

Reakciókinetika és katalízis

4. előadás: Oldatreakciók kinetikája

Különbségek a gázfázisú és az oldatreakciók között:

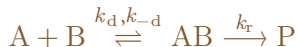
- 1 Reaktáns molekulák által betöltött térfogat az oldatreakciónál jóval nagyobb. \Rightarrow Nincs akadálytalan mozgás.
- 2 Aktivált komplex a környező oldószer molekulák közelében marad. (Kalitka-hatás)
- 3 Szolvátburok kialakulás. (Energiaátadó közeg!)

Oldatreakciók tárgyalása:

- ▶ Ütközési komplex segítségével
- ▶ Figyelembe vesszük a reaktáns molekulák mozgásának részleteit. (Brown-mozgás, Fick törvények)
- ▶ Átmenetiállapot-elmélet termodinamikai megfogalmazása

Ütközési komplex

Tekintsünk egy bimolekuláris reakciót, melyben a reaktánsok diffundálnak egymáshoz, s következő séma szerint játszódik le:



Alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést AB-re:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - (k_{-d} + k_r)[AB] = 0$$

Mivel $[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_{-d} + k_r}$, kapjuk:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_r[AB] = \frac{k_d k_r [A][B]}{k_{-d} + k_r}$$

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

Vizsgáljunk meg két esetet:

- ① $k_r \gg k_{-d}$: Akkor lehetséges, ha AB ütközési komplex szétválása nehéz ($\eta_{oldószert}$ nagy), vagy E_a kicsi. Ekkor

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_d[A][B]$$

A reakciósebességet tehát a reaktánsok diffúziója határozza meg: **Diffúziókontrollált reakció**

- ② $k_r \ll k_{-d}$: Akkor lehet, ha E_a nagy. Ekkor

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_d k_r}{k_{-d}} [A][B] = K_d k_r [A][B]$$

A reakciósebességet az ütközési komplex egyensúlyi állandója és a reakció energiagátján történő átjutás sebessége határozza meg: **Aktivációkontrollált reakció**

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

sebességi együtthatóinak
függései

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

Diffúziókontrollált reakciók

Tegyük fel, hogy $k_r = \infty$, és rögzítsük gömbszimmetrikus cellák középpontjaiban A-t. Vizsgáljuk B-molekulák eloszlását:

$$\bar{J} = 4\pi r^2 J$$

ahol \bar{J} a teljes anyagáram, J a fluxus (egy kiszemelt irányban az anyagáram).

Felhasználva Fick I. törvényét,

$$J = D_B \frac{d[B]}{dr}$$

kapjuk:

$$\bar{J} = 4\pi r^2 D_B \frac{d[B]}{dr}$$

Ha A is diffundál, akkor D_B helyett D relatív diffúziós együtthatóval kell számolni, ahol $D = D_A + D_B$, így:

$$\bar{J} = 4\pi r^2 D \frac{d[B]}{dr}$$

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

A szeperálható változójú differenciálegyenletet megoldva:

$$\int_r^\infty \frac{\bar{J}}{4\pi r^2 D} dr = \int_{[B]_r}^{[B]_\infty} d[B]_r$$

kapjuk, hogy

$$[B]_r = [B]_\infty - \frac{\bar{J}}{4\pi r D} = [B] - \frac{\bar{J}}{4\pi r D}$$

hiszen $r=\infty$ esetén $[B]_r=[B]$ (adott r távolságon kívül nincs reakció A és B között, tehát $[B]_r$ megegyezik $[B]$ oldatbeli koncentrációjával!)

Korábbi feltételünket figyelembe véve ($k_r=\infty$), ha $r \leq r_{AB}$, akkor $[B]_r=0$, így \bar{J} meghatározható:

$$\bar{J} = 4\pi r_{AB} D [B]$$

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

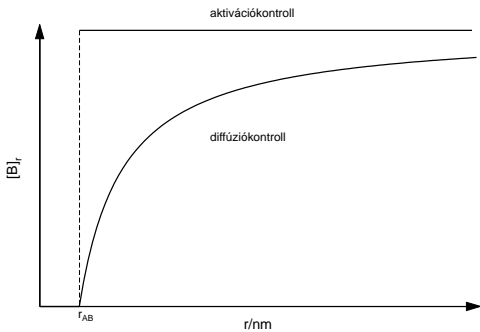
Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása



Cím

Oldatreakciók kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók sebességi együtthatóinak függései

Diffúziókontrollált reakció ionok között

Átmenetiállapot-elmélet alkalmazása

A reakciósebességre kapjuk:

$$v = \bar{J}[A] = 4\pi r_{AB} D [A][B]$$

Diffúziókontrollált reakciók esetén tehát:

$$k = k_d = 4\pi r_{AB} D$$

Ez azt jelenti, hogy vizes oldatban a diffúziókontrollált reakciók sebességi együtthatója kb. $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$!

k_D függései

Stokes-Einstein egyenlet:

$$D_B = \frac{k_B T}{\pi \beta \eta r_B},$$

ahol k_B , η , r_B rendre a Boltzmann állandó, viszkozitás, B részecske hidrodinamikai sugara. Ha $r_s \gg r_{AB}$ oldószermolekulák sugara, akkor $\beta = 6$.

Feltételezve, hogy $r_A = r_B = \frac{1}{2} r_{AB}$ kapjuk, hogy

$$D = D_A + D_B = \frac{k_B T}{\pi \beta \eta r_A} + \frac{k_B T}{\pi \beta \eta r_B} = \frac{4 k_B T}{\pi \beta \eta r_{AB}}$$

Azaz

$$k_d = 4 \pi r_{AB} D = 4 \pi r_{AB} \frac{4 k_B T}{\pi \beta \eta r_{AB}} = \frac{16 k_B T}{\beta \eta}$$

Vagyis k_d független r_{AB} -tól, lineárisan változik a hőmérséklettel és fordítottan arányos az oldószer viszkozitásával.

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

**Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései**

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

Diffúziókontrollált reakció ionok között

Csak az anyagáram egyenlet módosul egy ún. migrációs taggal:

$$\bar{J} = 4\pi r^2 D \frac{d[B]}{dr} + \frac{4\pi r^2 D [B]}{k_B T} \frac{dV(r)}{dr}$$

Ennek a lineáris differenciálegyenletnek a megoldása:

$$[B]_r = \left([B] - \frac{\bar{J}}{4\pi D} \int_r^\infty e^{-\frac{V(r)}{k_B T}} \frac{dr}{r^2} \right) e^{-\frac{V(r)}{k_B T}}$$

Felhasználva, hogy $[B]_{r=0}=0$, ha $r \leq r_{AB}$ \bar{J} kiszámítható, így:

$$k_d = 4\pi r_{eff} D,$$

ahol $r_{eff} = 1 / \int_r^\infty e^{-\frac{V(r)}{k_B T}} \frac{dr}{r^2}$.

Lényeg: A Coulomb-tér módosítja a reagáló ionok találkozásának valószínűségét.

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

sebességi együtthatóinak
függései

**Diffúziókontrollált reakció
ionok között**

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

Átmenetiállapot-elmélet alkalmazása

Sebességi együttható ionerősség függése:

Ismert, hogy

$$k = k_r K_{AB}$$

ahol

$$K_{AB} = e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ominus}{RT}} \quad \text{és} \quad k_r = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

Így:

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ominus + \Delta G^*}{RT}}$$

Ha k_r -re alkalmazható az átmenetiállapot-elmélet, akkor

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{\kappa k_B T}{h} K^\ddagger$$

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

Nemideális oldatokban:

$$K_{AB} = \frac{[AB]}{[A][B]} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}$$

Így a korábbi összefüggést módosítani kell az közepes aktivitási koefficiensekkel. Mivel:

$$v = k_r [AB] = k_r K_{AB} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} [A][B] = k [A][B]$$

Ezért

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}$$

Kicsiny ionerősségek esetén a Debye-Hückel határtörvény szerint:

$$\lg \gamma_A = -A z_A^2 \sqrt{I}$$

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései

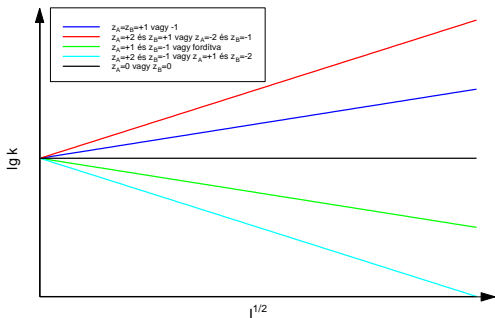
Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

Logaritmálva és behelyettesítve kapjuk:

$$\lg k = \lg \left(\frac{\kappa k_B T}{h} K^\ddagger \right) + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{AB} =$$

$$= \lg k_0 - (Az_A^2 + Az_B^2 - A(z_A + z_B)^2) \sqrt{I} = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$



Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

Sebességi együttható nyomás függése

Általában k kevésbé érzékeny a nyomásváltozásra. Ismerete fontos lehet pl.: robbanások esetén.

Ismert:

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}}$$

Logaritmálva:

$$\ln k = \ln \left(\frac{\kappa k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}$$

Deriváljuk az egyenletet a nyomás szerint:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

ahol ΔV^\ddagger az aktiválási térfogat (átmeneti állapot és a reaktánsok parciális moláris térfogatának a különbsége)

Következmény: k nő a nyomás növelésével, ha az átmeneti komplex képződése térfogatcsökkenéssel jár.

Cím

Oldatreakciók
kinetikája

Bevezetés

Az ütközési komplex

Diffúziókontrollált reakció

Diffúziókontrollált reakciók
sebességi együtthatóinak
függései

Diffúziókontrollált reakció
ionok között

Átmenetiállapot-elmélet
alkalmazása

- ▶ Oldószerüregben lejátszódó folyamatok: Ikerrekombináció és Véletlen rekombináció jelensége
- ▶ Molekulafürtökben lejátszódó reakciók (cluster): Különböző méretben és geometriával létrejövő molekulacsoportok (oldószer molekulákkal körbevett).
- ▶ Hidrogén- és a hidroxilionok reakció: Vizes oldatban rendkívül gyorsak lehetnek (Nagy diffúziós állandónak köszönhetően.) $3 \times 10^{10} - 2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ▶ Szolvatált elektron: Korábban $e^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}\cdot$
A további reakciók a $\text{H}\cdot$ ($\text{OH}\cdot$) reakcióinak következményei. Kísérleti bizonyíték: létezik szolvatált elektron (széles abszorpciós spektrum 700 nm-nél)
- ▶ Elektronátadási reakciók (Marcus, 1993 Nobel-díj):
 - ▶ Belső szférás: Koordinációs szféra megváltozik (hídligandumokon keresztül lejátszódó reakciók). Pl.:
 $\text{V}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Cu}_{\text{aq}}^+ \longrightarrow \text{V}_{\text{aq}}^{3+} + \text{Cu}_{\text{aq}}^+ \quad k = 26,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 - ▶ Külső szférás: Koordinációs szféra nem változik. (Gyors folyamatok)
 $\text{IrCl}_6^{3-} + \text{IrCl}_6^{2-} \longrightarrow \text{IrCl}_6^{2-} + \text{IrCl}_6^{3-} \quad k = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$