

1. szabály
2. szabály
3. szabály
4. szabály
5. szabály
6. szabály
7. szabály
8. Szabály
9. szabály

Reakciókinetika és katalízis

2. előadás: Kinetika és mechanizmus

Kinetika: Kísérletekkel megállapított sebességi egyenlet(ek). A kémiai reakció makroszkópikus, fenomenológikus jellemzése.¹

Mechanizmus: Az elemi lépések sorozata, hálózata. A kémiai reakció jellemzése molekuláris szinten.

Végső cél: A kinetika értelmezése a mechanizmus segítségével.

- ▶ Minden elemi lépéshez tartozik legalább egy átmeneti (aktivált) komplex
- ▶ Egy nagyon gyors elemi reakcióval nem tudunk elszámolni. (Az ilyen folyamat a sebességet meghatározó aktiválási folyamatban nem vesz részt, de szükséges az anyagmérleg szempontjából).
- ▶ A mechanizmus megmutatja, hogy az átmeneti komplexek párhuzamos vagy sorozatos lépésekben képződnek-e.
- ▶ Eldöntendő, hogy ezek közül melyik a *sebességmeghatározó*.

¹ Javasolt irodalom: H. Espenson: Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, 6. fejezet

A sebességi egyenletek mechanisztikus értelmezése

- 1 A sebességi egyenletből kiolvasható koncentrációfüggés utal az átmeneti komplex összetételére (és töltésére).

Példák:



$$v = k[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}][\text{NH}_2\text{OH}][\text{OH}^-]$$



Izotópjelzéssel eldönthető, hogy az N₂O-ban honnan származnak az atomok:



Feltételezve, hogy először víz távozik, az átmeneti komplex:

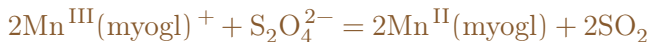


² Az itt tárgyalt "aranyszabályok" elsősorban oldatkinetikára vonatkoznak, azok gázfázisú reakciókra korlátozottan vagy éppenséggel nem használhatók.

1. szabály
2. szabály
3. szabály
4. szabály
5. szabály
6. szabály
7. szabály
8. Szabály
9. szabály

Példák:

1b



$$v = k[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{myogl})^+][\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{1/2}$$

tehát, az átmeneti komplex: $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{myogl})\text{SO}_2]^{\ddagger}$

Mivel a sebességmeghatározó lépés az átmeneti komplex képződése, ezt meg kell előznie egy gyors előgyensúly:



Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály

2. szabály

3. szabály

4. szabály

5. szabály

6. szabály

7. szabály

8. Szabály

9. szabály

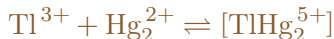
Példák:

1c



$$v = k \frac{[\text{Tl}^{3+}][\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

A sebességi egyenletből az következik, hogy egy Hg^{2+} iont el kell venni a sztöichiometria egyenlet alapján adódó átmeneti termékből:



s így az aktivált komplex: $[\text{TlHg}^{3+}]^\ddagger$

Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály

2. szabály

3. szabály

4. szabály

5. szabály

6. szabály

7. szabály

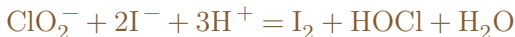
8. Szabály

9. szabály

- 2 Az 1. szabály szerint értelmezett sebességi törvényt az oldatbeli domináns részecskék figyelembevételével kell felírni.

Példák:

2



$$v = k[\text{ClO}_2^-][\text{HI}]_T^2$$

Az 1. szabály alapján az átmeneti, aktivált komplex a következő lenne: $[\text{ClO}_2(\text{HI})_2^-]^\ddagger$

Mivel a HI erős sav, $[\text{HI}]_T^2 = [\text{H}^+][\text{I}^-]$, s így

$$v = k[\text{ClO}_2^-][\text{H}^+][\text{I}^-]$$

azaz, az aktivált komplex a 2. szabály értelmében:
 $[\text{ClO}_2\text{HI}^-]^\ddagger$

Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály

2. szabály

3. szabály

4. szabály

5. szabály

6. szabály

7. szabály

8. Szabály

9. szabály

- 3 A sebességi egyenletben szereplő + előjelű tagok száma a független, párhuzamos utak számát adja meg, míg a – előjelű tag megfordítható, visszafelé irányuló reakciót jelöl.

Példák:

3a



$$v = k_a[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2] + k_b[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$$

A reakció két párhuzamos úton fut:

- ▶ az *a* úton képződő átmeneti komplex: $[\text{H}_2\text{O}_2\text{I}^-]^\ddagger$
- ▶ a *b* úton képződő átmeneti komplex: $[\text{H}_3\text{O}_2\text{I}]^\ddagger$

Példák:

3b



$$v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_1[\text{RX}] \frac{k_2[\text{Y}^-] + k_3}{k_{-1}[\text{X}^-] + k_2[\text{Y}^-] + k_3}$$

A számlálóban szereplő két + előjelű tag jelzi, hogy a köztitermék két párhuzamos úton alakul tovább.

Ha az első lépés lenne a sebességmeghatározó, akkor a kísérleti sebességi egyenlet a következő lenne:

$$v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_1[\text{RX}]$$

és a párhuzamos reakcióutakat nem lehetne kinetikailag igazolni.

Cím

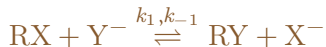
Kinetika és
mechanizmus

1. szabály
2. szabály
- 3. szabály**
4. szabály
5. szabály
6. szabály
7. szabály
8. Szabály
9. szabály

1. szabály
2. szabály
- 3. szabály**
4. szabály
5. szabály
6. szabály
7. szabály
8. Szabály
9. szabály

Példák:

3c



$$v = k_1[\text{RX}][\text{Y}^-] - k_{-1}[\text{RY}][\text{X}^-]$$

A visszafelé irányuló lépés negatív előjelű tagot eredményez a sebességi egyenletben.

- 4 n számú tag összegzése a nevezőben n számú egymást követő lépésre utal, amelyek közül az utolsót kivéve mindegyik lépés reverzibilis.

Példák:

4

$$2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^{+}$$
$$v = \frac{k[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + k'[\text{Fe}^{3+}]} \quad (\text{ha pH állandó})$$

Határesetek:

- ▶ Ha $[\text{Fe}^{2+}] \gg k'[\text{Fe}^{3+}]$, akkor

$$v = -\frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}][\text{Tl}^{3+}], \text{ és } [\text{TlFe}^{3+}]^{\ddagger}$$

- ▶ Ha $[\text{Fe}^{2+}] \ll k'[\text{Fe}^{3+}]$, akkor

$$v = -\frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} = \frac{k}{k'} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}, \text{ és } [\text{TlFe}^{4+}]^{\ddagger}$$

Mechanizmusjavaslat:



Ellenőrzés: steady-state közelítés a Tl^{2+} ionra.

Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály

2. szabály

3. szabály

4. szabály

5. szabály

6. szabály

7. szabály

8. Szabály

9. szabály

- 5 Azok a részecskék, amelyeknek a koncentrációja egytagú nevezőben jelenik meg, a sebességmeghatározó lépés előtti reakcióban keletkeznek.

Példák:

5 Az előző példában: Ha $[Fe^{2+}] \ll k' [Fe^{3+}]$, akkor

$$v = -\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = \frac{k [Fe^{2+}]^2 [Tl^{3+}]}{k' [Fe^{3+}]},$$

Ilyen körülmények között az 1. lépésnek megfelelően a $[Tl^{2+}]$ koncentráció nagyon kicsiny lesz, s így a 2. lépés lesz a sebességmeghatározó.

A szabálynak megfelelően a Fe^{3+} ion a lassú sebességmeghatározó lépés előtti, gyors előgyensúlyi reakcióban keletkezik.

Mechanizmusjavaslat:



Példák:

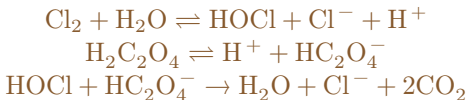
5b



$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{exp}} \frac{[\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2}$$

Az aktivált komplex: $[\text{Cl}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\text{H}^+ - \text{Cl}^- \pm n\text{H}_2\text{O}]^\ddagger$ vagy $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^\ddagger$

Az 5. szabály figyelembevételével a sebességi egyenlet a következő mechanizmussal értelmezhető, amelynek első két lépése gyors előegyensúly:



A bruttó reakció sebességét meghatározó 3. lépésben képződő átmeneti komplex összetétele: $[\text{C}_2\text{O}_4\text{ClH}_2\text{O}]^\ddagger$, a k sebességi

együttható értéke: $k = \frac{k_{\text{exp}}}{K_1 K_2}$

Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály

2. szabály

3. szabály

4. szabály

5. szabály

6. szabály

7. szabály

8. Szabály

9. szabály

- 6 A reakciólépések összegzése a teljes reakció sztöchiometriáját kell eredményezze. A sebességmeghatározó lépést gyors reakciók követhetik.

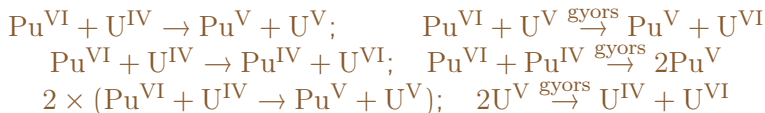
Példák:

6



$$v = \frac{d[\text{U}^{\text{VI}}]}{dt} = k[\text{Pu}^{\text{VI}}][\text{U}^{\text{IV}}], \quad \text{ha pH állandó}$$

Lehetséges mechanizmusok:



Kinetikai evidenciák alapján egyik sem zárható ki, mert a sebességmeghatározó lépésből ugyanaz a sebességi egyenlet következik. A tény, hogy a részrendűségek kisebbek, mint az egyensúlyi állandó kifejezésében szereplő hatványkitevők, arra utal, hogy a képződő közttermék(ek) gyors reakcióban elfognak.

Cím

Kinetika és mechanizmus

1. szabály

2. szabály

3. szabály

4. szabály

5. szabály

6. szabály

7. szabály

8. Szabály

9. szabály

- 7 Ugyanazon aktivált komplexhez vezető alternatív mechanizmusok kinetikailag megkülönbéztethetetlenek.

Lásd előző példát!

Megoldási lehetőségek:

- ▶ A feltételezett köztitermékek kimutatása.
- ▶ A sebességek variálása, hogy a reakciósebességek összemérhetőek legyenek és a hatás megjelenjen a sebességi egyenletben.
- ▶ A részlépések elkülönített vizsgálata.

- 8 A reakciórend nő a koncentráció növelésével, ha párhuzamos reakciók vannak a mechanizmusban és csökken, ha sorozatreakciók követik egymást.

Példák:

8a



$$v = k_a[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2] + k_b[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$$

A H^+ ionra vonatkozó átlagos részrendűség 0 és 1 között változik a $[\text{H}^+]$ koncentráció növelésével \Rightarrow párhuzamos reakcióutak, amelyek különböző aktivált komplexek keresztül játszódnak le.

- ▶ az *a* úton képződő átmeneti komplex: $[\text{H}_2\text{O}_2\text{I}^-]^\ddagger$
- ▶ a *b* úton képződő átmeneti komplex: $[\text{H}_3\text{O}_2\text{I}]^\ddagger$

Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály
2. szabály
3. szabály
4. szabály
5. szabály
6. szabály
7. szabály
- 8. Szabály**
9. szabály

Példák:

8b



$$v = \frac{k[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + k'[\text{Fe}^{3+}]} \quad (\text{ha pH állandó})$$

A Fe^{2+} ionra vonatkozó átlagos részrendűség 2 és 1 között változik a $[\text{Fe}^{2+}]$ koncentráció növelésével \Rightarrow sorozatos reakciók (lásd a javasolt mechanizmust).
Mechanizmusjavaslat:



A Fe^{3+} ionra vonatkozó átlagos részrendűség 0 és -1 között változik a $[\text{Fe}^{3+}]$ koncentráció növelésével \Rightarrow sorozatos reakciók (lásd a javasolt mechanizmust).

Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály
2. szabály
3. szabály
4. szabály
5. szabály
6. szabály
7. szabály
- 8. Szabály**
9. szabály

- 9 Ha a kinetikai egyenlet különböző formában is megadható, akkor azt a formát kell alkalmazni, amely az adott körülmények között domináns részecskéket tartalmazza.

Példák:

9a



$$v = k_a \frac{[\text{Cr}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^{+}]} + k_b [\text{Cr}^{2+}][\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^{-}]$$

A kísérleti sebességi egyenlet arra utal, hogy valamelyik fémion Cl^{-} iont köt meg. Alternatív mechanizmusok:



Külön kísérletekkel kell eldönteni a domináns részecskét és módosítani a sebességi egyenletet. A H^{+} -ion koncentrációfüggés CrOH^{+} ill. FeOH^{2+} képződésre utal.

Példák:

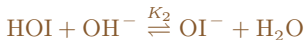
9b



$$v = k_{\text{exp}} \frac{[\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

az átmeneti komplex $[\text{H}_2\text{O} + \text{I}^- + \text{OCl}^- - \text{OH}^-]^\ddagger$ vagy $[\text{IOClH}^- \pm n\text{H}_2\text{O}]^\ddagger$

Mechanizmusjavaslat:



Bruttó reakció: $\text{OCl}^- + \text{I}^- = \text{Cl}^- + \text{OI}^-$

$$v = k[\text{I}^-][\text{HOCl}] = kK_1 \frac{[\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]} = k_{\text{exp}} \frac{[\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

Cím

Kinetika és
mechanizmus

1. szabály
2. szabály
3. szabály
4. szabály
5. szabály
6. szabály
7. szabály
8. Szabály
9. szabály