

## 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
- IV. **VÁLOGATOTT TÉMAKÖRÖK**
- V. **HETEROGÉN REAKCIÓK**

1

## III. A REAKCIÓSEBESSÉG (A REAKCIÓ- SEBESSÉGI 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 REAKCIÓ- SEBESSÉGI EGYÜTTHATÓ) ELMÉLETEI

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

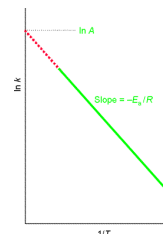
$$k = k^\ddagger \cdot K^\ddagger = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{K^\ddagger}{K} = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

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

## A sebességi együttható hőmérsékletfüggése

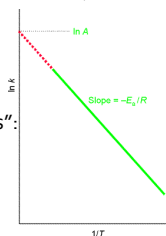
- **Általános** (de nem kizárólagos) **tapasztalat**:  $T$  növelésével a  $v$  nő (függetlenül a reakció exoterm vagy endoterm jellegétől).

- Termosztálás jelentősége!!!
- **Félkvantitatív tapasztalat**: 10 fokonként 2-3x
- **Kvantitatív tapasztalat**:  $k$  exponenciális  $T$ -függése:
  - $k = A \exp(-B/T)$ .
  - Logaritmálva:  $\ln k = \ln A - B/T$



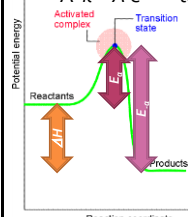
## A sebességi együttható hőmérsékletfüggése

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



## Arrhenius-elmélet:

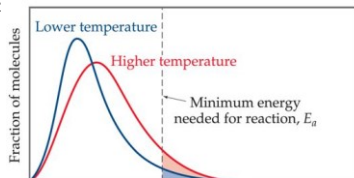
- Bevezeti az  $E_a$  aktiválási energia fogalmát: a reakciót eredményező reaktánsok többletenergiaja.
- Az  $A$  preexponenciális tényezőt még nem értelmezi.
- A  $k = A e^{-B/RT}$  tapasztalati egyenletben  $B = E_a$



- Az  $E_a$  hasznos a mellékelt ábra szerinti viszonyok értelmezéséhez, továbbá a reakció köztitermékeinek csoportosításához.

## Arrhenius-elmélet:

- Az értelmezés háttere a **Maxwell–Boltzmann-féle energiaeloszlás**:



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

## Arrhenius-elmélet:

- Az elméletek célja:** a modellből 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 alapgondolatot ma is érvényesnek tartjuk és használjuk.

## Az ütközési elmélet (reakciók gázfázisban):

- (ma kissé másként fogalmazunk, 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:

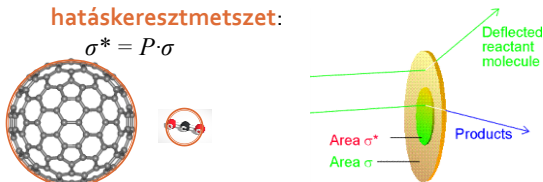
$$\frac{d[A]}{dt} = \sigma \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} [A][B]$$

- $A$ -t értelmezték (visszavezették egyedi molekuláris paraméterekre), de az  $E_a$  maradt mért értéknek.
- Az első számítások a  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  reakcióra igen jó eredményt adtak. Más reakciókban jelentős eltérések is adódtak. Ilyenkor szokásos eljárás: az alapelveket megtartjuk és korrekciókat vezetünk be. Itt:
  - $\mu$  jól definiált érték (nem korrigálható),
  - a  $\sigma$  már rugalmasabb adat (néhányszor tíz %-os módosítás megengedhető, értelmezhető)

## Az ütközési elmélet (reakciók gázfázisban):

- Magyarázatként adódik a  $P$  **sztérikus faktor** gondolata:  $1 - 10^{-3}(10^{-4})$  még elfogadható, de  $P > 1$  nem!
- 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 energiátöbblet kell.

**(reakciók oldatfázisban):**

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

**(reakciók oldatfázisban):**

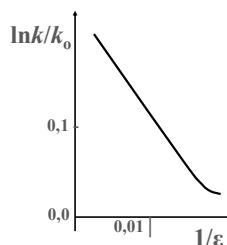
- A **diffúziógátolt** bimolekulás elemi reakció sebességi együtthatója a diffúziós modell alapján számítható.
- Vázlata: az A molekulák állnak, a B-k diffundálnak. A  $J$  anyagáram az A körüli  $4\pi r^2$  felületen:
 
$$J = 4\pi r^2 J, \text{ ahol } J \text{ a fluxus Fick I. törvényéből, így:}$$

$$J = 4\pi r^2 D_B d[B]/dr$$
- Ezt integrálva, az  $R^*$  kritikus sugarat, valamint a  $D = D_A + D_B$ -t bevezetve (A diffúzióját is figyelembe véve):

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

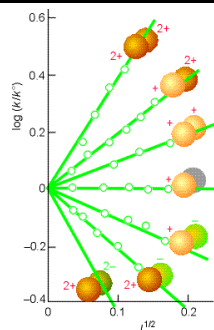
**(reakciók oldatfázisban):**

- 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):**

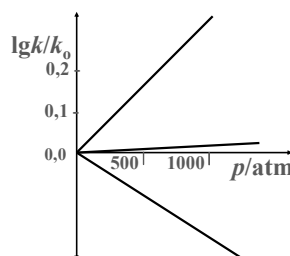
- Az **oldószer permittivitásának** hatása:
  - ionok (dipólusok) reakcióiban érvényesül,
  - az elektrosztatikus kölcsönhatást módosítja.

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

**(reakciók oldatfázisban):**

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

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

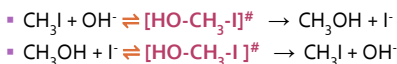
**(reakciók oldatfázisban):**

- 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 reakciók között kialakuló kölcsönhatásból: a reakciók elsődleges kölcsönhatásakor egy olyan energiadús „**aktivált komplex**” alakul ki, ami **egyensúlyként** leírható kölcsönhatásban van a reakciókkal – azzal együtt, hogy ez igen gyorsan továbbalakul termék(ek)ké, tehát igen rövid életű átmeneti képződmény (**transition state**).

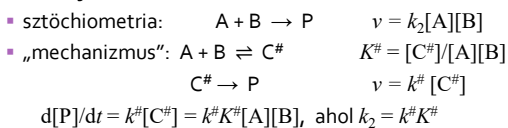


## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete:

- 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 reakciókból alakul ki: ezek határozzák meg az összetételét.
- Az aktivált komplexben az oldószer is részt vesz/vehet, de erről kevés információ van.
- Az aktivált komplex geometriája külön érdekes kérdés.

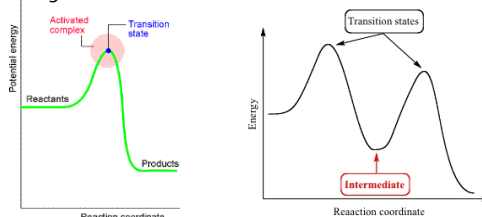
## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete:

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



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

- A reakciókoordináta mentén az **aktivált komplex** (relatív) energiamaximumon van, a „könnyen” kimutatható steady state vagy előegyensúlyi **köztermék(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:  $K^\ddagger = \frac{RT}{p^0} \times K$
  - $\Delta^\ddagger G = -RT \ln K^\ddagger = -RT \ln(p^0/RT)K^\ddagger$ .
  - 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

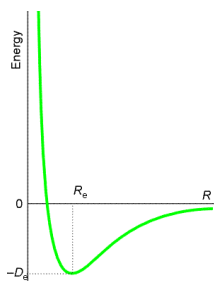
- Mivel a  $\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S$  is felírható:

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

- Ezek egy mólnyi aktivált komplexhez rendelt termodinamikai mennyiségek.

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

- Bevezető – emlékeztetőként: két atom kölcsönhatási  $E$ -jét a távolság (mint az egyetlen változó) függvényében potenciálgörbével írjuk le:



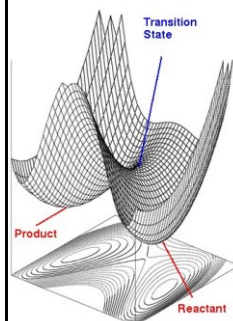
## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete: kvantummechanikai kezelésmód

- Három atom esetén három távolságtól (vagy két távolságtól + 1 szögtől) függ a kölcsönhatás.
- Ekkor potenciálfelületet (hiperfelületeket) kell számítanunk, ábrázolnunk.
- Ezért 1 paramétert rögzítünk: a szög  $180^\circ$ , azaz a reaktánsok elrendezése végig lineáris. A reakció:
  - $A-B + C \rightarrow [A-B-C]^\ddagger \rightarrow A + B-C$
- (Konkrétan a  $H_2(\alpha\beta) + H(\gamma) \rightleftharpoons H(\alpha) + H_2(\beta\gamma)$  cserereakció.)
- Tengelyek:  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  távolságok függvényében az aktivált komplex  $E_{pot}$  potenciálja.
- A számítást bonyolult kvantumkémiai módszerekkel végzik. Az eredményeket grafikusán mutatjuk be:

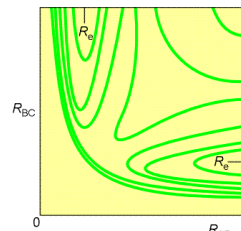
## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete: kvantummechanikai kezelésmód

- A potenciálfelület verbális leírása:
  - A kétoldali „völgy” egy nyeregpontra emelkedik, ami egyszerre lokális maximum (az egyik irányból) és lokális minimum (a merőleges irányból).
  - A maximum (egy trajektória mentén) megfelel a reakciókoordináta  $E_a$  maximumának.
  - Ez a (nyereg)pont az aktivált komplex helye.
  - A potenciálfelület csak a  $H_2(\alpha\beta) + H(\gamma) \rightleftharpoons H_2(\alpha\gamma) + H(\beta)$  típusú cserereakcióban szimmetrikus.

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



- Szokásos és szemléletes a térképészetben használt szintvonalas ábrázolás is.



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

- A reakció lejátszódásának verbális leírása:
  - A C reaktáns távol van, az  $R_{AB}$  kötéshossz még állandó.
  - Ahogy C közeledik B-hez (az AB meghosszabbított egyenes mentén),  $R_{BC}$  csökkenésével  $R_{AB}$  egyre nő.
  - Ezzel együtt nő a rendszer  $E_{pot}$  potenciális energiája, ahogy halad a nyeregpont felé.
  - A nyeregponuban, az aktivált komplexben az  $R_{AB}$  és  $R_{BC}$  (közel) azonos lesz, az  $E_{pot}$  maximumot ér el.
  - A nyeregponon áthaladva  $E_{pot}$  csökken,  $R_{BC}$  is csökken (ez az új kötés megerősödése),  $R_{AB}$  nő, végül ez a régi kötés teljesen felhasad.
  - A végállapotban A és BC termékek vannak.

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

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



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

- Láttuk:  $k_2 = \kappa^\# K^\#$
- Ki kell számolnunk  $k^\#$ -t és  $K^\#$ -t.
  - $k^\#$ : az aktivált komplex áthalad az energiagáton és  $\nu$  frekvenciával „szétrezeg” termékekké.
  - $k^\# = \kappa \nu$
  - $\kappa$ : ún. transzmissziós tényező (-1), az aktivált komplex más jellegű átalakulásának (ilyen pl. a „szétforgás”) lehetőségét fejezi ki.

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

- A  $K^\#$  értéke a  $q$  állapotösszegekkel fejezhető ki [ $q$ , standard moláris állapotösszeg (*partition function*) a statisztikus mechanika fogalma (MSc)].

$$K = \frac{(p_{C^\ddagger} / p^0)}{(p_A / p^0)(p_B / p^0)} = \frac{p_{C^\ddagger}}{(p_A / p_B)} p^0$$

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu / k_B T}}$$

$$K^\# = \frac{RT}{p^0} \times K = \frac{k_B T}{h \nu} \times \bar{K}$$

$$\text{ahol } K = \left( \frac{N_A q_{C^\ddagger}^0}{q_A^0 q_B^0} \right) e^{-\Delta E_0 / RT} \text{ és } \bar{K} = \left( \frac{RT}{p^0} \right) \left( \frac{N_A q_{C^\ddagger}^0}{q_A^0 q_B^0} \right) e^{-\Delta E_0 / RT}$$

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete: Eyring-ábrázolás

- $\Delta^\#G$ ,  $\Delta^\#H$  és  $\Delta^\#S$  grafikus meghatározása:

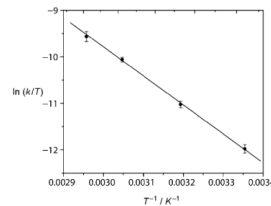
- láttuk hogy  $k = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \bar{K}$ ,
- $\kappa \cdot \bar{K} = e^{-\Delta^\#G / RT}$  és
- $\Delta^\#G = \Delta^\#H - T\Delta^\#S$ ,
- így:  $k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta^\#S / R} \cdot e^{-\Delta^\#H / RT}$
- Átrendezve:  $\frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} \cdot e^{\Delta^\#S / R} \cdot e^{-\Delta^\#H / RT}$

- Logaritmálva:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta^\#S}{R} - \frac{\Delta^\#H}{RT} \quad \text{elsőrendű sebességi együtthatóra}$$

## Az aktivált komplex<sup>#‡</sup> elmélete: Eyring-ábrázolás

The following Eyring plot describes the temperature dependence of the rate constant for formation, in solution, of InP nanocrystals from In- and P-containing molecular precursors. Determine approximate values for  $\Delta^\#H$  and  $\Delta^\#S$  for the rate-determining step.



$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta^\#S}{R} - \frac{\Delta^\#H}{RT}$$

## Arrhenius-ábra

(slide 4-5)

