos: a bevitt teljes enzim  $[E]_0$  egyrészt szabad enzimeként [E], másrészt kötött enzimeként [ES] van jelen, azaz  $[E]_0 = [E] + [ES]$ , amit anyagmérlegként mindig figyelembe kell venni.



46

## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

### a) steady state közelítés:

- A kapott egyenlet egyezik a tapasztalattal.
  - Nagy [S] esetén  $[S] \gg K_M$  és ebből adódóan  $v_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$
  - továbbá:  $v = \frac{[S] \cdot v_{\max}}{K_M + [S]}$

47

## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

### b) gyors előegyensúly feltételezése:

- $K_1 = \frac{[ES]}{[E][S]}$
- Ebből:  $[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_1[S]}$
- $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES] = \frac{k_2 \cdot [S] \cdot [E]_0}{K_1 + [S]}$
- $K_1$  az ún. kinetikus állandó:  $K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1}$
- A kapott egyenlet itt is egyezik a tapasztalattal.
  - Nagy [S] esetén  $[S] \gg K_1$ , és ebből adódóan  $v_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$
  - továbbá:  $v = \frac{[S] \cdot v_{\max}}{K_1 + [S]}$

48

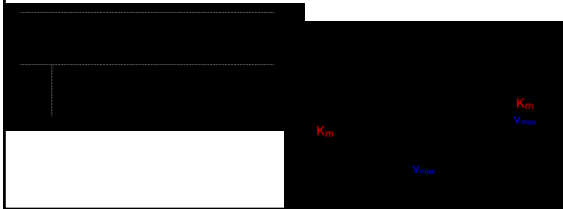


## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- A gyakorlatban szokásos értékelési mód:

- Tapasztalati sebességi egyenlet — Lineweaver–Burk-ábrázolás

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[S][E]}{K_M + [S]} \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{k_2[E]} + \frac{K_M}{k_2[E][S]}$$



## Az enzimkatalízis kinetikája és a Michaelis–Menten-mechanizmus:

- Összegzés:** mindkét közelítés alkalmazható, csak a  $K_M$  ill.  $K_M$  állandók „összetétele” más.
- A lassú  $S \rightarrow P$  enzimreakciók vizsgálatát ki lehet (ki kell) egészíteni az  $E+S \rightleftharpoons ES$  reakció ún. „pre steady state” fázisának kinetikai vizsgálatával ( $k_1$  és  $k_{-1}$  meghatározásával) – gyorsreakció-kinetikai módszerekkel (stopped flow, T-jump stb.)
- Az egyedi  $S \rightarrow P$  reakciók  $[P]-t$  kinetikai görbéje is vizsgálható és értékelhető.
- Az igen változatos, bonyolultabb sztöchiometriájú és kinetikájú enzimreakciókat a biokémia tárgyalja.

50

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr

- Nagyon tanulságos a HBr és a többi HX képződés összehasonlítása. Azonos sztöchiometria, de ...

- HBr képződés: mérések: Bodenstein, Lind (1907)  
értelmezés: Christiansen, Herzfeld,
- Polányi (1919)
- ma reakciókinetikai iskolapélda

- Sztöchiometria:  $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2 HBr$

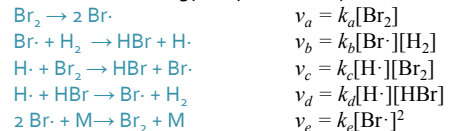
$$\text{Kinetika: } v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}$$

- Ehhez kellett értelmező mechanizmust találni. Egy bő évtized kellett hozzá!

51

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr

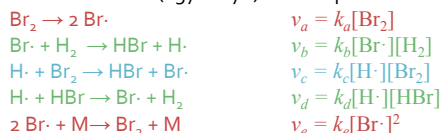
- A mechanizmus: öt (egyirányú) elemi lépés.



52

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr

- A mechanizmus: öt (egyirányú) elemi lépés.



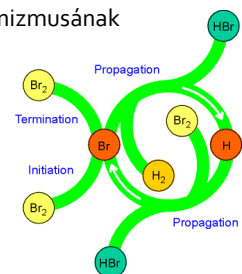
- Vegyük észre:  $Br_2 \rightleftharpoons 2 Br \cdot$  reverzibilis  
 $Br \cdot + H_2 \rightleftharpoons HBr + H \cdot$  reverzibilis  
 $H \cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br \cdot$  irreverzibilis

- Ez **jellegzetes láncreakció**: a reaktív köztitermékek reakciója újabb reaktív köztitermékeket is eredményez és ezek láncot (másként ciklust) alkotnak.

53

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr

- A láncreakció mechanizmusának szemléltetése:



- A lánchossz = termékszám / láncindító lépés

54

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr

- A reakciólépések osztályozása láncreakciókban:
  - lánccindító: **reaktív köztitermék** (gyök) képződik
  - láncterjedő (láncvivő): 1 gyök → termék + 1 gyök
  - láncelágazó (branching): 1 gyök → több gyök
  - késleltető: termék + gyök → „akármí” + gyök
  - lánczáró (láncletörő): gyök-rekombináció vagy inhibíció (pl. falon, M-mel)
- A reaktív köztitermék (gyakran gyök, R-):
  - párosítatlan elektronja van (paramágneses)
  - igen reaktív: gyorsan elreagál (de van stabilis is!)
  - koncentrációja igen kicsiny és  $d[R]/dt \sim 0$
  - gyökfogyóval vagy ESR-rel kimutatható

55

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HBr

- A HBr-képződés kinetikája:
 
$$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}\cdot$$

$$\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$$

$$\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}\cdot$$

$$\text{H}\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{H}_2$$

$$2 \text{Br}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$$

$$v_a = k_a[\text{Br}_2]$$

$$v_b = k_b[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]$$

$$v_c = k_c[\text{H}\cdot][\text{Br}_2]$$

$$v_d = k_d[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

$$v_e = k_e[\text{Br}\cdot]^2$$

$$\frac{d[\text{HBr}]/dt = k_b[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_c[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_d[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \quad (\text{termékképződés})$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]/dt = k_b[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_c[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_d[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0 \quad (\text{steady-state})$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]/dt = 2k_a[\text{Br}_2] - k_b[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_c[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_d[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - 2k_e[\text{Br}\cdot]^2 = 0 \quad (\text{steady-state})$$

$$[\text{Br}\cdot] = \left( \frac{k_a[\text{Br}_2]}{k_e} \right)^{1/2} \quad [\text{H}\cdot] = \frac{k_b(k_a/k_e)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_c[\text{Br}_2] + k_d[\text{HBr}]}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_b(k_a/k_e)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_d/k_c)[\text{HBr}]}$$
- Összevetve ezt a kísérlettel: egyezés

56

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HI

- Sztöchiometria:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$
- Kinetika:  $v = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2] - k_{-2}[\text{HI}]^2$
- Mechanizmus:
  - ha a  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$  elemi reakció, akkor a kinetikai tömeghatás törvényéből:  $v = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2] - k_{-2}[\text{HI}]^2$ 
    - ez megegyezik a tapasztalati sebességi egyenlettel.
    - Megjegyzés: a  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$  reakció az **ütközési elmélet kialakulásában fontos szerepet játszott.**

57

## A hidrogén-halogenidek (g) képződése: HI

- Sztöchiometria:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$
- Kinetika:  $v = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2] - k_{-2}[\text{HI}]^2$
- Mechanizmus:
  - lehet láncreakció. A mechanizmus lépései:
 
$$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{I}\cdot$$

$$\text{I}\cdot + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{H}\cdot \quad \frac{d[\text{I}\cdot]}{dt} = \dots = 0, \quad \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = \dots = 0$$

$$\text{H}\cdot + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{I}\cdot$$

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2[\text{I}\cdot][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{HI}][\text{I}\cdot] + k_{31}[\text{H}\cdot][\text{I}_2] - k_{32}[\text{HI}][\text{I}\cdot]$$
    - Egyszerűsítések után:  $v = k_{\text{exp}}[\text{H}_2][\text{I}_2]$
  - Mindkét mechanizmus érvényesül – a T-től függően változó arányban (hőmérséklet hatása a  $I_2$  disszociációjára).

58

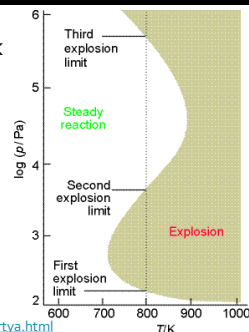
## Elágazó láncreakciók: robbanások

- A robbanás (explózió): gyors, nagy nyomásnövekedést (lökéshullámot + detonációt) okozó exoterm reakció.
- Két típusa van:
  - Termikus robbanás: a T<sub>i</sub> emiatt k és v hirtelen megnő
  - Lánicrobbanás: elágazó láncreakciókban
- A láng: álló explózió (reakció terjedési sebessége = anyagutánpótlás)
- Kinetikai tapasztalat egy konkrét rendszerben:
 
$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

59

## Elágazó láncreakciók: robbanások

- Robbanási határok összesítése:
  - alsó (1.),
  - felső (2.) és
  - termikus (3.) robbanási határ.



<http://garfield.chem.elte.hu/Turanji/gyertva.html>

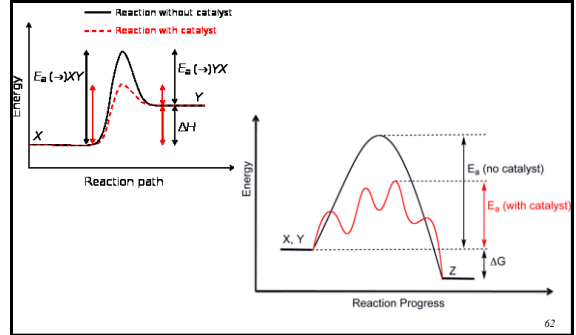
60

## Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

- A katalízis sajátosságai, jellemzése (formálkinetika):
  - a katalizátor úgy gyorsítja a reakciót, hogy reagál és visszaképződik (ez több, mintha csak „jelen lenne”),
  - a katalizátor a sztöchiometriai egyenlet jobb és bal oldalán is megjelenik, azaz nem fogy el, részrendje nagyobb, mint ami a sztöchiometriai egyenletből következik,
  - a katalizátor új reakcióutat nyit meg: a katalizált folyamat  $E_a$ -ja kisebb, mint a nem katalizált folyamaté,
  - a katalizátor nem befolyásolja az egyensúlyt (termodinamikailag semleges), azaz az oda- és a visszareakciót egyformán gyorsítja.

61

## Katalízis, autokatalízis és oszcilláció



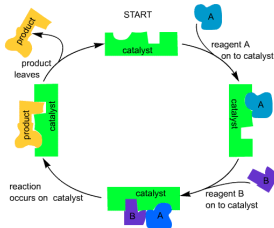
62

## Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

- Sztöchiometriai séma:  $A + \{B\} + K \rightarrow P + Q + K$

Kinetika:

$$v_0 = k_0[A]_0 + k_k[A]_0[K]_0$$



- Természetesen sokkal bonyolultabb esetek is vannak. (Kémiai szempontból még visszatérünk a katalízisre.)

63

## Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

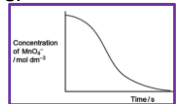
- Autokatalízis (formálkinetikai szempontból):

Sztöchiometria:  $A \rightarrow P$

Kinetika:  $v = k_0[A] + k_{ak}[A][P]$

- Jellegzetes autokatalitikus görbe:

- S-alak
- indukciós periódus
- inflexiós pont: itt van a  $v_{max}$



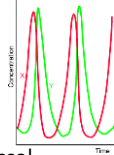
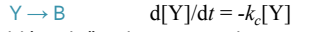
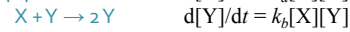
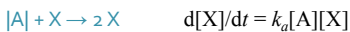
- Pl.:  $MnO_4^-$  + oxalát ( $Mn^{2+}$  katalizálja)
- <https://www.youtube.com/watch?v=iJiy38sExPE>
- Soai-reakció (királis autokatalízis)

64

## Katalízis, autokatalízis és oszcilláció

- Az autokatalízis a kémiai oszcilláció alapja.

A Lotka–Volterra-mechanizmus:



- Megoldás: elsősorban numerikus integrálással.
- Csak az X és Y köztitermék koncentrációja oszcillál (A és B nem!)
- A Lotka–Volterra-modell szerint a rendszer *steady state* állapotban van, de **nincs egyensúlyban**. Ez nem a  $d[X]/dt = 0$  típusú *steady state* közelítés!

<https://www.youtube.com/watch?v=WasYuiOk5xO>

65

## REAKCIÓKINETIKA ÉS REAKCIÓMECHANIZMUSOKTANA

A reakciókinetika tárgyalásának szintjei:

- FORMÁLIS REAKCIÓKINETIKA  
makroszkópikus szint – matematikai leírás
- REAKCIÓMECHANIZMUSOKTANA  
molekuláris – értelmező szint (mechanizmusok)
- A REAKCIÓSEBESSÉG ELMÉLETEI  
Arrhenius-, ütközési- és aktivált komplex elmélet

66

### III. A REAKCIÓSEBESSÉG (A REAKCIÓSEBESSÉGI EGYÜTTHATÓ) ELMÉLETEI

- Alap: a  $k$  hőmérsékletfüggése
- Arrhenius-elmélet** (Arrhenius, 189X)

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

- Ütközési elmélet** (Arrhenius, McLewis, 1918)

$$k = p \cdot Z \cdot e^{-E_a/RT} = p \cdot \sigma \cdot \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT}$$

- ütközések, sztérikus faktor, reaktív ütközések, szigonymechanizmus (főleg gázfázisú reakciókra)

### III. A REAKCIÓSEBESSÉG (A REAKCIÓSEBESSÉGI EGYÜTTHATÓ) ELMÉLETEI

- Aktivált komplex elmélet** (Eyring, Polányi, 193X), általános,  **folyadékfázisra** is alkalmazható

$$k = k^\ddagger \cdot K^\ddagger = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \bar{K}^\ddagger = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

- termodinamikai tárgyalásmód (aktiválási entrópia, entalpia, szabadenergia)
- kvantummechanikai tárgyalás (potenciálfelületek, trajektóriák)
- statisztikus mechanikai tárgyalásmód
- A három elmélet ma a kémikusok gondolkodásmódjában egyfajta szintézisben együtt él!

### A sebességi együttható hőmérsékletfüggése

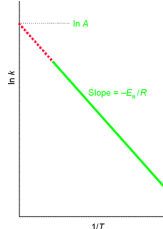
- Általános** (de nem kizárólagos) **tapasztalat**:  $T$  növelésével a  $v$  nő (függetlenül a reakció exoterm vagy endoterm jellegétől).

- Termosztálás jelentősége!!!

- Félkvantitatív tapasztalat**: 10 fokonként 2-3x

- Kvantitatív tapasztalat**:  $k$  exponenciális  $T$ -függése:

- $k = A \exp(-B/T)$ .
- Logaritmálva:  $\ln k = \ln A - B/T$



### A sebességi együttható hőmérsékletfüggése

- Az **Arrhenius-ábrázolás** rendszerint egyenest ad:

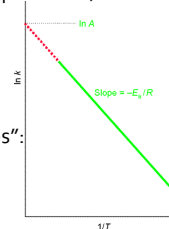
- meredekség:  $-E_a/R$

- tengelymetszet (mindig csak extrapolálással):  $\ln A$

- $A$ : preexponenciális tényező (Későbbi értelmezésben: ütközési konstans)

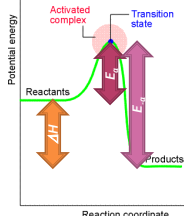
- Néha előfordul:

- elgörbülő vagy megtörő „egyenes”: ez **összetett reakcióra** utal;
- negatív  $T$ -függés: **exoterm előegyensúly** van.



### Arrhenius-elmélet:

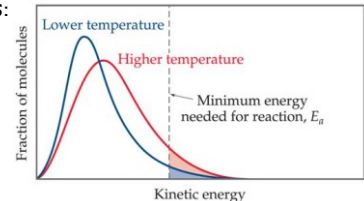
- Bevezeti az  $E_a$  aktiválási energia fogalmát: a reakciót eredményező reaktánsok többletenergiaja.
- Az  $A$  preexponenciális tényezőt még nem értelmezi.
- A  $k = A e^{-B/T}$  tapasztalati egyenletben  $B = E_a/R$



- Az  $E_a$  hasznos a mellékelt ábra szerinti energiaviszonyok értelmezéséhez.

### Arrhenius-elmélet:

- Az értelmezés hátttere a **Maxwell-Boltzmann-féle energiaeloszlás**:



- A magasabb  $T_2$  hőmérsékleten több részecskének van az  $E_a$  aktiválási energiánál nagyobb kinetikus energiája.

## Arrhenius-elmélet:

- **Az elméletek célja:** a modelltől a kísérleti összefüggést levezetni, és a mért paramétereket visszavezetni elemi tulajdonságokra, majd ennek alapján a mért értékeket az utóbbiakból kiszámítani.
- Az  $E_a$  egyedi, csak mérésből adódó reakcióparaméter maradt, amit nem tudtak (akkor) semmire visszavezetni, nem tudtak sehonnán kiszámolni.
- Az A-ra Arrhenius akkor még nem adott értelmezést.
- **Jelentősége:** Arrhenius ezzel elindította a sebességi elméletek kifejlődését. (Nobel-díjat az elektrolitot disszociáció elméletéért kapott.) Az alap gondolatot ma is érvényesnek tartjuk és használjuk.

## Az ütközési elmélet (reakciók gázfázisban):

- (ma kissé másként fogalmazzunk, mint eredetileg tették)
- Az  $A + B \rightarrow P$  reakcióra  $v = k_2[A][B]$
- **Alapgondolat:** a reakciósebesség egy ütközési ( $z_{AB}$ ) és egy valószínűségi ( $f$ ) faktor szorzata:  $\frac{dN_A}{dt} = -z_{AB} \cdot f$
- Az  $f$  valószínűségi faktor a Boltzmann-faktor (**energia-faktor**):  $f = e^{-E_a/RT}$
- A  $z_{AB}$  ütközési faktor a gázok statisztikus modelljéből számítható **ütközési szám**:

$$z_{AB} = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B]$$

## Az ütközési elmélet (reakciók gázfázisban):

- Ennek alapján a reakciósebességi egyenlet:

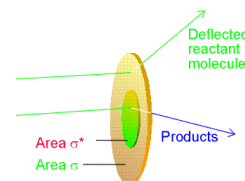
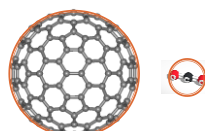
$$\frac{d[A]}{dt} = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} [A][B]$$

- A-t értelmezték (visszavezették egyedi molekuláris paraméterekre), de az  $E_a$  maradt mért értéknek.
- Az első számítások a  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$  reakcióra igen jó eredményt adtak. Más reakciókban jelentős eltérések is adódtak. Ilyenkor szokásos eljárás: az alapelveket megtartjuk és korrekciókat vezetünk be. Itt:
  - $\mu$  (redukált tömeg) jól definiált érték, nem korrigálható,
  - a  $\sigma$  (ütközési hatáskeresztmetszet) már rugalmasabb adat, néhányszor tíz %-os módosítás értelmezhető.

## Az ütközési elmélet (reakciók gázfázisban):

- a  $\sigma$  (ütközési hatáskeresztmetszet) már rugalmasabb adat, néhányszor tíz %-os módosítás értelmezhető:
- Magyarázatként adódik a **P sztérikus faktor** gondolata:  $1 - 10^{-3}$  ( $10^{-4}$ ) még elfogadható.
- Ezek szorzata a  $\sigma^*$  **reaktív hatáskeresztmetszet**:

$$\sigma^* = P \cdot \sigma$$



## (reakciók oldatfázisban):

- Az oldatfázisban jellegzetes, sajátos környezeti és mozgásvizonyok érvényesülnek, bár:
  - 0,02 M oldatban az átlagos reaktánstávolság  $\sim 10 \cdot d_A$
  - 1 atm gázban az átlagos szabad úthossz  $\sim 10 \cdot d_A$
- formálkinetikailag viszont nincs különbség.
- A reakcióhoz oldatban is a reaktánsok találkozása és átalakulása szükséges:
  - a találkozás itt diffúzió révén jön létre,
  - a reakcióhoz (általában) itt is energiatöbblet kell.

## (reakciók oldatfázisban):

- Az elemi reakció történetek alapján oldatban:
  - **diffúziógátolt** és  $E_a \sim 0$
  - **energiagátolt** reakciók vannak.  $E_a \gg 0$

## (reakciók oldatfázisban):

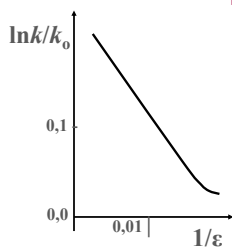
- A **diffúziógátolt** bimolekulás elemi reakció sebességi együtthatója a diffúziós modell alapján számítható.
- Vázlata: az A molekulák állnak, a B-k diffundálnak. A  $J$  anyagáram az A körüli  $4\pi r^2$  felületen:  
 $J = 4\pi r^2 J$ , ahol  $J$  a fluxus Fick I. törvényéből, így:  
 $J = 4\pi r^2 D_B d[B]/dr$
- Ezt integrálva, az  $R^*$  kritikus sugarat, valamint a  $D = D_A + D_B$ -t bevezetve (az A molekula diffúzióját is figyelembe véve):

$$k_d = 4\pi R^* D N_A$$

## (reakciók oldatfázisban):

- Az **energiagátolt** reakciókban – a reakciók döntő hányadában – a kémiai aktiválás a sebességmeghatározó. Ekkor a  $k$  sebességi együtthatóban megjelenik az exponenciális  $E_a$  tag, és így már nem a diffúzió határozza meg a sebességet (sok találkozás van, de jóval kevesebb reakció).
  - A  $k$  bimolekulás sebességi együtthatónak elvi minimuma nincs.
  - A gyakorlatban nagyon lassú reakciókat már nem alkalmaznak, ezért nem is mérik. Gyorsítás:  $T$ ,  $c$  és katalizátor segítségével.
- Továbbra is megoldatlan az  $E_a$  elemi számítása.
- Ehhez is kiindulás az oldatreakciók néhány vonása:

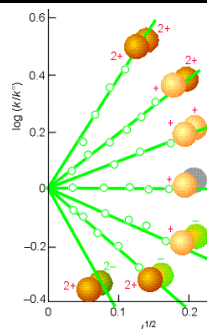
## (reakciók oldatfázisban):



- Az **oldószer permittivitásának** hatása:
  - ionok (dipólusok) reakcióiban érvényesül,
  - az elektrosztatikus kölcsönhatást módosítja.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon d_{AB} k_B T}$$

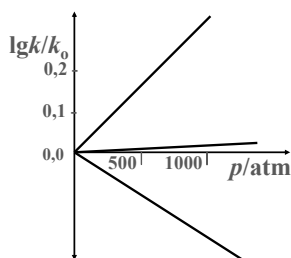
## (reakciók oldatfázisban):



- Az **ionerősség** hatása a  $k$ -ra oldatokban:
  - ionreakciónál elkerülhetetlen: maguk a reakciók ionerősséget hoznak létre.

$$\lg k = \lg k_0 + 1,02 z_A z_B I^{1/2}$$

## (reakciók oldatfázisban):



- A **nyomás** hatása a  $k$ -ra oldatokban:
  - $10^2 - 10^3$  atm-nál nagyobb nyomásnak van jól mérhető hatása.
  - A kísérleti tapasztalat:

$$\ln k = \ln k_0 - (\Delta V^\ddagger / RT) p$$

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete:

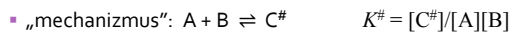
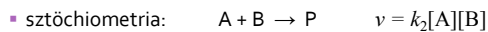
- Nem az ütközések leírásából indul ki, hanem a reaktánsok között kialakuló kölcsönhatásból: a reaktánsok elsődleges kölcsönhatásakor egy olyan energiadús „**aktivált komplex**” alakul ki, ami **egyensúlyként** leírható kölcsönhatásban van a reaktánsokkal – azzal együtt, hogy ez igen gyorsan továbbalakul termék(ek)ké, tehát igen rövid életű átmeneti képződmény (**transition state**).
  - $\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{HO}-\text{CH}_3-\text{I}]^\ddagger \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$
  - $\text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HO}-\text{CH}_3-\text{I}]^\ddagger \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^-$

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete:

- Minden elemi reakciónak külön egyedi aktivált komplexe van!
- A visszafelé folyamat (mindig van!) ugyanazon az aktivált komplexen keresztül játszódik le.
- Összetett reakcióban minden elemi lépésnek más és más az aktivált komplexe.
- Az aktivált komplex a sebességi egyenletben szereplő reaktánsokból alakul ki: ezek határozzák meg az összetételét.
- Az aktivált komplexben az oldószer is részt vesz/vehet, de erről kevés információnk van.
- Az aktivált komplex geometriája külön érdekes kérdés.

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete:

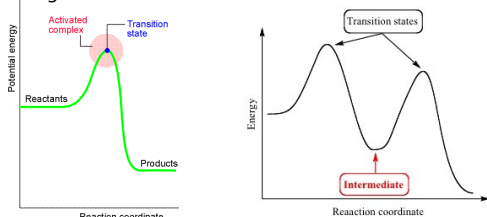
- **Alapgondolat:** Az A + B reaktánsok elemi reakciójában a



$d[P]/dt = k^\ddagger [C^\ddagger] = k^\ddagger K^\ddagger [A][B]$ , ahol  $k_2 = k^\ddagger K^\ddagger$

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete:

- A reakciókoordináta mentén az **aktivált komplex** (relatív) energiamaximumon van, a „könnyen” kimutatható *steady state* vagy *előegyensúlyi köztitermék(ek)* pedig relatív energiaminimumban.



## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete: termodinamikai kezelésmód

- Ha az aktivált komplexet egyensúlyként írjuk fel, úgy a termodinamikai formalizmus alkalmazható:

▪  $(\Delta G = -RT \ln K$ , azaz  $K = e^{-\Delta G / RT}$ )

▪ Ebben az esetben:  $K^\ddagger = \frac{RT}{p^0} \times K$

▪  $\Delta^\ddagger G = -RT \ln K = -RT \ln(p^0/RT)K^\ddagger$ .

- Ennek felhasználásával a  $k_2$  sebességi együttható:

$$k_2 = k^\ddagger K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot e^{-\Delta^\ddagger G / RT}$$

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete: termodinamikai kezelésmód

- Mivel a  $\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S$  is felírható:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot e^{\Delta^\ddagger S / R} \cdot e^{-\Delta^\ddagger H / RT} \quad \Delta^\ddagger G: \text{aktiválási szabadentalpia}$$

$\Delta^\ddagger H$ : aktiválási entalpia

$\Delta^\ddagger S$ : aktiválási entrópia

$$k_2 = B \cdot e^{\Delta^\ddagger S / R} \cdot e^{-\Delta^\ddagger H / RT}$$

- Ezek egy mólyi aktivált komplexhez rendelt termodinamikai mennyiségek.

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete:

- Az aktivált komplex kísérletes kimutatása
  - Sokáig  $C^\ddagger$  csak racionális feltételezés volt. Rövid élettartama ( $10^{-15}$  s, femtoszekundum, fs) miatt kísérletesen nem tudták kimutatni.
  - Kimutatása – néhány egyszerű gázfázisú reakcióban – az utóbbi évek nagy sikere. Zewail (1999, Nobel-díj).

