

Reakciókinetika és katalízis

3. előadás: Bimolekulás, unimolekuláris és asszociációs reakciók elmélete

Cím

Bimolekulás reakciók

Ütközési elmélet

Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás reakciók

Lindemann-elmélet

Kísérleti összehasonlítás

Lindemann-elmélet fejlesztése

Asszociációs reakciók

Az asszociációs reakciók leírása

Ütközési elmélet

Ütközési elmélet:

- ▶ Tekintsünk egy A molekulát egységnyi térfogatban N_B molekula között.
- ▶ Akkor ütközik A valamely B-vel, ha annak középpontja πd^2 területen belül van.
- ▶ A-molekula egységnyi idő alatt $V = \pi d^2 v_A$ -n halad át, ahol v_A : az A molekula sebessége.
- ▶ Legyen N_A az egységnyi térfogatban levő A molekulák száma.
- ▶ Ütközések száma egységnyi térfogatban: $Z' = N_A N_B \pi d^2 v$
- ▶ Vegyük figyelembe a Maxwell-Boltzmann sebességeloszlást: $Z' = N_A N_B \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$
- ▶ Legyen a reakcióhoz szükséges energiagát: ϵ^0
- ▶ Maxwell-féle energiaeloszlás szerint az ilyen molekulák hányada: $e^{-\frac{E^0}{RT}}$, ahol $E^0 = N_A v \epsilon^0$.

Cím

Bimolekulás reakciók

Ütközési elmélet

Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás reakciók

Lindemann-elmélet

Kísérleti összehasonlítás

Lindemann-elmélet fejlesztése

Asszociációs reakciók

Az asszociációs reakciók leírása

▶ $v = N_A N_B \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E^0}{RT}}$

▶ Azaz $k = Z e^{-\frac{E^0}{RT}}$, ahol $Z = \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$

▶ Szemléletes, kvalitatív (magyarázza a T-függést) modell, de Z nagyon különbözik a kísérleti adatoktól!

▶ Problémák:

- 1 Nem veszi figyelembe a molekulák szerkezetét.
- 2 Feltételezi, hogy a molekulák azonnal reagálnak.
- 3 Nem veszi figyelembe a molekulák kölcsönhatását nagyobb távolságokban.

Cím

Bimolekulás
reakciók

Ütközési elmélet

Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás
reakciók

Lindemann-elmélet

Kísérleti összehasonlítás

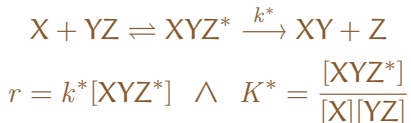
Lindemann-elmélet
fejlesztése

Asszociációs
reakciók

Az asszociációs reakciók
leírása

Átmenetiállapot elmélet

- ▶ Arrhenius (1889): $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$
 - ▶ Pelzer és Wigner (1932), Evans és Polányi (1935), Eyring (1935): aktivált komplex elmélet
- Kvázi egyensúlyi megalapozás:



$$r = k^* K^* [X][YZ] = k [X][YZ] \implies$$

$k = k^* K^*$ kiszámítása a feladat.

Tudjuk, hogy

$$K^* = \frac{[XYZ^*]}{[X][YZ]} = \frac{\frac{q_{XYZ^*}}{V}}{\frac{q_X}{V} \frac{q_{YZ}}{V}} e^{-\frac{\Delta E_0^*}{RT}},$$

ahol q_{XYZ^*} , q_X , q_{YZ} : aktivált komplex illetve a reaktánsok mol. állapotösszege; ΔE_0^* : zérus ponti energiák különbsége.

Cím

Bimolekulás reakciók

Ütközési elmélet

Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás reakciók

Lindemann-elmélet

Kísérleti összehasonlítás

Lindemann-elmélet fejlesztése

Asszociációs reakciók

Az asszociációs reakciók leírása

Vezessük be a térfogategységre vonatkozó mol.
állapotösszeget ($q' = \frac{q}{V}$), így:

$$K^* = \frac{q^{*'}}{q'_X q'_{YZ}} e^{-\frac{\Delta E_Q^*}{RT}}$$

Kimutatható, hogy átmeneti állapotban \exists 1 normálrezgés,
amely ν -nek képzetes része van \implies ezen rezgés mentén esik
szét a molekula.

Válasszuk le ezt az állapotösszegegről ($q_V = \frac{k_B T}{h\nu}$ alakúak):

$$q^{*'} = \frac{k_B T}{h\nu} \overline{q^{*'}}$$

Feltételezve, hogy $k^* = \nu \kappa$ kapjuk,

$$k = k^* K^* = \kappa \nu \frac{k_B T}{h\nu} \overline{K^*} = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{\overline{q^{*'}}}{q'_X q'_{YZ}} e^{-\frac{\Delta E_Q^*}{RT}}$$

Cím

Bimolekulás
reakciók

Ütközési elmélet

Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás
reakciók

Lindemann-elmélet

Kísérleti összehasonlítás

Lindemann-elmélet
fejlesztése

Asszociációs
reakciók

Az asszociációs reakciók
leírása

Bevezetés a Lindemann elméletbe

Nagy nyomáson az azo-metán bomlása elsőrendű kinetika szerint játszódik le:



és

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]}{dt} = -k_1[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]$$

- ▶ Kísérletileg kimutatták, hogy a rendszer erősen hőmérsékletfüggő.
- ▶ Kell, hogy a reakciónak legyen energiagátja.
- ▶ De az elsőrendű kinetika kizárja az ütközéses aktiválást! (Vagy mégsem?!)
- ▶ Magyarázat: A Lindemann mechanizmus (1920-as évek)
- ▶ Kísérleti igazolás: Ramsperger 1927-ben

Cím

Bimolekulás
reakciók

Ütközési elmélet
Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás
reakciók

Lindemann-elmélet
Kísérleti összehasonlítás
Lindemann-elmélet
fejlesztése

Asszociációs
reakciók

Az asszociációs reakciók
leírása

Lindemann mechanizmus:



A^* -ra felírva a kvázistacionárius közelítést kapjuk, hogy

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

Ezért

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_2k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} = k_{\text{uni}}[A],$$

ahol

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_2k_1[M]}{k_{-1}[M] + k_2}.$$

Cím

Bimolekulás
reakciók

Ütközési elmélet
Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás
reakciók

Lindemann-elmélet
Kísérleti összehasonlítás
Lindemann-elmélet
fejlesztése

Asszociációs
reakciók

Az asszociációs reakciók
leírása

- ▶ Ha p nagy, azaz $k_{-1}[M] \gg k_2$, azaz a dezaktiválódás sokkal gyorsabb mint az unimolekulás továbbalakulás, ekkor

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

azaz k_{uni} nyomásfüggetlen lesz, a reakció pedig elsőrendű kinetika szerint játszódik le.

- ▶ Ha p kicsi, azaz $k_2 \gg k_{-1}[M]$, azaz az unimolekulás átalakulás sokkal gyorsabb, mint a dezaktiválódás, ekkor

$$k_{\text{uni}} = k_1[M]$$

azaz k_{uni} nyomásfüggő lesz.

Cím

Bimolekulás
reakciók

Ütközési elmélet
Átmenetiállapot elmélet

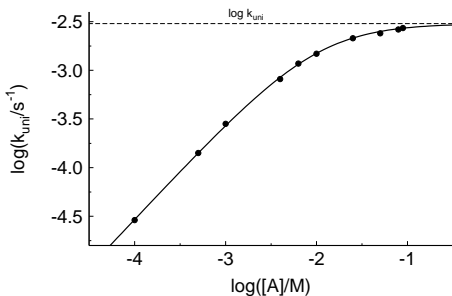
Unimolekulás
reakciók

Lindemann-elmélet
Kísérleti összehasonlítás
Lindemann-elmélet
fejlesztése

Asszociációs
reakciók

Az asszociációs reakciók
leírása

Kísérleti igazolás (Ramsperger, 1927)



Cím

Bimolekulás reakciók

Ütközési elmélet

Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás reakciók

Lindemann-elmélet

Kísérleti összehasonlítás

Lindemann-elmélet fejlesztése

Asszociációs reakciók

Az asszociációs reakciók leírása

Kísérleti összehasonlítás

Rendezzük át a k_{uni} -ra kapott egyenletet az alábbiakra:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}}[M]}, \text{ ahol } k_{\infty} = k_2 k_1 / k_{-1}$$

1 A kísérleti és számított $[M]_{1/2}$:

Legyen $[M]_{1/2}$ az a koncentráció, ahol $k_{\text{uni}} = k_{\infty} / 2$

Ekkor:

$$\infty k_{\text{uni}} = \frac{k_{\infty}}{2} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_{\infty}}{k_{\infty}}} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} \frac{k_1}{k_{\infty}}} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} \frac{1}{[M]_{1/2}}}$$

azaz $[M]_{1/2} = \frac{k_{\infty}}{k_1}$.

Ha feltesszük, hogy k_1 az ütközési elméletből számítható, akkor $k_1 = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, így $[M]_{1/2}$ meghatározható a kísérleti k_{∞} segítségével.

Csak hogy $[M]_{1/2}^{\text{calc}} \gg [M]_{1/2}^{\text{exp}}$ (mivel $k_1 \gg Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$)!!!

Cím

Bimolekulás reakciók

Ütközési elmélet
Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás reakciók

Lindemann-elmélet
Kísérleti összehasonlítás

Lindemann-elmélet fejlesztése

Asszociációs reakciók

Az asszociációs reakciók leírása

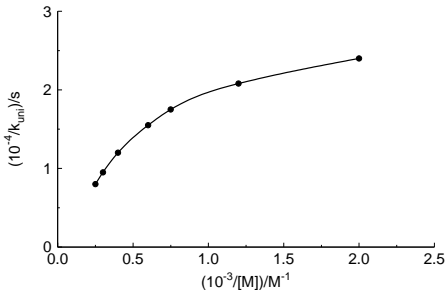
2 Végtelen nyomásra történő extrapoláció:

Rendezzük át az előbbi egyenletet az alábbiak szerint:

$$\frac{1}{k_{\text{uni}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{[M]} \frac{1}{k_1}$$

Azaz a $1/k_{\text{uni}} - 1/[M]$ függvény egyenest kell, hogy adjon.

Kísérletileg:



Cím

Bimolekulás
reakciók

Ütközési elmélet
Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás
reakciók

Lindemann-elmélet
Kísérleti összehasonlítás
Lindemann-elmélet
fejlesztése

Asszociációs
reakciók

Az asszociációs reakciók
leírása

Továbbfejlesztések:

1 Aktiválás sebessége (RRK elmélet)

Levezethető egy hipotetikus molekula esetén (amely s harmónikus oszcillátorból áll, amelyik mindegyike ν frekvenciával rezeg):

$$k_1 = \frac{Z}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{k_B T} \right)^{s-1} e^{-\frac{E_0}{k_B T}},$$

ahol E_0 a reakcióhoz szükséges minimális energia.

2 A disszociáció sebessége (RRKM) A minimális szükséges energia arra a rezgési módusra koncentrálódik, amelyen keresztül a termékek kialakulhatnak. Vagyis a Lindemann mechanizmus 2. lépését át kell alakítani:



Általában $k_{2a} \ll k^\ddagger$, így $[A^\ddagger]$ kicsi, ezért

$$k_{2a} = k^\ddagger [A^\ddagger] / [A^*]$$

Cím

Bimolekulás reakciók

Ütközési elmélet

Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás reakciók

Lindemann-elmélet

Kísérleti összehasonlítás

Lindemann-elmélet fejlesztése

Asszociációs reakciók

Az asszociációs reakciók leírása

Asszociációs reakciók

Asszociációs reakció: Az unimolekulás reakcióval ellentétes irányú folyamat. Pl.:



$$K = \frac{[\text{CH}_3]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6]} = \frac{k_f}{k_r}$$

- ▶ Az asszociációs reakciók nyomásfüggése követi az unimolekulás reakciókét úgy, hogy K egyensúlyi állandó érvényben maradjon.
- ▶ Az asszociációs reakcióknak nincs potenciálgátja, széles hőmérséklet tartományban vizsgálhatók.

Cím

Bimolekulás
reakciók

Ütközési elmélet
Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás
reakciók

Lindemann-elmélet
Kísérleti összehasonlítás
Lindemann-elmélet
fejlesztése

**Asszociációs
reakciók**

Az asszociációs reakciók
leírása

Asszociációs reakciók leírása



Kvázistacionárius közelítést alkalmazva:

$$[\text{C}_2\text{H}_6^*] = \frac{k_3[\text{CH}_3]^2}{k_{-3} + k_4[\text{M}]}$$

Így

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \frac{k_3 k_4 [\text{CH}_3]^2}{k_{-3} + k_4 [\text{M}]}$$

- 1 Nagy nyomásokon $k_4[\text{M}] \gg k_{-3}$, azaz a reakció bruttó rendje 2. ($v = k_3[\text{CH}_3]^2$)
- 2 Kis nyomásokon $k_{-3} \gg k_4[\text{M}]$, azaz a reakció bruttó rendje 3. ($v = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}} [\text{CH}_3]^2 [\text{M}]$)
- 3 Fontos asszociációs reakciók pl.: ózon képződése ($\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$)

Cím

Bimolekulás reakciók

Ütközési elmélet
Átmenetiállapot elmélet

Unimolekulás reakciók

Lindemann-elmélet
Kísérleti összehasonlítás
Lindemann-elmélet fejlesztése

Asszociációs reakciók

Az asszociációs reakciók leírása