JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM

Dr. Bérces Tibor és Dr. Seres László

R E A K C I Ó K I N E T I K A II.

Kézirat

Szeged, 1981.

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM

Szerzők:

Dr. Bérces Tibor és Dr. Seres László

R E A K C I Ó K I N E T I K A II.

Kézirat

Szeged, 1981.

K i a d j a

a József Attila Tudományegyetem Kémiai Szakbizottsága

Minden jog fenntartva!

F.k.: Dr. Kristó Gyula okt. rektorhelyettes

Készült: a JATE sokszorosító műhelyében, Szeged

Engedélyszám: 140/1981. Méret: B/5

Példányszám: 250 db. F.v.: Lengyel Gábor

BEVEZETÉS

A modern reakciókinetikai vizsgálatokban aligha nélkülözhető a termokémiai számitások készségszintü elsajátitása és az elemi reakciók kinetikája elméleteinek ismerete.

Jelen jegyzet első két fejezetének összeállitása során S.W. Benson kitünő könyvére /Thermochemical Kinetics, John Wiley New York, 1976/ támaszkodtunk, de figyelembe vettük más szerzők idevágó megállapitásait is.

Az SI rendszer mértékegységeinek alkalmazása a természettudomány különböző területein alapvető fontosságu követelmény. A termosztatika és a termokémiai kinetika esetében komoly problémát jelentene a következetes alkalmazás megvalósitása, mivel jelen témakörünk tárgyalása során nagyszámu, további számitások alapjául szolgáló adat fordul elő, amelyek csaknem mindegyike hagyományos egységekben megadott, kerekitett kisérleti, vagy becsült adat, s ezek átszámitása SI mértékegységekbe előnytelen lenne.

Az átszámitást követően az SI mértékegységekben megadott mennyiségek pontosságának jellemzésére ugyanis két lehetőség között választhatnánk. Amennyiben az adat megadását az eredetivel megegyező számu értékes számjeggyel végeznénk, ujabb kerekitést kellene alkalmaznunk, ami az adat pontosságát rontaná a kerekitési hibák halmozódása miatt. Ennek elkerülését pl. több számjegy kiirásával valósithatnánk meg, ami viszont félrevezető módon a ténylegesnél pontosabbnak tüntetné fel az adott mennyiséget. Mivel a jelzett probléma kizárólag energiajellegü mennyiségekkel kapcsolatos, az alapadatokat az irodalomban rendelkezésre álló formában, cal egységekben adjuk meg; a számitások elvégzését követően az eredmény könnyen átszámitható az SI rendszer tetszőleges mértékegységeibe.

A 3.-8. fejezetek az elemi reakciók kinetikájának elméleteivel foglalkoznak. A 3. fejezet egy része olyan alapismereteket is tartalmaz, amellyel a hallgatók eddigi tanulmányaik során már megismerkedhettek. A későbbi fejezetekben előforduló gyakori visszahivatkozások miatt mégis célszerünek tartottuk a kinetikai elméletek tárgyalásához nélkülözhetetlen legfontosabb ismeretek és formulák tömör összefoglalását ebben a jegyzetben.

A 4.-8. fejezetek áttekintést nyujtanak a kinetikai elméletekről, az egyszerü ütközési elmélettől a legujabb elméletekig. Utóbbiak tárgyalásánál a jegyzet helyenkint az egyetemi fizikai-kémia képzés szokásos kereteit meghaladó részletességü ismereteket is tartalmaz. Ezeknek a részeknek a bemutatásával segitséget kivántunk nyujtani azoknak a hallgatóknak, akik a reakcióképesség és kémiai kinetika területén további tanulmányokat kivánnak folytatni. Ugyanezt a célt szolgálják a szövegben elhelyezett irodalmi hivatkozások, valamint a fejezetek végén található forrásmunka és ajánlott irodalom jegyzékek is.

A SZERZŐK

TARTALOMJEGYZÉK

oldal

1. Termokémiai és reakciókinetikai alapfogalmak (Dr. Seres László egyetemi docens) 2

2. A termokémiai adatok meghatározási módszerei (Dr. Seres László egyetemi docens) 15

3. Bevezetés az elemi reakciók kinetikájának elméleteihez (Dr. Bérces Tibor c. egyetemi tanár) 73

4. Ütközési elméletek (Dr. Bérces Tibor c. egyetemi tanár) 105

5. A potenciálfelületek (Dr. Bérces Tibor c. egyetemi tanár) 137

6. A bimolekulás reakciók dinamikai tárgyalása (Dr. Bérces Tibor c. egyetemi tanár) 149

7. Átmeneti állapot elmélet (Dr. Bérces Tibor c. egyetemi tanár) 168

8. Az unimolekulás reakciók speciális elméletei (Dr. Bérces Tibor c. egyetemi tanár) 194

1. TERMOKÉMIAI ÉS REAKCIÓKINETIKAI ALAPFOGALMAK

	old.
1.1. Termokémiai egyensuly és reakciósebesség	2
1.2. Termokémiai mennyiségek	4
1.3. Standard állapotok	10
1.4. Arrhenius-együtthatók	11

1.1. Termokémiai egyensuly és reakciósebesség

A termosztatika második törvénye szerint minden környezetétől elszigetelt rendszer a benne végbemenő változások eredményeként egyensulyba kerül. Az egyensulyi állapotban a rendszer tulajdonságai függetlenek az időtől. A rendszert felépitő kémiai anyagok entalpiája és entrópiája, továbbá állapotegyenlete ismeretében pontosan megadható az egyensulyi összetétel. Annak következtében, hogy a termosztatika egyenleteiben az idő nem szerepel változóként, az egyensuly beállásához szükséges idő ezek alapján nem adható meg. Az egyensuly felé haladó rendszerekben végbemenő változások leirásával a reakciókinetika foglalkozik. A termosztatika és reakciókinetika látszólag független tudományterületei közötti összefüggés könnyen felismerhető, ha meggondoljuk, hogy a kémiai egyensuly csak makroszkópikus értelemben jelent nyugalmi állapotot; valójában a makroszkópikusan sztatikus állapot annak következménye, hogy a direkt és forditott irányu reakciók sebessége egyenlő.

A kémiai reakció sztöchiometriai egyenlete megadható az alábbi általános alakban:

$$- \nu_A A - \nu_B B - \ldots \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \nu_K K + \nu_L L + \ldots , \qquad (1.1)$$

ahol ν_A , ν_B , ... az egyes komponensek sztöchiometriai száma (előjeles mennyiség!), A, B, ... a reaktánsok, K, L, ... a termékek jele.

A reakció sebessége bármely komponens mennyiségének megváltozásával jellemezhető:

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_A}\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B}{dt} = \ldots = \frac{1}{\nu_K}\frac{dn_K}{dt} = \frac{1}{\nu_L}\frac{dn_L}{dt} = \ldots ,$$

ahol ξ az extenziv reakciókoordináta, és n_A , n_B , ... az egyes komponensek mennyisége a rendszerben (mól egységben).

Ha v_r reakciótérfogat időben állandó és a rendszer homogén, a reakció térfogattal osztott sebessége:

$$r = \frac{1}{v_r}\frac{d\xi}{dt} = \frac{dX}{dt} ,$$

ahol X az intenziv reakciókoordináta[+].

Az (1.1) reakció sebessége gyakran megadható

$$r_1 = k_1[A]^{\beta_A}[B]^{\beta_B} \ldots \qquad (1.2)$$

alaku egyenlettel (k_1 a direkt irányu reakció sebességi állandója, β_i az i-edik komponensre vonatkoztatott részrend). Hasonló egyenlet irható fel a forditott irányu reakcióra.

Az (1.1) reakció egyensulyi állandója és a sebességi állandók között a

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad (1.3)$$

összefüggés áll fenn; az utóbbi egyenlet termosztatikai és reakciókinetikai mennyiségek közötti közvetlen kapcsolatot fejez ki. Kimutatható, hogy az (1.3) egyenlet általános érvényü: nemcsak termosztatikai egyensulyban, hanem tetszőleges feltételek mellett - pl. ha az egyes kvantumállapotokban levő molekulák számának aránya eltérő az egyensulyitól vagy katalitikus reakciók esetén - is teljesül. Attól függetlenül,

---

[+]A továbbiakban az emlitett feltételeket - erre történő külön utalás nélkül is - teljesültnek tekintjük, ha a sebességi egyenletekben c_i szerepel.

hogy a különböző hatások következtében k_1 és k_{-1} értéke jelentősen megváltozik, hányadosuk ugyanaz a K egyensulyi állandó.

1.2. Termokémiai mennyiségek

Az (1.3) egyenlet alapján k_1 vagy k_{-1} sebességi állandót meghatározva K_1 ismeretében a másik sebességi állandó számitható. K_1 ismerete ezért alapvető fontosságu. Számitása a

$$\Delta G_1^o = -RT \ln K_1 \qquad (1.4)$$

egyenlettel történik (ΔG_1^o a normál reakció-szabadentalpia).

Definició szerint

$$\Delta G_1^o = \Delta H_1^o - T\Delta S_1^o \,, \qquad (1.5)$$

ahol ΔH_1^o és ΔS_1^o a normál reakcióentalpia, illetve normál reakcióentrópia a reakció hőmérsékletén.

Egyes reakciókban ΔH_1^o és ΔS_1^o nem változik jelentősen, ha a hőmérsékletet kismértékben megváltoztatjuk ($\Delta T \leq 100K$). Ekkor az egyensulyi állandó változása a hőmérséklettel jó közelitéssel megadható a van't Hoff egyenlettel:

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H_1^o}{RT} + \frac{\Delta S_1^o}{R} \,, \qquad (1.6)$$

ahol ΔH_1^o és ΔS_1^o értékét állandónak tekintjük.

Amint az az 1.1. táblázatban bemutatott adatokból nyilvánvaló, a homogén gázfázisban végbemenő

$$CH_3 + C_2H_4 \rightleftharpoons 1\text{-}C_3H_7$$

reakció hőmérsékletfüggése a van't Hoff egyenlettel kitünően leirható (K_p a nyomás standard állapotra vonatkozó egyensulyi állandó).

1.1. táblázat[a,b]

A $CH_3 + C_2H_4 \rightleftharpoons 1\text{-}C_3H_7$ reakció entalpiájának és entrópiájának változása a hőmérséklettel

T/K	ΔH_T^o	ΔS_T^o	ΔG_T^o	$\Delta G_T^{o'}$	$K_{p,T}$	$K'_{p,T}$	$\frac{K'_p}{K_p}$
298	-25,80	-30,75	-16,6	-16,6	$1,55.10^{12}$	$1,55.10^{12}$	1,00
323	-25,83	-30,83	-15,9	-15,9	$5,33.10^{10}$	$5,34.10^{20}$	1,00
372	-25,86	-30,92	-14,3	-14,3	$2,43.10^{8}$	$2,45.10^{8}$	1,01
423	-25,87	-30,95	-12,8	-12,8	$3,94.10^{6}$	$4,02.10^{6}$	1,02
473	-25,87	-30,95	-11,2	-11,2	$1,53.10^{5}$	$1,57.10^{5}$	1,03
523	-25,85	-30,91	-9,68	-9,71	$1,10.10^{4}$	$1,14.10^{4}$	1,04
673	-25,73	-30,72	-5,05	-5,10	4,37	4,53	1,04
773	-25,62	-30,56	-1,99	-2,03	3,65	3,74	1,02
1000	-25,27	-30,17	4,90	4,95	$8,50.10^{-2}$	$8,28.10^{-2}$	0,97
1100	-25,09	-30,00	7,91	8,02	$2,68.10^{-2}$	$2,55.10^{-2}$	0,95

[a] A táblázat 5-8. oszlopainak értelmezését illetően lásd a 2. fejezetet.

[b] Egységek: kcal, mol^{-1} és cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Tekintettel arra, hogy az (1.6) egyenlet ΔH_1^o és ΔS_1^o hőmérsékletfüggése következtében sok reakció esetében csak korlátozottan teljesül, célszerü a <u>reakció moláris hőkapacitásváltozását</u>

$$\Delta C_{p,1}^o = \Sigma_i C_{p,i}^o ,$$

figyelembevéve végezni a számitásokat:

$$\Delta H_1^o = \Delta H_{1,298}^o + \int_{298}^{T} \Delta C_{p,1}^o \, dT \qquad (1.7)$$

$$\Delta S_1^o = \Delta S_{1,298}^o + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_{p,1}^o}{T} \, dT \qquad (1.8)$$

($C_{p,i}^o$ az i-edik komponens moláris hőkapacitása).

Az (1.7) és (1.8) egyenletekben szereplő integrálok értéke megbizhatóan és viszonylag könnyen számitható, ha a komponensek moláris hőkapacitását empirikus egyenlettel, pl. a

$$C_{p,i}^o = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \qquad (1.9)$$

harmadfoku polinommal adjuk meg (a_i , b_i , c_i és d_i empirikus állandók). Ha $\Delta C_{p,1}^o$ kicsi (pl. atomok és gyökök hidrogénatom-leszakitási reakciói esetében), egyszerü közelitéssel is kellő pontossággal megadható:
az adott hőmérsékletintervallumra ($T-T_o$) vonatkozó átlagértékekkel ($\Delta C_{p,T_m}^o$) számolunk. Ezáltal az (1.7) és (1.8) egyenletek az alábbi alakra egyszerüsödnek:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{T_o}^o + \Delta C_{p,T_m}^o (T - T_o) , \qquad (1.10)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{T_o}^o + \Delta C_{p,T_m}^o \ln \frac{T}{T_o} . \qquad (1.11)$$

A képződési entalpia magasabb hőmérsékletre történő számitásánál nem feledkezhetünk meg arról, hogy a termokémiai táblázatokban található $\Delta H^{o}_{f,T}$ számitásánál figyelembe vették az elemek T hőmérsékletre vonatkozó normálentalpiáit. Az ilyen táblázatokból vett adatok tetszőleges számitásokban felhasználhatók.

$\Delta H^{o}_{f,T}$ definiciószerüen az adott vegyület és az azt felépitő elemek entalpiájának különbségét jelenti T hőmérsékleten. Az elemek entalpiája T hőmérsékleten

$$\Delta H^{o}_{f,T} = \Delta H^{o}_{f,298} + \int_{298}^{T} C^{o}_{p}\, dT$$

összefüggéssel számitható. Elemek esetében konvencionálisan

$$\Delta H^{o}_{f,298} \equiv 0 ,$$

azaz

$$\Delta H^{o}_{f,T} \neq 0 .$$

Mivel a csoportadditivitási táblázatok alapján közvetlenül a standard képződési entalpiák számithatók, mind a reaktánsok, mind a termékek T hőmérsékletre vonatkozó képződési entalpiáinak számitásához külön figyelembe kellene venni az elemek $\Delta H^{o}_{f,T}$ értékeit. A számitások egyszerüsitésére elegendő a $\Delta H^{o}_{f,298} + (H^{o}_{T} - H^{o}_{298})$ mennyiséget számitani az egyes vegyületekre $\Delta H^{o}_{f,T}$ helyett, ahol $H^{o}_{T} - H^{o}_{298}$ a vegyület abszolut entalpia-növekménye,

$$H^{o}_{T} - H^{o}_{298} = \int_{298}^{T} C^{o}_{p}\, dT \approx C^{o}_{p,T_m}\,(T-298),$$

feltéve, hogy az igy kapott értéket a reakcióentalpia számitására használjuk fel. (C^{o}_{p,T_m} a moláris hőkapacitás valamely $T_m = (298\ K + T)/2$ hőmérsékleten). Annak feltüntetésére, hogy az igy kapott mennyiségek nem azonosak a vegyület T hőmérsékletre vonatkozó valódi képződési entalpiájával, a

$\Delta H^{o}_{f,298} + (H^{o}_{T} - H^{o}_{298})$ mennyiséget látszólagos képződési entalpiának nevezzük. Hangsulyozni kell, hogy a látszólagos képződési entalpiákat csak a reakcióentalpia számitására használhatjuk, továbbá, hogy ezen mennyiségek csak egymással összevonva adnak valós eredményeket, de nem használhatók fel a más táblázatokból vett valódi képződési entalpiákkal kombinálva. A képződési entalpia és a látszólagos képződési entalpia eltérését jól szemlélteti a HBr elemeiből történő képződési reakciójára végzett számitás (1.2. táblázat).

1.2. táblázat : A képződési entalpia és a látszólagos képződési entalpia változása a hőmérséklettel a $H_2 + Br_2 = 2\ HBr$ reakcióban

T/K	$\Delta H^{o}_{f,T}$ / kcal mol^{-1}	$[\Delta H^{o}_{f,298}+(H^{o}_{T}-H^{o}_{298})]$ /kcal mol^{-1}
298	-17,3	-17,3
400	-17,5	-15,9
500	-17,7	-14,5
600	-17,8	-13,1
700	-18,0	-11,6
800	-18,2	-10,2
1000	-18,4	-7,18
1100	-18,4	-5,62

Példa:

Ismertek az alábbi adatok a n-butánra: $C^{o}_{p,298} = 23,4$ cal mol K^{-1}, $C^{o}_{p,800} = 48,2$ cal mol K^{-1}, $C^{o}_{p,1000} = 54,2$ cal mol K^{-1}.

Számitsa ki az $S^{o}_{840} - S^{o}_{298}$ különbséget!

A 800 és az 1000 K hőmérsékletre vonatkozó C^{o}_{p} értékek interpolációjával

$$C^{o}_{p,840} = 49.4 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1},$$

C^{o}_{p} átlagértéke a 298-840 K hőmérséklet-tartományban:

$$C^{o}_{p,T_m} = 36,4 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1},$$

ahcnnan az entrópianövekmény:

$$S^{o}_{840} - S^{o}_{298} = 36,4 \ln \frac{840}{238} = 37,7 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}.$$

A kisérleti érték:

$$(S^{o}_{840} - S^{o}_{298})_{kis.} = 37,0 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}.$$

Az egyensulyi állandó viszonylag legpontosabb meghatározása kisérleti uton, a komponensek egyensulyi koncentrációinak mérésével valósitható meg. Az (1.5) egyenlettel történő számitás hibája rendszerint legalább tizszer nagyobb, mivel ΔH^{o}_{1} ritkán ismert vagy számitható nagyobb pontossággal, mint ± 2 kJ mol^{-1}; hasonlóképpen ΔS^{o}_{1} sem ismert pontosabban, mint ± 4 J mol^{-1}K^{-1}.

A van't Hoff egyenlet (1.6) felhasználása ΔH^{o}_{1} és ΔS^{o}_{1} meghatározásának egyik szokásos módszere. Az egyensulyi állandó logaritmusát a termodinamikai hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva kapott egyenes meredekségéből ΔH^{o}_{1}, ennek ismeretében ΔS^{o}_{1} számitható. A kapott adatok a mérések hőmérséklet-intervallumára vonatkozó átlagértékek, pontosságukat a kisérletek hibája és a ΔH_1 és ΔS_1 tényleges hőmérsékletfüggésének figyelmen kivül hagyása következtében fellépő hiba befolyásolja.[+]

Sok reakció esetében lehetőség van ΔS^{o}_{1} értékének ± 4 J mol^{-1}K^{-1}-nél kisebb hibával, számitásokkal történő becslésére.

[+] A féllogaritmikus ábrázoláshoz a statisztikus sulyokat megfelelően át kell számitani; ellenkező esetben ez is hibaforrást jelent.

1.3. Standard állapotok

A táblázatokban hozzáférhető K, ΔG^o , ΔH_f^o , S^o és C_p^o termokémiai mennyiségek megadása rendszerint 101,3 kPa nyomású ideális gáz standard állapotra történik. Gyakran kívánatos, hogy ezen mennyiségeket koncentráció standard állapotra számitsuk át. A két standard állapotra vonatkozó egyensulyi állandók közötti kapcsolatot a

$$K_p = K_c(R'T)^{\Sigma\nu_i} \qquad (1.12)$$

egyenlet fejezi ki, ahol K_p a nyomás, K_c a koncentráció standard állapotra vonatkozó egyensulyi állandó, $R' = 8{,}2057.10^{-2}$ atm. $K^{-1}mol^{-1}$ (1 atm. = 101,3 kPa) a moláris gázállandó, $\Sigma\nu_i$ a sztöchiometriai számok algebrai összege (a reakcióban fellépő molekulaszámváltozás).

Molekulaszámváltozással járó reakciók esetén ΔH^o és ΔS^o értéke eltérő a fenti két standard állapotban.

Az (1.12) egyenletet és a reakcióentalpia

$$\Delta H^o = RT^2 \frac{\partial \ell n K_p}{\partial T} \qquad (1.13)$$

definició egyenletét felhasználva

$$\Delta H^o = RT^2 \frac{\partial \ell n K_c}{\partial T} + \Sigma\nu_i RT \,, \qquad (1.14)$$

$$\Delta H^o = \Delta U^o + \Sigma\nu_i RT \,,$$

(ahol ΔU^o a normál reakcióenergia), tehát molekulaszám-növekedés esetén $\Delta H^o > \Delta U^o$, mig molekulaszám-csökkenés esetén a reláció megfordul.

A ΔS_p^o és ΔS_c^o közötti összefüggés levezetésére az egyes komponensek entrópiájára érvényes

$$S_p^o = S_c^o + R \ell n (R'T) \qquad (1.15)$$

összefüggésből indulunk ki. Az (1.1) egyenletre vonatkoztatva a reakcióentrópia

$$\Delta S^{o}_{p,1} = \Sigma\nu_i \, S^{o}_{p,i} = \Sigma\nu_i \, S^{o}_{c,i} + \Sigma\nu_i \, R \, \ell n \, (R'T)$$

$$\Delta S^{o}_{p,1} = \Delta S^{o}_{c,1} + \Sigma\nu_i \, R \, \ell n \, (R'T) \qquad (1.16)$$

A van't Hoff egyenlet figyelembe vételével

$$RT \, \ell n \, K_c = -\Delta U^{o} - \Sigma\nu_i \, RT + T\Delta S^{o}_{c} \qquad (1.17)$$

Példa:

Az $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ reakcióra $\Delta H^{o}_{300} = 56{,}9$ kJ mol^{-1} és $\Delta S^{o}_{300} = 175{,}3$ J mol^{-1}K^{-1}. Irja fel a van't Hoff egyenletet K_c-re és számitsa ki K_c értékét 400 K-re. ΔC^{o}_{p} értékét hagyja figyelmen kivül.

$$\Sigma\nu_i = 1$$

$$\Delta U = \Delta H - RT = 53{,}57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_c = \Delta S_p - R \, \ell n(R'T) = 146{,}3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\ell n K_c = -\frac{53570}{RT} + 16{,}6; \qquad K_{c,400} = 1{,}65 \text{ mol dm}^{-3}.$$

1.4. Az Arrhenius-együtthatók

Az Arrhenius egyenlet

$$k_p = A_p e^{-E_p/RT} \qquad (1.18)$$

együtthatói és az (1.1) egyenletre vonatkozó reakcióentalpia, illetve reakcióentrópia közötti összefüggés az (1.3) és (1.6) egyenlet figyelembe vételével

$$K_{1,p} = \frac{k_{1,p}}{k_{-1,p}} = \frac{A_{1,p}\exp(-E_{1,p}/RT)}{A_{-1,p}\exp(-E_{-1,p}/RT)} = \frac{A_{1,p}}{A_{-1,p}} \exp\left[-\frac{(E_{1,p}-E_{-1,p})}{RT}\right],$$

$$\ell n\ K_{1,p} = -\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta S_{1,p}}{R} = \ell n\ \frac{A_{1,p}}{A_{-1,p}} - \frac{(E_{1,p} - E_{-1,p})}{RT},$$

$$\Delta H_1 = E_{1,p} - E_{-1,p} \qquad \text{és} \qquad (1.19)$$

$$\Delta S_{1,p} = R\ \ell n\ \frac{A_{1,p}}{A_{-1,p}} \qquad (1.20)$$

alakban adható meg.

Molekulaszám-változás nélküli reakciók esetén ΔH_1 és ΔS_1 értékét nem befolyásolja a standard állapot megváltoztatása. Mivel a direkt és forditott irányban végbemenő reakciók reakciórendje megegyező, az Arrhenius-együtthatók megegyező mértékben változnak meg.

Molekulaszám-változással végbemenő reakciók esetén eltérő a helyzet. Ez nehézséget jelent, mivel a reakciókinetikai mérésekből többnyire a koncentráció standard állapotra vonatkozó sebességi állandók és Arrhenius-együtthatók állnak rendelkezésünkre, mig a különböző táblázatokban közölt termokémiai adatok rendszerint nyomás standard állapotra vonatkoznak.

A koncentráció és nyomás standard állapotra vonatkozó megfelelő mennyiségek közötti összefüggések levezetésére az alábbi egyenletekből indulunk ki:

$$-\frac{dc}{dt} = k_c c^{\beta}, \qquad (i)$$

$$-\frac{dp}{dt} = k_p p^{\beta}, \qquad (ii)$$

$$c = \frac{p}{R'T}, \qquad (iii)$$

ahol β a reakciórend.
Az (iii) egyenletet differenciálva és (ii) egyenletet figyelembe véve

$$-\frac{dc}{dt} = -\frac{dp}{dt}\,\frac{1}{R'T} = \frac{1}{R'T}\,k_p p^{\beta} \ ,$$

ahonnan (i) alapján

$$k_c c^{\beta} = \frac{1}{R'T}\,k_p p^{\beta} \ .$$

Az általános gáztörvény felhasználásával

$$k_c \left(\frac{p}{R'T}\right)^{\beta} = \frac{1}{R'T}\,k_p p^{\beta} \quad \text{és}$$

$$k_p = k_c (R'T)^{1-\beta} . \tag{1.21}$$

Végül az Arrhenius-együtthatók közötti összefüggések az aktiválási energia definiciójának felhasználásával származtathatók:

$$E_c = RT^2\,\frac{\partial \ell n k_c}{\partial T} = RT^2\,\frac{\partial \ell n k_p}{\partial T} + (\beta-1)\,RT \ ,$$

$$E_c = E_p + (\beta-1)\,RT \ , \tag{1.22}$$

$$A_c = k_c\, e^{E_c/RT} = k_p (R'T)^{\beta-1} \exp\,\frac{E_p + (\beta-1)RT}{RT} \ ,$$

$$A_c = A_p (R'T)^{\beta-1}\ e^{\beta-1} \ . \tag{1.23}$$

Mivel a reakciókinetikai mérések során rendszerint a koncentráció standard állapotra vonatkozó mennyiségeket határozzák meg, a fenti összefüggéseket átrendezve:

$$E_p = E_c + (1-\beta)RT \ , \tag{1.24}$$

$$\ell n\, A_p = \ell n\, A_c + (1-\beta)\, n\,(R'T) + (1-\beta), \tag{1.25}$$

a nyomás standard állapotra vonatkoztatott mennyiségek számitására alkalmas egyenleteket kapunk. Érdemes felfigyelni az utóbbi egyenletek és a termokémiai mennyiségekre vonatkozó (1.14) és (1.15) egyenletek közötti hasonlóságra.

Példa:

A nitrozilklorid képződési reakciója:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

harmadrendü kinetikát követ. Sebességi állandójának kifejezése

$$\log(k_c/dm^6 mol^{-2} s^{-1}) = \frac{-6677\ J\ mol^{-1}}{RT} + 3,66$$

A egysége $dm^6\ mol^{-2} s^{-1}$. Számitsuk ki az együtthatókat $Torr^{-2} s^{-1}$ egységekben, ha a közepes reakcióhőmérséklet 400 K!

$$1 - \beta = -2$$

$$E_p = E_c - 2RT = 15,37 - 6,65 = 8,72\ kJ\ mol^{-1}\ ;$$

$$A_p = A_c(R'T)^{1-\beta}\ e^{1-\beta} = A_c(760\ R'T)^{-2}\ e^{-2}\ Torr^{-2} s^{-1} =$$

$$= 10^{-6}\ Torr^{-2} s^{-1}\ .$$

2. A TERMOKÉMIAI ADATOK MEGHATÁROZÁSI MÓDSZEREI

		oldal
2.1.	A kompenzációs hatás	16
2.2.	A termokémiai adatok eredete	20
2.3.	Additivitási szabályok molekuláris sajátságok meghatározására	21
2.3.1.	A kötési sajátságok additivitása	22
2.3.2.	A csoportsajátságok additivitása	22
2.3.3.	A nem transz-helyzetü csoportok kölcsönhatásai	25
2.3.3.1.	Cisz-helyzetü csoportok kölcsönhatásai	26
2.3.3.2.	A ferde helyzetü csoportok kölcsönhatásai ...	26
2.3.3.3.	Az 1,5-helyzetü H-atomok kölcsönhatásai	29
2.3.4.	Gyürüs vegyületek	30
2.4.	Termokémiai adatok meghatározása statisztikus mechanikai módszerekkel	31
2.4.1.	A szabadsági fokok fogalma és csoportositása	31
2.4.2.	Szimmetriaszámok és izomerek	36
2.4.3.	A moláris hőkapacitás és az entrópia becslése jellemző rezgési hullámszámokból ...	41
2.4.3.1.	A könnyen gerjeszthető elektronok hozzájárulása a moláris hőkapacitáshoz	49
2.4.4.	A moláris hőkapacitás és az entrópia becslése modellvegyületekből	50
2.5.	Szabad gyökök	54
2.5.1.	Szabad gyökök termokémiai adatainak számitása modellvegyületekből	55
2.5.2.	A rezgési szabadsági fokok entrópiája	59
2.6.	Feszülési energia és rezonancia energia.....	61
2.7.	A π-kötés energiája	64
2.8.	A gyürüs vegyületek entrópiája	65
2.9.	A csoportadditivitási elv alkalmazása szabad gyökökre	70
F ü g g e l é k		I-XXXII.

2.1. A kompenzációs hatás

A termokémiai mennyiségek hőmérséklettel való változásának számitását C_p^o illetve ΔC_p^o felhasználásával végezzük. C_p^o változása a hőmérséklettel nagymértékü és monoton, leirása célszerüen négyzetes vagy köbös polinomokkal történik.

Mivel ΔC_p^o változása sokkal kisebb mértékü, értéke jól megközelithető a termodinamikai hőmérséklet lineáris, legfeljebb kvadritikus függvényével széles hőmérséklet-tartomány esetén is.

A termokémiai kinetikában kiemelt szerepet játszó K egyensulyi állandó számitásához ΔH^o és ΔS^o értéke szolgál alapul. Az utóbbi két mennyiség hőmérséklettel való változása egyirányu, ami a hatás bizonyos mértékü kompenzálását eredményezi annak következtében, hogy az (1.5) egyenletben ellenkező előjellel szerepelnek. A jelenség kvantitativ leirását az alábbiakban adjuk meg.

Tekintsünk egy $\Delta T = T_1 - T_o$ hőmérséklet-tartományt. Legyen $T_1 \geq T \geq T_o$. Ekkor a fentiek értelmében

$$\Delta C^o_{p,T_1} = a + bT + cT^2 , \qquad (2.1)$$

$$\Delta C^o_{p,T_o} = a + bT_o + cT_o^2 ,$$

és a ΔT tartományra vonatkozó átlagérték (l. 2.1. ábra)

$$\langle \Delta C_p^o \rangle_T = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_o}^{T_1} (\Delta C_p^o)_T \, dT = \qquad (2.2)$$

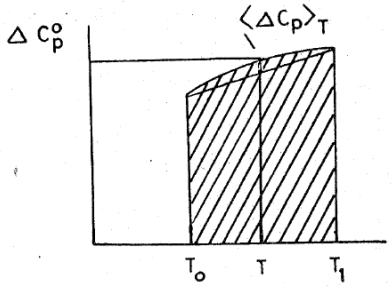
$$= a + \frac{b}{2}(T_1 + T_o) + \frac{c}{3}(T_1^2 + T_oT_1 + T_o) . \qquad (2.3)$$

Λ $\Delta C^o_{p,T_o}$ és $\Delta C^o_{p,T_1}$ számtani közepe

$$\frac{\Delta C^{o}_{p,T_o} + \Delta C^{o}_{p,T_1}}{2} = a + \frac{b}{2}(T_1 + T_o) + \frac{c}{2}(T_1^2 + T_o^2) \quad . \qquad (2.4)$$

$\langle \Delta C^{o}_{p} \rangle_T$ nem tér el jelentősen az utóbbitól:

$$\langle \Delta C_p \rangle_T = \frac{1}{2}[\Delta C^{o}_{p,T_o} + \Delta C^{o}_{p,T_1}] - \frac{c}{6}(\Delta T)^2 \quad . \qquad (2.5)$$



2.1. ábra. $\langle \Delta C_p \rangle_T$ számitásának szemléltetése

ΔH^{o}_{T} és ΔS^{o}_{T} értékére (1.7), (1.8) és (2.1) egyenletek alapján az alábbi kifejezések érvényesek:

$$\Delta H^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{T_o} + a(T-T_o) + \frac{b}{2}(T^2-T_o^2) + \frac{c}{3}(T^3-T_o^3) \quad , \qquad (2.6)$$

$$\Delta S^{o}_{T} = \Delta S^{o}_{T_o} + a \ln \frac{T}{T_o} + b(T-T_o) + \frac{c}{2}(T^2-T_o^2) \quad . \qquad (2.7)$$

Az utóbbi egyenletek alapján

$$\frac{\Delta G^{o}_{T}}{RT} = \frac{\Delta H^{o}_{T_o} - T\Delta S^{o}_{T_o}}{RT} + \frac{a}{R}\left[\frac{\Delta T}{T} - \ln \frac{T}{T_o}\right] - \frac{b}{2RT}(\Delta T)^2 -$$

$$- \frac{c(\Delta T)^2(T + 2T_o)}{6RT} \quad . \qquad (2.8)$$

Vezessük be az utóbbi egyenletbe a szabadentalpia - hőmérsékleti korrekció elhanyagolásával számítható - közelitő értékére a

$$\Delta G_T^{o'} = \Delta H_{T_o}^o - T\Delta S_{T_o}^o \qquad (2.9)$$

jelölést és a logaritmikus tagot fejtsük sorba:

$$-\ln \frac{T}{T_o} = \ln(1 - \frac{\Delta T}{T}) \sim - \frac{\Delta T}{T} - \frac{(\Delta T)^2}{2T^2} \quad . \qquad (2.10)$$

Az utóbbi két egyenlet figyelembe vételével (2.8):

$$\frac{\Delta G_T^o - \Delta G_T^{o'}}{RT} = - \frac{1}{2R} \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 \{a + bT + cT^2 \ (1 - \frac{2}{3} \frac{\Delta T}{T})\} \ . \qquad (2.11)$$

Átrendezve:

$$\frac{\Delta G_T^o - \Delta G_T^{o'}}{RT} = - \frac{1}{2R} \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 \left(\Delta C_{p,T}^o - \frac{2}{3} cT\Delta T\right) \ . \qquad (2.12)$$

A jobboldalon álló kifejezés a hőmérsékleti korrekciót jelenti, ami rendszerint kis érték, annak következtében, hogy $\Delta C_{p,T}^o$ kicsi és rendszerint $\Delta T/T$ sem nagyon nagy. Ez az eset áll fenn pl. egyszerü gyökös hidrogénatom-leszakitási reakciókban, ha a reakcióhőmérséklet nem tul nagy. Ezzel szemben sok reakció esetében $\Delta C_{p,T}^o$ nem hanyagolható el és a korrekció különösen magas hőmérsékleten válhat jelentőssé. Általában megfigyelhető, hogy még abban az esetben is, ha a korrekció jelentős és mind ΔH_T^o, mind ΔS_T^o nagymértékben változik a hőmérséklettel, ΔG_T^o és K valóban csak viszonylag kismértékben tér el a hőmérsékleti korrekció figyelmen kivül hagyásával számolt értéktől, ami - mint arra a fentiekben utaltunk - azzal kapcsolatos, hogy ΔH_T^o és ΔS_T^o változása megegyező irányu és a

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \Delta S_T^o$$

összefüggés következtében a két hatás többé-kevésbé kompenzálja egymást (1.1 és 2.1 táblázat).

2.1. táblázat[a]

A kompenzációs hatás szemléltetése a

$2\text{-}C_3H_7 + i\text{-}C_4H_8 \rightarrow$ 2,4-dimetil-2-pentilgyök

reakcióban

T/K	ΔH^o_T	ΔS^o_T	ΔG^o_T	$\Delta G^{o'}_T$	$K_{p,T}$	$K'_{p,T}$	$\frac{K'_p}{K_p}$
298	-19,31	-37,4	-8,17	-8,18	$9,72.10^5$	$9,72.10^5$	1,0
373	-19,5	-37,9	-5,35	-5,36	$1,36.10^3$	$1,38.10^3$	1,01
473	-20,0	-39,1	-1,50	-1,62	4,94	5,62	1,14
673	-21,6	-41,9	6,61	5,86	$7,14.10^{-3}$	$1,26.10^{-2}$	1,76
1000	-24,5	-45,4	20,9	18,1	$2,70.10^{-5}$	$1,12.10^{-4}$	4,15

[a]Egységek: kcal mol^{-1} és cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Ez a jelenség a szabadentalpia-függvény teljesen általános tulajdonsága és gyakran a kompenzáció törvényeként hivatkoznak rá. A jelenség nemcsak a hőmérséklet, hanem a nyomás, oldószerhatás, sóhatás és a rendszer más extenziv paramétereinek hatására ΔH^o és ΔS^o értékére bekövetkező változásokra is teljesül. Bármely hatás, amely a reakcióentalpiát megváltoztatja, hasonló hatással van a reakcióentrópiára is. Ennek következtében a reakció-szabadentalpiára kifejtett hatás csökkent mértékü. A kompenzáló hatás világosabban megfogalmazható konkrét esetekben a statisztikus mechanika nyelvén: az asszociáció például csökkenti ΔH-t (exoterm változás), ami erősebb kötést, szorosabb, kisebb entrópiáju szerkezetet eredményez.

A kompenzációs hatás érthetővé teszi, hogy szabadentalpiától függő mennyiségek hőmérséklet-függésének leirására egyszerü kétparaméteres egyenletek - pl. az Arrhenius-, van't Hoff- és Clausius-Clapeyron egyenlet - alkalmasak. A szokásos linea-

rizált alakban történő ábrázolás során a fellépő szisztematikus eltérést elfedik a kisérleti hibák. Érdemes hangsulyozni: önmagában az a tény, hogy a kétparaméteres egyenlet jól alkalmazható, nem indokolja olyan következtetés levonását, hogy ΔH_T^o és ΔS_T^o értéke sem változik jelentősen.

2.2. A termokémiai adatok eredete

Mivel a periódusos rendszerben mintegy 100 elem található, a kétatomos molekulák száma $\sim 5.10^3$, a háromatomosaké $\sim 10^6$ az n-atomosaké $\sim 10^{2n}$. Nyilvánvalóan reménytelen feladat lenne mindezen anyagféleségek termokémiai adatainak kisérleti uton történő meghatározása. Szerencsére a statisztikus termodinamika lehetővé teszi, hogy a molekulák geometriai szerkezetének és rezgési frekvenciáinak ismeretében entrópiájukat és hőkapacitásukat kiszámitsuk. Nagyszámu egyszerü molekula esetében ezen adatok kiszámitásra kerültek és táblázatokban hozzáférhetők. Eltérő a helyzet a standard képződési entalpia, ΔH_f^o esetében, amit minden egyes vegyületre kisérleti uton kell meghatározni.

A képződési entalpia kisérleti értéke sok egyszerü vegyület esetében ugyancsak meghatározást nyert, mig a bonyolultabb molekulák több csoportja esetében megbizható empirikus szabályok alapján számitható. Hasonlóképpen olyan vegyületek esetében, amelyek szerkezetére kisérleti adataink nincsenek, megbizható összefüggések állnak rendelkezésünkre, amelyekkel mind a geometriai szerkezet, mind a rezgési frekvenciák kielégitő pontossággal megállapithatók, lehetővé téve S^o és C_p^o kellő pontosságu meghatározását.

Ennek ellenére S^o és C_p^o számitása meglehetősen időigényes és fárasztó, ezért csak kivételes esetekben végezzük el. A termokémiai adatok meghatározására igen gyors és csaknem ugyanolyan pontos módszert jelent az "additivitási szabályok" felhasználása.

2.3. Additivitási szabályok molekuláris sajátságok meghatározására

Ismeretes, hogy a molekulák egyes sajátságai atomjaik, illetve kötéseik megfelelő sajátságaiból egyszerü összefüggéssel számithatók. Ennek nyilvánvaló oka abban áll, hogy a molekulán belüli, atomok között ható erők csak meglehetősen "rövid távon" hatnak. Igy a különböző atomok valamely molekulán belül megközelitően állandó értékkel járulnak hozzá a molekuláris sajátságok - pl. a törésmutató, az ultraibolya és infravörös spektrum, a mágneses szuszceptibilitás, az entrópia, a moláris hőkapacitás - kialakitásához.

Az emlitett sajátságokra vonatkozóan több additivitási szabály ismeretes mind a fizikában, mind a kémiában.

Benson és munkatársai mintegy két évtizede kimutatták, hogy az additivitási szabályok vonatkozásában egyfajta hierarchia érvényesül. A legegyszerübb, általuk "nulladrendü" megközelitésként megjelölt törvényszerüség atomadditivitási szabályokban nyilvánul meg. Ebben a megközelitésben parciális értékeket rendelünk az egyes atomokhoz és az adott molekuláris sajátság ezen parciális értékek összegezésével nyerhető. Ez az additivitási elv tulzott egyszerüsége következtében szigoruan csak egyetlen molekuláris sajátságra, a molekulatömegre érvényes:

$$M = \sum_k \nu_k A_k \ ,$$

ahol A_k a k-adik elem atomjának tömege, ν_k ezen elem atomjainak száma a molekulában. Más sajátságok vonatkozásában gyakran jelentős eltérések lépnek fel. Nyilvánvalóan nem teljesül az additivitás pl. az entalpia és az entrópia vonatkozásában, ami nullától jelentősen eltérő reakcióentalpia illetve reakcióentrópia értékekben nyilvánul meg a kémiai reakciók többsége esetén. Pl. a már emlitett

$$\dot{C}H_3 + C_2H_4 \rightarrow 1\text{-}\dot{C}_3H_7$$

reakcióra $\Delta H^o_{298} = -25{,}8$ kcal mol^{-1} és $\Delta S^o_{298} = -30{,}75$ cal $mol^{-1}K^{-1}$ (lásd az 1.1. táblázatot).

2.3.1. A kötési sajátságok additivitása

Az additivitási sajátságok hierarchiájában a következő szintet ("elsőrendü megközelités") a kötési sajátságok additivitása jelenti. A különböző kötések parciális hozzájárulásainak értékeit néhány molekuláris sajátság kialakitásához a 2.2. táblázatban mutatjuk be.

A 2.2. táblázatban bemutatott adatok segitségével egyszerü vegyületek esetében ± 8 kJ mol^{-1}, ill. ± 4 J $mol^{-1}K^{-1}$ pontossággal számithatók a megfelelő termokémiai adatok. Érdemes felfigyelni arra, hogy ez a pontosság egyszerü vegyületek esetén is csak ugy érhető el, hogy a kötésadditivitás elvén tullépve egyes atomcsoportok sajátságait külön adjuk meg a táblázatban; összetettebb - pl. nagy elektron-negativitásu szubsztituenst vagy több elágazást tartalmazó - molekulák esetén a pontatlanság lényegesen felülmulja a fenti értékeket.

Példa:

$$\Delta H^{o}(H_2O) = 2\Delta H^{o}(O\text{-}H) = -54{,}0 \text{ kcal mol}^{-1},$$

$$\Delta H^{o}(H_2O)_{kis.} = -57{,}8 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

$$S^{o}(H_2O) = 2S^{o}(O\text{-}H) = 2{,}24 - R \ln 2 = 46{,}6 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1},$$

$$S^{o}(H_2O)_{kis.} = 45{,}11 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}.$$

2.3.2. A csoportsajátságok additivitása

Az additivitási szabályok következő szintjét ("másodrendü megközelités") a csoportsajátságok additivitása jelenti. Ebben a vonatkozásban a molekulát meghatározott sajátságokkal rendelkező csoportokból állónak tekintjük; a molekula sajátságai a csoportsajátságok összegeként számithatók. Önálló csoportnak tekintünk minden többvegyértékü atomot (az atom vegyértékeinek száma ≥ 2), a hozzá kapcsolódó atomokkal együtt. A követett nevezéktan szerint először a többvegyértékü atomot je-

2.2. táblázat[+]

Parciális kötéshozzájárulások C_p^o, S^o és ΔH_f^o számításához[a,b]

Kötés	C_p^o	S^o	ΔH_f^o	Kötés	C_p^o	S^o	ΔH_f^o
C-H	1,74	12,90	-3,85	S-S	5,4	11,6	-6,0
C-D	2,06	13,60	-4,73	C_d-C[c]	2,6	-14,3	6,7
C-C	1,98	-16,40	2,73	C_d-H	2,6	13,8	3,2
C-F	3,34	16,90	-52,5	C_d-F	4,6	18,6	-39,0
C-Cl	4,64	19,70	-7,4	C_c-Cl	5,7	21,2	-5,0
C-Br	5,14	22,65	2,2	C_d-Br	6,3	24,1	9,7
C-I	5,54	24,65	14,1	C_d-I	6,7	26,1	21,7
C-O	2,7	-4,0	-12,0	CO-H[d]	4,2	28,8	-13,9
O-H	2,7	24,0	-27,0	CO-C	3,7	-0,6	-14,4
O-D	3,1	24,8	-27,9	CI-O	2,2	9,8	-50,5
O-O	4,9	9,1	21,5	CO-F	5,7	31,6	-77,0
O-Cl	5,5	32,5	9,1	CO-Cl	7,2	35,2	-27,0
C-N	2,1	-12,8	9,3	Ø-H[e]	3,0	11,7	3,25
N-N	2,3	17,7	-2,6	Ø-C[e]	4,5	-17,4	7,25
C-S	3,4	-1,5	6,7	(NO_2)-O[e]	-	43,1	-3,0
S-H	3,2	27,0	-0,8	(NO)-O[e]	-	35,5	9,0

[+]S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, Wiley 1976.

[a]Standard állapot: tökéletes gáz 101,3 kPa. Egységek: C_p^o és S^o cal $mol^{-1}K^{-1}$; ΔH_f^o : kcal mol^{-1}.

[b]Az entrópia számításhoz az esetleges szimmetria, optikai izomeria és szabad elektronok jelenléte következtében fellépő korrekciók figyelembevételét lásd később.

[c]C_d a vinil-csoport szénatomját jelöli, négyvegyértékű atomként kezelendő.

[d] >C=O karbonil csoportot jelöl, kétvegyértékű csoportként kezelendő.

[e]NO és NO_2 egyvegyértékű terminális csoportok; a fenil-csoport hatvegyértékű egység.

löljük meg, majd a hozzá kapcsolódó többi atomokat. Pl. a $[N-(H)_2(C)]$ csoport olyan N-atomot jelöl, amely két H-atomhoz és egy C-atomhoz kapcsolódik (azaz amino-csoportot).

Azon egyszerü molekulák, amelyek csak egyetlen többvegyértékü atomot tartalmaznak - pl. H_2S , NH_3 , CCl_4 - nem bonthatók csoportokra és a csoportadditivitás szempontjából egyedi esetet jelentenek.

Az alábbiakban néhány példán mutatjuk be a molekulák csoportokra bontását és a jelölések alkalmazását.

H_3C-CH_3 : A molekulát felépitő mindkét csoport olyan C-atomot tartalmaz, amely három H-atomhoz és egy további C-atomhoz kapcsolódik: $[C-(H)_3(C)]$.

$CH_3-CHCl-CHBr_2$: három csoportot tartalmaz:

$[C(H)_3(C)] + [C-(Cl)(H)(C)_2] + [C-(Br)_2(H)(C)]$.

A paraffin szénhidrogénekben mindössze négy csoport fordulhat elő, esetleg többször is:

$[C-(H)_3(C)]$, $[C-(H)_2(C)_2]$, $[C-(H)(C)_3]$ és $[C-(C)_4]$.

A molekula felépitésében résztvevő csoportok száma a beépülő heteroatomokkal jelentős mértékben nő, pl. a klórozott paraffin szénhidrogének felépitésében az emlitett 4 csoporton tulmenően további 6 csoport vehet részt: $[C-(Cl)(C)_3$ és a $[C-(C)(H)_n(Cl)_{3-n}]$ $(n=0,1,2)$, továbbá a $[C-(C)_2(H)_n(Cl)_{2-n}]$ $(n=0,1)$ csoportok.

Az F1-F5 táblázatokban az egyes csoportok ΔH_f^o , S^o és C_p^o adatai találhatók, amelyekből S^o és C_p^o $\pm$ 1 cal $mol^{-1}K^{-1}$, ΔH_f^o $\pm$ 0,5 kcal mol^{-1} pontossággal becsülhető (a táblázatokat eredeti formájukban közöljük, a bennük szereplő adatok 4,184-gyel szorozva adják meg a J, illetve kJ egységekben számolt mennyiségeket). Több elágazást tartalmazó vegyületekben a pontosság kisebb (a hiba $\pm$ 1,5 kcal mol^{-1}, illetve $\pm$3 cal $mol^{-1}K^{-1}$ értéket is elérhet).

Példák:

ΔH^{o}(neopentán) = 4 . $\Delta H^{o}[C-(H)_3(C)]$ + $\Delta H^{o}[C-(C)_4]$ =

= 4 . (-10,2) + 0,5 = -40,3 kcal mol^{-1}.

Kisérleti érték: -39,67 kcal mol^{-1} .

S^{o}(neopentán) = 4.30,41 + (-35,1) - R ln 972 = 72,87 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Kisérleti érték: 73,23 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

$C^{o}_{p_{300}}$ (neopentán) = 4,6,19 + 4,37 = 29,13 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Kisérleti érték: 29,19 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

ΔH^{o}(dimetil-éter) = $2\Delta H^{o}[C-(H)_3(O)]$ + $\Delta H^{o}[O-(C)_2]$ = 2.(-10,2)+

+ (-23,2) = -43,6 kcal mol^{-1}.

Kisérleti érték: -43,99 kcal mol^{-1}.

S^{o}(dimetil-éter) = 2.30,41 + 8,68 - R ln 18 = 63,76 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Kisérleti érték: 63,83 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

$C^{o}_{p_{300}}$ (dimetil-éter) = 2.6,19 + 3,4 = 15,78 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Kisérleti érték: 15,79 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

2.3.3. A nem transz-helyzetü csoportok kölcsönhatásai

A csoportsajátságok számitásánál a több vegyértékü atom közvetlen szomszédait vesszük figyelembe. Bár kétségtelen, hogy az atomi erők rövid hatótávolsága következtében a különböző sajátságok kialakitásában elsősorban ezek az atomok játszanak szerepet, a tapasztalat azt mutatja, hogy egyes, nem közvetlenül szomszédos atomok is jelentősen befolyásolják a molekuláris sajátságok értékét.

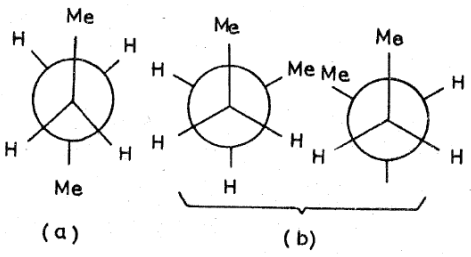
2.3.3.1. Cisz-helyzetü csoportok kölcsönhatásai

A nem közvetlenül szomszédos helyzetü atomok hatásának jól ismert példája a cisz-transz izomeria következtében fellépő eltérés. A cisz-2-butén és a transz-2-butén standard képződési entalpiájának különbsége 4,2 kJ mol^{-1}, jóllehet a két vegyület azonos csoportokból épül fel. Hasonlóképpen 4,35 J $mol^{-1}K^{-1}$ értékkel eltérő a standard entrópia is.

Mivel a közvetlenül nem szomszédos atomcsoportok hatásának figyelembevétele a csoportértékek számitása során nem lehetséges, a táblázatokban minden esetben a transz-helyzetü, stabilabb izomer termokémiai adatainak számitását lehetővé tevő csoportértéket tüntetik fel; a nem transz-helyzetü csoportok jelenléte következtében fellépő eltéréseket külön korrekciók figyelembevételével kell számitani.

2.3.3.2. A ferde helyzetü csoportok kölcsönhatásai

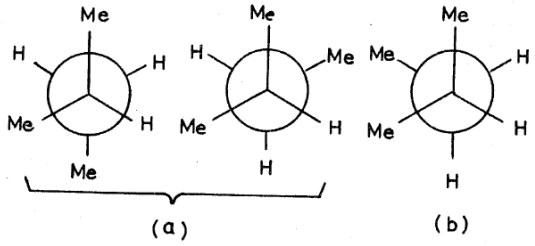
A nem transz-helyzetü szubsztituensek emlitett jellemző példáján, a cisz-helyzetü elrendeződésen tulmenően ilyen korrekció alkalmazása válik szükségessé a ferde (gauche) helyzetü szubsztituensek esetén is. Ismeretes, hogy az etán szén-szén kötése mentén történő elfordulás következtében különböző forgási konformációk állnak elő, amelyek energiaállapota eltérő. A legkisebb energiáju konformációkat nyiltnak (staggered), a legnagyobb energiájuakat fedettnek (eclipsed) nevezzük. A teljes körforgás során mindkét energiaállapot három esetben lép fel. A n-bután esetében (2.2. ábra, Newman-projekcióban) a körforgás során energiaminimum lép fel a metil-csoportok transz és ferde-helyzetében (az utóbbiból kettő, de ezek kevésbé stabilak). Alacsony hőmérsékleten a molekulák többsége a legstabilabb állapotban van, a hőmérséklet emelésével megnő a kisebb stabilitásu ferde helyzetü metil csoportot tartalmazó konformációs állapotok valószinüsége.



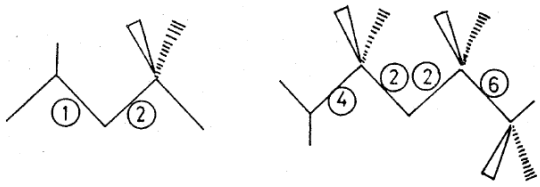
2.2. ábra: A n-bután forgási konformációi
a, transz; b, gauche ferde

Eltérő a helyzet elágazó láncokat tartalmazó molekulák esetén, ahol az elágazások következtében nincs letőség arra, hogy az összes csoportok transz-helyzetet foglaljanak el. A 2-metil-bután molekula lehetséges konformációit a 2.3. ábrán mutatjuk be. A molekula legstabilabb helyzetében egy gauche--kölcsönhatás, a kevésbé stabil szin-ferdeállás esetén két gauche kölcsönhatás fellépésével kell számolnunk a metilcsoportok között. Több elágazást tartalmazó szénhidrogének esetén a gauche-kölcsönhatások számának megállapitása ugy történik, hogy a leghosszabb szénlánc szénatomjait transz helyzetben felrajzoljuk és az egyes kötések mentén fellépő gauche-kölcsönhatások számát a kötés végpontjaihoz kapcsolódó H-atomot tartalmazó szubsztituensek számából annak figyelembevételével állapitjuk meg, hogy ha csak egyetlen ilyen csoport kapcsolódik mindkét atomhoz, nem lép fel gauche-kölcsönhatás, mig további csoportok megjelenése gauche-kölcsönhatások fellépését eredményezi. A különböző kötések mentén fellépő gauche-kölcsönhatások megállapitására a 2.4. ábrán mutatunk be példákat.

Valószinünek tekinthető, hogy mind a cisz-, mind a gauche-kölcsönhatás oka a metil vagy metilén csoportok H-atomjai közötti taszitás. Megerősiti ezt az álláspontot az a tény,

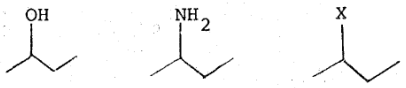


2.3. ábra: A 2-metil-bután forgási konformációi
a, gauche; ferde
b, szin szin klináris

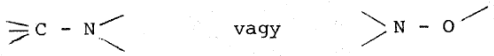


2.4. ábra: A gauche kölcsönhatások száma a legstabilabb konformációban
a, 2,4,4-trimetil-pentán
b, 2,3,3,5,5,6,6-heptametil-heptán

hogy az -O-H, $-NH_2$ csoportok és halogén atomok esetében nem lép fel gauche-kölcsönhatás:



Másrészt érdemes felfigyelni arra, hogy

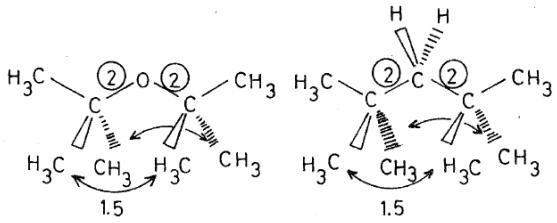


csoportokhoz kapcsolódó alkil csoportok esetén gauche-kölcsönhatás lép fel, amit a standard képződési entalpia számításánál figyelembe kell venni. Igy, bár a metil-terc-butil-éterben két gauche kölcsönhatás lép fel, a metil-terc-butil peroxidban egy sem:

Alkánok és szubsztituált alkil-ciklohexánok konformációinak tanulmányozása alapján egy gauche-kölcsönhatás 0,8 kcal mol^{-1} értékkel járul hozzá a vegyület standard képződési entalpiájához.

2.3.3.3. Az 1,5-helyzetü H-atomok kölcsönhatásai

Annak következtében, hogy a molekulákban a távolabbi csoportok H-atomjai között is jelentős kölcsönhatás jöhet létre, további korrekciók alkalmazása válik szükségessé az említett cisz- és gauche-kölcsönhatáson tulmenően. Igy a di-t-butil-éter és a 2,2,4,4-tetrametilpentán esetén a taszitás az 1,5-C-atomokon helyetfoglaló hidrogének között jön létre (2.5. ábra).



2.5. ábra: 1,5 H-taszitás: a, di-terc-butil-éter
b, 2,2,4,4-tetrametil-pentán

Mindkét molekulában 4 gauche-kölcsönhatás lép fel, ezek 4 kcal mol^{-1} értékkel járulnak hozzá az éter, és 3,2 kcal mol^{-1} értékkel a szénhidrogén standard entalpiájához. Mivel ezen vegyületek esetében a metilcsoportok lényegesen közelebb vannak egymáshoz mint a n-butánban, nem meglepő, hogy az emlitett gauche-kölcsönhatásokon tulmenően további 1,5 kcal mol^{-1} feszülési energia lép fel a szénhidrogénben és 3,5 kcal mol^{-1} az éterben mindkét 1,3 helyzetü metil kölcsönhatás esetén. A kölcsönhatás mértékének eltérése érthetővé válik annak ismeretében, hogy az éterben a C-O-C szög nagysága 106^{o} , mig a szénhidrogénben a C-C-C szögé $112,5^{o}$, továbbá a C-O kötés az éterben 11 pm-relkisebb mint a C-C kötés a szénhidrogénekben. E két hatás azzal az eredménnyel jár, hogy a metilcsoportok az éterben közelebb kerülnek, igy a közöttük fellépő taszitás is nagyobb.

2.3.4. Gyürüs vegyületek

A csoportadditivitás elve azon a feltételezésen alapszik, hogy valamely többvegyértékü atom adott sajátsága kizárólag a vele közvetlenül szomszédos atomoktól függ és nem befolyásolja sem a távolabbi atomok jelenléte, sem a molekula szer-

kezete. Mint azt már az előzőekben láttuk, ez a feltételezés kielégitő pontossággal érvényesül pl. a nyiltláncu paraffinok és éterek esetében. Abban az esetben, ha a molekulában gyürüs szerkezet van jelen, a sajátságok értékei módosulnak, amit korrekcióval lehet figyelembe venni. A kisérleti adatok alapján különböző gyürüs szerkezetü vegyületekre megállapitott korrekciók értékeit az F1-F5 táblázatok tartalmazzák.

Olyan vegyületek esetén, amelyekben nem csoport-jellegü kölcsönhatások is fellépnek, a termokémiai adatok számitása a nyiltláncu, el nem ágazó molekuláju vegyületekhez hasonlóan történik, csak a csoportértékeken tulmenően a nem csoportjellegü kölcsönhatásoknak megfelelő korrekciókat is figyelembe veszszük pl.:

ΔH_f^o(cisz-1-metil-2-etil-ciklopentán) = $2\Delta H_f^o[C-(C)(H)_3]$ +

+ $4\Delta H_f^o[C-(C)_2(H)_2]$ + $2\Delta H_f^o[C-(C_3)H]$ + C_5-gyürükorrekció +

+ cisz-korrekció + gauche korrekció = -20,16 - 19,80 -

- 3,80 + 6,3 + 1,0 + 0,8 = -35,7 kcal mol^{-1}.

A kisérleti érték: -35,9 kcal mol^{-1}

Ha valamely heterociklusos gyürü esetén nem áll rendelkezésünkre az entrópiára vagy a moláris hőkapacitásra vonatkozó gyürü-korrekció, jó közelitéssel felhasználható a hasonló szerkezetü szénhidrogén-gyürüre vonatkozó adat. Pl. a C-C-C-C-O gyürü esetében felhasználható a ciklopentánra vonatkozó érték. Ez a megközelités minden esetben kielégitő pontosságu eredményt ad, feltéve, hogy az analóg vegyület molekulája megegyező számu polivalens atomot tartalmaz és hasonló tömegü. Igy a CH_2, NH és O helyettesithetők. Ugyanez érvényes a SiH_2, PH és S-re is.

2.4. Termokémiai adatok meghatározása statisztikus mechanikai módszerekkel

Az additivitási módszerek alkalmasak arra, hogy általuk homológ sorozatok termokémiai sajátosságait kielégitő pontossággal becsüljük, de olyan esetekben, amikor csoportokra nem bontható egyedi vegyületek, gyökök vagy aktivált komplexek entrópiáját és moláris hőkapacitását kell meghatároznunk, ezen eljárások nem alkalmazhatók. Ilyen esetekben rendszerint a statisztikus mechanika módszereivel határozhatjuk meg - egyes esetekben igen nagy pontossággal - a kivánt adatokat. Az alábbiakban röviden összegezzük a statisztikus mechanika néhány olyan fogalmát és eredményét, amelyek a továbbiakban alkalmazásra kerülnek.

2.4.1. A szabadsági fokok fogalma és csoportositása

Az atomok állandó mozgásban vannak. Az atomok mozgásának leirásához valamely rögzitett pontot jelölünk ki a térben, ami pl. a megfigyelő, vagy a megfigyelésre szolgáló müszer helyzete lehet. Ezt a pontot origónak tekintve, az atomok helyzetének leirása elvégezhető az origóra vonatkoztatott koordináták megadásával; az esetek többségében derékszögü koordinátákkal történik a leirás. Többatomos molekulák esetén többféle mozgásra van lehetőség, ezért az ilyen rendszerek leirására a lehetséges mozgásokat kategorizáljuk, mivel a különböző kategóriákba sorolt mozgások leirása különböző.

A mozgások egyik csoportját a transzlációs (haladó) mozgások alkotják. Ezek során az egész molekula egységes rendszerként mozdul el ugy, hogy közben az origótól mért távolsága megváltozik, mig az atomok távolsága a molekulán belül változatlan marad. A mozgások egy további csoportjában mind az origótól mért távolság, mind a molekulán belüli atomtávolságok változatlanok maradnak; a molekula orientációja változik meg

a koordináta-rendszerhez képest. Ezt a mozgást rotációnak (forgásnak) nevezzük. Végül a mozgások harmadik csoportjában a molekula origótól mért átlagos távolsága és a térbeli orientáció változatlan marad. Ebben az esetben az atomok közötti távolságok változnak meg; a mozgás neve vibráció (rezgés).

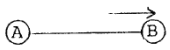
A transzlációs mozgás szempontjából a molekula ekvivalens egy vele azonos tömegü részecskével, amely a tömegközéppontban helyezkedik el. A molekula helyzetének leirása 3 koordináta megadásával végezhető el. A három koordináta irányában történő elmozdulás egymástól függetlenül bekövetkezhet. Az egymástól független elmozdulási lehetőségeket szabadsági fokoknak nevezzük. A transzlációs mozgásnak tehát 3 szabadsági foka van.

A rotációs mozgás ugyancsak felbontható három komponensre, mely mozgások három egymásra merőleges, a molekula tömegközéppontján áthaladó tengely mentén következnek be. Igy a rotáció során nem következik be a tömegközéppont helyzetének megváltozása, azaz transzláció: a kétféle mozgás egymástól független. A három tengely, mely körül a molekula forog, párhuzamos lehet a transzlációs mozgás leirására kijelölt koordinátarendszerrel, de felvehető másképpen is. Kétatomos molekulák esetén a koordinátarendszer egyik tengelye a molekula tengelyével egybe kell hogy essen, mivel a tengely körüli forgás kitüntetett szerepet játszik, amennyiben semmiképpen nem érzékelhető. A lineáris molekula rotációs szabadsági fokainak száma 2, mivel a molekula két egymásra merőleges tengely körül szabadon foroghat, és a két tengely mentén fellépő forgás egymástól független. Háromatomos molekulák esetén a rotációs szabadsági fokok száma 3.

Mivel a molekulát felépitő atomok mindegyikére a szabadsági fokok száma 3, N atomból álló molekula esetén 3N-6 (lineáris molekulák esetén 3N-5) olyan szabadsági fok fellépésével kell számolnunk, amelyekben a molekula egésze sem helyzetét, sem orientációját nem változtatja meg a tengelyek által kijelölt térben. Ezen szabadsági fokokat vibrációs szabadsági fokoknak nevezzük.

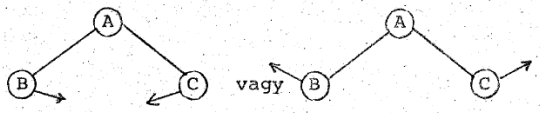
Annak érdekében, hogy a vibrációs (rezgési, belső) szabadsági fokokról szemléletes képet alkothassunk, célszerü ezeket közös sajátságaik alapján kategóriákba sorolni. Sajnos a kategórizálás tekintetében nincs teljes egyetértés az irodalomban. Az osztályozás nyilvánvaló nehézsége abból adódik, hogy az egyes belső szabadsági fokok kialakitásában a molekula egésze szerepet játszik, igy az a törekvés, amely a tényleges belső mozgásokat csak néhány atom mozgását figyelembevevő normál szabadsági fokokkal kivánja leirni, - különösen többatomos molekulák esetén - érthetően akadályokba ütközik.
Az alábbiakban ismertetésre kerülő osztályozás és a kapcsolódó nevezéktan viszonylag elterjedt. Az egyértelmüség biztositása érdekében az egyes szabadsági fokok magyar nyelvü megnevezésekor megadjuk az angolszász irodalomban elfogadott megjelölést is.

1. Vegyértékrezgés (bond stretching): egyszerü belső koordináta, a vegyértékkötés megnyulását és megrövidülését eredményezi:



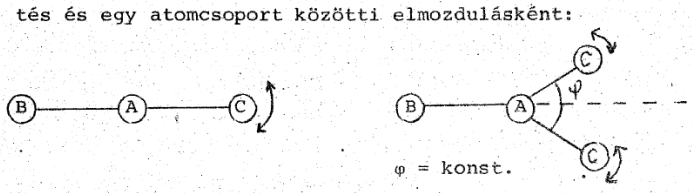
A nyil az adott atom elmozdulásának irányát jelzi. A vegyértékrezgés szimbolikus jelölése: ν(A-B).

2. Ollózó rezgés (angle bending, scissoring): a rezgés során két vegyértékkötés által bezárt szög változik meg:



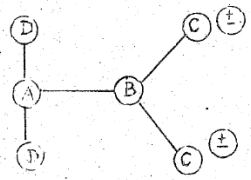
Az elmozdulásvektorok a kötésekre merőlegesek. Az ollózó rezgés jele: $\delta(BAC)$.

3. Kaszáló rezgés (rocking): az ollózó rezgés speciális esete: a kérdéses szög nagysága egyensulyi helyzetben 180°. Felléphet két kötés közötti szög megváltozásaként vagy egy kötés és egy atomcsoport közötti elmozdulásként:



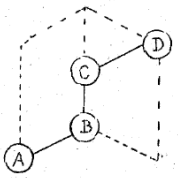
Az utóbbi esetben a CAC csoport egészében mozdul el (a CAC szög állandó marad) és az AC kötések BA kötéssel bezárt szöge változik meg. A kaszáló rezgés jele: r (AC) vagy $r(AC_2)$, attól függően, hogy melyik tipusról van szó.

4. Bólogató rezgés (wagging): egy kötés és egy sik által bezárt szög megváltozása következik be, vagy egy szög elfordulása valamely benne fekvő egyenes mentén. Pl.:



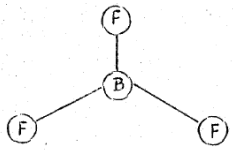
Az ABCD atomok egyensulyi helyzetben koplanárisak, a C atomok erre a sikra merőlegesen mozdulnak el. A sik fölé történő elmozdulás jele + , a sik alá történőé - . A bólogató rezgés jele: ρ_w , pl. $\rho_w(BC_2)$.

5. Torziós rezgés, belső rotáció (twisting): két sik közötti szög megváltozása következik be. Egyszerü példaként szolgál az alábbi eset,



ahol az ABC és BCD atomok által meghatározott két sik közötti szög változik meg a rezgés során. A torziós rezgések megkülönböztethetők annak megfelelően, hogy egyensulyi helyzetben az ABCD atomok egy síkot képeznek-e. Jelölése: τ .

6. Sík-deformációs rezgés (out of plane deformation): a rezgés során egy sik - amely rendszerint szimmetriasik - deformálódik egy atom rezgésének hatására. Pl. a BF_3 esetében a központi atom rezgése deformálja az egyensulyi helyzetben fellépő szimmetriasikot:



2.4.2. Szimmetriaszámok és izomerek

Az anyagok moláris entrópiája a statisztikus mechanika szerint

$$S^{o} = R \ln W \qquad (2.13)$$

összefüggéssel számítható, ahol W azon konfigurációk száma, amelyeket a molekulák felvehetnek. Ezen konfigurációk megállapításánál figyelembe kell venni a standard állapot megválasztásával egyértelmüen meghatározott moláris térfogatot és az energiaállapotok statisztikus sulyait, összhangban a Boltzmann-féle energiaeloszlási törvénnyel.

Tökéletes gáz transzlációs entrópiája azon konfiguárciók hozzájárulását jelenti az R ln W mennyiséghez, amelyek 1 mol gáz részecskéinek különféle elrendezésével valósithatók meg a 24,5 dm^3 moláris térfogatban 298 K-en.

Gibbs felhivta a figyelmet arra, hogy azonos molekulák tetszőleges permutációja megegyező konfigurációt eredményez, amit korrekcióként figyelembe kell venni. Mivel 1 mol gáz N_A részecskéket tartalmaz, a permutációk száma $N_A!$, amivel W értékét osztani kell. Megkülönböztethető molekulák esetében ez a korrekció nem lépne fel.

A rotációs entrópia tökéletes gázok esetén azon R ln W hozzájárulásokból származik, amelyek egy többatomos molekula tengelye térbeli orientációinak megváltoztatásával fellépő konfigurációk következtében jönnek létre. Ha a molekulát felépitő atomok különbözőek, nincs szükség korrekcióra. Ha azonban a molekula ugyanazon atomfajtából egynél többet tartalmaz, korrekciót kell alkalmaznunk azon megkülönböztethetetlen konfigurációk figyelembevételére, amelyek azonos atomok egyszerü felcserélésével jönnek létre. Elvben ez a korrekció $n_a!\ n_b!\ \ldots$, ahol n_a , n_b , ... az a,b , ... atomok számát jelenti a molekulában. Gyakorlatilag ez az eset szinte soha nem fordul elő nagyobb molekulák esetében a molekula merev szerkezete következtében.

Megegyező atomokból felépülő kétatomos molekulák esetén két olyan atom van a molekulában, amelyek egyszerü 180°-os elfordulással felcserélhetők. A korrekció 2!. A lineáris szerkezetü O_3 molekulában csak a két végső atom van egyenértékü helyzetben, ezért a korrekció ebben az esetben is 2!. Ha azonban az

O_3 molekula gyürüs szerkezetü - azaz mind a három O-atom egyenértékü - lenne, a teljes korrekció 3! = 6 volna. A metán molekulában, ahol a négy H-atom egyenértékü, a korrekció maximális értéke 4! = 24, azonban a permutációk fele a molekula merevsége következtében nem valósitható meg, és igy a korrekció 4!/2 = 12.

Azt a korrekciót, amelyet annak következtében kell számitásba vennünk a rotációs entrópia számitásánál, hogy a molekulában megkülönböztethetetlen atomok vannak jelen, szimmetria-korrekciónak nevezzük.

A szimmetriaszám (σ) azonos atomok olyan felcserélési lehetőségeinek a száma, amelyek a molekula egészének egyszerü merev elforgatásával jönnek létre. A molekula szimmetriája következtében fellépő rotációs entrópia korrekciót az $R \ln \sigma$ mennyiség kivonásával vesszük figyelembe. Néhány molekula szimmetriaszáma: H_2(2), H_2O(2), SO_3(3), NH_3(3), CH_4(12), benzol(12), ciklopropán (6), ciklobután (4), C_2H_4(4), H_2O_2(2), ciklobutadién (8), CF_3-gyök(3), C_2H_5-gyök(6), t-C_4H_9-gyök(162), CH_3-gyök(3).

A szimmetriaszám megállapitásához figyelembe vesszük a független szimmetriatengelyek számát és szimmetriáját. A metánmolekula esetében 4 szimmetriatengely lép fel (a 4 C-H kötés mentén), mindegyik szimmetriája 3, $\sigma = 3.4 = 12$. A benzolmolekulában 6 kettes szimmetriáju tengely jelenléte következtében $\sigma = 6.2 = 12$.

Gátolt belső rotációval rendelkező molekulák esetében a belső rotáció szimmetriája is szerepet játszik az entrópia korrekció kialakitásában. Példaként az etán molekulában egy kettes és egy hármas szimmetriáju tengely fellépése következtében a külső szimmetriaszám $\sigma = 6$. Ezen tulmenően a metilcsoport gátolt rotációjának szimmetriaszáma 3. Utóbbit belső szimmetriának nevezzük. A molekula teljes szimmetriaszáma a külső és belső szimmmetriaszámok szorzata:

$$\sigma = \sigma_{ext.} \prod \sigma_{int.} \qquad (2.14)$$

Az etán esetében $\sigma = 6.3 = 18$. Hasonlóképpen az összes n -alkánokra $\sigma = 18$, ami egy kettes szimmetriáju külső szimmetriatengely és két metilcsoport hármas szimmetriaszámának szorzata. A neopentán esetében $\sigma_{ext} = 12$, mint a metán esetében és $\sigma_{int} = 3^4$; $\sigma = 12.3^4 = 972$.

A szimmetria következtében fellépő korrekción tulmenően további korrekciót kell figyelembe vennünk, ha izomer molekulák - optikai izomerek, rotációs konformerek - vannak jelen a rendszerben.

Izomer molekulák egyensulyi elegye esetében R ln2 nagyságu korrekcióval kell növelnünk az entrópiát, a két izomer molekula fajta-keveredése során fellépő entrópianövekedés figyelembevételére. Ha a rendszerben n izomer molekulafajta van jelen - amelyek képződési entalpiája azonos - 1 mol elegy képződése során

$$\Delta S_{mix} = - R \Sigma x_i \ln x_i \qquad (2.15)$$

nagyságu entrópia növekedés jön létre, ahol ΔS_{mix} a keveredés moláris entrópiája, x_i az i-edik izomer moltörtje a rendszerben. Ha az izomerek mindegyikének képződési entalpiája azonos, egyensulyi esetben
$x_i = 1/x$ és

$$\Delta S_{mix} = R \ln x \qquad (2.16)$$

Izomerek keverékéből álló molekulák - pl. H_2O_2 , sec-butil-jodid 1,3-diklór-allén - entrópiájának csoportértékekből történő számitása során a fellépő szimmetriakorrekciót és az izomerek jelenléte következtében fellépő korrekciókat egyaránt figyelembe kell venni.

Példa: Becsülje meg a dimetil-peroxid entrópiáját csoportértékekből!

$S^o = 2S^o[C-(O)(H)_3] + 2S^o[O-(C)(O)] - R \ln\sigma + R \ln x =$

$= 60,82 + 18,8 - 5,74 + 1,38 = 75,3$ cal mol^{-1} K^{-1}

A szimmetriakorrekciók magas hőmérsékletre vonatkoznak. Amint a hőmérséklet 0 K-hez közeledik, az összes szabadsági fokoknak megfelelő állapotösszegek egyhez tartanak, igy a szimmetriakorrekciók figyelembevétele hamis eredményre vezetne.

Szerencsére már 200 K elegendően magas hőmérsékletet jelent ahhoz, hogy a szimmetriaszámokat figyelembe vevő megközelités helyes eredményeket adjon, ezért a szokványos hőmérsékletekre vonatkozó számitásokban biztosan nem követünk el hibát a szimmetriakorrekció alkalmazásával.

Az egyes molekulák és gyökök esetében lehetőség nyilik arra, hogy a merevnek feltételezett molekulában kizártnak tekintett szerkezeti inverzió ténylegesen fellépjen, igy a szimmetriakorrekció megállapitása gondos analizist igényel. Pl. az NH_3 molekula "esernyőszerü" kifordulásával járó rezgés frekvenciája $\sim 10^{10}\ s^{-1}$, mig a molekula egészének rotációja esetében amelyhez a szimmetriakorrekció kapcsolódik - a rezgési frekvencia $\sim 10^{12}\ s^{-1}$ (mivel a forgás energiája 1/2 RT). Tekintve, hogy a nagyfrekvenciáju rotációs rezgés során viszonylag ritka esemény az inverzió, indokoltnak tekinthető az az eljárás, amely a merev szerkezetünek feltételezett molekula szimmetriaszámát veszi figyelembe a korrekció számitásánál.

A metilgyök esetében ezzel szemben a rotációs és az inverziós mozgás frekvenciája nem tér el jelentősen, ezért a metilgyököt dinamikusan planáris szerkezetünek tekintjük, amelyre $\sigma = 6$. Az ammónia és metilgyök "esernyőszerü" mozgásának különbségét jól tükrözik az ezen mozgáshoz rendelhető rezgések hullámszámai : NH_3: 900 cm^{-1} , CH_3: 560 cm^{-1} . A tárgyalt szabadsági fok megkülönböztetendő a sikdeformációs rezgéstől, mivel a stabil állapot az utóbbi rezgésnél planáris szerkezetü.
A metilgyökhöz hasonló a helyzet a ciklopentán molekula esetében is, amely nem planáris szerkezetü és két optikai izomerje van. Annak következtében, hogy a gyürü vázrezgése gyors, a molekula dinamikusan planárisnak tekinthető, amelynek nincsenek optikai izomerjei ($\sigma = 10$).

2.4.3. A moláris hőkapacitás és az entrópia becslése jellemző rezgési hullámszámokból

Amennyiben nem állnak rendelkezésre kötési vagy csoport-additivitási járulékok, illetve spektroszkópiás mérésekből meghatározott rezgési frekvenciák a moláris hőkapacitás számításához, kielégitő pontosságu becsléseket végezhetünk, ha a molekula különböző rezgési frekvenciáit megbecsüljük és ez alapján számitjuk a statisztikus mechanika formuláival a moláris hőkapacitást. A számitás problematikus része a rezgési frekvenciák becslése. A tökéletes gáz moláris hőkapacitása az alábbi járulékok figyelembevételével számitható:

$$C_p^o = C_{v,tr}^o + C_{v,rot}^o + C_{v,vib}^o + C_{v,e}^o + R \qquad (2.17)$$

Mivel $C_{v,tr}^o$ = 3/2 R, és $C_{v,rot}^o$ = R (lineáris molekulák esetén), illetve $C_{v,rot}^o$ = 3/2 R (nem lineáris molekulák esetén), annak alapján, hogy $C_{v,e}^o$ = 0 (néhány párositatlan elektront tartalmazó molekulától és szabad gyöktől eltekintve),

$$C_p^o = \frac{7}{2} R + C_{v,vib}^o \qquad \text{lineáris molekulák esetén és} \qquad (2.18)$$

$$C_p^o = \frac{8}{2} R + C_{v,vib}^o \qquad \text{nem lineáris molekulák esetén.} \qquad (2.19)$$

Szobahőmérsékleten a termikus mozgás még nem képes gerjeszteni a nagyfrekvenciáju rezgéseket, ezért olyan molekulák esetében, amelyek H és D atomon kivül csak egy további atomot tartalmaznak, a $C_{v,vib}^o$ hozzájárulást rendszerint elhanyagolhatjuk. Ennek következtében az alábbi kétatomos molekulákra $C_{p,298}^o$ = 6,96 cal $mol^{-1}K^{-1}$ értéket becsülnénk (zárójelben a kisérleti adatok): HF(7,0), HCl(7,0), HI(7,0). Többatomos nem lineáris molekulák esetén a becsült érték $C_{p,298}^o$ = 7,95 cal $mol^{-1}K^{-1}$; a kisérleti adat ezzel kielégitő egyezésben van: H_2O(8,0), D_2O(8,2), NH_3(8,5), CH_4(8,5) cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Nagyobb molekulák esetén egyszerü empirikus eljárással végezhető el a rezgési hullámszámok becslése. A molekula normál rezgéseit e tekintetben célszerü három csoportba osztani: vegyérték-rezgésekre, deformációs rezgésekre és gátolt rotációkra.

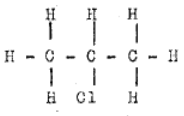
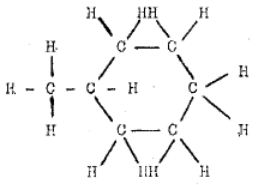
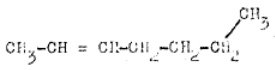
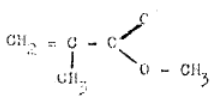
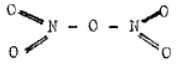
A vegyértékrezgések száma N-atomos molekulában N-1, annak megfelelően, hogy N atomot legalább N-1 kötés kapcsol össze. A molekulák 2N-4 vagy 2N-5 rezgése deformációs és gátolt rotációs. Monociklusos vegyületekben az N atomot összekötő vegyértékek mentén N vegyértékrezgés lép fel, tehát a vegyértékrezgések száma ebben az esetben eggyel nagyobb. A gátolt rotációk (torziós rezgések) egyeskötések mentén lépnek fel, számukat a polivalens atomokat összekötő egyeskötések száma adja meg. Gyürüs vegyületek esetén nincs lehetőség gátolt rotációra, igy ezeket külön csoportként kell kezelni.
Végül érdemes megemliteni, hogy a rezgéseket célszerü megkülönböztetni annak megfelelően is, hogy H ill. D atomok szerepet játszanak-e a rezgés létrejöttében. Láttuk, hogy szobahőmérsékleten a nagyfrekvenciáju rezgések nincsenek gerjesztve, igy a moláris hőkapacitás kialakitásában nem vesznek részt emlitésre méltó mértékben és hozzájárulásukat elhanyagolhatjuk. Ennek következtében a molekulát első megközelitésben ugy kezeljük, mintha kizárólag nehéz atomokból állna. Ha a molekula P nehéz atomot tartalmaz 3P-6 vagy 3P-5 rezgési szabadsági foka van, amelyek közül P-1 vegyértékrezgés és 2P-5 vagy 2P-4 deformációs rezgés, illetve gátolt rotáció.
A 2.3. táblázatban bemutatjuk a vibrációs szabadsági fokok felbontását a fenti csoportositásnak megfelelően néhány molekula esetében.

A molekulák harmonikus oszcillátorként kezelt rezgési szabadsági fokainak hozzájárulása a moláris hőkapacitáshoz

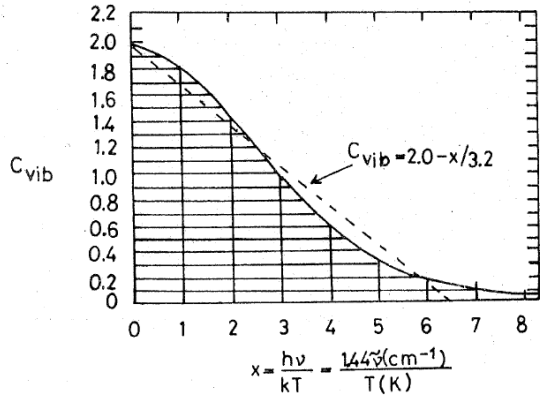
$$C^{o}_{vib} = \frac{R \cdot x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (2.20)$$

egyenlettel számitható, ahol $x = h\nu/kT = 1{,}44\,\bar{\nu}/T$.

2.3. táblázat. Rezgési szabadsági fokok néhány molekula esetén

Molekulák	Az atomok száma	Rezgési frekv. száma	Vegyértók rezgések száma	Deformációs rezgések száma
C_2H_6	8	18	7 { 6 C-H; 1 C-C }	11 { 1 belső rot. (mind H); 10 def. (mind H) }
Izopropil-klorid 	11	27	10 { 7 C-H; 1 C-Cl; 2 C-C }	17 { 2 belső rot. (mind H); 15 def. { 12-H; 3-nehéz } }
Metil-c-hexán (C_7H_{14}) 	21	57	21 { 14 C-H; 7 C-C }	36 { 1 belső rot. (mind H); 35 def. { 27-H; 8-nehéz } }
Hepten - 2 (C_7H_{14}) 	21	57	20 { 14 C-H; 6 C-C }	37 { 5 belső rot. { 2-H; 3-nehéz }; 32 def. { 26-H; 6-nehéz } }
Metil-metakrilát ($C_5H_8O_2$) 	15	39	14 { 8 C-H; 3 C-C; 3 C-O }	25 { 4 belső rot. { 2-H; 2-nehéz }; 21 def. { 14-H; 7-nehéz } }
N_2O_5 	7	15	6 { 6 N-O }	9 { 2 belső rot. (mind nehéz); 7 def. (mind nehéz) }

Az F6. táblázatban a különböző rezgési szabadsági fokokhoz rendelhető hullámszámokat, az F7. és F8. táblázatban a különböző hullámszámu rezgésekhez rendelhető C_p^o és S^o értékeket mutatjuk be. A szemléletesség kedvéért a 2.6. ábrán bemutatjuk C_p^o változását a hullámszám és a termodinamikai hőmérséklet függvényében. A H-vegyértékrezgések esetén ($\bar{\nu} \sim 3000\ cm^{-1}$) $\frac{h\nu}{kT} = x \sim 15$, a H-deformációs rezgések esetén ($\bar{\nu} \sim 1300\ cm^{-1}$) $x \sim 6$, és ezen rezgések csak kismértékben járulnak hozzá C_p^o értékéhez 300 K-en. Ennek következtében a rezgési frekvencia becslése során elkövetett viszonylag jelentős hiba sem idéz elő emlitésre méltó hibát C_p^o értékében. Az elkövetett hiba viszonylag a legnagyobb, ha $1 < x < 4$, ebben az esetben a $\bar{\nu}$ becslésében elkövetett 10 %-os hiba mintegy $\pm 0{,}04$ cal $mol^{-1}K^{-1}$ hibát eredményez C_p^o értékében. Figyelemre méltó, hogy a fellépő hiba viszonylag jelentős lehet, ha a hőmérséklet nem nagy; 300 K-en 200-1000 cm^{-1}



2.6. ábra: $C^o_{v,vib}$ változása a hullámszámmal és a hőmérséklettel

hullámszámtartományban követünk el említésre méltó hibát, ha a rezgés hullámszámát pontatlanul becsüljük meg. 600 K-en a 400-2000 cm^{-1} tartományba eső rezgések esetén lehet jelentős az elkövetett hiba.

A torziós rezgések (gátolt belső rotációk) hozzájárulása a moláris hőkapacitáshoz eltérő jellegü. Ha a hőmérséklet kicsi és/vagy a rotációs gát (V_o) nagy (RT-hez képest), a hozzájárulás nullához közeli, míg maximális abban az esetben, ha a rotor redukált tehetetlenségi nyomatéka nagy és a hőmérséklet közepesen nagy; a maximális $C^o_{v,ir}$-hozzájárulás elérheti, sőt meg is haladhatja R értékét. A V_o/RT arány csökkenésével a gátolt rotáció szabad rotációba megy át, ennek megfelelően a $C^o_{p,ir}$-hozzájárulás R/2-re csökken. Több molekula esetén felléphetnek olyan belső rotációs szabadsági fokok, amelyekre a rotáció már szobahőmérsékleten is megközelitően szabad ($V_o \sim 0$). Ilyen rotációk lépnek fel pl. a CH_3NO_2 , a toluol és az etilgyök esetében. Néhány szabad rotor megközelitő pontosságu tehetetlenségi nyomatékát, entrópiáját és állapotösszegét mutatja be az F9. táblázat. A gátolt rotáció $C^o_{p,ir}$ és S^o_{ir} hozzájárulásai az F9., F9a és F10. táblázatok alapján határozhatók meg.
Q_f , a szabad rotáció állapotösszege, a

$$Q_f = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_i}\left(\frac{8\pi^2 I'_r kT}{h^2}\right)^{1/2} = \frac{2,8}{\sigma_i} \cdot 10^{19}(I'_r T)^{1/2} = \frac{0,36}{\sigma_i}\left(\frac{I_r}{T}\right)^{1/2} \quad (2.21)$$

összefüggéssel számitható, ahol σ_i a belső rotáció szimmetriája, I_r a redukált tehetetlenségi nyomaték (dimenziója: atom tömegegység.A^2; 1 A = 1.10^{-10} m). I'_r a redukált tehetetlenségi nyomaték ($g.cm^2$ egységekben).

Szimmetrikus koaxális rotorok esetén (pl. az etán esetében) I_r közvetlenül számitható az

$$\frac{1}{I_r} = \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \quad (2.22)$$

egyenletből, ahol I_1 és I_2 az adott kötés mentén rotáló csoportok tehetetlenségi nyomatéka.

Az etán molekulában $I_1 = I_2$ és

$$I_r = \frac{I_1}{2} = \frac{3}{2} m_H \cdot r^2_{C-H} \cdot \sin^2(180-\theta) =$$

$$= 2.65.10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{ molekula}^{-1} ,$$

ahol θ a H-C-C tetraéderszög ($109,5^o$) és $r_{C-H} = 1,09.10^{-8}$ cm .

Abban az esetben, ha nehéz molekulához kapcsolódó könnyü csoportok rotációjának állapotösszegét kivánjuk meghatározni $I_r \sim I_1$, ahol I_1 a könnyü csoport tehetetlenségi nyomatéka.

Pl. az 1,1,1-triklór-etán molekula esetében

$$Cl_3C \rightarrow CH_3 ,$$

$$I_1 = 5,30.10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{ molekula}^{-1} ,$$

$$I_2 = 4,90.10^{-38} \text{ g cm}^2 \text{ molekula}^{-1} ,$$

$$\frac{1}{I_r} = \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} = 1,907.10^{39} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ molekula} ,$$

$$I_r = 5,24.10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{ molekula}^{-1} .$$

Aszimmetrikus rotorok esetében az egyes rotáló csoportok tehetetlenségi nyomatékát a két csoport külön-külön számitott tömegközéppontján áthaladó tengelyre kell számitani; a redukált tehetetlenségi nyomaték az előzőek szerint számitható a tömegközéppontokon áthaladó tengelyre. Ha a két csoport tehetelenségi nyomatéka nagymértékben eltér, a redukált tehetelenségi nyomaték a könnyü rotor tehetetlenségi nyomatékával egyenlőnek tekinthető, utóbbit a tényleges forgási tengelyre számitva. Igy pl. a CCl_3-OCl molekula esetében a nehéz, szimmetrikus CCl_3 -

-csoporttal szemben rotál a viszonylag könnyü aszimmetrikus -OCl csoport. Forgástengelyként a C-O vegyértékkötést tekintjük, a redukált tehetelenségi nyomaték az O-Cl csoportnak erre a tengelyre vonatkoztatott tehetetlenségi nyomatéka.

Emlitettük már, hogy a rotációs gátak kialakitásában szerepet játszik a forgástengely bázisszénatomjaihoz kapcsolódó H-atomok közötti taszitás. Ezért az etán, metil-amin és metanol esetében a rotációs gát fellépésének oka a C-C , C-N és C-O kötésekhez kapcsolódó H-atomok közötti taszitás. A neopentán esetében a centrális szénatomhoz nem kapcsolódik H-atom, a rotációs gát feltehetően a szomszédos metilcsoportok H-atomjai között fellépő taszitás eredménye.

Mivel a taszitási kölcsönhatások nagymértékben változnak a távolsággal, a rotációs gátak becslésére jelenleg nincs egyszerü módszer.
Az F11. táblázatban kisérleti adatokat mutatunk be néhány molekula esetében a fellépő rotációs gátak nagyságára. Ismeretlen rotációs gátak megközelitő nagyságát szerkezeti analógiák alapján becsléssel állapithatjuk meg.

Példa:

Számitsa ki a CH_3-$CHCl_2$ gátolt rotáció C_v^o - hozzájárulását 300 és 500 K-en! A rotációs gát V_o = 3500 cal mol^{-1} .

Mivel a $CHCl_2$ csoport sokkal nehezebb mint a CH_3 , a redukált telitetlenségi nyomatékot az utóbbi csoportéval megegyezőnek tekintjük:

$$I_r = I_1 = 5{,}3.10^{-40} \text{ g cm}^2 .$$

A (2.21) egyenlet alapján $Q_{300} = 3{,}7$ és $Q_{500} = 4{,}8$.

A rotációs gát figyelembevételével az F9. táblázat alapján $C^o_{,300,ir} = 2{,}1$ és $C^o_{v,500,ir} = 2{,}1$ cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Példa:

Számitsa ki a CH_3-$CHCl_2$ molekula moláris hőkapacitását 500 K hőmérsékletre, becsült frekvenciák alapján!

A gátolt rotáció hozzájárulása 2,1 cal $mol^{-1}K^{-1}$, a nem rezgési szabadsági fokoké 7,9 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Az atomok száma: N = 8.

A belső szabadsági fokok száma: 3.8-6 = 18.

Rezgési szabadsági fokok	Becsült hullámszám/cm^{-1}	x	$C^o_{v,vib}$/cal $mol^{-1}K^{-1}$
7 vegyértékrezgés:			
4 C-H	3100	6,9	0,1
1 C-C	1000	2,9	1,0
2 C-Cl	650	1,87	3,0
11 deformációs rezgés:			
1 gátolt rotáció (V=3,5 kcal mol^{-1})	-	-	2,1
2 C-C-Cl deform.	400	1,15	3,6
1 Cl-C-Cl "	280	0,81	1,9
3 H-C-H "	1450	4,2	1,5
2 H-C-C "	1150	3,3	1,7
2 H-C-Cl "	1150	3,3	1,7
			17,3
Más szabadsági fokok:			7,9
		$C^o_{p,500}$:	25,2
Kisérleti adat (csoportadditivitásból):			24,8

Gátolt rotációk esetén azt a megoldást választottuk, hogy a szabad rotációból kiindulva a rotációs gát magasságát figyelembevevő korrekciót végeztünk. A számitás egyszerübbé válik - pl. számitógépes eljárás esetén - ha a gátolt rotációt egyetlen adattal - a torziós rezgés hullámszámával - jellemezzük.

Vizsgáljuk meg, milyen hibát követünk el ezzel az egyszerüsitéssel!

A megfelelő harmonikus oszcillátor rezgésének hullámszáma:

$$\bar{\nu} = 1{,}47 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{n}{c} \left(\frac{V_o}{I_r} \right)^{1/2} , \qquad (2.23)$$

ahol n a rotáció során fellépő energiamaximumok száma.

Az etán molekulában fellépő rotor esetében V_o = 2900 cal mol^{-1}, n = 3 és $I_r = 2{,}66.10^{-40}$ g cm^2 $molekula^{-1}$. Azaz $\bar{\nu} \sim 310$ cm^{-1}. Az F7. táblázat adatai alapján a torziós rezgés hozzájárulása C_p^o-hoz 300 K-en 1,66 cal $mol^{-1}K^{-1}$, mig az F9. táblázat szerint a gátolt rotorra $C_{p,ir}^o$ = 2,1 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

A különbség a hőmérséklet növekedésével csökken és 600 K-en a két uton számitott $C_{p,ir}^o$ megegyezik. Egészen magas hőmérsékleten az eltérés jelentőssé válik; a szabad rotorra $C_p^o = 1$, a torziós rezgésre C_p^o = 2 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

2.4.3.1. A könnyen gerjeszthető elektronok hozzájárulása a moláris hőkapacitáshoz

Egyes molekulák és a szabad gyökök, pl. NO , NO_2 , O_2 , ClO_2 , $:CH_2$, $\cdot CH_3$ párositatlan elektronokkal rendelkeznek, amelyek gerjesztési energiája kicsi. Sajnos, a kis energiáju elektronállapotokra vonatkozó ismereteink korlátozottak, de szerencsére ezek előfordulása nem gyakori. Az emlitett állapotok jelentősen hozzájárulnak az entrópiához, de a moláris hőkapacitáshoz csak kis mértékben. Az utóbbi megállapitás teljesülésének szemléltetésére tekintsünk egy olyan molekulát, amelyen csak egyetlen E_e energiáju gerjesztett állapot van; utóbbi legyen g_e-szeresen degenerált. A $C_{v,e}^o$-járulék:

$$C_{v,e}^o = R \frac{g_e x_e^2 - x}{(1+g_e e^{-x})^2} , \qquad (2.24)$$

ahol $x = E_e/RT$.

A (2.24) egyenlet következtében $C^{o}_{v,e}$ nulla mind alacsony, mind magas hőmérsékleten és többnyire közbülső értékeken sem haladja meg a 0,5 cal $mol^{-1}K^{-1}$-et (hacsak g_e nem ésszerütlenül nagy), igy nem követünk el nagy hibát, ha a kis gerjesztési energiáju elektronállapotok következtében fellépő $C^{o}_{v,e}$-járulékot elhanyagoljuk.

2.4.4. A moláris hőkapacitás és az entrópia becslése modellvegyületekből

A moláris hőkapacitás és az entrópia számitása statisztikus termodinamikai módszerekkel viszonylag hosszadalmas, ezért olyan vegyületek esetében, amelyekre nem állnak rendelkezésünkre csoportértékek, gyakran ugy járunk el, hogy valamely hasonló molekuláju anyagra vonatkozó ismert adatokból becsléssel következtetünk C^{o}_{p} és S^{o} értékére.

Tegyük fel, hogy nem ismerjük a $CH_3CH{=}NH$ entrópiáját. Ahhoz, hogy viszonylag pontos becslést végezhessünk, olyan molekulából célszerü kiindulnunk, amely nagymértékben hasonlit az ismeretlen entrópiáju vegyület molekulájára. Ilyen molekula a $CH_3CH{=}CH_2$, amelyre $S^{o} = 63{,}8$ cal $mol^{-1}K^{-1}$. Vizsgáljuk meg, hogy a különböző szabadsági fokok járulékai milyen mértékben térnek el a két molekula esetén.

A transzlációs entrópia megváltozása a molekulatömegek eltérésének következménye. Esetünkben:

$$\Delta S^{o}_{tr} = \frac{3}{2} R \ln \frac{M'}{M} = \frac{3}{2} R \ln \frac{43}{42} = 0{,}07 \text{ cal } mol^{-1}K^{-1} ,$$

ahol M' az ismeretlen, M az ismert entrópiáju vegyület tömege.

A rotációs entrópia megváltozása a három fő tehetetlenségi nyomaték megváltozásának következménye:

$$\Delta S^{o}_{rot} = \frac{1}{2} R \ln \frac{I'_A \cdot I'_B \cdot I'_C}{I_A \cdot I_B \cdot I_C}$$

Mindegyik I megváltozása a $\Sigma\, m_i r_i^2$ mennyiség megváltozásával jellemezhető, ahol r_i az i-edik atom és a molekula tömegközéppontja távolságának vetülete az adott koordinátasikra.

Ha a modellvegyületet alkalmasan választjuk meg, ΔS^o_{rot} értéke elhanyagolhatóan kicsi. Ha a modellvegyületet ugy választjuk meg, hogy az egyik I' értéke kétszeresére nő, $\Delta S^o_{rot} \sim 0{,}7$ cal $mol^{-1}K^{-1}$.

A molekulát felépitő atomok számában és minőségében fellépő változás következtében megváltozik a vibrációs entrópia értéke. A CH_2 csoportot NH csoporttal helyettesitve az atomok száma eggyel csökkent, igy három rezgési szabadsági fok megszünése következtében csökken S^o_v . Ez a három szabadsági fok 1 C-H vegyértékrezgés és 2 C-C-H deformációs rezgés. Ezen rezgések hullámszáma az F6. táblázat szerint 3100 és 1100 cm^{-1} . Az F8. táblázatból $\Delta S^o_v \sim 0.06$ cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Mivel a szimmetriában és a gátolt rotáció jellegében változás nem lép fel, $S^o(CH_3CH{=}NH) = 63{,}8 \pm 0{,}5$ cal $mol^{-1}K^{-1}$, ahol a pontatlanság becsült adat.

Az ismertetett módszer alapján nem meglepő az alábbi adatok közelesése : S^o(aceton) = 70,5; S^o(izobutén) = 70,6 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

További példaként szolgálnak az alábbiak:

$S^o(CH_3CHO) = 63{,}2$ és $S^o(CH_3CH{=}CH_2) = 63{,}8$ cal $mol^{-1}K^{-1}$

$S^o(CH_3CH_2OH) = 67{,}3$ és $S^o(CH_3CH_2CH_3) = 64{,}6$ cal $mol^{-1}K^{-1}$

Az utóbbi két vegyület esetében a tekintélyes különbség a szimmetria eltérésének következménye:

$$\Delta S_\sigma = R \ln \frac{18}{3} = 3{,}6 \text{ cal } mol^{-1}K^{-1} ,$$

amit figyelembe véve, a szimmetriakorrigált (intrinsic) entrópiák különbsége 0,9 cal $mol^{-1}K^{-1}$. A szimmetriakorrigált entrópia számitása az anyag tényleges entrópiájából mind a szimmet-

ria és az esetleges optikai izomerek, mind az elektronspin fellépését figyelembe vevő

$$S^{o}_{int} = S^{o} + R \ln \frac{\sigma}{n g_e} \qquad (2.25)$$

egyenlettel történik, ahol g_e az elektrondegeneráció.

Az etanol és propán esetében a H atomok számában és a gátolt rotációkban fellépő kis változások megközelitően kompenzálódnak.

A 2.4. táblázatban C^{o}_{p} és S^{o} adatok találhatók hasonló szerkezetü molekulákra olyan elrendezésben, hogy egy-egy H-atomnak a nehéz vázhoz történő csatlakozása, és a gátolt rotációk fellépése következtében beálló változás világosan követhető legyen. A transzlációs és rotációs hozzájárulásokkal csökkentve a kisérleti C^{o}_{p} értékeket a vibrációs hozzájárulásokat kapjuk, amelyek külön is bemutatásra kerülnek (zárójelben).

Az A csoportban megfigyelhetjük, hogy C^{o}_{p} megközelitően 2 cal $mol^{-1}K^{-1}$ értékkel nő egy-egy H-atom kapcsolódásának hatására lineáris molekulák esetén. Hasonló nagyságu növekedés figyelhető meg a B csoportban egy-egy nehéz atommal növelve a molekulát. Ezzel szemben a C csoportban csak 1 cal $mol^{-1}K^{-1}$ értékkel nő C^{o}_{p} egy-egy H-atom kapcsolódásának hatására. A CO_2 és CH_3CCH molekulák esetében C^{o}_{p} növekedése a belső szabadsági fokok járulékaival 1,2 cal $mol^{-1}K^{-1}$ H-atomonként. Hasonló növekedés lép fel a ClO_2 és $(CH_3)_2S$ molekulák esetében is.

Annak érdekében, hogy összehasonlitható adatokat kapjunk, korrekciót kell alkalmaznunk szimmetria, elektronspin és optikai izomerek fellépése esetén (szimmetria-korrigált (intrinsic) entrópiák). A szimmetriaszám egyszerüség kedvéért magában foglalja a belső rotorok szimmetriáját is. Az elektrondegeneráció, g_e rendszerint 2J + 1-gyel egyenlő, ahol J az eredő elektron-pályamomentum. Többatomos molekulák esetén g_e-t rendszerint 2S + 1-nek vesszük, ahol S az eredő spin.

2.4. táblázat. C_p^o és S^o hasonló szerkezetű molekulák esetén

		C_p^o (C_{vib}^o)[c]			S^{od}		
Molekula (6teljes)		300 K	600 K	1000 K	300 K	600 K	1000 K
A. N≡N	(2)	7.0(0.1)	7.2 (0.3)	7.8 (0.9)	45.8	50.7	54.5
C≡O	(1)	7.0(0.1)	7.3 (0.4)	7.9 (1.0)	47.3	52.2	56.0
H-C≡N	(1)	8.6(1.7)	10.6 (3.7)	12.3 (5.3)	48.3	54.9	60.7
H-C≡C-H	(2)	10.6(3.7)	13.9 (7.0)	16.3 (9.4)	48.0	56.6	64.3
B. O=C=O	(2)	8.9(2.0)	11.3 (4.4)	13.0 (6.1)	51.1	58.1	64.3
O=N≡N	(1)	9.3(2.4)	11.6 (4.7)	13.1 (6.2)	52.6	59.8	66.1
C. H_2C=O	(2)	8.5(0.6)	11.5 (3.6)	14.8 (6.9)	52.3	59.1	65.8
H_2C=CH_2	(4)	10.3(2.4)	16.9 (9.0)	22.4 (14.5)	52.4	61.7	71.8
H_3C-C≡OH	(3)	14.6(6.7)	21.8 (13.9)	27.7 (19.8)	59.4	71.9	84.5
HO-OH	(2)[a]	10.3(2.4)	13.3 (5.4)	15.0 (7.1)	55.7	63.9	71.2
D. O-N=O	(2)[b]	8.9(1.0)	11.0 (3.1)	12.5 (4.6)	57.4	64.2	70.2
O_3	(2)	9.4(1.5)	11.9 (4.0)	13.2 (5.3)	57.1	64.5	71.0
F-O-F	(2)	10.4(2.5)	12.5 (4.6)	13.3 (5.4)	59.2	67.2	73.8
F-CH_2-F	(2)	10.3(2.4)	15.7 (7.8)	20.0 (12.1)	59.0	67.9	77.0
E. O-Cl-O	(2)[b]	10.9(3.0)	12.7 (4.8)	13.4 (5.5)	61.5	71.9	78.7
O=S-O	(2)	9.5(1.6)	11.7 (3.8)	13.0 (5.1)	59.4	66.7	73.0
CH_3-S-CH_3	(18)	17.8(9.9)	27.0 (19.1)	35.2 (27.3)	63.3	78.7	94.6

[a] A H_2O_2-nak 2 optikailag aktiv izomerje van; S^o ennek következtében magában foglalja a keveveredési entrópiának megfelelő R ln 2 értéket.

[b] S^o magában foglalja az elektron spin következtében fellépő R ln 2 értéket.

[c] A zárójelben szereplő mennyiségek: $C_p^o - C_{p(trans)}^o - C_{p(rot)}^o - R$.

[d] Abszolut entrópiák. A szimmetria-korrigált entrópia számításához R ln $(G/n_i g_e)$- vel növelendő, ahol g_e az elektrondegeneráció.

A szimmetria-korrigált entrópia néhány vegyületre: $S^{o}_{int}(CH_2O) = 53,7$; $S^{o}_{int}(C_2H_4) = 55,2$; $S^{o}_{int}(H_2O_2) = 55,7$; $S^{o}_{int}(NO_2) = 57,4$ cal $mol^{-1}K^{-1}$. Összevetve az $S^{o}_{int}(CH_3)_2S =$ $= 74,2$ és $S^{o}_{int}(ClO_2) = 63,7$ cal $mol^{-1}K^{-1}$ értékét, jól megfigyelhető, hogy a gátolt belső rotációs és vibrációs járulék CH_3 csoportonként együttesen kb. 5,3 cal $mol^{-1}K^{-1}$, aminek tulnyomó része a gátolt rotációból származik.

2.5. Szabad gyökök

Néhány stabil gyöktől eltekintve - pl. NO , NO_2 , ClO_2 , NF_2 - kevés direkt uton meghatározott termokémiai adat ismeretes a szabad gyökökre. A képződési entalpia legmegbizhatóbb értéke kinetikai mérésekből a kötés-disszociációs energia meghatározásával, mig az entrópia és a moláris hőkapacitás számitással, a statisztikus mechanika formuláival nyerhető. A termokémiai adatokra vonatkozó meglehetősen hiányos ismereteink lényegesen bővithetők annak ismeretében, hogy a csoportadditivitás elve szabad gyökökre is alkalmazhatónak bizonyult. Igy a $CH_3\dot{C}H_2$, $(CH_3)_2\dot{C}H$ és $(CH_3)_3\dot{C}$ gyökök termokémiai adatainak ismeretében a megfelelő csoportértékek, utóbbiakból pedig további gyökök termokémiai adatai számithatók. A számitások során érvényesnek bizonyult az a feltételezés, hogy a $[C-(\dot{C})(H)_2]$, $[C-(\dot{C})(C)(H)]$ és $[C-(\dot{C})(C)_2]$ csoportokra vonatkozó adatok rendre a $[C-(C)(H)_2]$, $[C-(C)_2(H)]$ és $[C-(C)_3]$ csoportokéval megegyezőek, igy tetszőleges szénhidrogéngyökök termokémiai adatai számithatók a szénhidrogénmolekulákra vonatkozó csoportértékek, továbbá a $[\dot{C}-(C)(H)_2]$, $[\dot{C}(C)_2H]$ és $[\dot{C}-(C)_3]$ csoportok járulékainak ismeretében.

Az entrópia és moláris hőkapacitás számitásához a szabad gyökre vonatkozó szerkezeti adatok szolgálnak kiindulási alapul. Sajnos, ismereteink e tekintetben nem eléggé megbizhatóak, különösen a szimmetriát, a gyökcentrumot a szomszédos polivalens atommal összekötő vegyérték menti rotáció gátját és a kis ener-

giáju elektronállapotok szerepét illetően. Említettük már, hogy a metilgyököt dinamikusan planáris szerkezetünek tekintjük és igy szimmetriája nagyobb, mint a nem planáris szerkezetü gyöké lenne. Sajnos ez a feltételezés jelentős hiba forrása lehet.

A kis energiáju gerjesztett elektronállapotok lehetséges hozzájárulása - ha esetleg fellépnek - nem jelentős, ezért csak az elektronspin fellépésével kapcsolatos R ln 2 korrekciós tagot vesszük figyelembe egyvegyértékü gyökök esetén.

A rotációs gátak (V) ismeretlen nagysága az előbbieknél jelentősebb hibát okozhat. Részint kisérleti adatok, részint elvi megfontolások alapján V értékére nulla és 2/3 V_o közötti értékeket vettek fel, ahol V_o a gyöknek megfelelő molekulában fellépő rotációs gátat jelöli. A gyökök termokémiai adatainak számitására szolgáló csoportértékeket (Fl2. táblázat) a rotációs gátak molekulákban fellépő értékeinek (Fll. táblázat) figyelembevételével számitották. A rotációs gátak csökkenése a gyökben ezért korrekciók alkalmazását igényli. A fent emlitett $V = 2/3\ V_o$ feltétellel számitott korrekciókat az Fl2. táblázat lábjegyzete tartalmazza.

2.5.1. Szabad gyökök termokémiai adatainak számitása modellvegyületekből

Az alábbiakban néhány gyök termokémiai adatainak modellvegyületek alapján történő számitását mutatjuk be.

A $\dot{C}H_3$ gyök esetében C_p^o értéke a $C_p^o(NH_3) = 8{,}5$ és $C_p^o(CH_4) = 8{,}5$ cal $mol^{-1}K^{-1}$ ismeretében $C_p^o(\dot{C}H_3) = 8{,}5$ cal $mol^{-1}K^{-1}$. Annak alapján, hogy $\sigma(\dot{C}H_3) = 6$, és a spin = = 1/2, $g_e = 2$, továbbá $S^o(NH_3) = 46$ cal $mol^{-1}K^{-1}$ és $\sigma(NH_3) =$ = 3, $S^o(\dot{C}H_3) = 46$ cal $mol^{-1}K^{-1}$ kielégitő pontosságu becslésnek minősithető. További összehasonlitás tehető annak ismeretében, hogy $S^o(CH_4) = 44{,}5$ cal $mol^{-1}K^{-1}$, $\sigma(CH_4) = 12$ és $S^o(H_2O) =$ = 45,1 cal $mol^{-1}K^{-1}$, $\sigma(H_2O) = 2$.
Ha a tömegekben fellépő különbségeket figyelembe vesszük a transzlációs entrópia számitásánál, az NH_3-ból kiindulva $S^o(\dot{C}H_3) = 45{,}7$ cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Az etilgyök esetében alkalmazott - hasonló szerkezetü molekulák ismert adataiból kiinduló - összehasonlitást a 2.5. táblázatban mutatjuk be. Remélhető, hogy a becsült érték hibája nem haladja meg a ± 1 cal $mol^{-1}K^{-1}$ értéket.

Konjugált gyökök esetében kissé bonyolultabb a helyzet, mivel ezek szerkezete szorosabb. Az allilgyökök esetében pl. az allil rezonanciaenergia (kb. 11 kcal mol^{-1}) fellépése következtében a modellvegyületként szolgáló CH_3-CH=CH_2-hez képest (V_o = 2 kcal mol^{-1}) tekintélyes rotációs gát fellépésével kell számolni (V ~ 11 kcal mol^{-1}) . A hasonló molekulákkal való összevetés alapján ésszerünek látszik a rotációs gát megnövekedése miatt bekövetkező entrópiaveszteségre vonatkozó becslés (3 cal $mol^{-1}K^{-1}$).

A C_3H_6 és C_3H_8 korrigált entrópiáit összehasonlitva a különbség 4,2 cal $mol^{-1}K^{-1}$, mig a CH_3OCH_3 entrópiája csak 0,9 cal $mol^{-1}K^{-1}$ értékkel kisebb a propánénál, tehát a propán és a propilén entrópiája közötti jelentős eltérés nem a 2H-atom, hanem az egyik gátolt rotáció elvesztésének következménye. A két H-atom elvesztése kb. 0,2 cal $mol^{-1}K^{-1}$ veszteséget jelent a vibrációs entrópiában, igy az eltünő rotáció entalpiahozzájárulása 4 cal $mol^{-1}K^{-1}$. Az allilgyökre ennek alapján 1 H-atom elvesztése következtében -0,1 cal $mol^{-1}K^{-1}$ és a V_o = 11 kcal mol^{-1} rotációs gát mentén bekövetkező gátolt rotációra, +1 cal $mol^{-1}K^{-1}$ korrekciót figyelembe véve (2.6. táblázat), $S^o_{int}(\dot{C}H_2\text{-}CH = CH_2)$ = 63,0 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Abban az esetben, ha a gyökhöz hasonló szerkezetü molekulák S^o és C^o_p függvényei nem ismeretesek, mindig célszerü a gyökre vonatkozó adat becslésére a megfelelő molekulákból kiindulni. Ebben az esetben azon változásokat kell korrekcióként figyelembe venni, amelyek egy H-atom eltávolitása következtében állnak elő. Példaként szolgálhat az etilgyök esete. Az etánmolekulából kiindulva, amelynek termokémiai adatai széles hőmérséklet-tartományban ismertek, a 2.7. táblázatban feltüntetett korrekciók alkalmazásával kapjuk az etilgyök termokémiai adatait:

2.5. táblázat

Az etilgyök entrópiájának becslése modellvegyületből

	CH_3CH_3	CH_3NH_2	CH_3OH	$CH_2=CH_2$	$CH_3\dot{C}H_2$	CH_3F
σ, spin	18,0	3,0	3,0	4,0	6,$\frac{1}{2}$	3,0
S^o_{298}	54,9	58,1	57,3	52,5	58,1	53,3
S^o_{298} (korrigált)	60,6	60,3	59,5	55,3	60,3	55,5

2.6. táblázat

Allilgyök entrópiájának becslése modellvegyületekből

	$CH_3CH_2CH_3$	CH_3NHCH_3	CH_3OCH_3	CH_3CH_2F
σ, spin	18,0	9,0	18,0	3,0
S^o_{298}	64,6	65,3	63,7	63,3
S^o_{298} (korrigált)	70,3	69,7	69,4	65,5

	$CH_3-CH=CH_2$	$\dot{C}H_2-CH=CH_2$	$CH_2=C=CH_2$	CH_3CH_2F
σ, spin	3,0	2,$\frac{1}{2}$	4,C	3,0
S^o_{298}	63,9	63,0(63,2)[a]	58,3	63,3
S^o_{298} (korrigált)	66,1	63,0(63,2)[a]	61,1	65,5

[a]Csoportadditivitási adatokból számolva.

2.7. táblázat

Az etilgyök termokémiai adatainak számitása az etánmolekula adataiból

	ΔS^o/cal mol^{-1}K^{-1}	ΔC_p^o/cal mol^{-1}K^{-1}
Transzláció	-0,1	-
Rotáció[a]	-0,27	-
Vibráció		
1 C-H vegyértékrezgés (3100 cm^{-1})	0	0
2 H-C-H ollozó rezgés (1450 cm^{-1})	0	-0,2
Gátolt rotáció		
I_r megváltozása	-0,25	-
V_o megváltozása (3 kcal mol^{-1} → 2 kcal mol^{-1})	+0,5	0
Szimmetria és spin	+3,6	-
Összesen:	+3,5	-0,2

[a] Ha a C-C kötéstávolság 145,1 pm és nem 154 pm, amint azt a fenti adat számitásánál feltételeztük, további -0,3 cal mol^{-1}K^{-1} korrekció lép fel I_r csökkenése következtében.

$$S^{o}_{300}(\dot{C}_2H_5) = S^{o}_{300}(C_2H_6) + 3,5 = 58,4 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1} \quad \text{és}$$

$$C^{o}_{p,300}(\dot{C}_2H_5) = C^{o}_{p,300}(C_2H_6) - 0,2 = 12,5 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

Az eltünő vibrációs szabadsági fokok hullámszámait az F6. táblázatból, a C^{o}_{p} és S^{o} értékeket az F7. és F8. táblázatokból vesszük. A rotációs gát megváltozásából eredő korrekciót az F9. és F10. táblázat tartalmazza.
A kapott S^{o} kissé nagyobb a szerkezeti analógiák alapján becsültnél.

2.5.2. A rezgési szabadsági fokok entrópiája

S^{o}_{v} könnyen számitható a (2.26) egyenlet alapján:

$$\frac{S^{o}_{v}}{R} = -\ln(1-e^{-x}) + \frac{x}{e^{x}-1} \quad , \qquad (2.26)$$

ahol $x = \frac{ch\bar{\nu}}{kT}$.

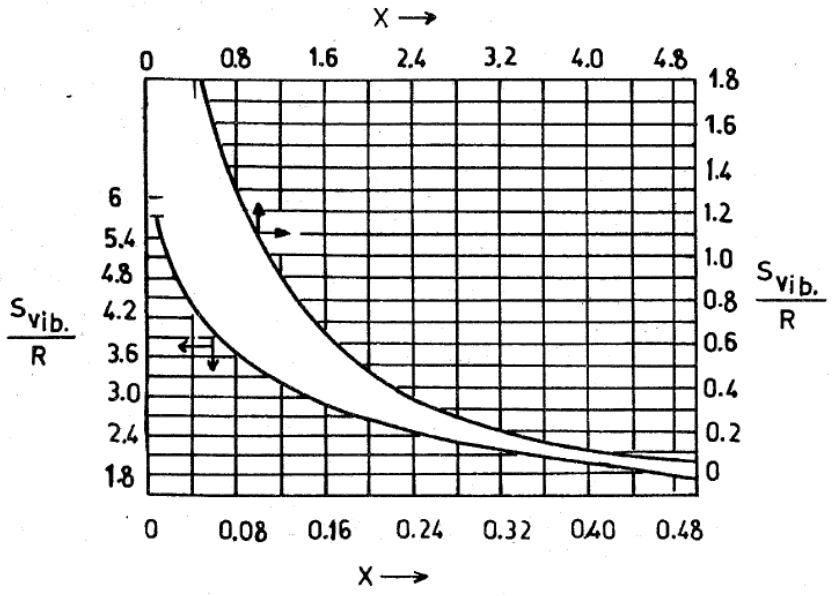
Az S^{o}_{v}/R hányados értékeit a 2.7. ábra mutatja x függvényében. A számitások megkönnyitése érdekében az F8. táblázatban S^{o}_{v} $\bar{\nu}$ és T függvényében könnyen kikereshető.

Az F8. és F6. táblázatok lehetővé teszik, hogy molekulák és gyökök rezgési entrópiáját 300-1500 K hőmérséklet-tartományban könnyen megállapitsuk. A táblázatokban nem szereplő hőmérsékletekre interpolációval számitjuk S^{o}_{v} értékét.

Példa:

Számitsa ki a CH_3Br abszolut vibrációs entrópiáját 750 K-re!

Az atomok száma N = 5;
Rezgési szab. fok: 5.3-6 = 9 { 4 vegyérték; 5 deformációs



2.7. ábra: Harmonikus oszcillátor vibrációs entrópiájának változása a redukált frekvenciával

		$\bar{\nu}$	S_v^o (750 K)/ /cal $mol^{-1}K^{-1}$
3 C-H	vegyérték	3100	0,2
1 C-Br	"	560	2,0
3 H-C-H	ollózó	1450	1,5
2 H-C-Br	"	1150	1,5
		S_v^o	5,2
		S_v^o(irodalmi)	5,3

Ha a molekulában vagy gyökben gátolt rotorok vannak, a (2.21) egyenlettel számitjuk a szabad rotáció állapotösszegét és az F11. és F13. táblázatok alapján irodalmi adat hiányában megbecsüljük a rotációs gát nagyságát. Ezen adatokból az F9. táblázat segitségével megbecsüljük a szabad rotor entrópiáját,

majd az F9a. táblázat adataival a gátolt rotor entrópiáját.

Példa:

Becsülje meg az etánmolekulában fellépő gátolt rotáció entrópiáját 800 K hőmérsékletre!

Az F9. táblázatból a végtelen tömeghez kapcsolódó metil rotor szabad rotációjának entrópiája 6,8 cal $mol^{-1}K^{-1}$ 800 K-en, azonban az etánban I_r értéke csak fele a nagytömegü csoporthoz kapcsolódó metil rotorénak. Igy, mivel S_f^o lineárisan változik 1/2 R ln I_r-rel, 1/2 R ln 2 = -0,7 cal $mol^{-1}K^{-1}$ korrekciót kell figyelembe vennünk. V_o = 3 kcal mol^{-1} és V_o/RT = 1,8. A szabad és gátolt rotáció entrópiahozzájárulásának különbsége ($S_f^o - S_h^o$) a Q_f függvénye:

$$Q_f = \frac{2,8}{\sigma} \cdot 10^{19}(I_r \cdot 800)^{1/2} = 4,57 ,$$

ahonnan $1/Q_f$ = 0,219. Az F9a. táblázat alapján

$$S_f^o - S_h^o = -0,36 , \quad \text{végül}$$

$$S_h^o = 6,8 - 0,7 - 0,4 = 5,7 \text{ cal } mol^{-1}K^{-1}$$

Érdemes felhivni a figyelmet arra, hogy az utóbbi adat szimmetria-korrigálatlan entrópia, mivel a szabad rotor entrópiája az F9. táblázatban is az. A gátolt rotáció valódi entrópia-hozzájárulása S_h^o = 5,7 - R ln 3 = 3,5 cal $mol^{-1}K^{-1}$. Ha gátolt rotáció helyett a harmonikus oszcillátor modellel számolunk ($\bar{\nu}$ = 320 cm^{-1}), S_h^o = 3,2 cal $mol^{-1}K^{-1}$.

2.6. Feszülési energia és rezonanciaenergia

A "feszülési energia" kifejezést gyakran használjuk gyürüs, vagy elágazásokat tartalmazó molekulákkal kapcsolatban. A fogalom azt fejezi ki, hogy szerkezeti okok következtében a molekula

többletenergiával rendelkezik valamely hipotetikus feszülésmentes állapothoz képest. Az utóbbi állapotot az el nem ágazó szerkezet esetén fennálló transz-elrendeződés jelenti, amelyre tapasztalat szerint kitünően érvényesül a csoportadditivitás elve, azaz a fellépő feszülési energiát önkényesen nullának tekinjük. Ennek alapján megadható a számitás módja is: a feszülési energia E_s , a képződési entalpia kisérleti és számitott értékének különbsége. Pl. a cikloparaffinok esetében:

$$E_s[(CH_2)_m] = \Delta H_f^o(CH_2)_m - m.\Delta H_f^o[C-(C)_2(H)_2] \qquad (2.27)$$

A fenti elv alkalmazásával számitható a feszülési energia értéke cikloolefinek, aromás rendszerek, heterociklusos vegyületek és policiklusos vegyületek esetén is. A feszülési energiák számitásának módját és értékeit a 2.8 táblázat szemlélteti néhány vegyületre.

Figyelemre méltó, hogy a benzolban a feszülési energia E_s = -33 kcal mol^{-1} . Ez közel áll a benzol hidrogénezésére számolt 36 kcal mol^{-1} értékhez. A két adat összehasonlitása alapján 3 kcal mol^{-1} a benzolban fellépő feszülési energia értéke. Nyilvánvaló azonban, hogy nincs lehetőség a feszülési és rezonanciaenergia pontos szétválasztására.

A "rezonanciaenergia" a kisérleti és csoportadditivitásból számitott képződési entalpia különbsége többszörösen telitetlen vegyületek esetén. Ez a definició - összhangban a feszülési energiára vonatkozóval - az el nem ágazó transz-monoolefineket tekinti összehasonlitási alapként.

Számitására példaként szolgálhat az 1,3-butadién, amelyre ΔH_f^o kisérleti értéke 26,1 , a csoportértékekből számitott adat 29,7 kcal mol^{-1} (a rezonancia-energiát figyelembe nem vevő $[C_d-(C)(H)]$ csoport adatát használva a tényleges $[C_d-(C_d)(H)]$ csoportérték helyett).

A feszülési és rezonancia (stabilizációs) energiákat összefoglaló néven kölcsönhatási energiáknak nevezzük.

2.8. táblázat

Feszülési energiák[a]

Vegyület	$\Delta H^{o}_{f,kis}$ / kcal mol^{-1}	$\Delta H^{o}_{f,szám}$ / kcal mol^{-1}	E_s / kcal mol^{-1}
c-propán	12,7	-14,9	27,6
Etilénoxid	-12,5	-40,1	27,6
c-pentán	-18,5	-24,8	6,3
c-pentén	7,9	2,5	5,4
c-pentadién-1,3	32,0	26,0[b] (29,6)	6,0(2,4)
c-hexán	-29,5	-29,7	0,2
Biciklohéptán (2,2,1)	-12,4	-27,7	15,3
Benzol	19,8	42,3[b] (52,8)	-22,5(-33,0)
Furán	-8,4	-2,2	-6,2

[a] A feszülési energiák figyelembevétele az Fl. táblázatban közölt nem csoportjellegü kölcsönhatásokkal történik.

[b] Ezen adatokat a butadiénből levezetett csoportértékek felhasználásával számitották. Mivel a butadiénben 3,6 kcal mol^{-1} nagyságu konjugációs energia lép fel (a butén-1-re vonatkoztatva), a zárójelben megadott értékeket ennek figyelembevételével számitották transz-olefinekre.

2.7. A π-kötés energiája

A gyökök termokémiájának tárgyalásával kapcsolatban célszerű bevezetni a "π-kötés energiája" fogalmat. Ez a megjelölés azt a disszociációs entalpiakülönbséget jelöli, amennyivel kevesebb energiabefektetésre van szükség egy gyök - olefinkötés kialakulásával járó - H-atom disszociációjához, mint a megfelelő molekula ugyanazon C-H kötésének felszakításához. A kötésdisszociációs entalpia a kötésfelszakitási reakció normál reakcióentalpiája.

A π-kötés energiájának fellépése jól szemléltethető az etánból és az etilgyökből történő H-atom-disszociációs reakciókkal:

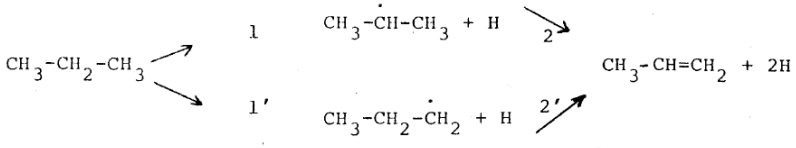
$$CH_3\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + H \qquad \Delta H = 98 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$CH_3\text{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H \qquad \Delta H = 38{,}5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Ha a kötésadditivitás elve érvényesülne, a két reakció kötésdisszociációs entalpiája egyenlő lenne. A nyilvánvaló egyenlőtlenséget azzal magyarázzuk, hogy a második H-atom leszakitása közben olefinkötés alakul ki, amelynek erősségét a két H-atom disszociációs entalpiájával adjuk meg:

$$U_\pi^O = DH^O(C_2H_5 - H) - DH^O(C_2H_4\text{-}H) = 59{,}5 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Aszimmetrikus vegyületek, pl. a propilén esetében a kötés energiáját a molekulában és a gyökben jelenlevő ugyanazon C-H kötés felszakitásához szükséges energiával adjuk meg:



A Hess-törvény szerint

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_1' + \Delta H_2' ,$$

és a propilén π-kötésének energiája:

$$U_\pi^o(\text{propilén}) = \Delta H_1 - \Delta H_2' = \Delta H_1' - \Delta H_2 .$$

U_π^o az az energia, amelyet be kell fektetnünk ahhoz, hogy a kettős vagy hármaskötésü vegyületet biradikálissá alakitsuk át. Annak következtében, hogy a kialakuló kettős gyök instabil, nem várható, hogy jelenléte kisérletileg kimutatható legyen, mivel potenciális energia minimum nem lép fel a kettős gyök állapotában, helyesebb a "hipotetikus kettős gyök" megjelölés használata.

A megfelelő π-kötés energiáját kell befektetnünk ahhoz, hogy az alábbi átalakulások végbemenjenek:

$$CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons \dot{C}H_2{-}\dot{C}H_2 \qquad \Delta H = U_\pi^o(C_2H_4)$$

$$H{-}C{\equiv}N \rightleftharpoons H\dot{C}{=}\dot{N} \qquad \Delta H = U_\pi^o(HC{\equiv}N)$$

Olefinek esetében a fentiek alapján a cisz-transz izomerizáció aktiválási energiája éppen a π-kötés energiájával egyenlő. A rendelkezésre álló kisérleti adatok alapján ez a következtetés igazoltnak tekinthető.

2.8. A gyürüs vegyületek entrópiája

Gyürüs vegyületek esetében a képződési entalpia kisérleti értéke viszonylag sok esetben rendelkezésünkre áll. Ezzel szemben az entrópiára és a moláris hőkapacitásra vonatkozó adatokat - megfelelő kisérleti adatok hiányában - többnyire a statisztikus mechanika formuláiból, illetve modellvegyületekből származtatjuk. Ez különösen érvényes a policiklusos vegyületekre, amelyek esetében egyáltalán nem állnak rendelkezésünkre kisérleti adatok.

A modellvegyületekből történő számításhoz rendszerint a megfelelő nyiltláncu vegyületből indulunk ki, a 2.9 táblázatban a két vegyülettipusba tartozó anyagok szimmetriakorrigált entrópiái vannak feltüntetve összehasonlitás céljából. A táblázat utolsó előtti oszlopában a szimmetriakorrigált entrópiák és a gyürüképződés során befagyott rotációk számának hányadosa szerepel. Ez az érték kb. 4,7 $\pm$ 0,3cal $K^{-1}mol^{-1}$ az összes vegyületre a C_4 , C_5 és C_8 gyürük kivételével.
Ezek esetében a csökkenés lényegesen kisebb annak következtében, hogy a megszünő gátolt rotációk helyébe kis frekvenciáju vázrezgések (pszeudorotáció) lépnek.

Összehasonlitásképpen megtalálhatók a táblázatban a "kéttagu gyürük", azaz az egyszerü olefinek adatai is. Megfigyelhető, hogy ezek esetében a gyürüzáródás következtében fellépő entrópia-veszteség fokozatosan csökken az etiléntől a transz-buténig. Ez annak a következménye, hogy a kettőskötés mentén fellépő torziós rezgés rezgésszáma nagymértékben csökken a rezgésben résztvevő csoportok méretének növekedésével. A jelenség kvantitativ leirását célzó vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy a rezgési hullámszámok és az oszcilláló tömegek között az alábbi összefüggés teljesül metil-szubsztituált etilénekre:

$$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^{1/2} ,$$

ahol μ redukált tömeg az alábbi egyenlettel számitható:

$$\mu = \frac{m_1 \, m_2}{m_1 + m_2} .$$

Az utóbbi egyenletben m_1 és m_2 a torziós rezgés két bázis-szénatomjához kapcsolódó atomok és atomcsoportok relativ atomtömegének összege, pl. a

$$CH_3\text{-}CH\text{=}CH_2Cl$$

2.9. táblázat

Gyürüs és nyiltláncu vegyületek entrópiájának összehasonlitása

Gyürü	(σ)	S^o_{int} [a]	Nyiltláncu vegyület	(σ)	S^o_{int} [a]	$S^o_{int\,rot}$ [b]	Maradék gyürü entrópia [c]
C_3H_6	(4)	55,3	C_2H_6	(18)	60,7	5,4	
$CH_3CH{=}CH_2$	(3)	66,1	C_3H_8	(18)	70,3	4,2	
Trans-butén-2	(18)	76,7	n-C_4H_{10}	(18)	79,7	3,0	
C_3H_6	(6)	60,4	C_3H_8	(18)	70,3	4,9	0
CH_2CH_2O	(2)	59,5	C_2H_5OH	(3)	69,7	5,1	
			CH_3OCH_3	(18)	69,5	5,0	
CH_2CH_2NH	(1)		$C_2H_5NH_2$	(3)	69,9		
			$(CH_3)_2NH$	(9)	69,8		
CH_2CH_2S	(2)	62,5	$(CH_3)_2S$	(18)	74,1	5,8	
			C_2H_5SH	(18)	73,0	5,3	
C_4H_8	(8)	67,6	n-C_4H_{10}	(18)	79,7	4,0	2,7
C_5H_{10}	(10)	74,6	n-C_5H_{12}	(18)	89,1	3,6	5,2
C_6H_{12}	(6)	74,9	n-C_6H_{14}	(18)	98,5	4,7	1,0
C_7H_{14}	(1)	81,8	n-C_7H_{16}	(18)	107,9	4,4	3,0
C_8H_{16} [d]	(8)	91,9	n-C_8H_{18}	(18)	117,3	3,6	9,1

[a] $S^o_{int} = S^o + R \ln \sigma$

[b] $\Delta S^o_{int.rot} = [S^o_{int(nyilt\ láncu)} - S^o_{int(gyürü)}]/(n-1)$, ahol n a gyürü felépitésében résztvevő atomok száma.

[c] Korona forma

molekulára $\mu = \frac{(16).(37,5)}{16 + 37,5}$.

μ növekedése arra az eredményre vezet, hogy a tetrametil-etilén esetén a torziós rezgés hullámszáma kb. 200 cm^{-1} és ennek megfelelően entrópiája 300 K-en 2,2 cal $mol^{-1}K^{-1}$. Ennek következtében érthetően lecsökken a gátolt rotáció megszünése következtében fellépő entrópiaveszteség. Az Fl4. táblázatban néhány szubsztituált olefin torziós rezgésének hullámszáma van feltüntetve.

A gyürüképződés során fellépő entrópiacsökkenés ismeretében elvégezhetjük gyürüs vegyületek entrópiájának becslését a nyiltláncu vegyületekből kiindulva.

Példa:

Becsülje meg a spiropentán entrópiáját 300 K-re, etilciklopropán modellvegyületből kiindulva!

$$S^{o}(\Delta\wedge)_{int} = 3S^{o}[C-(C)_2(H)_2] + S^{o}[C-(C)(H)_3] + S^{o}[C-(C)_3(H)] +$$

$$+ S^{o}(\Delta) \text{ korrekció} = 28,3 + 30,4 - 12,1 + 32,1 =$$

$$= 78,7 \text{ cal } mol^{-1}K^{-1}$$

Gyürüzárás során S^{o} csökken 2 rotáció befagyása miatt:

$-2.4,9 = -9,8$ cal $mol^{-1}K^{-1}$.

σ korrekció: $- R \ln 4$

$S^{o}(\bowtie) = S^{o}_{int} - 9,8 - R \ln 4 = 66,1$ cal $mol^{-1}K^{-1}$

$S^{o}(\bowtie)_{kis.} = 67,5$ cal $mol^{-1}K^{-1}$.

Példa:

Becsülje meg a spiropentán entrópiáját 300 K hőmérsékleten n-pentán modellvegyületből kiindulva!

$$S^{o}(\wedge\wedge)_{int} = 2S^{o}[C-(C)(H)_3] + 3[C-(C)_2(H)_2 = 89,08 \text{ cal } mol^{-1}K^{-1}$$

4 rotáció fagy be:

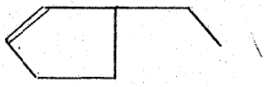
$$-4.4{,}9 = 19{,}6$$

$$S^{o}(\bowtie)_{int} = 69{,}5$$

$$S^{o}(\bowtie) = 69{,}5 - R \ln 4 = 63{,}9 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}.$$

Példa:

Becsülje meg a /2,1,2/-biciklo-heptén-1 entrópiáját 300 K-en! Modellvegyületként szolgáljon az etil-ciklopentén.



$$S^{o}(ECP)_{int} = S^{o}\,[C-(C)(H)_3] + 2S^{o}[C-(C)_2(H)_2] +$$

$$+ S^{o}\,[\,-(C_d)(C)_2(H)] + S^{o}[C-(C_d)(C)(H)_2] +$$

$$+ \text{gyürü korr.} = 30{,}4 + 18{,}8 - 11{,}7 + 9{,}8 + 16{,}0 +$$

$$+ 25{,}8 = 89{,}1 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}.$$

2 rotáció elvesztése: $-2.4{,}9 = -9{,}8$ cal $\text{mol}^{-1}K^{-1}$

$S^{o}(BCH)_{int} = 89{,}1 - 9{,}8 = 79{,}3$ cal $\text{mol}^{-1}K^{-1}$

A C_4 és C_5 cikloparaffinokban fellépő pszeudorotáció jól szemléltethető a cikloparaffin és a megfelelő cikloolefin szimmetriakorrigált entrópiájának összehasonlításával. Az olefinkötés beépitése szorosabbá teszi a gyürüs vegyület szerkezetét, kiküszöbölve a pszeudorotációt. A 2.10 táblázat adatai jól mutatják, hogy a C_3 és C_6 gyürük dehidrogénezése sokkal kisebb entrópiaveszteséggel jár, mint a C_4 és C_5 gyürüké. A ciklohexén benzollá történő dehidrogénezése során további két mol H_2 kihasadása következik be. Feltehető, hogy a fellépő entrópiavesztéség (5 cal $\text{mol}^{-1}K^{-1}$) jelentős része az utolsó lépésben következik be.

2.10. táblázat

Néhány telitett és telitetlen gyürü szimmetria-korrigált entrópiái

Gyürü	(σ)	S^{o}_{int}	Gyürü-H_2	(σ)	S^{o}_{int}	ΔS^{o}_{int}
C_3H_6	(6)	60,4	C_3H_4	(2)	59,8	-0,6
C_4H_8	(8)	67,6	C_4H_6	(2)	64,4	-3,2
C_5H_{10}	(10)	74,6	C_5H_8	(2)	70,6	-4,0
C_5H_8	(2)	70,6	C_5H_6	(2)	67,0	-3,6
C_6H_{12}	(6)	74,9	C_6H_{10}	(2) (n=2)	74,3	-0,6
C_6H_{10}	(2)	74,3	[benzol][a]	(12)	69,3	-5,0

[a] 2 mól H_2 lép ki.

2.9. A csoportadditivitási elv alkalmazása szabad gyökökre

A kötésdisszociációs entalpia, $\Delta H^{o}(A\text{-}B)$, az alábbi reakció entalpiájával definiálható:

$$A\text{-}B \xrightarrow{1} \dot{A} + \dot{B} ,$$

ahol A és B atomot vagy gyököt jelöl. ΔH^{o}_{1} meghatározása lehetővé teszi atomok és gyökök képződési entalpiájának számitását, pl. $\Delta H^{o}_{f}(AB)$ és $\Delta H^{o}_{f}(\dot{A})$ ismeretében $\Delta H^{o}_{f}(\dot{B})$ számitható:

$$\Delta H^{o}_{1} = \Delta H^{o}_{f}(\dot{A}) + \Delta H^{o}_{f}(\dot{B}) - \Delta H^{o}_{f}(AB)$$

$$\Delta H^{o}_{f}(\dot{B}) = \Delta H^{o}_{1} + \Delta H^{o}_{f}(AB) - \Delta H^{o}_{f}(\dot{A})$$

Abban az esetben, ha a gyök, pl. $CH_3-\dot{C}H_2$, a gyök tulajdonságait csoporttulajdonságok összegeként állithatjuk elő, ha a szabad elektront hordozó atomot uj egységként kezeljük. Jelenlegi ismereteink birtokában ez az eljárás csak akkor valósitható meg, ha feltételezzük, hogy gyökök esetében teljesül a kötésadditivitás elve, tehát az összes primer C-H kötések megegyező erősségüek és ugyanaz érvényes külön-külön a szekunder és tercier C-H kötésekre is. Ez a feltételezés jogosultnak bizonyult, amennyiben a bevezetése által elkövetett hiba ± 1 kcal mol^{-1} , ami a kisérleti adatok szokásos hibájával megegyező. Az ezen az alapon kimunkált csoportadditivitási értékek alapján S^o és C_p^o nagyobb pontossággal számitható, mint ΔH_f^o . Az F12. táblázatban bemutatott adatok felhasználása esetében az alábbiakra kell tekintettel lenni:

- az entrópiára vonatkozó csoportérték magában foglalja a páratlan elektron jelenléte következtében fellépő hozzájárulást;
- a táblázatban közölt adatok számitásánál azt feltételeztük, hogy a rotációs gátak a gyök esetében a molekulában fellépővel azonosak. Mivel ez a feltételezés helytelen, korrekció alkalmazása szükséges;
- rezonancia-stabilizált gyökök esetében ugyancsak entrópia-korrekció alkalmazása szükséges;
- a csoportértékek szimmetria-korrekciót nem tartalmaznak. A korrekciókra vonatkozó adatok az F12. táblázat lábjegyzetében találhatók.

Példa:

Számitsa ki a $(CH_3)_3C\dot{O}$ gyök termokémiai adatait 300 K hőmérsékletre!

Csoport	$\Delta H_{f,300}^o$ / kcal mol^{-1}	S_{300}^o / cal $mol^{-1}K^{-1}$	$C_{p,300}^o$ / cal $mol^{-1}K^{-1}$
$3[C-(C)(H)_3]$	-30,24	91,2	18,57
$[C-(C)_3\,\dot{O}]$	8,6	-7,5	7,2
$\sigma(3^4)$		-8,7	
	21,6	75,0	25,8

A rotációs gátak feltehetőleg megegyeznek a t-butanoléval, így további korrekciók alkalmazása nem szükséges.

Példa:

Számitsa ki a 2-butilgyök termokémiai adatait 300 K hőmérsékletre!

Csoport	$H^{o}_{f,300}$ / kcal mol^{-1}	S^{o}_{300} / cal mol^{-1}K^{-1}	$C^{o}_{p,300}$ / cal mol^{-1}K^{-1}
[C-(C)(H)$_3$]	-10,08	30,41	6,19
[C-(Ċ)(H)$_3$]	-10,08	30,41	6,19
[C-(H)$_2$(C)(Ċ)]	-4,96	9,42	5,50
[Ċ-(H)(C)$_2$]	37,45	10,74	5,16
$(CH_3\rightarrow R)_{V(RH)\rightarrow V(R^{\bullet})}$	-	0,50	-
$(CH_3CH_2\rightarrow CH_2CH_3)_{V(RH)\rightarrow V(R^{\bullet})}$		0,50	0,1
Szimmetria (σ = 9)		-4,40	
	12,3	77,6	23,1

F Ü G G E L É K

A táblázatban közölt adatok 101,3 kPa nyomású és 298 K hőmérsékletü tökéletes gázokra vonatkoznak. ΔH_f^o egysége: kcal mol^{-1}, S^o és C_p^o egysége: cal mol^{-1} K^{-1} (1 cal = 4,184 J).

Az adatok többségét S.W. BENSON, Thermochemical Kinetics (JOHN WILEY, NEW YORK, 1976) c. könyvéből vettük.

Fl. táblázat. Csoportértékek ΔH_f°, S_{int}° és C_p° számításához, szénhidrogének

Csoport	ΔH_f° 298	S_{int}° 298	C_p° 300	400	500	600	800	1000	1500
$C-(H)_3(C)$	-10.20	30.41	6.19	7.84	9,40	10,79	13,02	14,77	17,58
$C-(H)_2(C)_2$	-4.93	9.42	5.50	6.95	8.25	9.35	11.07	12.34	14.25
$C-(H)(C)_3$	-1.90	-12.07	4.54	6.00	7.17	8.05	9.31	10.05	11.17
$C-(C)_4$	0.50	-35.10	4.37	6.13	7.36	8.12	8.77	8.76	8.12
$C_d-(H)_2$	6.26	27.61	5.10	6.36	7.51	8.50	10.07	11.27	13.19
$C_d-(H)(C)$	8.59	7.97	4.16	5.03	5.81	6.50	7.65	8.45	9.62
$C_d-(C)_2$	10.34	-12.70	4.10	4.61	4.99	5.26	5.80	6.08	6.36
$C_d-(C_d)(H)$	6.78	6.38	4.46	5.79	6.75	7.42	8.35	8.99	9.98
$C_d-(C_d)(C)$	8.88	-14.6	(4.40)	(5.37)	(5.93)	(6.18)	(6.50)	(6.62)	(6.72)
$C_d-(C_B)(H)$	6.78	6.38	4.46	5.79	6.75	7.42	8.35	8.99	9.98
$C_d-(C_B)(C)$	8.64	(-14.6)	(4.40)	(5.37)	(5.93)	(6.18)	(6.50)	(6.62)	(6.72)
$C_d-(C_t)(H)$	6.78	6.38	4.46	5.79	6.75	7.42	8.35	8.99	9.98
$C_d-(C_B)_2$	8.0								
$C_d-(C_d)_2$	4.6								
$C-(C_d)(C)(H)_2$	-4.76	9.80	5.12	6.86	8.32	9.49	11.22	12.48	14.36
$C-(C_d)_2(H)_2$	-4.29	(10.2)	(4.7)	(6.8)	(8.4)	(9.6)	(11.3)	(12.6)	(14.4)
$C-(C_d)(C_B)(H)_2$	-4.29	(10.2)	(4.7)	(6.8)	(8.4)	(9.6)	(11.3)	(12.6)	(14.4)
$C-(C_t)(C)(H)_2$	-4.73	10.30	4.95	6.56	7.93	9.08	10.86	12.19	14.20
$C-(C_B)(C)(H)_2$	-4.86	9.34	5.84	7.61	8.98	10.01	11.49	12.54	13.76
$C-(C_d)(C)_2(H)$	-1.48	(-11.69)	(4.16)	(5.91)	(7.34)	(8.19)	(9.46)	(10.19)	(11.28)
$C-(C_t)(C)_2(H)$	-1.72	(-11.19)	(3.99)	(5.61)	(6.85)	(7.78)	(9.10)	(9.90)	(11.12)
$C-(C_B)(C)_2(H)$	-0.98	(-12.15)	(4.88)	(6.66)	(7.90)	(8.75)	(9.73)	(10.25)	(10.68)
$C-(C_d)(C)_3$	1.68	(-34.72)	(3.99)	(6.04)	(7.43)	(8.26)	(8.92)	(8.96)	(8.23)
$C-(C_B)(C)_3$	2.81	(-35.18)	(4.37)	(6.79)	(8.09)	(8.78)	(9.19)	(8.96)	(7.63)
$C_t-(H)$	26.93	24.7	5.27	5.99	6.49	6.87	7.47	7.96	8.85
$C_t-(C)$	27.55	6.35	3.13	3.48	3.81	4.09	4.60	4.92	6.35
$C_t-(C_d)$	29.20	(6.43)	(2.57)	(3.54)	(3.50)	(4.92)	(5.34)	(5.50)	(5.80)
$C_t-(C_B)$	(29.20)	6.43	2.57	3.54	3.50	4.92	5.34	5.50	5.80
$C_B-(H)$	3.30	11.53	3.24	4.44	5.46	6.30	7.54	8.41	9.73
$C_B-(C)$	5.51	-7.69	2.67	3.14	3.68	4.15	4.96	5.44	5.98
$C_B-(C_d)$	5.68	-7.80	3.59	3.97	4.38	4.72	5.28	5.61	5.75
$C_B-(C_t)$	5.68	-7.80	3.59	3.97	4.38	4.72	5.28	5.61	5.75
$C_B-(C_B)$	4.96	-8.64	3.33	4.22	4.89	5.27	5.76	5.95	(6.05)
C_a	34.20	6.0	3.9	4.4	4.7	5.0	5.3	5.5	5.7
$C_{BF}-(C_B)_2(C_{BF})$	4.8	-5.0	3.0	3.7	4.2	4.6	5.2	5.5	-
$C_{BF}-(C_B)(C_{BF})_2$	3.7	-5.0	3.0	3.7	4.2	4.6	5.2	5.5	-
$C_{BF}-(C_{BF})_3$	1.5	1.4	2.0	2.9	3.5	4.0	4.7	5.1	-

C_d: kettős kötésben résztvevő szénatom

C_t: hármas kötésben résztvevő szénatom

C_B: benzolgyürü szénatomja

C_a: allén szénatomja (2-es helyzetü)

C_{BF}: policiklusos aromás szénhidrogén (naftalin, antracén) szénatomja

C_{BF}-$(C_{BF})_3$: grafit szénatomja

Fl. táblázat (folytatás)

A nem közvetlenül szomszédos csoportok hatása

Csoport	H_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
Alkán gauche korrekció	0.80								
Alkén gauche korrekció	0.50								
cisz-korrekció	1.00[a]	[b]	-1.34	-1.09	-0.81	-0.61	-0.39	-0.26	0
orto-korrekció	0.57	-1.61	1.12	1.35	1.30	1.17	0.88	0.66	-0.05
1,5-H-taszitás[c]	1.5								

[a] Ha a csoportok egyike t-butil, a cisz-korrekció = 4.00, ha mindkettő t-butil, a cisz-korrekció = 10.00, ha két cisz-korrekció lép fel ugyanazon egyes kötés mentén, a cisz-korrekció 3 kcal mol^{-1}.

[b] + 1.2 a 2-butén, 0 a többi 2-ének és -0.6 kcal mol^{-1} a 3-ének esetében.

[c] Csak az egymáshoz közeleső 1,5 helyzetü C-atomokhoz kapcsolódó H-atomok esetében.

F1. táblázat (folytatás)

Gyűrűs vegyületek esetén fellépő korrekciók[a]

Gyűrű (G)	ΔH_f° 298	S_{int}° 298	C_p° 300	400	500	600	800	1000	1500
C-propán (6)	27.6	32.1	-3.05	-2.53	-2.10	-1.90	-1.77	-1.62	(-1.52)
C-propén (2)	53.7	33.6							
C-bután (8)	26.2	29.8	-4.61	-3.89	-3.14	-2.64	-1.88	-1.38	-0.67
C-butén (2)	29.8	29.0	-2.53	-2.19	-1.89	-1.68	-1.48	-1.33	-1.22
C-pentán (10)	6.3	27.3	-6.50	-5.5	-4.5	-3.8	-2.8	-1.93	-0.37
C-pentén (2)	5.9	25.8	-5.98	-5.35	-4.89	-4.14	-2.93	-2.26	-1.08
C-pentadién (2)	6.0	28.0	-4.3						
C-hexán (6)	0	18.8	-5.8	-4.1	-2.9	-1.3	1.1	2.2	3.3
C-hexén (2)	1.4	21.5	-4.28	-3.04	-1.98	-1.43	-0.29	0.08	0.81
C-hexadién-1,3	4.8								
C-hexadién-1,4	0.5								
C-heptán (1)	6.4	15.9							
C-heptén	5.4								
C-heptadién-1,3	6.6								
C-heptatrién-1,3,5 (1)	4.7	23.7							
C-oktán (8)	9.9	16.5							
cis-c-oktén	6.0								
trans-c-oktén	15.3								
C-oktatrién-1,3,5	8.9								
C-oktatetraén	17.1								
C-nonán	12.8								
cis-c-nonén	9.9								
trans-c-nonén	12.8								
C-dekán	12.6								
C-dodekán	4.4								
Spiropentán (4)	63.5	67.6							
Biciklohéptadién	31.6								
Bifenilén	58.8								

[a] A ΔH_f° -korrekció többnyire a gyűrű feszítési energiájával egyenlő.

Gyűrűs vegyületek esetén fellépő korrekciók (folytatás)

Gyűrű (6)	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
Biciklohoptán-(2,2,1)	16,2								
Biciklo-(1,1,0)-bután (2)	67.0	69.2							
Biciklo-(2,1,0)-pentán	55.3								
Biciklo-(3,1,0)-hexán	32.7								
Biciklo-(4,1,0)-heptán	28,9								
Biciklo-(5,1,0)-oktán	29.6								
Biciklo-(6,1,0)-nonán	31.1								
Metilén-ciklopropán	41								

F2 táblázat. Oxigéntartalmu vegyületek

Csoport	$\Delta H_{f,298}^o$	$S_{int,298}^o$	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
$O(H_2)$	-57.8	45.1	8.0	8.4	9.2	9.9	11.2		
O(H)(C)	-37.9	29.07	4.3	4.4	4.8	5.2	6.0	6.6	
$O(H)(C_B)$	-37.9	29.1	4.3	4.5	4.8	5.2	6.0	6.6	
O(H)(O)	-16.3	27.85	5.2	5.8	6.3	6.7	7.2	7.5	8.2
O(H)(CO)	-58.1	24.5	3.8	5.0	5.8	6.3	7.2	7.8	
$O(C)_2$	-23.2	8.68	3.4	3.7	3.7	3.8	4.4	4.6	
$O(C)(C_d)$	-30.5	9.7							
$O(C)(C_B)^a$	-23.0								
O(C)(O)	-4.5	[9.4]	3.7	3.7	3.7	3.7	4.2	4.2	4.8
O(C)(CO)	-43.1	8.4							
$O(C_d)_2$	-33.0	10.1							
$O(C_B)_2$	-21.1								
$O(C_d)(CO)$	-45.2								
$O(C_B)(CO)$	-36.7								
O(O)(CO)	-19.0								
$O(CO)_2$	-46.5								
$O(O)_2$	[19.0]	[9.4]	[3.7]	[3.7]	[3.7]	[3.7]	[4.2]	[4.2]	[4.8]

F2. táblázat (folytatás). Oxigéntartalmú vegyületek

Csoport	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
$CO(H)_2$	-26.0	52.3	8.5	10.5	13.4	14.8	17.0		
CO(H)(C)	-29.1	34.9	7.0	7.8	8.8	9.7	11.2	12.2	
$CO(H)(C_B)$[b]	-29.1								
$CO(H)(C_d)$	-29.1								
$CO(H)(C_t)$	-29.1								
CO(H)(CO)	-25.3								
CO(H)(O)	-32.1	34.9	7.0	7.9	8.8	9.7	11.2	12.2	

[a] $O(H)(C_d) \equiv O(H)(C_B) \equiv O(H)(C_t) \equiv O(H)(C)$, kijelölt érték

[b] CO(H)(O) ≡ CO(H)(C), kijelölt érték

F2 táblázat (folytatás)

Csoport	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
$CO(C)_2$	-31.4	15.0	5.6	6.3	7.1	7.8	8.9	9.6	
$CO(C)(C_B)$	-30.9								
$CO(C_B)_2$	-25.8								
CO(C)(O)	-35.1	14.8	6.0	6.7	7.3	8.0	8.9	9.4	
CO(C)(CO)	-29.2								
$CO(C_d)(O)$[c]	-32.0								
$CO(C_B)(C)$	-36.6								
$CO(C_B)(CO)$	-26.8								
$CO(O)_2$	-29.9								
CO(C)(CO)	-29.3								
$C(H)_3(O)$[d]	-10,08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.03	14.77	17.58
$C(H)_2(O)(C)$	-8.1	9.8	4.99	6.85	8.30	9.43	11.11	12.33	
$C(H)_2(O)(C_d)$	-6.5								
$C(H)_2(O)(C_B)$	-8.1	9.7							
$C(H)_2(O)(C_t)$	-6.5								
$C(H)_2(O)(CO)$									
$C(H)_2(O)_2$	-16.1								
$C(H)(O)(C)_2$	-7.2	-11.0	4.80	6.64	8.10	8.73	9.81	10.40	
$C(H)(O)_2(C)$	-16.3								
$C(O)(C)_3$	-6.6	-33.56	4.33	6.19	7.25	7.70	8.20	8.24	
$C(O)_2(C)_2$	-18.6								
$C(H)_3(CO)$[e]	-10,08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77	17.58
$C(H)_2(CO)(C)$	-5.2	9.6	6.2	7.7	8.7	9.5	11.1	12.2	
$C(H)_2(CO)(C_d)$	-3.8								
$C(H)_2(CO)(C_B)$	-5.4								
$C(H)_2(CO)(C_t)$	-5.4								
$C(H)_2(CO)_2$	-7.6								
$C(H)(CO)(C)_2$[f]	-1.7	-12.0							
$C(CO)(C)_3$	1.4								
$C_d(O)(H)$[g]	8.6	8.0	4.2	5.0	5.8	6.5	7.6	8.4	9.6
$C_d(O)(C)$[h]	10.3								
$C_d(O)(C_d)$[i]	8.9								
$C_d(O)(CO)$	11.6								
$C_d(H)(CO)$	5.0								
$C_d(CO)(C)$	7.5								
$C_B(O)$	-0.9	-10.2	3.9	5.3	6.2	6.6	6.9	6.9	
$C_B(CO)$	3.7								

F2. táblázat (folytatás)

[c] $CO(C)(C_d) \equiv CO(C_B)(O)$, kijelölt érték

[d] $C(H)_3(O) \equiv C(H)_3(C)$, kijelölt érték

[e] $C(H)_3(CO) \equiv C(H)_3(C)$, kijelölt érték

[f] $C(H)(CO)(C_2)$, becsült érték

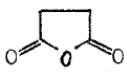
[g] $C_d(H)(O) \equiv C_d(H)(C)$, kijelölt érték

[h] $C_d(O)(C) \equiv C_d(C)(C_d)$, kijelölt érték

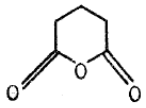
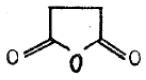
[i] $C_d(O)(C_d) \equiv C_d(C)(C_d)$, kijelölt érték

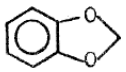
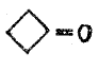
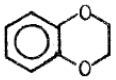
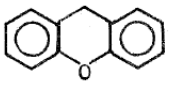
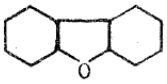
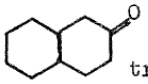
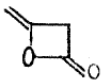
F2. táblázat (folytatás)

A nem közvetlenül szomszédos csoportok hatása és gyürü-korrekciók

Feszülés	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000
Éter-oxigén gauche	0.5							
Di-tercier éterek	7.8							
Oxigén gauche	0							
Oxigén orto	0							
	26.9	30.5	-2.0	-2.8	-3.0	-2.6	-2.3	-2.3
	25.7	27.7	-4.6	-5.0	-4.2	-3.5	-2.6	-0.2
	5.9							
	0.5							
	0.2							
	3.3							
	6.6							
	4.7							
	6.0							
	-5.8							
	1.2							
	4.5							

F2. táblázat (folytatás) A nem közvetlenül szomszédos csoportok hatása és gyürükorrekciók

Feszülés	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
	0.8								
	3.6								

Gyürükorrekció	ΔH_f^o 298	Gyürükorrekció	ΔH_f^o 298
	16.6		22.6
		C-pentanon	5.2
	2.0	C-hexanon	2.2
		C-heptanon	2.3
		C-oktanon	1.5
	2.3	C-nonanon	4.7
		C-dekanon	3.6
		C-undekanon	4.4
	11.4	C-dodekanon	3.0
		C-(C_{15})anon	2.1
 cis	15.3	C-(C_{17})anon	1.1
trans	20.9		
	23.9		
	22.0		

Fg. táblázat. Nitrogéntartalmu vegyületek

Csoport	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
$C-(H)(H)_3$	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77	17.58
$C-(N_A)(C)(H)_2$	-6,0[a]	9.8[a]	5.25[a]	6.90[a]	8.28[a]	9.39[a]	11.09[a]	12.34[a]	
$C-(N_A)(C)_2(H)$	-3.4[a]	-11.7[a]	4.67[a]	6.32[a]	7.64[a]	8.39[a]	9.56[a]	10.23[a]	
$C-(N_A)(C)(H)_3$	-3.0[a]	-34.1[a]	4.35[a]	6.16[a]	7.31[a]	7.91[a]	8.49[a]	8.50[a]	
$N_A-(N_A)(C)$	56.4[a]								
$N-(C)(H)_2$	4.8	29.71	5.72	6.51	7.32	8.07	9.41	10.47	12.28
$N-(C)_2(H)$	15.4	8.94	4.20	5.21	6.13	6.83	7.90	8.65	9.55
$N-(C)_3$	24.4	-13.46	3.48	4.56	5.43	5.97	6.56	6.67	6.50
$N-(N)(H)_2$	11.4	29.13	6.10	7.38	8.43	9.27	10.54	11.52	13.19
$N-(N)(C)(H)$	20.9	9.61	4.82	5.8	6.5	7.0	7.8	8.3	9.0
$N-(N)(C)_2$	29.2	-13.80							
$N-(N)(C_B)(H)$	22.1								
$N_I-(H)$	16.3								
$N_I-(C)$	21.3								
$N_I-(C_B)$[b]	16.7								
$N_A-(H)$	25.1	26.8	4.38	4.89	5.44	5.94	6.77	7.42	8.44
$N_A-(C)$	27								
$N-(C_d)(C)(H)$	15.4								
$N-(C_d)(C)(N)$	30								
$N-(N_I)(C)(H)$	21								
$N-(C_d)(H)_2$	4.8								
$N-(C_d)(C)_2$	24.4								
$N-(C_d)(H)(N)$	21.5								
$N-(C_B)(H)_2$	4.8	29.71	5.72	6.51	7.32	8.07	9.41	10.47	12.28
$N-(C_B)(C)(H)$	14.9								
$N-(C_B)(C)_2$	26.2								
$N-(C_B)_2(H)$	16.3								
$N_A-(N)$	23.0								
$C_B-(N)$	-0.5	-9.69	3.95	5.21	5.94	6.32	6.53	6.56	
$CO-(N)(H)$	-29.6	34.93	7.03	7.87	8.82	9.68	11.16	12.20	
$CO-(N)(C)$	-32.8	16.2	5.37	6.17	7.07	7.66	9.62	11.19	
$N-(CO)(H)_2$	-14.9	24.69	4.07	5.74	7.13	8.29	9.96	11.22	
$N-(CO)(C)(H)$	-4.4	3.9[a]							
$N-(CO)(C)_2$									
$N-(CO)(C_B)(H)$	+0.4								
$N-(CO)_2(H)$	-18.5								
$N-(CO)_2(C)$	-5.9								
$N-(CO)_2(C_B)$	-0.5								

F3. táblázat (folytatás)

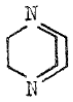
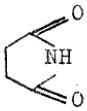
Csoport	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000	1500
$C-(N_A)(C)(H)_2$	-6.0								
$C-(N_A)(C)_2(H)$	-3.4								
$C-(N_A)(C)_3$	-3.0								
$C-(CN)(C)(H)_2$	22.5	40.20	11.10	13.40	15.50	17.20	19.7	21.30	
$C-(CN)(C)_2(H)$	25.8	19.80	11.00	12.70	14.10	15.40	17.30	18.60	
$C-(CN)(C)_3$	29.0	-2.80							
$C-(CN)_2(C)_2$		28.40							
$C_d-(CN)(H)$	37.4	36.58	9.80	11.70	13.30	14.50	16.30	17.30	
$C_d-(CN)_2$	34.1								
$C_d-(NO_2)(H)$		44.4	12.3	15.1	17.4	19.2	21.6	23.2	25.3
$C_B-(CN)$	35.8	20.50	9.8	11.2	12.3	13.1	14.2	14.9	
$C_t-(CN)$	63.8	35.40	10.30	11.30	12.10	12.70	13.60	14.30	15.30
C-(NCO)	-10.2	48.9	15.4						
$C-(NO_2)(C)(H)_2$	-15.1	48.4[a]							
$C-(NO_2)(C)_2(H)$	-15.8	26.9[a]							
$C-(NO_2)(C)_3$		3.9[a]							
$C-(NO_2)_2(C)(H)$	-14.9								
O-(HO)(C)	-5.9	41.9	9.10	10.30	11.2	12.0	13.3	13.9	14.5
$O-(NO_2)(C)$	-19.4	48.50							
O-(C)(CN)	2.0	39.5	10.0						
$O-(C_d)(CN)$	7.5	43.1	13.0						
$O-(C_B)(CN)$	7.0	29.2	8.3						

[a] R. Shaw, The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy groups, J. Wiley, 1975, Part 1, p. 53

[b] N_I: imino N-atom; N_A: azo N-atom

F3. táblázat (folytatás)

Gyürüs vegyületek esetén fellépó korrekciók

	ΔH_f^o	S_{int}^o	C_p^o					
	298	298	300	400	500	600	800	1000
Etilénium	27.7	31.6[a]						
Azetidin	26.2[a]	29.3[a]						
Pirrolidin	6.8	26.7	-6.17	-5.58	-4.80	-4.00	-2.87	-2.17
Piperidin	[b]1.0							
	3.4							
	8.5							

[a] Becsült érték

[b] Piridinben fellépő ortó és paraszubsztitució esetén a korrekció -1.5 kcal mol^{-1} csoportonként. N_I: imino N-atom; N_A: azo N-atom

$C-(N_I)(C)(H)_2 \equiv C-(N)(C)(H)_2$, kijelölt érték

$C-(N_I)(C)_2(H) \equiv C-(N)(C)_2(H)$; $C_d-(N_I)(H) \equiv C_d-(C_d)(H)$

F4. táblázat. Halogéntartalmu vegyületek

Csoport	ΔH^o_f 298	S^o_{int} 298	C^o_p 300	400	500	600	800	1000	1500
C-(F)$_3$(C)	-158.4	42.5	12.7	15.0	16.4	17.9	19.3	20.0	
C-(F)$_2$(H)(C)	(-102.3)	39.1	9.9	12.0		15.1			
C-(F)(H)$_2$(C)	-51.5	35.4	8.1	10.0	12.0	13.0	15.2	16.6	
C-(F)$_2$(C)$_2$	-97.0	17.8	9.9	11.8	13.5				
C-(F)(H)(C)$_2$	-49.0	(14.0)							
C-(F)(C)$_3$	-48.5								
C-(F)$_2$(Cl)(C)	-106.3	40.5	13.7	16.1	17.5				
C-(Cl)$_3$(C)	-20.7	50.4	16.3	18.0	19.1	19.8	20.6	21.0	
C-(Cl)$_2$(H)(C)	(-18.9)	43.7	12.1	14.0	15.4	16.5	17.9	18.7	
C-(Cl)(H)$_2$(C)	-16.5	37.8	8.9	10.7	12.3	13.4	15.3	16.7	
C-(Cl)$_2$(C)$_2$	-22.0	22.4	12.2						
C-(Cl)(H)(C)$_2$	-14.8	17.6	9.0	9.9	10.5	11.2			
C-(Cl)(C)$_3$	-12.8	5.4	9.3	10.5	11.0	11.3			
C-(Br)$_3$(C)		55.7	16.7	18.0	18.8	19.4	19.9	20.3	
C-(Br)(H)$_2$(C)	-5.4	40.8	9.1	11.0	12.6	13.7	15.5	16.8	
C-(Br)(H)(C)$_2$	-3.4								
C-(Br)(C)$_3$	-0.4	-2.0	9.3	11.0					
C-(I)(H)$_2$(C)	8.0	43.0	9.2	11.0	12.9	13.9	15.8	17.2	
C-(I)(H)(C)$_2$	10.5	21.3	9.2	10.9	12.2	13.0	14.2	14.8	
C-(I)(C)$_3$	13.0	0.0	9.7						
C-(I)$_2$(C)(H)	(26.0)	(54.6)	(12.2)	-	(16.4)	(17.0)			
C-(Cl)(Br)(H)(C)		45.7	12.4	14.0	15.6	16.3	17.9	19.0	
H-(F)$_2$(C)	-7.8								
C-(Cl)(C)(O)(H)	-21.6	15.9	(9.0)	(9.9)	(10.5)	(11.2)			
C-(I)(O)(H)$_2$	3.8	40.7							
C$_d$-(C)(Cl)	-2.1	15.0							
C$_d$-(F)$_2$	-77.5	37.3	9.7	11.0	12.0	12.7	13.8	14.5	
C$_d$-(Cl)$_2$	-1.8	42.1	11.4	12.5	13.3	13.9	14.6	15.0	
C$_d$-(Br)$_2$		47.6	12.3	13.2	13.9	14.3	14.9	15.2	
C$_d$-(F)(Cl)		39.8	10.3	11.7	12.6	13.3	14.2	14.7	
C$_d$-(F)(Br)		42.5	10.8	12.0	12.8	13.5	14.3	14.7	
C$_d$-(Cl)(Br)		45.1	12.1	12.7	13.5	14.1	14.7	14.7	
C$_d$-(F)(H)	-37.6	32.8	6.8	8.4	9.5	10.5	11.8	12.7	
C$_d$-(Cl)(H)	-1.2	35.4	7.9	9.2	10.3	11.2	12.3	13.1	
C$_d$-(Br)(H)	11.0	38.3	8.1	9.5	10.6	11.4	12.4	13.2	

F4 táblázat (folytatás)

C_d-(I)(H)	24.5	40.5	8.8	10.0	10.9	11.6	12.6	13.3
C_t-(Cl)		33.4	7.9	8.4	8.7	9.0	9.4	9.6
C_t-(Br)		36.1	8.3	8.7	9.0	9.2	9.5	9.7
C_t-(I)		37.9	8.4	8.8	9.1	9.3	9.6	9.8

F4. táblázat (folytatás)

	ΔH_f^o	S_{int}^o	C_p^o					
Csoport	298	298	300	400	500	600	800	1000
Arének								
C_B-(F)	-42.8	16.1	6.3	7.6	8.5	9.1	9.8	10.2
C_B-(Cl)	-3.8	18.9	7.4	8.4	9.2	9.7	10.2	10.4
C_B-(Br)	10.7	21.6	7.8	8.7	9.4	9.9	10.3	10.5
C_B-(I)	24.0	23.7	8.0	8.9	9.6	9.9	10.3	10.5
C-(C_B)(F)$_3$	-162.7	42.8	12.5	15.3	17.2	18.5	20.1	21.0
C-(C_B)(Br)(H)$_2$	-5.1							
C-(C_B)(I)(H)$_2$	8.4							
Nem közvetlenül szomszédos csoportok hatása								
orto (F)(F)	5.0	0	0	0	0	0	0	0
orto (Cl)(Cl)	2.2							
orto (alk)(halogén)[a]	0.6							
cis2(halogén)(halogén)	-0.3							
cis2(halogén)(alk)	-0.8							

[a] Halogén = csak Cl, Br, I

A gauche korrekció = 1,0 kcal mol^{-1} Cl, Br és I esetén; X-Me és F-halogén esetén nulla

F5. táblázat. Kéntartalmu vegyületek

	ΔH_f^o	S_{int}^o	C_p^o					
Csoport	298	298	300	400	500	600	800	1000
$C-(H)_3(S)$ [a]	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
$C-(C)(H)_2(S)$	-5.65	9.88	5.38	7.08	8.60	9.97	12.26	14.15
$C-(C)_2(H)(S)$	-2.64	-11.32	4.85	6.51	7.78	8.69	9.90	10.57
$C-(C)_3(S)$	-0.55	-34.41	4.57	6.27	7.45	8.15	8.72	8.10
$C-(C_B)(H)_2(S)$	-4.73							
$C-(C_d)(H)_2(S)$	-6.45							
$C-(H)_2(S)_2$	-6.0 ± 3							
$C_E-(S)$ [b]	-1.8	10.20	3.90	5.30	6.20	6.60	6.90	6.90
$C_d-(H)(S)$ [c]	8.56	8.0	4.16	5.03	5.81	6.50	7.65	8.45
$C_d-(C)(S)$	10.93	-12.41	3.50	3.57	3.83	4.09	4.41	5.00
$S-(C)(H)$	4.62	32.73	5.86	6.20	6.51	6.78	7.30	7.71
$S-(C_B)(H)$	11.96	12.66	5.12	5.26	5.57	6.03	6.99	7.84
$S-(C)_2$	11.51	13.15	4.99	4.96	5.02	5.07	5.41	5.73
$S-(C)(C_d)$	9.97							

F5. táblázat. (folytatás)

Csoport	ΔH^o_f 298	S^o_{int} 298	C^o_p 300	400	500	600	800	1000
$S-(C_d)_2$	-4.54	16.48	4.79	5.58	5.53	6.29	7.94	9.73
$S-(C_B)(C)$	19.16							
$S-(C_B)_2$	25.90							
$S-(S)(C)$	7.05	12.37	5.23	5.42	5.51	5.51	5.38	5.12
$S-(S)(C_B)$	14.5							
$S-(S)_2$	3.01	13.4	4.7	5.0	5.1	5.2	5.3	5.4
$C-(SO)(H)_3$ [d]	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
$C-(C)(SO)(H)_2$	-7.72							
$C-(C)_3(SO)$	-3.05							
$C-(C_d)(SO)(H)_2$	-7.35							
$C_B-(SO)$ [e]	2.3							
$SO-(C)_2$	-14.41	18.10	8.88	10.03	10.50	10.79	10.98	11.17
$SO-(C_B)_2$	-12.0							
$C-(SO_2)(H)_3$ [f]	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
$C-(C)(SO_2)(H)_2$	-7.68							
$C-(C)_2(SO_2)(H)$	-2.62							
$C-(C)_3(SO_2)$	-0.61							
$C-(C_d)(SO_2)(H)_2$	-7.14							
$C-(C_B)(SO_2)(H)_2$	-5.54							
$C_B-(SO_2)$ [g]	2.3							
$C_d-(H)(SO_2)$	12.5							
$C_d-(C)(SO_2)$	14.5							
$SO_2-(C_d)(C_B)$	-68.6							
$SO_2-(C_d)_2$	-73.6							
$SO_2-(C)_2$	-69.74	20.90	11.52					
$SO_2-(C)(C_B)$	-72.29							
$SO_2-(C_B)_2$	-68.58							
$SO_2-(SO_2)(C_B)$	-76.25							
$CO-(S)(C)$ [h]	-31.56	15.43	5.59	6.32	7.09	7.76	8.89	9.61
$S-(H)(CO)$	-1.41	31.20	7.63	8.09	8.12	8.17	8.50	8.24
$C-(S)(F)_3$		38.9						
$CS-(N)_2$ [i]	-31.56	15.43	5.59	6.32	7.09	7.76	8.89	9.61
$N-(CS)(H)_2$	12.78	29.19	6.07	7.28	8.18	8.91	10.09	10.98

[a] $C-(S)(H)_3 \equiv C-(C)(H)_3$, kijelölt érték

[b] $C_B-(S) \equiv C_B-(O)$, kijelölt érték

[c] $C_d-(S)(H) \equiv C_d-(O)(H)$, kijelölt érték

[d] $C-(SO)(H)_3 \equiv C-(CO)(H)_3$, kijelölt érték

[e] $C_B-(SO) \equiv C_B-(CO)$, kijelölt érték

[f] $C-(SO_2)(H)_3 \equiv C-(SO)(H)_3$, kijelölt érték

[g] $C_B-(SO_2) \equiv C_B-(CO)$, kijelölt érték

[h] $CO-(S)(C) \equiv CO-(C)_2$, kijelölt érték

[i] $CS-(N)_2 \equiv CO-(C)_2$, kijelölt érték

[j] $S-(S)(N) \equiv O-(O)(C)$, kijelölt érték

[k] $SO-(N)_2 \equiv CO-(C)_2$, kijelölt érték

[l] $SO_2-(N)_2 \equiv SO-(N)_2$, kijelölt érték

F5. táblázat (folytatás)

Csoport	ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000
S-(S)(N)[j]	-4.90							
N-(S)$(C)_2$	29.9							
SO-$(N)_2$[k]	-31.56							
N-(SO)$(C)_2$	16.0							
SO_2-$(N)_2$[l]	-31.56							
N-$(SO_2)(C)_2$	-20.4							

Gyürüs kéntartalmu vegyületek esetén fellépő korrekciók

Gyürü (G)		ΔH_f^o 298	S_{int}^o 298	C_p^o 300	400	500	600	800	1000
	(2)	17.7	29.5	-2.9	-2.6	-2.7	-3.0	-4.3	-5.8
	(2)	19.4	27.2	-4.6	-4.2	-3.9	-3.9	-4.6	-5.7
	(2)[n]	1.7	23.6	-4.9	-4.7	-3.7	-3.7	-4.4	-5.6
	(1)	0	16.1	-6.2	-4.3	-2.8	-0.7	0.9	-1.3
	(1)	3.9							
	(2)[m]	5.0							

[m] Feltételezzük, hogy a gyürükorrekció és esetén megegyezik.

[n] Feltételezzük, hogy a gyürükorrekció és esetén megegyezik.

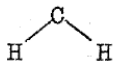
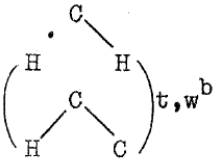
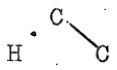
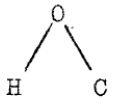
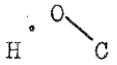
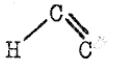
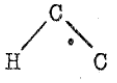
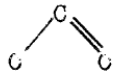
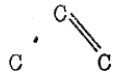
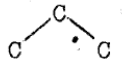
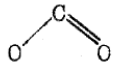
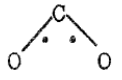
F5. táblázat (folytatás)

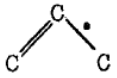
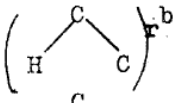
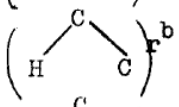
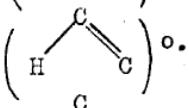
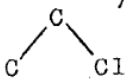
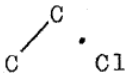
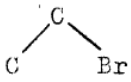
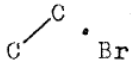
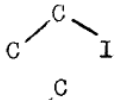
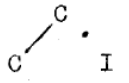
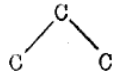
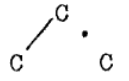
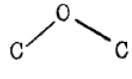
Gyürüs kéntartalmu vegyületek esetén fellépő korrekciók

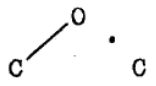
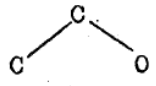
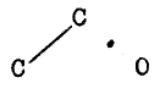
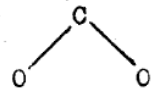
		ΔH_f^o	S_{int}^o	C_p^o					
Gyürü (G)		298	298	300	400	500	600	800	1000
	(1)	5.0							
	(2)	5.7							
	(2)	1.7	23.6	-4.9	-4.7	-3.7	-3.7	-4.4	-5.6

F6. táblázat

Rezgési szabadsági fokok közepes hullámszámai[a]

Vegyérték rezgések	$\bar{\nu}$ /cm^{-1}	Deformációs rezgések	$\bar{\nu}$/cm^{-1}
C=O	1700		1450
C-O	1400	 t,w[b]	1000
C — O éterek	1100		1150
C — O savak, észterek	1200		
C-O	710		800
C=C	1650		1200
C-C	1300		840
C-C	1000		1150
C . C[c]	675		1150
C-H; O-H; N-H	3100		
S-H	2600		420
C-H	2200		290
C-F	1100		420
C-F	820		420
C-Cl	650		420

Vegyérték rezgések	$\bar{\nu}$ /cm^{-1}	Deformációs rezgések	$\bar{\nu}$ /cm^{-1}
C·Cl	490	C=C=C	850
C–I	500		635
C·I	375		700
C–Br	560		700
C·Br	420	 o.p.	700
			400
			280
			360
			250
			320
			220
			420
			300
			400

vegyérték rezgések	$\bar{\nu}$ /cm^{-1}	deformációs rezgések	$\bar{\nu}$/cm^{-1}
			280
			400
			280
			400

[a] A deformációs rezgésekre jól érvényesül az $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_2 = (\mu_2/\mu_1)^{1/2}$ összefüggés. A redukált tömeg az A-R-B deformációs rezgésre: $\mu = M_A M_B /(M_A + M_B)$.

[b] A metilén és metil bólogató és torziós rezgéseket, amelyek hullámszáma 1000-1300 cm^{-1} közötti, a $(H-C-C)_{t,w}$ ollózó rezgésekkel megegyezőnek tekintjük 1150 cm^{-1} közepes hullámszámmal. A metilén bólogató rezgés hullámszáma kisebb ($\sim$700 cm^{-1}), ami csaknem megegyezik a (H-C=C) síkdeformációs rezgéssel az olefinek esetében.

[c] Az atomok közötti magányos pontok egyelektronos kötést jelölnek.

F7. táblázat Harmonikus oszcillátor hozzájárulása C_p^o-hez

hullámszám/cm^{-1}	Hómérséklet/K						
	300	400	500	600	800	1000	1500
100	1,95	1,97	1,97	1,98	1,98	1,98	1,98
200	1,84	1,90	1,93	1,95	1,97	1,97	1,98
250	1,76	1,86	1,90	1,93	1,95	1,97	1,98
300	1,68	1,80	1,87	1,90	1,94	1,96	1,97
350	1,58	1,74	1,83	1,87	1,92	1,95	1,97
400	1,47	1,68	1,78	1,84	1,90	1,93	1,96
500	1,26	1,53	1,68	1,76	1,86	1,90	1,95
600	1,04	1,37	1,56	1,68	1,80	1,87	1,93
800	0,66	1,04	1,30	1,47	1,68	1,78	1,89
1000	0,38	0,74	1,04	1,26	1,53	1,68	1,84
1200	0,21	0,51	0,80	1,04	1,37	1,56	1,78
1500	0,08	0,26	0,51	0,74	1,12	1,37	1,68
2000	0,01	0,08	0,21	0,38	0,74	1,04	1,30
2500	0,00	0,02	0,08	0,18	0,46	0,74	1,26
3000	0,00	0,00	0,03	0,08	0,26	0,51	1,04

F 8. táblázat Harmonikus oszcillátor abszolut entrópiája

Hullámszám/cm^{-1}	Hőmérséklet/K							
	300	400	500	600	800	1000	1200	1500
50	4.8	5.4	5.9	6.3	6.8	7.3	7.7	8.1
75	4.1	4.7	5.0	5.4	6.0	6.5	6.9	7.3
100	3.4	4.1	4.5	4.8	5.6	5.9	6.3	6.7
125	3.1	3.6	4.1	4.4	5.2	5.5	5.9	6.3
150	2.7	3.3	3.7	4.1	4.7	5.0	5.4	5.9
200	2.2	2.7	3.1	3.5	4.1	4.4	4.8	5.3
250	1.8	2.3	2.7	3.0	3.6	4.1	4.5	4.9
300	1.4	1.9	2.3	2.7	3.3	3.6	4.1	4.5
350	1.2	1.7	2.1	2.4	3.0	3.4	3.8	4.2
400	1.0	1.4	1.8	2.1	2.7	3.2	3.5	3.8
500	0.7	1.1	1.4	1.8	2.3	2.7	3.0	3.5
600	0.5	0.8	1.0	1.4	1.9	2.3	2.7	3.1
700	0.3	0.6	0.8	1.2	1.7	2.1	2.4	2.8
800	0.2	0.5	0.8	1.0	1.4	1.8	2.1	2.6
900	0.2	0.4	0.6	0.8	1.2	1.6	1.9	2.3
1000	0.1	0.3	0.5	0.7	1.1	1.4	1.8	2.1
1200	0.0	0.1	0.3	0.5	1.8	1.0	1.4	1.8
1500	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.8	1.1	1.4
2000	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
2500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7
3000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	0.5
3500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3

F9. táblázat Szabad rotorokra vonatkozó I, Q_T és S^o értékek 300 K hőmérsékleten[c]

Rotor	$(\sigma)^a$	Tehetetlenségi nyomaték[b]	Q_T(300 K)	$S^o_{f(int)}$[c] 300 K	600 K	1000 K
$-CH_3$	(3)	3.0	3.7	5.8	6.5	7.0
$-CH_2$	(2)	1.8	4.2	5.3	6.0	6.5
$-CHD$	(1)	3.0	11.0	5.8	6.5	7.0
$-C_2H_5$	(1)	17.0	25.0	7.5	8.2	8.7
-i-Propil	(1)	56.0	43.0	8.6	9.3	9.8
-t-butil	(3)	100.0	20.0	9.2	9.9	10.4
-fenil	(2)	88.0	29.0	8.9	9.6	10.1
-benzil	(1)	~170.0	81.0	9.7	10.4	10.9
-OH	(1)	1.0	6.2	4.6	5.3	5.8

[a] A momentumot a C-X tengelyre számítjuk. A telített kötésekre tetraéderes, a kettős kötésű atomoknál 120^o-os (2.09) szögeket tételezünk fel.

[b] Az egység: atomtömegegység.Angström^2 . Feltételezzük, hogy a roton végtelen tömeghez kapcsolódik.

[c] $$S^o_f = R \ln Q_T + R \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} = 4{,}6 + \frac{R}{2} \ln \left[\frac{I_r}{\sigma^2} \cdot \frac{T}{300} \right]$$

F9a táblázat. Szabad rotor entropiájának csökkenése V, T és Q_T függvényében

	$1/Q_T$		
V/RT	0.0	0.2	0.4
0.0	0.0	0.0	0.0
1.0	0.1	0.1	0.1
2.0	0.4	0.4	0.4
3.0	0.8	0.8	0.7
4.0	1.1	1.1	1.0
5.0	1.4	1.4	1.2
6.0	1.7	1.6	1.4
8.0	2.0	2.0	1.7
10.0	2.3	2.2	1.9
15.0	2.7	2.6	2.2
20.0	3.1	2.9	2.4

F10 táblázat. Gátolt rotor C_p^o - járulékai

V/ RT	(λ_r)				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
0,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,5	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0
1,0	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1
1,5	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1
2,0	1,7	1,7	1,5	1,4	1,2
2,5	1,9	1,9	1,7	1,5	1,3
3,0	2,1	2,0	1,8	1,6	1,3
4,0	2,3	2,2	2,0	1,7	1,4
6,0	2,3	2,2	1,9	1,5	1,2
8,0	2,2	2,1	1,7	1,3	0,9
10,0	2,1	2,0	1,5	1,0	0,7
15,0	2,1	1,8	1,2	0,7	0,4
20,0	2,0	1,7	1,0	0,5	0,2

F11 táblázat. Jellemző rotációs gátak egyes kötések mentén
(kcal mol^{-1}egységekben)

Kötés	V	Kötés	V/kcal $mól^{-1}$
CH_3-CH_3	2.9	CH_3-OH	1.1
$CH_3-C_2H_5$	2.8	CH_3-OCH_3	2.7
CH_3-izopropil	3.6	CH_3-NH_2	1.9
CH_3-t-butil	4.7	CH_3-NHCH_3	3.3
$CH_3-CH=CHCH_3$ cis	0.75[a]	$CH_3-N(CH_3)_2$	4.4
$CH_3-CH=CHCH_3$ trans	1.95	CH_3-SiH_3	1.7
CH_3-vinil	2.0	$CH_3-SiH_2CH_3$	1.7
CH_3-CH_2F	3.3	CH_3-PH_2	2.0
CH_3-CF_3	3.5	CH_3-SH	1.3
CF_3-CF_3	4.4	CH_3-SCH_3	2.1
CH_3-CH_2Cl	3.7	CH_3-CHO	1.2
CH_2Cl-CF_3	5.8	CH_3-COCH_3	0.8
CCl_3-CCl_3	10.8	CH_3-allen	1.6
CH_3-CH_2Br	3.6	CH_3-(izobutén)	2.2
CH_3-CH_2I	3.2	$CH_3-CO(OH)$	0.5
CH_3-fenil	0	CH_3-(epoxid gyürü)	2.6
CH_3-CCCH_3	0	$(CH_3)_2N-COCH_3$	20.0
CH_3-NO_2	0	CH_3-OCHO	1.2
CH_3O-NO	9.0	CH_3-ONO_2	2.3
CH_3O-NO_2	9.0	CH_3-O-vinil	3.4
$CH_3O-CO(CH_3)$	13		

[a] Ugy tünik, hogy "cisz-hatás" lép fel: F, Cl, CH_3 és CN cisz-helyzetben a CH_3 csoporttal $\sim$ 1.4 kcal mol^{-1} értékkel csökkenti a rotációs gátat.

F12. táblázat

Szabadgyökök csoportadditivitási táblázata[a]

Gyök	ΔH_f°	S°	C_p°						
			300	400	500	600	800	1000	1500
[•C-(C)(H)$_2$]	35.82	30.7	5.99	7.24	8.29	9.13	10.44	11.47	13.14
[•C-(C)$_2$(H)]	37.45	10.74	5.16	6.11	6.82	7.37	8.26	8.84	9.71
[•C-(C)$_3$]	38.00	-10.77	4.06	4.92	5.42	5.75	6.27	6.35	6.53
[C-(C•)(H)$_3$]	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77	17.58
[C-(C•)(C)(H)$_2$]	-4.95	9.42	5.50	6.95	8.25	9.35	11.07	12.34	14.25
[C-(C•)(C)$_2$(H)]	-1.90	-12.07	4.54	6.00	7.17	8.05	9.31	10.05	11.17
[C-(C•)(C)$_3$]	1.50	-35.10	4.37	6.13	7.36	8.12	8.77	8.76	8.12
[C-(O•)(C)(H)$_2$]	6.1	36.4	7.9	9.8	10.8	12.8	15.0	16.4	-
[C-(O•)(C)$_2$(H)]	7.8	14.7	7.7	9.5	10.6	12.1	13.7	14.5	-
[C-(O•)(C)$_3$]	8.6	-7.5	7.2	9.1	9.8	11.1	12.1	12.3	-
[C-(S•)(C)(H)$_2$]	32.4	39.0	9.0	10.6	12.4	13.6	15.8	17.4	-
[C-(S•)(C)$_2$(H)]	35.5	17.8	8.5	10.0	11.6	12.3	13.8	14.6	-
[C-(S•)(C)$_3$]	37.5	-5.3	8.2	9.8	11.3	11.8	12.2	12.3	-
[•C-(C)$_2$(C$_d$)]	23.2	27.65	5.39	7.14	8.49	9.43	11.04	12.17	14.04
[•C-(H)(C)(C$_d$)]	25.5	7.02	4.58	6.12	7.19	8.00	9.11	9.78	10.72
[•C-(C)$_2$(C$_d$)]	24.8	-15.00	4.00	4.73	5.64	6.09	6.82	7.04	7.54
[C$_d$-(C•)(H)]	8.59	7.97	4.16	5.03	5.81	6.50	7.65	8.45	9.62
[C$_d$-(C•)(C)]	10.34	-12.30	4.10	4.71	5.09	5.36	5.90	6.18	6.40
[•C-(C$_B$)(H)$_2$]	23.0	26.85	6.49	7.84	9.10	9.98	11.34	12.42	14.14
[•C-(C$_B$)(C)(H)]	24.7	6.36	5.30	6.87	7.85	8.52	9.38	9.84	10.12
[•C-(C$_B$)(C)$_2$]	25.5	-15.46	4.72	5.48	6.20	6.65	7.09	7.10	6.94
[C$_B$-C•]	5.51	-7.69	2.67	3.14	3.68	4.15	4.96	5.44	5.98
[C-(•CO)(H)$_3$]	-5.4	66.6	12.74	14.63	16.47	18.17	21.14	23.27	-
[C-(•CO)(C)(H)$_2$]	-0.3	45.8	12.7	14.5	15.8	16.8	19.2	20.7	-
[C-(•CO)(C)$_2$(H)]	2.6	(23.7)	(11.5)	(12.8)	(14.3)	(15.5)	(17.4)	(18.5)	-
[•C-(H)(C)]	(55.3)	30.23	5.38	5.67	5.89	6.09	6.60	6.97	7.74
[•C-(C)$_2$]	(53.4)	10.24	3.72	4.13	4.38	4.53	4.86	4.95	4.91
(C-(•N)(C)(H)$_2$]	-6.6	9.8	5.25	6.90	8.28	9.39	11.09	12.34	-
[C-(•N)(C)$_2$(H)]	-5.2	-11.7	4.67	6.32	7.64	8.39	9.56	10.23	-
[C-(•N)(C)$_3$]	(-3.2)	34.1	4.35	6.16	7.31	7.91	8.49	8.50	-
[•C-(N)$_2$(CN)]	(58.2)	58.5	10.66	12.82	14.48	15.89	18.08	19.80	-
[•C-(H)(C)(CN)]	(56.8)	40.0	9.1	11.4	13.1	14.4	16.3	17.4	-
[•C-(C)$_2$(CN)]	(56.1)	19.6	8.8	10.4	11.3	12.3	13.7	14.5	-
[•N-(H)(C$_B$)]	38.0	27.3	4.6	5.4	6.0	6.4	7.2	7.7	8.6
[•N-(C)(C$_B$)]	42.7	(6.5)	(3.9)	(4.2)	(4.7)	(5.0)	(5.6)	(5.8)	(5.9)
[C$_B$-O•]	-0.5	-9.69	5.95	5.21	5.94	6.32	6.53	6.56	-

F12 táblázat (folytatás)

[C-($CO_2^\bullet$)(H)$_3$]	-47.5	71.4	14.4	17.8	20.4	23.1	27.1	29.6	-
[C-($CO_2^\bullet$)(H)$_2$(C)]	-41.9	49.8	15.5	18.5	20.3	22.3	27.5	27.2	-
[C-($CO_2^\bullet$)(H)(C)$_2$]	-39.0	-12.1	(4.5)	(6.0)	(7.2)	(8.0)	(9.3)	(10.1)	(11.2)
[C-(N_A)(H)$_3$]	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77	17.58
[C-(N_A)(C)(H)$_2$]	-5.5	9.42	5.50	6.95	8.25	9.35	11.07	12.34	14.25
[C-(N_A)(C)$_2$(H)]	-3.3	-12.07	4.54	6.00	7.17	8.05	9.31	10.05	11.17
[C-(N_A)(C)$_3$]	-1.9	-35.10	4.37	6.13	7.36	8.12	8.77	8.76	8.12
[N_A-(C)]	32.5	8.0	4.0	4.4	4.7	4.8	5.1	5.3	5.2
[N_A-($N_A^\bullet$)(C)]	74.2	36.1	7.8	8.2	8.4	8.6	8.9	9.0	9.0

[a] a zárójelben közölt értékek becsült adatok

Tömegkorrekció konjugált rendszerekben

a) Ha rezonancia-stabilizált kötés két oldalán megegyező számú C-atom van, az entrópia 0.7 cal $mol^{-1}K^{-1}$-el növelendő, pl.:

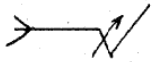
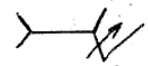
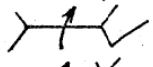
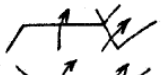
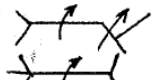
$CH_2 = (C \dot{-} C)\langle^{CH_3}_{H}$ $\quad m_1 = CH_2, \quad m_2 = CH_3 + H$

b) Ha az előbbi tömegek egy C-atommal eltérnek, az entrópia 0.3 cal $mol^{-1}K^{-1}$-el növelendő (pl. $CH_2 = C \dot{-} CH_2$, $m_1 = CH_2$ $m_2 = H_2$).

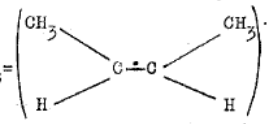
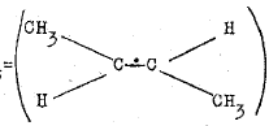
Rotációs gát korrekciók (l. a szöveget)

		C^o_p						
	S^o	300	400	500	600	800	1000	1500
$V_o(R^\bullet) = \frac{2}{3} V_o(RH)$								
(CH_3 –f– $^\bullet$ R)G = 3	+0.5	0	-0.1	-0.2	-0.3	-0.3	-0.3	-0.2
(∞ –f– $^\bullet$ R)G = 3	+0.5	0.1	0.1	0	-0.2	-0.3	-0.4	-0.4

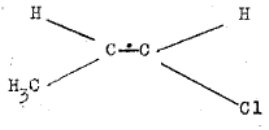
F13 táblázat. Jellemző rotációs gátak egyes kötések mentén metilnél nagyobb csoportok esetén

Csoport	V/kcal mol^{-1}
C_2H_5 — C_3H_7	4.2, 5.3
t Bu — n Pr	10.9
	6.5
	7.0
	8.9
	4.2, 4.4
	9.3, 11.0
	10.8
	7.8

F14 táblázat. Metil-szubsztituált etilének torziós rezgéseinek hullámszámai[b]

π kötés	$\bar{\nu}^a/cm^{-1}$	$\bar{\nu}^a/cm^{-1}$ (Három elektron kötés)	μ /atomi-tömegegység
Etilén (C_2H_4)	1000		
$(E)_t = CH_2{=}CH_2$		500	1.0
Propilén (C_3H_6)	800		
$(P)_t = CH_2{=}CHCH_3$		400	1.78
Izobutén (C_4H_8)	700		
$(i\text{-}B)_t = (CH_3)_2C{=}CH_2$		350	1.88
cis-2-Butén (C_4H_8)	400		
$(C\text{-}2\text{-}B)_t$= 		200	8.0
trans-2-Butén	300		
$(t\text{-}2\text{-}B)_t$= 		150	8.0
2-Metil-2-butén	250		
$(2\text{-}MB\text{-}2)_t = (CH_3)_2C{=}CHCH_3$		125	10.4
Tetrametil-etilén	(210)		
$(TME)_t = (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$		105	15.0

[a] A torziós rezgések hullámszámára teljesül a $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_2 = (\mu_2/\mu_1)^{1/2}$ összefüggés, ahol μ a telítetlen kötés bázisatomjaihoz kapcsolódó tömegek szorzatának és összegének hányadosát jelenti, pl. a



esetében

$$\mu = \frac{(16)(36.5)}{52.5}$$

[b] Feltételezzük, hogy a háromelektronos kötések mentén fellépő rezgések hullámszáma a kettőskötések mentén fellépő rezgésekének felével egyenlő.

3. BEVEZETÉS AZ ELEMI REAKCIÓK KINETIKÁJÁNAK ELMÉLETEIHEZ

oldal

3.1. Reakciósebességi elméletek 73

3.2. Energia és energiaeloszlás 78
3.2.1. Egyes atomok és molekulák energiája 78
3.2.2. A Boltzmann-féle eloszlási függvény 80
3.2.3. A Maxwell-féle eloszlási függvény 82
3.2.4. Az energiaeloszlási függvények néhány speciális alakja 86

3.3. Ütközési sebesség, ütközési szám 88
3.3.1. Fali ütközések sebessége 88
3.3.2. Gázfázisú ütközések sebessége, szóródási keresztmetszet 88

3.4. Az aktiválás 94
3.4.1. Termikus aktiváció 94
3.4.2. Fotokémiai aktiváció 96
3.4.3. Radiokémiai aktiváció 97
3.4.4. Kémiai aktiváció 98

3.5. Irodalom és feladatok 100
A 3. fejezetben hivatkozott irodalom 100
Forrásmunkák és ajánlott irodalom 100
Kérdések és gyakorlatok 101

3.1. Reakciósebességi elméletek

A kémiai átalakulások gyakran igen bonyolult folyamatok. Ezek a folyamatok elemi lépésekből, ún. elemi kémiai reakciókból épülnek fel.

Az elemi kémiai reakciók (röviden: elemi reakciók) egytipusu, egyszerü kémiai átalakulások, amelyekben kémiailag azonos molekuláris szintü történések révén a reaktáns molekulák átalakulnak termék molekulákká. (Itt a molekula tágabb értelemben értendő, amely magában foglalja az atomokat és szabad gyököket is.) A fenti értelemben egytipusú és kémiailag azonos átalakulásokban különféle kvantumállapotú reaktáns molekulák vehetnek részt és a termék molekulák különféle kvantumállapotban képződhetnek.† Meghatározott kvantumállapotú reaktánsok átalakulását meghatározott kvantumállapotú termék molekulákká elemi kémiai-fizikai reakcióknak nevezzük. Az elemi kémiai reakció a különféle kvantumállapotu molekulák részvételével végbemenő kémiailag azonos elemi kémiai-fizikai reakciók összessége. Ennek megfelelően az elemi kémiai reakció sebessége a kémiailag azonos kémiai-fizikai reakciók sebességének a reagáló molekulák aktuális eloszlási függvénye szerint sulyozott átlaga. Igy az elemi reakció sebességi együtthatója is egy átlag.

A kémiai kinetika elmélete, kiindulva az elemi kémiai--fizikai reakciók vizsgálatából, lényegében az elemi kémiai reakciók kinetikai sajátságainak meghatározását tekinti fő feladatának, majd ezek ismeretében jut el a komplex kémiai

---

† Például az A atom és a BC kétatomos molekula reakcióját vizsgálva; kémiailag azonos specieszeknek tekintendők mindazok a BC molekulák, amelyek különféle kvantumállapotokban (pl. különféle rezgési-forgási állapotban) találhatók. Ennek megfelelően kémiailag azonosak az összes A + BC → → AB + C átalakulások, függetlenül attól, hogy milyen kvantumállapotu BC molekulák reagálnak és milyen kvantumállapotú AB molekulák képződnek.

reakciók törvényszerüségeinek értelmezéséhez. Ezért a kémiai kinetika történetében és a kinetikai kutatás jelenében központi szerepet foglaltak el és töltenek be ma is az elemi reakciók kinetikai sajátságainak kisérleti és elméleti meghatározásai.

Az elemi reakciók sebességét meghatározó tényezők felderitése és a sebesség számitása - amennyiben lehetséges elsődleges elvekből kiindulva – nehezen megoldható problémának bizonyult. Századunk elején a merev gömb közelitésén alapuló egyszerü ütközési elméletet széles körben és kizárólagosan alkalmazták a kémiai kinetikában. Hamarosan azonban kitünt, hogy ez az egyszerü elmélet már nem elégiti ki azokat az igényeket, amelyeket az uj kisérleti meghatározások támasztottak. A kinetikai elméletek fejlődésében nagyon jelentős előrelépést jelentett, a 30-as években, az átmeneti állapot elmélet ("abszolut" reakciósebességi elmélet) kifejlesztése, ami elsősorban Eyring és munkatársainak nevéhez füződik. Az átmeneti állapot elmélet első izben tette lehetővé lényegi ismeretek szerzését az elemi reakciók lejátszódásáról és e reakciók sebességét befolyásoló tényezőkről. Az átmeneti állapot elméletet mind a mai napig széles körben alkalmazzák a kisérleti kinetikai eredmények értelmezésére és a reakciósebességek számitására. Az elméletnek a kinetika történetében egyedülálló sikere nyilvánvalóan egyszerüségének és eredményességének következménye.

A legujabb időkig nem merült fel sürgetően alternativ kinetikai elméletek kifejlesztésének szükségessége, mivel a kisérleti eredmények pontossága nem tett lehetővé egyértelmü

döntést a különféle elméletek között. Azonban az utolsó egy-másfél évtized alatt bevezetett kisérleti kinetikai módszerek olyan pontos adatokat szolgáltattak, amelyek már lehetővé tették és megkivánták az elemi reakciók mechanizmusának igényesebb vizsgálatát. Ennek következményeként az elméleti kémiai kinetika fejlődése a legujabb időkben felgyorsult, és ez egyrészt a korábbi elméletek felülvizsgálatához illetve ujraértékeléséhez, másrészt teljesen ujtipusu elméletek kifejlődéséhez vezetett.

A kémiai kinetika szinte valamennyi elmélete szorosabb-lazább kapcsolatban áll az un. Arrhenius törvénnyel:

$$k = A\, e^{-E_A/RT}$$

amely csaknem százéves multra tekint vissza [1]. Az Arrhenius egyenlet sikerének oka egyrészt széles körben történő alkalmazhatóságában, másrészt egyszerüségében keresendő. Az egyenlet csak két paramétert tartalmaz, az E_A kisérleti vagy Arrhenius-féle aktiválási energiát és az A preexponenciális tényezőt, amelyek - az eredeti feltételezés szerint - nem függnek a hőmérséklettől. Az Arrhenius paraméterek a kisérleti adatokból származtatott mennyiségek; definiáló egyenleteik

$$E_A = \frac{d \ln k}{d\, 1/RT} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

és

$$A = k\, e^{E_A/RT}$$

Arrhenius és van't Hoff ugy értelmezték az aktiválási energiát, mint annak az energiagátnak a magasságát, amelyet a rendszernek le kell győznie ahhoz, hogy az elemi reakció végbemenjen. Ez a feltevés közelitőleg igaz ugyan, de a kifinomultabb, modern elméletekből kitünt, hogy nem kellően pontos. Tudjuk, hogy a kémiai reakció valószinüsége meglehetősen bonyolult módon függ a reagáló molekulák különféle fajtájú energiájától (a transzlációs-, rotációs-, vibrációs- és elektronenergiától) és a reaktánsok konfigurációjától (az atomok egy-

máshoz képest elfoglalt helyzetétől). Másrészt, a legujabb és pontos kisérleti vizsgálatok bizonyitották az Arrhenius törvénytől való eltérés tényét. Nevezetesen megállapitást nyert, hogy a log k - 1/T ábrázolás - elég széles hőmérsékleti tartományban vizsgálva - görbült, és az Arrhenius paraméterek nem függetlenek a hőmérséklettől [2-4]. A modern kinetikai elméletektől elvárható, hogy feltárják az Arrhenius paraméterek fizikai jelentését és értelmezzék az Arrhenius egyenlettől való eltéréseket.

A kinetikai elméletek két nagy csoportját lehet megkülönböztetni aszerint, hogy a tárgyalásban felhasználják-e a potenciálfelület fogalmát vagy sem. (A potenciálfelületek a potenciális energia ábrázolásai a reagáló molekuláris rendszer megfelelő kötéstávolságaival és kötészögeivel szemben; lásd az 5. fejezetet.) A kvantummechanikai módszerek egyre inkább alkalmassá válnak a legegyszerübb rendszerek reális potenciálfelületeinek számitására, és legujabban sikeres kisérletek történtek, a legegyszerübb kémiai reakciók esetében, a reakciósebesség problémájának egzakt kvantummechanikai tárgyalására. A pontos kvantummechanikai kezelés kilátásai azonban kissé bonyolultabb reakciók és 3-nál többatomos reagáló rendszerek esetében egyáltalán nem biztatóak. Ezzel szemben jó eredmények érhetők el már ma is a klasszikus vagy kvázi-klasszikus mechanikai közelitést alkalmazó dinamikai elméletekkel (lásd a trajektória számitásokat a 6. fejezetben), amelyek nemcsak a kinetikai paraméterek (sebességi együtthatók és Arrhenius paraméterek) számitására alkalmasak, hanem képesek az elemi reakciók finom mechanizmusának, az elemi történések dinamikájának részletes feltárására is. Ezek a dinamikai elméletek az elemi kémiai történéseket a reagáló rendszert reprezentáló pontnak a potenciálfelületen történő mozgásaként tárgyalják (ld. a 6. fejezetet), mig pl. az átmeneti állapot elmélet csak a potenciálfelület egyes kitüntetett helyeinek sajátságait vizsgálja (ld. a 7. fejezetet). Más elméletek esetében (ld. pl. az ütközési elméletet a 4. fejezetben) nem nyilvánvaló a kapcsolat a potenciálfelületekkel.

A kinetikai elméletek egy csoportja a reakciósebesség számitásának egyszerüsitése céljából egy un. egyensulyi hipotézist vezet be. Ilyen "egyensulyi elmélet" pl. az átmeneti állapot elmélet. Mások - mint pl. a dinamikai elméletek - elkerülik az egyensulyi hipotézis bevezetését, ezáltal bonyolultabbakká válnak ugyan, de alkalmasak lehetnek az un. egyensulyi elméletek ellenőrzésére.

3.2. Energia és energiaeloszlás

3.2.1. Egyes atomok és molekulák energiája

Az egyes (szeparált) atomok energiája elektronenergiára és transzlációs energiára osztható.† Az elektronenergia az atom elektronjai gerjesztettségének következménye. Az atom különféle elektronenergia-szintjei jelentősen eltérnek egymástól, ezért az elektronenergia-állapotokat külön célszerü tárgyalni. Az atom tömegközéppontjának x , y és z koordinátáit bevezetve, egy atom három transzlációs szabadsági fokáról beszélhetünk. Az atom teljes transzlációs energiája (ϵ_{tr}) természetesen a három szabadsági fokhoz rendelt kinetikus energia összege:

$$\epsilon_{tr} = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z \qquad (3.1)$$

Kétatomos molekulák esetében is beszélhetünk elektronenergiáról és transzlációs energiáról. Emellett, a kétatomos molekulák - a rezgési és forgási szabadsági fokoknak megfelelően - rezgési és forgási energiaszintekkel is rendelkeznek. A kétatomos molekulának két forgási és egy rezgési szabadsági foka van. A forgási vagy rotációs energia:

$$\epsilon_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1) \qquad (3.2)$$

ahol J a forgási kvantumszám, I a molekula tehetetlenségi nyomatéka és h a Planck állandó.

---

†Az alap elektronállapotu nyugvó atomok energiáját tekintjük 0-nak.

A rezgési vagy vibrációs energia:

$$\epsilon_{vib} = (v + \tfrac{1}{2})h\nu_e - (v + \tfrac{1}{2})^2 h\nu_e x_e \pm \ldots \qquad (3.3)$$

ahol v a rezgési kvantumszám, ν_e a klasszikus rezgési frekvencia (infinitezimális rezgési amplitudó), és x_e az anharmonicitási állandó.

A többatomos molekuláknak három transzlációs és két vagy három rotációs szabadsági foka van. A forgási szabadsági fokok száma lineáris molekuláknál kettő és nem-lineáris molekuláknál három. Mivel az n-atomos molekula összes szabadsági fokainak száma 3n, igy lineáris molekuláknak 3n-5, nem-lineáris molekuláknak 3n-6 rezgési szabadsági fokuk van. Harmonikus mozgást feltételezve, a molekula teljes rezgőmozgása 3n-5 illetve 3n-6 karakterisztikus rezgéssel irható le, amelyeket normálrezgéseknek nevezünk. Minden rezgési szabadsági foknak egy sor rezgési szint felel meg, amelyeket a v_i rezgési kvantumszámmal (v_i = = 0,1,2,...) jellemezhetünk. Igy pl. egy nem-lineáris háromatomos molekula rezgési energiája:

$$\epsilon_{vib} = (v_1 + \tfrac{1}{2})\, h\nu_1 + (v_2 + \tfrac{1}{2})\, h\nu_2 + (v_3 + \tfrac{1}{2})\, h\nu_3 \qquad (3.4)$$

ahol v_i és ν_i az egyik normálrezgésnek megfelelő kvantumszám illetve klasszikus frekvencia.

Meg kell jegyezni, hogy a többatomos molekulák 3n-5 illetve 3n-6 belső mozgásai közül esetenként egy vagy egynéhány inkább tekinthető forgásnak mint rezgésnek. Erre példa az etán molekula, ahol a 3n-6=18 belső mozgás közül egy, mégpedig a metilcsoportok egymáshoz képest történő elfordulása a C-C tengely körül, alig okoz változást a potenciális energiában (kismértékben gátolt belső forgás). Ezt a szabadsági fokot inkább belső forgásnak kell tekinteni, mint rezgésnek.

Az előzőekből kitünik, hogy a molekula különféle mozgási szabadsági fokokkal rendelkezik. A különféle mozgások nem függetlenek egymástól. (Nyilvánvaló pl. hogy a molekula rezgési gerjesztése megváltoztathatja a tehetetlenségi nyomatékokat és

befolyásolhatja a forgási energiaszinteket.) Azonban esetenkint célszerü bevezetni azt a közelitést, hogy a különféle mozgások függetlenek egymástól; ezzel egy adott molekula teljes energiáját (ϵ_t) felbonthatjuk elektron-, transzlációs, rotációs, belső-rotációs, és vibrációs energia-összetevőkre:

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{b.rot} + \epsilon_{vibr} \qquad (3.5)$$

3.2.2. A Boltzmann-féle eloszlási függvény

Az előzőekben egyes atomok vagy molekulák energiaszintjeivel foglalkoztunk. A fizikai kémia azonban gyakran olyan sajátságokat vizsgál, amelyek nem az egyes atomok vagy molekulák, hanem nagyszámu atomból vagy molekulából álló halmazok átlagos viselkedését tükrözik. Ilyen sajátságok vizsgálatához nem szükséges ismernünk a halmazt alkotó valamennyi N részecske energiáját, hanem megelégedhetünk a statisztikusan elég nagy rendszer átlagenergiájának és legvalószinübb energiaeloszlásának megadásával. A rendszert alkotó részecskék száma akkor tekinthető statisztikusan elég nagynak, ha a viselkedése megközeliti egy végtelenül nagy számu részecskéből álló rendszer viselkedését.

Keressük a legvalószinübb energiaeloszlást egy statisztikusan elég nagy rendszerekben. Vizsgáljunk egy nagyszámu N oszcillátorból álló rendszert, ahol minden egyes oszcillátor egy sor energiaszinttel rendelkezik. Legyen N_i valamely ϵ_i energiáju szint populációja. Az állandó részecskeszámból a

$$\Sigma N_i = N \qquad (3.6)$$

feltétel, és az állandó összenergiából a

$$\Sigma N_i \epsilon_i = E \qquad (3.7)$$

feltétel adódik.

A Boltzmann-féle energiaeloszlási törvény szerint

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}} \qquad (3.8)$$

Ha a legalsó szint energiáját választjuk az energia zéró értékének (azaz $\epsilon_o = 0$), akkor a (3.8) egyenletből

$$\frac{N_o}{N} = \frac{e^{-\epsilon_o/k_BT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}} = \frac{1}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_BT}} \qquad (3.9)$$

A (3.8) és (3.9) egyenletek elosztásával a Boltzmann energiaeloszlási törvény egy másik alakját kapjuk:

$$\frac{N_i}{N_o} = e^{-\epsilon_i/k_BT} \qquad (3.10)$$

Amennyiben egyes energiaszintek degeneráltak, ugy a Boltzmann eloszlási törvényben figyelembe kell venni minden szint g_i statisztikus sulyát. Tehát végülis a Boltzmann-féle eloszlásfüggvény†

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/k_BT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_BT}} \qquad (3.11)$$

A (3.11) egyenlet jobboldalának nevezőjében található összeg az un. megoszlási függvény vagy állapotösszeg:

$$\Omega = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_BT} = g_o e^{-\epsilon_o/k_BT} + g_1 e^{-\epsilon_1/k_BT} + g_2 e^{-\epsilon_2/k_BT} + \ldots \qquad (3.12)$$

---

†Az eloszlásfüggvény kifejezésmód használatával kapcsolatban lásd a (3.16) egyenlethez lábjegyzetben füzött megjegyzéseket.

Elfogadva azt a közelitést, hogy a teljes energia felbontható elektron-, transzlációs-, forgási-, belső forgási- és rezgési-energiaösszetevőkre (ld. a (3.5) egyenletet), az állapotösszeg definiciójából következik, hogy a teljes állapotösszeg megadható mint elektron-, transzlációs-. forgási-, stb. rész-állapotösszegek szorzata:

$$\Omega_t = \Omega_e \, \Omega_{tr} \, \Omega_{rot} \, \Omega_{b.rot} \, \Omega_{vibr} \qquad (3.13)$$

(Az egyes rész-állapotösszegek kifejezéseit lásd a 2.4.2. fejezetben.)

Egy nagyszámu részecskéből álló rendszer átlagenergiája egyenlő az i-edik szint ϵ_i energiájának és az i-edik szint N_i/N valószinüségének $\epsilon_i N_i/N$ szorzataiból álló tagok összegével, ahol az összegezést minden energiaszintre ki kell terjeszteni:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i \epsilon_i N_i}{N} = \frac{\sum_i (\epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T})}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}} \qquad (3.14)$$

Kimutatható, hogy ez az egyenlet egyenértékü az

$$\bar{\epsilon} = \frac{-\partial \ln \Omega}{\partial (1/k_B T)} \qquad (3.15)$$

kifejezéssel, amely az átlagenergia és az állapotösszeg kapcsolatát mutatja be.

3.2.3. A Maxwell-féle eloszlási függvény

A Maxwell-féle sebességeloszlás felirása céljából vizsgáljunk olyan részecskéket (molekulákat), amelyek csak transzlációs energiával rendelkeznek. Keressük a molekuláknak azt a dN_{uvw}/N hányadát, amelyeknek az x koordináta irányába eső sebességkomponense u és u+du között, az y irányba eső komponense v és v+dv között, és a z koordináta irányába eső sebességkomponense w és w+dw között van. A molekuláknak ez a hányada

$$\frac{dN_{uvw}}{N} = f(u,v,w)\ dudvdw \qquad (3.16)$$

ahol dudvdw egy differenciális sebességintervallum és f(u,v,w) egy eloszlásfüggvény,† amely normált:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int\int f(u,v,w)\ dudvdw = 1 \qquad (3.17)$$

Annak a posztulátumnak a felhasználásával, hogy a mozgás a három koordináta irányában független egymástól, a keresett dN_{uvw}/N hányad

$$\frac{dN_{uvw}}{N} = f(u,v,w)\ dudvdw = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m(u^2+v^2+w^2)/2k_B T}\ dudvdw \qquad (3.18)$$

Ez a Maxwell-féle sebességeloszlási törvény, amely a fent megadott sebességi jellemzőkkel specifikált molekulák hányadát adja meg.

Figyelmen kivül hagyva a részecskék mozgásának irányát, az alábbiakban csak a sebesség nagyságát vizsgáljuk. Bevezetjük a molekulák c sebességét, amelyet a

$$c = (u^2 + v^2 + w^2)^{1/2} \qquad (3.19)$$

egyenlettel definiálunk, és a sebesség f(c) eloszlásfüggvényét, amely normált:

$$\int_0^{\infty} f(c)\ dc = 1 \qquad (3.20)$$

---

†Az f(u,v,w) az egységnyi sebességintervallumra vonatkoztatott valószinüség, azaz - a valószinüségszámitás terminológiájával élve - tulajdonképpen egy valószinüség-sürüség függvény. A valószinüségi eloszlásfüggvény pedig ennek az integrálja lenne: $F(u,v,w) = \int_{\infty}^{u}\int_{\infty}^{v}\int_{-\infty}^{w} f(u,v,w)\ dudvdw$. Itt és a továbbiakban azonban elsősorban az f(u,v,w) függvényre lesz szükségünk, ezért - a valószinüségszámitásban használatos kifejezésmódtól eltérően, de a fizikai kémiai irodalomban szokásos terminológiával összhangban - a f(u,v,w) tipusu függvényt nevezzük eloszlásfüggvénynek.

Ezekkel a molekuláknak az a hányada, amelyek sebessége c és c+dc határok között van

$$\frac{dN_c}{N} = f(c)\,dc = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2k_B T}\,dc \qquad (3.21)$$

Ez az egyenlet a sebesség háromdimenziós Maxwell-féle eloszlását irja le.

Miután felirtuk a sebességeloszlási függvényeket, lehetővé vált, hogy különféle sebesség átlagokat definiáljunk.† Valamely q mennyiség átlagának megállapitása céljából tisztáznunk kell, hogy a q az u, v és w, vagy pedig a c függvénye.

Az átlagos sebesség egy dimenzióban: A Maxwell-féle sebességeloszlás (3.18) kifejezéséből az átlagsebesség egy dimenzióban, pl. az x koordináta tengely irányában

$$\bar{u} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int u\, f(u,v,w)\,dudvdw}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int f(u,v,w)\,dudvdw} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int u\, e^{-m(u^2+v^2+w^2)/2k_B T}\,dudvdw \qquad (3.22)$$

A sebességi eloszlásfüggvény normáltságát†† figyelembevéve a (3.22) átirható a következő alakra

$$\bar{u} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} u\, e^{-mu^2/2k_B T}\,du = 0 \qquad (3.24)$$

†Egy q(x) függvény $\overline{q(x)}$ átlagértéke, ahol h(x) az x valószinüségi változó eloszlása) a következőképpen adható meg:

$$\overline{q(x)} = \frac{\int q(x)\,h(x)\,dx}{\int h(x)\,dx}$$

††A f(u,v,w) felbontható a f(u)f(v)f(w) szorzatra és

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int f(v)f(w)\,dvdw = \frac{m}{2\,k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-m(v^2+w^2)/2k_B T}\,dvdw = 1 \qquad (3.23)$$

Tehát az átlagsebesség egy dimenzióban – amely egyben a legvalószínűbb sebesség ($u_{l.v}$) is – zéróval egyenlő.

A későbbiek szempontjából hasznos az átlag négyzetes egydimenziós sebesség ($\overline{u^2}$) kifejezésének megadása. A (3.24) egyenlet származtatásával analóg módon nyerjük, hogy

$$\overline{u^2} = \left(\frac{m}{2\,k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2\, e^{-mu^2/2k_B T}\, du = \frac{k_B T}{m} \qquad (3.25)$$

Figyelmet érdemel, hogy $\overline{u^2} \neq \bar{u}^2$ (vesd össze a (3.25) és (3.24) egyenletet).

Az átlagos háromdimenziós sebesség: A Maxwell-féle sebességeloszlás (3.21) kifejezéséből a háromdimenziós átlagsebesség

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c\, f(c)\, dc}{\int_0^\infty f(c)\, dc} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty c^3\, e^{-mc^2/2k_B T}\, dc = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \qquad (3.26)$$

Mint látható, $\bar{c}$ eltér $\bar{u}$-tól[†] és $\bar{c} \neq 0$.

Az átlag négyzetes háromdimenziós sebesség ($\overline{c^2}$) kifejezése a (3.26) egyenlet származtatásával analóg módon nyerhető:

$$\overline{c^2} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty c^4\, e^{-mc^2/2k_B T}\, dc = \frac{3k_B T}{m} \qquad (3.27)$$

Megjegyzendő, hogy $\overline{c^2} \neq \bar{c}^2$ (vesd össze a (3.27) és (3.26) egyenletet).

A legvalószínűbb háromdimenziós sebességet ($c_{l.v.}$) az f(c) szélsőértékénél (maximumánál) találjuk, és a d f(c)/dc = 0 feltételből

$$c_{l.v.} = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \qquad (3.28)$$

Ismét figyelmet érdemel, hogy amig $c_{l.v.} \neq 0$, addig $u_{l.v.} = 0$.

[†]Az u egy vektor komponense, mig a c skalár-mennyiség.

A transzláció átlagos kinetikus energiája: Az átlagos kinetikus energia egy dimenzióban, pl. az x koordináta tengely irányában az $mu^2/2$ átlaga. A (3.25) kifejezés felhasználásával

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{1}{2}\overline{mu^2} = \frac{1}{2}k_BT \qquad (3.29)$$

Az átlagos kinetikus energia három dimenzióban (azaz a transzlációs mozgás három szabadsági fokában) az $mc^2/2$ átlagolásával nyerhető. A (3.27) kifejezés felhasználásával

$$\bar{\epsilon}_c = \frac{1}{2}\overline{mc^2} = \frac{3}{2}k_BT \qquad (3.30)$$

A (3.29) és (3.30) egyenletek összevetéséből kitünik, hogy a teljes kinetikus energia egyenlően oszlik meg az x, y és z irányok között. (Ez a megállapitás nem egyes molekulákra, hanem nagyszámu molekulából való rendszerek átlagos viselkedésére vonatkozik.) Az egy szabadsági fokra eső átlagos energia $\frac{1}{2}k_BT$.

3.2.4. Az energiaeloszlási függvények néhány speciális alakja

Ebben a fejezetben az energiaeloszlási függvényeknek néhány olyan további alakját mutatjuk be, amelyek jól hasznosithatók a reakciósebességi elméletek tárgyalásánál.

Vizsgáljunk egy nagyszámu, N azonos molekulából álló rendszert. Álljon egy-egy molekula s darab lineáris oszcillátorból, vagyis legyen a molekula rezgési szabadsági fokainak száma s. Az oszcillátorok mindegyike két négyzetes taggal rendelkezik, eggyel az oszcillátor potenciális energiája, eggyel pedig a kinetikus energiája miatt.† Igy a molekula összenergiája különféleképpen oszolhat el az s pár (összesen 2s) négyzetes tag között. A molekuláknak az a hányada, amelyeknek energiája ϵ és

---

†A lineáris oszcillátor Hamilton-függvénye (a kinetikus és potenciális energiájának összege):

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}k \cdot q^2 ,$$

ahol q az általános koordinátát és p a konjugált impulzus koordinátát jelöli.

$\epsilon + d\epsilon$ határok között van (függetlenül attól, hogy a molekula összenergiája hogyan oszlik el az s szabadsági fok – 2s négyzetes tag– között), a statisztikus mechanika szerint a következőképpen adható meg:

$$\frac{dN_\epsilon}{N} = f(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^{s-1} \frac{1}{k_B T}\, e^{-\epsilon/k_B T}\, d\epsilon \quad . \qquad (3.31)$$

Célszerű megvizsgálnunk egy egyszerű energiaeloszlási függvényt, amelyet a (3.31) kifejezésből származtathatunk.
Az energiaeloszlási függvény egy harmonikus oszcillátor (két négyzetes tag) esetére, s = 1 helyettesítéssel a (3.31) egyenletből:

$$\frac{dN_\epsilon}{N} = f(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{1}{k_B T}\, e^{-\epsilon/k_B T}\, d\epsilon \quad . \qquad (3.32)$$

Ebből pedig az átlagos energia:

$$\bar{\epsilon} = \int_0^\infty \epsilon\, f(\epsilon)\, d\epsilon = k_B T \quad . \qquad (3.33)$$

Gyakran a molekulák azon hányadára van szükség, amelyek energiája egy bizonyos ϵ_c kritikus energiaérték felett van. A keresett kifejezéseket a fent bemutatott eloszlási függvények ϵ_c és ∞ határok közötti integrálásával nyerjük. Igy a (3.31) eloszlási függvény felhasználásával

$$\frac{N_{\epsilon \geq \epsilon_c}}{N} = \int_{\epsilon_c}^\infty f(\epsilon)\, d\epsilon = \sum_{s=1}^{s} \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\epsilon_c}{k_B T}\right)^{s-1} e^{-\epsilon_c/k_B T} \qquad (3.34)$$

Ha $\epsilon_c \gg (s-1)k_B T$, akkor az összegezésnél az utolsó tag mellett az összes többi elhanyagolható, igy végül

$$\frac{N_{\epsilon \geq \epsilon_c}}{N} = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\epsilon_c}{k_B T}\right)^{s-1} e^{-\epsilon_c/k_B T} \qquad (3.35)$$

3.3. Ütközési sebesség, ütközési szám

3.3.1. Fali ütközések sebessége

Keressük az edényfallal történő ütközések számát egy olyan edényben, ahol m tömegü részecskék koncentrációja N' részecske/cm^3 . Legyen a vizsgált 1 cm^2-nyi falfelület merőleges az x koordinátatengelyre. Az x tengely irányába eső u sebességkomponenssel rendelkező molekulák közül egységnyi idő alatt mindazok elérik az 1 cm^2-es falfelületet, amelyek az u cm^3 térfogatban tartózkodnak. Azon molekulák koncentrációja, amelyeknek az x tengely irányába eső sebességkomponense u és u+du között van, a Maxwell törvény szerint $dN'_u = N'f(u)\,du$. Az u térfogat és a dN'_u szorzata megadja az u és u+du sebességtartománnyal jellemzett molekulák ütközési számát. Az egységnyi felületen, időegység alatt történő összes ütközések számát (a fali ütközések sebességét) pedig u = 0 és ∞ határok között végzett integrálással nyerjük:

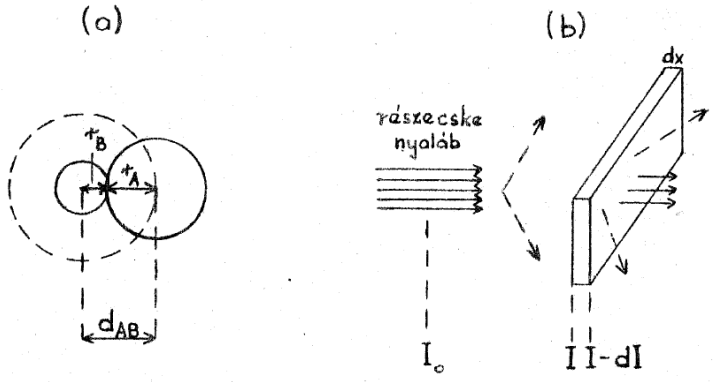
$$Z'_{fal} = N' \int_0^\infty u\, f(u)\, du = N' \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad (3.36)$$

3.3.2. Gázfázisu ütközések sebessége, szóródási keresztmetszet

A legtöbb gáz viselkedése – nem tul nagy nyomásoknál – alig tér el a tökéletes gázokétól. Egyes jelenségek azonban egyáltalán nem értelmezhetők a tökéletes gáz modell alapján. Az utóbbiak közé tartozik – a diffuzió, viszkozitás (transzport sajátságok), kondenzáció mellett – a molekulák gázfázisu ütközése is.

A tökéletes-gáz modell legegyszerübb továbbfejlesztése az un. merev-gömb modell. E szerint valamely A anyagfajta molekulája r_A sugaru merev gömb. A molekulára nem hat erő mindaddig, mig egy másik molekula azt meg nem közeliti; ha a két molekula tömegközéppontja egymást $d_{AA} = r_A + r_A$ távolságra megközeliti, a potenciális energia végtelenné válik. Az eltérő, r_A és r_B sugaru molekulák esetében a legkisebb megközeli-

tési távolság $d_{AB} = r_A + r_B$, ahol r_A és r_B az A és B molekula sugara.



3.1. ábra: (a) A d_{AB} legkisebb megközelitési távolság merev gömbök ütközésénél; (b) Részecskenyaláb intenzitásának csökkenése szóródás következtében.

A 3.1. (a) ábráról látható, hogy a d legkisebb megközelitési távolság segitségével, a

$$\sigma = \pi d^2 \qquad (3.37)$$

egyenlet szerint, definiálható egy merev gömb "ütközési keresztmetszet" vagy "szóródási keresztmetszet".

A szóródási keresztmetszet fogalmának bemutatása céljából vizsgáljunk meg egy egyszerü szóródási kisérletet. Képzeljünk el egy A részecskékből álló párhuzamos nyalábot, amelyben minden részecske az x koordináta tengely irányában (mégpedig +x irányba) mozog. Ez a részecskenyaláb haladjon át egy ugyancsak A részecskékből álló gázrétegen, amelyben a koncentráció N' részecske/cm^3 . Ütközés (és ennek következtében szóródás) csak akkor következik be, ha a bombázó részecske középpontja - miközben a bombázó részecske keresztülhalad a bombázott részecskékből álló gázrétegen - $d_{AA} = 2r_A$ távolságon belül megközeliti vala-

mely bombázott részecske középpontját. Másként megfogalmazva: a szóródás feltétele, hogy a bombázó részecske középpontja a célrészecske középpontja körül rajzolt $\sigma_{AA} = \pi d_{AA}^2$ célfelületre essen be. Ez a célfelület a merev gömb szóródási keresztmetszet vagy ütközési keresztmetszet.

Vizsgáljuk meg, hogy a bombázó részecskenyaláb mekkora hányada halad át a célrészecskék gáztengerén anélkül, hogy szóródna (ld. a 3.1. (b) ábrát). Legyen a bombázó részecskenyaláb intenzitása a részecskeforrás helyén ($x = 0$-nál) I_o. Vizsgáljuk a bombázott gáznak egységnyi felületü és dx vastagságu vékony rétegét, amely merőlegesen helyezkedik el a bombázó részecskenyalábra. Jelöljük a bombázó nyaláb intenzitását a dx vastagságu rétegbe történő belépés helyén I-vel és a kilépés helyén I-dI-vel. Az intenzitás csökkenése a szóródás következménye. A szóródás P valószinüsége a célfelület és a teljes felület hányadosa. Mivel egyrészt az egységnyi felületü és dx vastagságu gázrétegben $N'dx$ részecske található, amelyek összes célfelülete $\sigma N'dx$, és másrészt a teljes felület egységnyi, ezért

$$P = \sigma N'dx \qquad (3.38)$$

Az átlagos intenzitáscsökkenés a dx vastagságu rétegen történő áthatolás alatt a P valószinüség és az I intenzitás szorzata, azaz

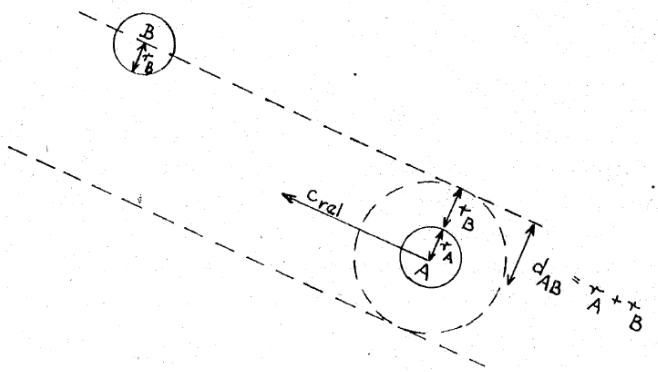
$$-dI = I(\sigma N'dx) \qquad (3.39)$$

A (3.39) egyenletet integrálva annak figyelembevételével, hogy $I = I_o$, ha $x = 0$,

$$I = I_o e^{-\sigma N'x} \qquad (3.40)$$

Az egyenlet szerint a bombázó részecskenyaláb intenzitásának csökkenése – miközben az áthalad a bombázott részecskékből álló x vastagságu gázrétegen – annál nagyobb, minél nagyobb a σ szóródási keresztmetszet. Nyilvánvaló az analógia a (3.40) egyenlet és a fényelnyelés tárgyalásából jól ismert Lambert-Beer törvény között. Eszerint a szóródási keresztmetszet az extinkciós koefficiens szóródási analogonjának tekinthető.

A fentiekben bevezettük az ütközési keresztmetszet fogalmát. Meggondolásainkból nem tünt ki, hogy a σ ütközési keresztmetszet függ-e az ütköző részecskék energiájától. Első közelitésként tételezzük fel, hogy az ütközési keresztmetszet az ütköző A és B részecskék c_{rel} relativ sebességének† függvénye, és az energia-függő keresztmetszetet jelöljük a $\sigma_{AB}(c_{rel})$ szimbólummal.



3.2. ábra: Az A molekula ütközése B molekulával

Induljunk ki a 3.2. ábrán bemutatott primitiv ütközési képből, azaz mozogjon az A molekula (a B-hez viszonyitva) egy meghatározott c_{rel} sebességgel egy meghatározott irányban.††

---

†A c_{rel} relativ sebesség az A molekulának az a sebessége, amelyet a B molekulán elhelyezett megfigyelő észlelne; ez egyenlő a c_A és c_B vektori különbségével.

††Ez egy egyszerüsitő feltevés, amely az A molekula pályájának csak rövid szakaszán lehet helytálló, mivel az ütközések miatt mind a relativ sebesség, mind a részecskék mozgásának iránya gyakran megváltozik.

Képzeljünk el egy gömböt, amelynek középpontja egybeesik az A molekula középpontjával és a sugara $d_{AB} = r_A + r_B$. A molekula mozgásának egységnyi ideje (1 s) alatt "végigsöpör" egy olyan hengert, amelynek sugara $d_{AB} = r_A + r_B$ és magassága c_{rel}. Eközben az A molekula ütközik mindazokkal a B részecskékkel, amelyeknek középpontja a $\pi d_{AB}^2 c_{rel} = \sigma_{AB}(c_{rel})\, c_{rel}$ hengertérfogatban található. Legyen N'_B a B molekulák koncentrációja (részecskék száma/cm^3), akkor a vizsgált A molekula ütközéseinek száma $N'_B\, \sigma_{AB}(c_{rel})\, c_{rel}$, és az összes A molekula ütközéseinek száma (1s alatt, 1 cm^3-ben)

$$Z'_{AB} = N'_A\, N'_B\, \sigma_{AB}(c_{rel})\, c_{rel} \qquad (3.41)$$

Valóságos gázelegyekben az ütköző részecskék relativ sebessége nem jellemezhető egyetlen c_{rel} értékkel, hanem – csakugy, mint az A és B részecskék sebességei – eloszlást mutat. Az ütközések relativ sebességének eloszlását figyelembe véve az A és B részecskék összes ütközéseinek száma a különféle relativ sebességgel jellemzett ütközések számának összege:

$$Z'_{AB} = \int_0^\infty N'_A\, N'_B\, \sigma_{AB}(c_{rel})\, c_{rel}\, f(c_{rel})\, dc_{rel} \qquad (3.42)$$

illetve a specifikus ütközési szám (az ütközések száma $N'_A = 1$ és $N'_B = 1$ egységnyi koncentrációnál):

$$Z_{AB} = \int_0^\infty \sigma_{AB}(c_{rel})\, c_{rel}\, f(c_{rel})\, dc_{rel} \qquad (3.42')$$

Az (3.42) egyenlet az ütközési szám általános kifejezése, amely tetszésszerinti sebességeloszlás esetén érvényes. Gyakran a tanulmányozott rendszer termikus egyensulyban van, amikor is az A és B molekulák sebességeloszlása a (3.21) Maxwell-féle eloszlási függvénnyel irható le. Ilyen esetben az ütköző részecskék relativ sebességének eloszlása is hasonló alakban adható meg:

$$\frac{dN_{c_{rel}}}{N} = f(c_{rel})\, dc_{rel} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{AB}}{k_B T}\right)^{3/2} c_{rel}^2\, e^{-\mu_{AB} c_{rel}^2 / 2k_B T}\, dc_{rel} \qquad (3.43)$$

A (3.43) egyenlet csak annyiban különbözik a (3.21) Maxwell egyenlettől, hogy az egyes molekulák c sebessége helyébe a c_{rel} relativ sebesség kerül és az egyes molekulák m tömege helyébe a $\mu_{AB} = m_A m_B/(m_A+m_B)$ redukált tömeg lép. A (3.43) függvényt helyettesitve a (3.42) egyenletbe

$$Z'_{AB} = N'_A N'_B \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{AB}}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_{AB}(c_{rel}) c_{rel}^3 \; e^{-\mu c_{rel}^2/2k_B T} \, dc_{rel} \qquad (3.44)$$

A (3.44) kifejezésben kijelölt integrálás elvégzéséhez ismerni kell az ütközési keresztmetszet függését c_{rel}-től. Ez a függvény változik az ütköző A és B részecskéktől függően, ezért egy általános függvény-alakot nem lehet megadni. A viszonyok a primitiv merev-gömb modell esetében a legegyszerübbek, amely feltételezi, hogy σ független c_{rel}-től. Ezzel a feltételezéssel az integrálást elvégezve, az ütközési sebesség vagy ütközési szám (ütközések száma 1 cm^3-ben 1 s alatt) kifejezése:

$$Z'_{AB} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}\right)^{1/2} \sigma_{AB} \, N'_A \, N'_B \qquad (3.45)$$

Teljesen analóg módon nyerjük az A molekulák közötti ütközések sebességét vagy ütközési számát:

$$Z'_{AA} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_{AA}}\right)^{1/2} \sigma_{AA} \, N'_A \, N'_A \qquad (3.46)$$

Hangsulyozni kell, hogy a (3.45) és (3.46) egyenleteket az általános (3.42) kifejezésből egyrészt az egyensulyi sebességeloszlás, másrészt a relativ sebességtől független ütközési keresztmetszet feltételezésével nyertük. Ezért a (3.45) és (3.46) egyenletek határ-kifejezések és a segitségükkel meghatározott ütközési számok az un. merev-gömb ütközési számok.

3.4. Az aktiválás

Arrhenius alapvető munkájának [1] publikálása óta ismeretes, hogy a kémiai reakciók nagyrésze csak bizonyos energetikai feltételek teljesülése esetén mehet végbe. A kémiai reakció végbemenetelének energetikai feltétele: A reaktáns molekulák meghatározott minimális energiával kell, hogy rendelkezzenek ahhoz, hogy a reakció lejátszódhassék. Ezt a minimális összenergiát kritikus energiának nevezzük, és a kritikus energiával (vagy ennél nagyobb energiával) rendelkező molekulák az un. energiadus molekulák. (A fenti energetikai feltétel a reakció végbemenetelének szükséges, de nem elégséges feltétele. Az egyéb feltételekkel egy későbbi fejezetben foglalkozunk.) Azokat az elemi fizikai folyamatokat, amelyek révén a molekulák szert tehetnek a kritikus energiára, aktivációs folyamatoknak nevezzük.

Az elemi reakciók sebessége függ az aktiváció mértékétől (vagyis a kritikus energiát meghaladó összenergia nagyságától) és az összenergiának a reaktánsok szabadsági fokai közötti eloszlásától. Az aktiváció különféle fajtáival előállított energiadus molekulák más-más energiaeloszlással jellemezhetők, ezért várható, hogy az elemi reakció sebessége függ az alkalmazott aktivációs módszertől. Az aktivációs módszerek négy tipusát szokás megkülönböztetni; ezek a termikus, fotokémiai, radiokémiai, és kémiai aktiváció.

3.4.1. Termikus aktiváció

Az aktiváció leggyakrabban alkalmazott fajtája (és egyben a legegyszerübb tipusa is) a termikus aktiváció. A termikus aktivációnál a molekulák nem-reaktiv ütközések révén tesznek szert energiára. Ez az ütközés történhet egy másik reaktáns molekulával, egy inert (az adott rendszerben nem reagáló) molekulával vagy a reakcióedény falával. Az ütközéses aktiváció folyamatában energiatranszfer megy végbe az ütközési partnertől

a reaktáns molekula felé. De az energiadus molekulák többlet-energiájukat ütközés révén el is veszthetik. Izoterm, zárt rendszerben egyensulyi energiaeloszlás alakul ki. A kémiai reakció végbemenetele megzavarja a rendszer egyensulyi energia-eloszlását. Ha azonban a reakció elég lassu, akkor olyan stacionárius energiaeloszlás jöhet létre, amely csak jelentéktelenül különbözik a termikus egyensulyi eloszlástól. Ennek következtében az energiaeloszlás jól leirható a Boltzmann eloszlási törvénnyel, egyetlen paraméter – a T hőmérséklet – segitségével. Ilyen körülmények között az elemi reakció sebessége a k(T) termikus átlag reakciósebességi együtthatóval jellemezhető, amely különféle energiaállapotu molekulák egyedi sebességi együtthatóinak a Boltzmann eloszlás szerint sulyozott átlaga.

Esetenkint azonban a kémiai reakció végbemenetelének következményeként, a reaktánsok energiaeloszlása lényegesen eltérhet az egyensulyi eloszlástól. Ez az eset állhat fenn akkor, ha a nyomást olyan mértékben csökkentjük, hogy az ütközéses energiatranszfer folyamatok sebessége már közelitőleg sem képes fenntartani a reaktáns molekulák egyensulyi energiaeloszlását. Határozottan megzavarja a Boltzmann eloszlást a nagyon gyors kémiai reakció, mint pl. atomok vagy gyökök kombinálódása, vagy ellentétes töltésü részecskék egyesülése.

A reaktánsok energiaeloszlásának eltérése az egyensulyi eloszlástól különféle mértékü lehet. Igy például előállhat olyan helyzet, amikor a reaktánsok sebességeloszlása közelitőleg egyensulyi (vegyük figyelembe, hogy a transzlációs-transzlációs energiatranszfer gyors, mivel majd minden ütközésben végbemegy), de a rezgési és forgási energiaeloszlás jelentősebben eltér az egyensulyitól (vegyük figyelembe, hogy a transzlációs-vibrációs és transzlációs-rotációs energiatranszfer lassubb, kisebb hatékonyságu). Ilyen esetekben a Boltzmann eloszlási törvény formailag érvényes marad, de az eloszlás jellemzésére olyan hőmérsékletet kell használni, amely különbözik a transzlációs energiaeloszlás leirására használt hőmérséklettől. Végezetül, egyes esetekben a kémiai reakció végbemenetele olyan mértékben

megzavarja a molekulák egyensulyi energiaeloszlását, hogy az formailag sem irható le Boltzmann-tipusu függvénnyel. Ilyen körülmények között az elemi reakció sebessége igen bonyolult függvénye a különféle energiaállapotu molekulák egyedi sebességi együtthatóinak és az aktivációs folyamatok sebességének. Ennek következtében az Arrhenius törvény közelitőleg sem érvényes.

3.4.2. Fotokémiai aktiváció

A fotokémiai aktivációnál a molekulák fényelnyelés utján tesznek szert energiára. Látható vagy ultraibolya fény elnyelés következtében a molekula az alapállapotból egy felsőbb elektronállapotba gerjesztődik. A képződő gerjesztett elektronállapot élettartama rövid, általában 10^{-9} - 10^{-7} s, és igy egy második foton elnyelése a szokásos fényintenzitásoknál nem következik be (más a helyzet a lézer gerjesztés nagy fényintenzitásainál). Az egyfotonos gerjesztési folyamatoknál a gerjesztett állapot képződésének kvantumhasznositási tényezője 1 (Einstein törvény).

Ha a gerjesztő fény polikromatikus (nem egyetlen hullámhossz), akkor különféle gerjesztett állapotok (különféle elektron-, rezgési, forgási állapotok) képződnek. Az igy képződött energiadus molekulák energiaeloszlása nyilván különbözik a Boltzmann eloszlástól. Ha az eloszlás alapján mégis definiálható egy hőmérséklet, akkor az lényegesen magasabb, mint a környezeti hőmérséklet. Ezért az ilyen részecskéket gyakran "forró atomoknak" vagy "forró molekuláknak" szokás nevezni. A fényelnyelés eredményeként képződött gerjesztett állapotok többféleképpen alakulhatnak tovább: kémiai átalakulás utján, az összenergiának átrendeződése utján (belső konverzió), fénysugárzás utján (lumineszcencia), vagy ütközéses dezaktiválódás utján (energiatranszfer). Az ütközéses dezaktiválás végeredményeként a gerjesztett állapotok (forró részecskék) energiája transzlációs energiává (hővé) alakul. Az ütközések sebes-

sége a rendszer nyomásától függ, igy a gerjesztett állapotokból kiinduló reakció sebességét és a reagáló molekulák energiaeloszlását a rendszer össznyomása befolyásolja. A transzlációs energia és a rotációs energia átadása (ütközésekben) gyorsabb, mint a vibrációs energia átadása. Ezért a transzlációsan és rotációsan "forró" molekulák "kihütése" (termalizálódása) viszonylag gyors, míg a rezgésileg gerjesztett "forró" molekulák élettartama hosszabb és igy ezek reakcióival esetenkint számolni kell fotokémiai aktivációnál.

A fotokémiai aktiváció előnye az összes többi aktivációval szemben az, hogy az eredetileg képződött energiadus molekulák energiája pontosan ismert és könnyen változtatható a gerjesztő fény hullámhosszának változtatásával. Ilyen szempontból különösen előnyös a lézerek alkalmazása a velük elérhető monokromatikus sugárzás és nagy fényintenzitások miatt.

3.4.3. Radiokémiai aktiváció

Molekulák energiára tehetnek szert gyors részecskékkel (mint pl. elektronokkal, protonokkal, neutronokkal, α-részecskékkel) történő ütközés, γ-sugárzással vagy egyéb ionizáló sugárzással való kölcsönhatás eredményeként. Az aktiválásnak ezt a tipusát radiokémiai aktivációnak nevezzük. A radiokémiai aktivációnál – eltérően a fotokémiai aktivációtól – a molekulák általában olyan magasabb energiaállapotokig gerjesztődnek, amelyek energiája nagyobb, mint a molekulák ionizációs energiája. A radiokémiai aktiváció eredményeként (a primer folyamatban) elsődlegesen ionok képződnek, de keletkeznek gerjesztett állapotok és molekulatöredékek is. A primer részecskék energiaeloszlása nyilvánvalóan nem Boltzmann tipusu eloszlás. (Az energiaeloszlást az aktiváló sugárzás jellege és a különféle gerjesztett állapotok felé történő átmenetek valószinüsége határozza meg.)

A radiokémiai aktiváció módszere felhasználható atomok és szabad gyökök előállitására és ezek reakcióinak kinetikai

tanulmányozására. Az efféle alkalmazásokra példa az atomok előállítása elektromos kisülés vagy mikrohullámu kisülés utján.

3.4.4. Kémiai aktiváció

A konszekutiv (vagy soros) reakciók az összetett kémiai folyamatok egy tipusát képviselik, amelyekben két (vagy több) elemi reakció játszódik le egymást követően ugy, hogy az első reakció terméke (ill. egyik terméke) az azt követő reakció reaktánsa (ill. egyik reaktánsa). Amennyiben az első reakció exoterm, ennek a reakciónak az exotermicitása (pontosabban a reakció exotermicitása és az aktiválási energiája együttesen) fölös energiaként jelentkezik a reakciótermékben (termékekben) és ezáltal aktiválja az őt követő reakció reaktánsát. Kémiai aktivációról tehát akkor beszélhetünk, amikor egy molekula kémiai átalakitásához igényelt energiát egy másik kémiai reakció szolgáltatja. A kémiai aktiváció egy példáját az alábbi reakciószkémával mutatjuk be:

$$
\begin{aligned}
&H + CH_3CH{:}CHCH_3 \underset{-a}{\overset{a}{\rightleftharpoons}} \dot{C}H_3CHCH_2CH_3^* \\
&\dot{C}H_3CHCH_2CH_3^* \xrightarrow{b} CH_3CH{:}CH_2 + \dot{C}H_3 \qquad (3.47)\\
&\dot{C}H_3CHCH_2CH_3^* + M \xrightarrow{c} \dot{C}H_3CHCH_2CH_3 + M
\end{aligned}
$$

Az a elemi reakcióban egy energiadus s-butilgyök képződik. A $\dot{C}H_3CHCH_2CH_3^*$ gyök gerjesztési energiaként hordozza az a reakció exotermicitását és aktiválási energiáját. Az a lépésben képződő gyök energiája nagyobb, mint a b elbomlási reakció energiaigénye (C-H képződés és C-C hasadás), ezért a s-butilgyök kémiailag aktivált energiadus részecskének tekintendő. A kémiai aktivációval gerjesztett molekula átalakulásának sebességét általában egy ütközéses stabilizációs lépéshez hasonlitva szokás mérni. (A fenti példában ez a b és c kompetitiv folyamatok tanulmányozását jelenti, a két folyamatban képződött termékek arányának mérése utján.)

Kémiailag aktivált részecskék különféle reakciókban állithatók elő. A leggyakrabban alkalmazott reakciótipusok: szingulett metilén (CH_2) beékelődése C-H , O-H , N-H kötésekbe, atomok vagy gyökök addiciója kettőskötésekre, atomok és gyökök kombinálódása, stb.

A kémiai reakcióban felszabaduló energia elvben a termék vagy termékek elektron-, rezgési, forgási vagy relativ transzlációs energiája alakjában jelenhet meg. Miképpen oszlik meg a többletenergia a különféle szabadsági fokok között? Elektrongerjesztés természetesen csak akkor történhet, ha a többletenergia nagysága meghaladja az alap és valamely gerjesztett elektronállapot közötti különbséget. Ilyen esetben a kémiailag aktivált részecske gerjesztési energiáját fény kibocsájtása utján is elveszthetí (kemilumineszcencia). Az impulzus megmaradás elve kizárja, hogy a fölösenergia transzlációs energia alakjában jelenjen meg akkor, ha a kémiailag aktivált molekula két részecske kombinálódása utján jön létre. (Ez a helyzet pl. gyökkombinálódásoknál vagy kettőskötésre történő gyökaddicióknál, de nem ez a helyzet pl. A + BC → AB + C tipusu atomtranszfer reakcióknál.) Ilyen esetben a fölösenergia a molekula belső (rezgési és forgási) szabadsági fokain tárolódik. Mivel a forgási gerjesztettség elvesztése ütközések utján (forgási relaxáció) viszonylag gyors, a kémiailag aktivált molekulák fölösenergiájukat általában rezgési energia alakjában tartalmazzák. A rezgésileg gerjesztett molekulák viszonylag hosszabb élettartama alatt megtörténhet az energia átrendeződése a molekulán belül, az energia ujraeloszlása a molekula belső szabadsági fokai között. Igy a molekula más uton bomolhat el, mint ahogyan képződött. (Lásd példaképpen a (3.47) szkémát.)

Ha a kémiailag aktivált molekula gyors (kis aktiválási energiával jellemzett, erősen exoterm) folyamatban képződik, akkor az energiadus molekula energiaeloszlása hasonló lesz a reaktánsok (egyensulyi) energiaeloszlásához. A képződési folyamatban bekövetkező jelentős energiafelszabadulás következtében azonban az energiadus molekulák átlagos rezgési energiája lé-

nyegesen nagyobb lesz, mint a reaktánsok rezgési energiája. A kémiai aktiváció módszerével tehát nagyenergiáju, viszonylag szük energiaspektrummal jellemzett részecskék állithatók elő. Ilyen molekulák és szabad gyökök különösen alkalmasak reakciókinetikai kérdések tanulmányozására. Esetenként lehetőség van az aktivált molekula energiájának változtatására; mégpedig akkor, ha ugyanaz a molekula többféle kémiai reakcióval (pl. gyökkombinálódás és CH_2 beékelődés) is előállitható.

3.5. Irodalom és feladatok

A 3. fejezetben hivatkozott irodalom

[1] S. Arrhenius, Z. Phys. Chem., 4, 226(1889).
[2] W.C. Gardiner, Jr., Accounts Chem. Res., 10, 326(1977).
[3] T.C. Clark and J.E. Dove, Canad. J. Chem., 51, 2147(1973).
[4] T. Bérces and F. Márta, Int. J. Chem. Kinet., 8, 295(1976).
[5] W. Kauzmann: "Kinetic Theory of Gases", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966, 239. oldal

Forrásmunkák és ajánlott irodalom

J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley and Sons, New York, 1954.

E.G. Kennard, "The Kinetic Theory of Gases", McGraw-Hill Book Co., New York, 1938.

R.D. Present, "Kinetic Theory of Gases", McGraw-Hill Book Co., New York, 1958.

W. Kauzmann, "Kinetic Theory of Gases", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966.

E.F. Eggers, Jr., N.W. Gregory, G.D. Halsey, Jr., and B.S. Rabinovitch, "Physical Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 1964.

Erdey-Gruz T. és Schay G., "Elméleti Fizikai Kémia", I. kötet, 4. kiadás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1964.

S.W. Benson, "Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.

G.L. Pratt, "Gas Kinetics", John Wiley and Sons, New York, 1969.

C.N. Hinshelwood, "Kinetics of Chemical Change" Oxford University Press, New York, 1940.

Kérdések és gyakorlatok

1/ Bodenstein mérési eredményei szerint (M. Bodenstein, Z. physik, Chem., 29, 295(1899)) a $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$ reakció másodrendü sebességi együtthatói

T/K	647	666	683
$k/dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	8.59×10^{-5}	2.20×10^{-4}	5.12×10^{-4}

T/K	700	716	781
$k/dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	1.16×10^{-3}	2.50×10^{-3}	3.96×10^{-2}

(a) Számitsuk ki az Arrhenius egyenlet paramétereit (E_A-t és A-t) a 647 K és 781 K-nél megadott adatokból. ($R = 8.3143\ j.K^{-1}mol^{-1}$)

(b) Számitsuk ki a $k(T) = BT^{1/2}\ e^{-E_B/RT}$ egyenlet paramétereit.

2/ Milyen kapcsolat van a $k(T) = A\ e^{-E_A/RT}$ egyenlet paraméterei és $k(T) = BT^m\ e^{-E_B/RT}$ egyenlet paraméterei között?

(a) Tegyük egyenlővé a két k(T) függvényből származtatott d ln k(T)/dT kifejezéseket illetve a ln k(T) kifejezéseket és mutassuk ki, hogy a keresett összefüggések: $E_A = E_B + mRT$ és $A = B(eT)^m$.

(b) Vizsgáljuk meg ezen összefüggések érvényességét az 1/ feladatban nyert eredmények felhasználásával.

(c) Az 1/ példában nyert paraméterek felhasználásával végezzük el mindkét k(T) függvény ábrázolását és figyeljük meg a két görbe eltérését.

3/ Számitsuk ki az $e^{-\epsilon_i/k_B T}$ Boltzmann faktor értékét 300 K-en 500 K-en és 1000 K-en.

(a) Legyen $E_i = 6.0225 \times 10^3$ J mol^{-1} . ($k_B = 1.3805 \times 10^{-23}$ J K^{-1}; $N_A = 6.0225 \times 10^{23}$ mol^{-1})

(b) Legyen $\epsilon_i = 10^{-13}$ erg $molekula^{-1}$. ($k_B = 1.3805 \times 10^{-16}$ erg K^{-1})

(c) Végezzük el a Boltzmann faktor kiszámitását ugy, hogy ϵ_i helyébe $E_i = 6.0225 \times 10^3$ J mol^{-1}-et, és k_B helyébe R = = 8.3143 J K^{-1} mol^{-1}-et helyettesitünk. Miért tehetjük ezt meg?

4/ Dolgozzuk ki az alábbi átlagok kifejezéseit. (A megfelelő integrálok felirása és az integrálás elvégzése.)

(a) Az $\bar{u}$ átlagos sebesség egy dimenzióban, és az $\overline{u^2}$ kifejezése.

(b) A $\bar{c}$ átlagos háromdimenziós sebesség, és a $\overline{c^2}$ kifejezése.

5/ Irjuk fel a $c_{l.v.}$ legvalószinübb háromdimenziós sebességet. (Az f(c) eloszlási függvény szélsőértékét keressük.)

6/ Számitsuk ki a $\bar{c}$ átlagos sebességet és a $c_{l.v.}$ legvalószinübb sebességet tiszta H_2 gáz esetében 300 K-en. Adjuk meg az eredményeket cm s^{-1} egységekben. Figyeljük meg, hogy $\bar{c}$ és $c_{l.v.}$ eltérő. (Ha k_B helyett az R gázállandó 8.3143 J K^{-1} mol^{-1} értékét helyettesitjük és m helyett a M_{H_2} = = 2 g mol^{-1} -et adjuk meg, akkor $10^{3.5} = 3162.28$-al szorozni kell, hogy a végeredményt cm s^{-1} egységekben kapjuk. Miért?)

7/ Számitsuk ki és ábrázoljuk a f(u) és f(c) függvényeket az u ill. c változó függvényében tiszta H_2 gáz esetében 300 K-en.

8/ Keressük 500 K-en a H_2O molekuláknak azt a hányadát, amelynek összenergiája nagyobb vagy egyenlő ϵ_c-vel. (A H_2O molekula nem-lineáris igy a belső szabadsági fokok száma s = = 3x3-6 = 3.)
(a) Legyen $E_c = 6.0225 \times 10^4$ J mol^{-1} . ($k_B = 1.3805 \times 10^{-23}$ J K^{-1}; $N_A = 6.0225 \times 10^{23}$ mol^{-1})
(b) Legyen $\epsilon_c = 10^{-12}$ erg $molekula^{-1}$. ($k_B = 1.3805 \times 10^{-16}$ erg K^{-1})
(c) Végezzük el az (a) feladat megoldását ugy, hogy ϵ_c helyett $E_c = 6.0225 \times 10^4$ J mol^{-1}-et helyettesitünk és k_B helyett R = 8.3143 J K^{-1}-et helyettesitünk. Miért tehetjük ezt?

9/ Számitsuk ki a fali ütközések sebességét, 500 K-en, tiszta N_2 gáz esetében, amelynek a koncentrációja 2 mol dm^{-3} . Adjuk meg az eredményt molekula cm^{-2} s^{-1} egységekben.

10/ Számitsuk ki a közepes szabad uthosszat 300 K-en. Adjuk meg az eredményt cm-ben. Legyen $\sigma = 10^{-14}$ cm^2
(a) Legyen a gáznyomás 100 Pa
(b) Legyen a gáznyomás 10^{-4} Pa
(c) Legyen a gáznyomás 10^{-10} Pa

11/ Számitsuk ki a bimolekulás ütközések sebességét 500 K hőmérsékleten az alább megadott gázok esetére. Adjuk meg az eredményeket molekula $cm^{-3}s^{-1}$ egységekben.
(a) Végezzük el a számitásokat tiszta N_2 gáz esetére, amelynek a koncentrációja 2 mol dm^{-3} . Legyen $\sigma_{AA} = 1.5 \times 10^{-14}$ cm^2 .
(b) Számitsuk ki a N_2 és O_2 közötti ütközések sebességét egy olyan N_2 - O_2 elegyben, amelyben az egyes komponensek koncentrációja 1 mol dm^{-3} . Legyen $\sigma_{AB} = 1.5 \times 10^{-14}$ cm^2 .

12/ Mutassuk ki, hogy az A és B részecskék ütközési számának a (3.45) kifejezése nem más, mint

$$Z'_{AB} = N'_A N'_B \sigma_{AB} c'_{rel} ,$$

ahol σ_{AB} a primitiv merev gömb ütközési keresztmetszet (amelyet c_{rel}-től függetlennek tekintünk).

Megoldás: A $\bar{c}$ (3.26) kifejezés mintájára felirjuk $\bar{c}_{rel}$ kifejezését és a (3.44) egyenletbe helyettesitjük. Elvégezzük az integrálást azzal a feltételezéssel, hogy σ_{AB} nem függ c_{rel}-től.

4. ÜTKÖZÉSI ELMÉLETEK

oldal

4.1. A bimolekulás reakciók egyszerü ütközési elmélete 105

4.1.1. A sebességi egyenlet indoklása 105

4.1.2. A "több szabadsági fokban történő aktiválás" elmélete 111

4.2. A trimolekulás reakciók tárgyalása 113

4.3. A bimolekulás reakciók továbbfejlesztett ütközési elmélete 115

4.3.1. A reaktiv keresztmetszet fogalma 116

4.3.2. Az elemi kémiai reakciók sebességi együtthatója 118

4.3.3. A reaktiv keresztmetszet függvény és a sebességi együttható kifejezés különböző alakjai ... 121

4.3.4. Az Arrhenius paraméterek fizikai tartalma és az Arrhenius egyenlettől való eltérés okai 129

4.4. Irodalom és feladatok 133

A 4. fejezetben hivatkozott irodalom 133

Forrásmunkák és ajánlott irodalom 134

Kérdések és gyakorlatok 135

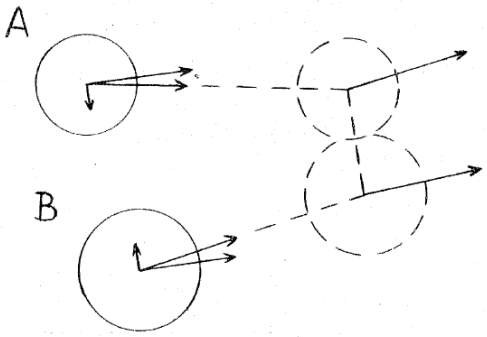
4.1. A bimolekulás reakciók egyszerü ütközési elmélete

Ebben a fejezetben a kémiai kinetika legegyszerübb elméletét, az un. egyszerü ütközési elméletet ismertetjük. Ez az elmélet a kinetikus gázelmélet talaján fejlődött ki a század első negyedében, és végső megfogalmazása elsősorban M. Trautz és W.C.M. Lewis nevéhez füződik. Az ütközési elmélet egy egzakt, modern megfogalmazásával a 4.3. fejezetben foglalkozunk.

4.1.1. A sebességi egyenlet indoklása

Az egyszerü ütközési elmélet (másnéven merev gömb ütközési elmélet) abból a gondolatból indul ki, hogy egy bimolekulás reakció végbemeneteléhez a két reakciópartnernek üt-

köznie kell. A kinetikus gázelmélet a részecskéket merev gömböknek tekinti, és az A és B részecske közötti ütközések sebességét a Z'_{AB} ütközési számmal adja meg (lásd a (3.42) egyenletet). Amennyiben minden ütközés reakcióhoz vezetne, a reakció sebessége egyenlő lenne Z'_{AB}-vel és a bimolekulás sebességi együtthatót $k = Z'_{AB}/N'_A N'_B = Z_{AB}$ szerint számithatnánk. Nagyon könnyen belátható azonban, hogy, ezen primitiv feltevés alapján nyert eredmény lényegesen sok esetben nagyságrendekkel nagyobb, mint a bimolekulás sebességi együttható kisérletileg meghatározott értéke. Nyilvánvaló, hogy nem minden ütközés vezet reakcióhoz. Az ütközéseknek csak egy meghatározott hányada eredményes, mégpedig azok az ütközések, amelyekben az ütközés energiája egy minimális értéket meghalad.



4.1. ábra: Az A és B merev gömbök ütközése

A 4.1. ábrán az A és B merev gömbök közötti ütközést mutatjuk be két dimenzióban. A két részecske helyzetét az ütközést megelőző időpillanatban folytonos körökkel, az ütközés pillanatában pedig szaggatott körökkel jelöltük. Egyszerü szemlélet alapján az várható, hogy a kémiai átalakulás kiváltása szempontjából nem lehet az ütköző részecskék teljes relativ sebessége (c_{rel}) hatásos, hanem a relativ sebességnek csak az a komponense, amely az ütközés pillanatában a két gömb középpontját összekötő egyenes irányába esik. A

reakció kiváltása szempontjából a másik sebesség-komponens (amely az előbbire merőleges) teljesen hatástalan.

Az egyszerü ütközési elmélet feltételezi, hogy a kémiai reakció kiváltása szempontjából az ütköző részecskék $\epsilon_{rel} = \frac{1}{2} \mu c_{rel}^2$ relativ kinetikus energiájának csak az a komponense hatásos, amely (az ütközés pillanatában) a tömegközéppontokat összekötő egyenes irányába mutat. Az elmélet feltételezi még, hogy a reakció akkor mehet végbe, ha a relativ kinetikus energiának a tömegközéppont-vonallal (a tömegközéppontokat az ütközés pillanatában összekötő egyenessel) párhuzamos komponense meghalad egy ϵ_c kritikus értéket. Keressük tehát az összes ütközéseknek azt a hányadát, amelyre ez a feltétel teljesül.

Legyen az A és B részecskék közötti ütközés ϵ_{rel} relativ kinetikus energiájának a tömegközéppont-vonallal párhuzamos komponense ϵ_{tv} .[†] Az ütközéseknek azt a hányadát, amelyben a tömegközéppont-vonallal párhuzamos relativ kinetikus energia nagyobb (vagy egyenlő) ϵ_c-nél, egy $\exp(-\epsilon_c/k_BT)$ Boltzmann exponenciális taggal adjuk meg.[††] Az egyszerü ütközési elmélet szerint a bimolekulás sebességi együttható ennek a Boltzmann tagnak és a Z specifikus ütközési szám-

---

[†]Az ϵ_{tv} különféle mértékben jöhet az A részecske illetve a B részecske transzlációs energiájából. Ezt másként ugy is mondhatjuk, hogy az ϵ_{tv} energia két "négyzetes tag között oszolhat el.

[††]A Boltzmann tagot a (3.35) egyenletből, s = 1 (két négyzetes tag) helyettesitéssel nyerjük.

nak a szorzata,† azaz egyféle reaktáns esetén

$$k_{AA} = Z_{AA}\, e^{-\epsilon_c/k_BT} = \left(\frac{2k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \sigma_{AA}\, e^{-\epsilon_c/k_BT} \qquad (4.1)$$

illetve A és B molekulák reakciója esetén

$$k_{AB} = Z_{AB}\, e^{-\epsilon_c/k_BT} = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2} \sigma_{AB}\, e^{-\epsilon_c/k_BT}, \qquad (4.2)$$

ahol $\mu = m_A/2$ és $\mu_{AB} = m_Am_B/(m_A + m_B)$ a redukált tömegek, továbbá $\sigma_{AA} = \pi d_{AA}^2 = \pi(2r_A)^2$ és $\sigma_{AB} = \pi d_{AB}^2 = \pi(r_A+r_B)^2$ a merev gömb ütközési keresztmetszetek, amelyeket – ebben a közelitésben – függetlennek tekintettünk a c_{rel} relativ sebességtől (és a részecskék belső energiájától is).

A fentiekben indokoltuk (de nem bizonyitottuk) az egyszerü ütközési elmélet – vagy másnéven "merev gömb ütközési elmélet" – sebességi kifejezését. A (4.1) és (4.2) összefüggések Arrhenius tipusu egyenletek, amelyekben egy hőmérsék-

---

†Nagyon fontos megjegyezni, hogy ez az állitás csak akkor lehet igaz, ha a kémiai reakció végbemenetele nem zavarja meg lényegesen a reaktánsok egyensulyi energiaeloszlását. A reaktánsok egyensulyi energiaeloszlását a részecskék közötti ütközések tartják fenn. Az eloszlás megzavarása tehát akkor nem lesz jelentős, ha az ütközéses energiatranszfer sebessége lényegesen nagyobb, mint a reaktiv ütközések sebessége. A transzlációsenergia-transzfer nagyon gyors, amely minden ütközésben végbemegy. Igy a Maxwell eloszlás megzavarása csak igen kivételesen, a rendkivül gyors kémiai reakciók esetében következhet be. Ezzel szemben, kisebb a rotációsenergia-átadás és különösen a vibrációsenergia-átadás hatékonysága. Ezért nem ritka, hogy a kémiai reakció jelentékenyen megzavarja a reaktáns molekulák belső (rezgési, forgási) energiaeloszlását (jelentékeny eltérések a Boltzmann eloszlástól).

lettől alig függő preexponenciális tényező mellett megjelenik egy exponenciális Boltzmann tag. Az egyenletek intuitiv indoklása szerint a Boltzmann tag fejezi ki az ütközéseknek azt a hányadát, amelyben az ütközés relativ transzlációs energiájának a tömegközéppont-vonallal párhuzamos komponense meghalad egy bizonyos ϵ_c kritikus energiát.

Az egyszerü ütközési elmélet (4.1) és (4.2) kifejezéseit széles körben és esetenkint kétségtelen sikerrel alkalmazták bimolekulás reakciók (gyakran bimolekulás reakcióknak tartott, de valójában összetettebb másodrendü reakciók) kisérleti eredményeinek értelmezésére, illetve a preexponenciális tényező számitására. A hidrogén-jód reakció M. Bodenstein által elvégzett vizsgálata [1] a bimolekulás reakciók kisérleti tanulmányozásának egyik legszebb klasszikus példája. A reakció preexponenciális tényezőjének számitását W.C.M. Lewis sikeresen elvégezte [2] az egyszerü ütközési elmélet alapján. Ugyancsak igen jól egyezik a $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ reakciónak a merev gömb ütközési elmélet alapján számitott sebességi együtthatója a kisérleti értékkel. Azonban ezeket az eredményes alkalmazásokat inkább kivételeknek kell tekinteni. Általában az egyszerü ütközési elmélet alapján nyert preexponenciális tényező eltér a kisérleti értéktől; mindkét irányu eltérésre ismertek példák.

Az 1930-as évek elejétől Hinshelwood és munkatársainak javaslatára az egyszerü ütközési elmélet kifejezéseibe bevezettek egy p valószinüségi faktort, amely általánosan "sztérikus faktor"-ként ismeretes:

$$k_{AA} = pz_{AA}\, e^{-\epsilon_c/k_BT} = p\left(\frac{2k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \sigma_{AA}\, e^{-\epsilon_c/k_BT} \qquad (4.1')$$

$$k_{AB} = pz_{AB}\, e^{-\epsilon_c/k_BT} = p\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2} \sigma_{AB}\, e^{-\epsilon_c/k_BT} \qquad (4.2')$$

A 4.1. táblázatban bemutatjuk néhány bimolekulás reakció p faktorát. A p értéke – mint látható – általában kisebb 1-nél, és csökken, ahogy az egyszerübb reakciópartnerektől a bonyolul-

tabbak felé haladunk. Ebből az a kvalitativ kép adódott, hogy a reakció végbemeneteléhez az ütköző részecskéknek megfelelő orientációban kell találkozniok; a bonyolultabb reakcióparnerek esetében nagyobbak a megfelelő "beállás" sztérikus akadályai. Mai ismereteink szerint igaz, hogy a reakció végbemenetelének energetikai feltételek mellett egyéb feltételei is vannak, ezek között szerepelnek sztérikus feltételek is. Azonban az ütközési elmélet p faktora lényegében egy empirikus tényező, amely magába foglalja mindazt, amit a merev gömb modell nem képes értelmezni. A p "sztérikus faktor" bevezetésének szükségessége a tulegyszerüsitett feltevések következménye a merev gömb ütközési elméletben, amely nem veszi figyelembe σ függését a reaktánsok energiájától, szerkezetnélküli gömböknek tekinti a reaktánsokat és primitiv modellel irja le az ütközési komplexet.

4.1. táblázat: Néhány bimolekulás reakció sztérikus faktora

Reakció	E_A/kJ mol^{-1}	p
$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	31,4	1
$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$	5,0	0,1
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	22,2	0,1
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	40,6	0,1
$CF_3 + H_2 \rightarrow CF_3H + H$	36,8	10^{-3}
$CF_3 + C_2H_6 \rightarrow CF_3H + C_2H_5$	31,4	10^{-3}
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	43,5	5×10^{-4}
CH_3 + izobután →	31,8	2×10^{-4}
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7$	29,3	10^{-3}
$CH_3 + C_3H_6 \rightarrow C_4H_9$	25,1	5×10^{-4}
$BH_3 + BH_3CO \rightarrow CO + B_2H_6$	29,3	3×10^{-4}

A merev gömb ütközési elméletbe bevezetett ϵ_c kritikus energia nyilvánvalóan kapcsolatban van az Arrhenius féle ϵ_A aktiválási energiával.† Az Arrhenius féle aktiválási energia definiciójából a (4.1') és (4.2') egyenletek felhasználásával következik, hogy

$$\epsilon_A = k_B T^2 \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2} k_B T + \epsilon_c \qquad (4.3)$$

és

$$A_{AA} = e^{1/2} pZ_{AA} = p e^{1/2} \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \sigma_{AA} \qquad (4.4)$$

illetve

$$A_{AB} = e^{1/2} pZ_{AB} = p e^{1/2} \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} \sigma_{AB} \qquad (4.5.)$$

4.1.2. A " több szabadsági fokban történő aktiválás" elmélete

A merev gömb ütközési elmélet alapegyenletének ellenőrzése során kitünt, hogy a kémiai reakciók tulnyomó többségére $p \leq 1$ adódik. Azonban léteznek olyan folyamatok, amelyekre $p > 1$. Igaz, ezek száma csekély, de közéjük tartozik pl. a

$$A + M \rightarrow A^* + M \qquad (4.6)$$

energiatranszfer folyamat, amelyben az A molekula energiája az M partnerrel történő ütközés során nő. (Ilyen folyamatokban nem történik ugyan kémiai átalakulás, de a (4.6) tipusu folyamatok révén történik a molekulák termikus aktivációja.) Az 1-nél nagyobb p-faktor nyilván nem értelmezhető sztérikus gátlással. Igy ezekben az esetekben a merev gömb ütközési elmélet alkalmazhatatlannak bizonyul. Ugyanez a helyzet azokkal a reakciókkal is, amelyeknek a kisérleti aktiválási energiája

---

†Itt és a továbbiakban is ϵ-nal jelöljük az egy molekulára vonatkoztatott, és E-vel az egy mol kémiai anyagmennyiségre vonatkoztatott (pl kJ mol^{-1} egységekben megadott) energiákat.

kisebb, mint az a minimális aktiválási energia, amely a reakció termokémiája alapján származtatható.

A fent emlitett problémák kiküszöbölése céljából Hinshelwood felvetette [3] azt a gondolatot, hogy a transzláció mellett egyéb szabadsági fokok (a molekula belső szabadsági fokai) is hozzájárulhatnak a kémiai átalakulás kiváltásához. A feladat egyszerüsitése érdekében tekintsük azokat a belső szabadsági fokokat, amelyek hozzájárulnak a reakcióhoz, harmonikus oszcillátoroknak. Minden oszcillátorhoz két négyzetes tag rendelhető, egy a kinetikus energiának, másik a potenciális energiának felel meg. Legyen s a reagáló molekulák azon oszcillátorainak, vagy belső szabadsági fokainak száma, amelyek hozzájárulhatnak az ϵ_c kritikus energia biztositásához. A 3.2.4. fejezet (3.35) egyenletével megadtuk a molekuláknak azt a hányadát, amely ϵ_c vagy ennél nagyobb energiát tartalmaznak a molekula s szabadsági fokában, tetszés szerinti eloszlásban. Ugyanezzel a formulával fejezhető ki az ütközéseknek az a hányada, amelyben az s szabadsági fokban tárolt energia eléri vagy meghaladja az ϵ_c kritikus energiát. A bimolekulás reakciók sebességi együtthatója pedig nem más, mint ezen hányad és a Z specifikus ütközési szám szorzata:

$$k = Z\, e^{-\epsilon_c/k_BT} \left\{ \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_c}{k_BT} \right)^{s-1} \right\} . \qquad (4.7)$$

illetve a p sztérikus faktort bevezetve

$$k = pZ\, e^{-\epsilon_c/k_BT} \left\{ \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_c}{k_BT} \right)^{s-1} \right\} . \qquad (4.7')$$

A (4.7) egyenletet – amelyet először Hinshelwood vezetett be 1936-ban [3] – a kapcsos zárójeles tag különbözteti meg a merev gömb ütközési elmélet kifejezésétől (vesd össze a (4.1) és (4.2) egyenletekkel). A kapcsos zárójelben lévő tag általában sokkal nagyobb 1-nél. Legyen pl. $\epsilon_c/k_BT = 20$ és tételezzük fel, hogy s = 12, akkor a kapcsos zárójeles tag értéke $2\text{x}10^{14}/4\text{x}10^{7} = 5\text{x}10^{6}$, amit várakozásunk szerint nem

kompenzál a p-faktor kis értéke. Ezért felvetődik a kérdés, miért ismeretes csak kevés olyan eset, amikor a mért sebességi együttható lényegesen nagyobb a merev gömb modell alapján adódó értéknél. Ennek magyarázata az, hogy a kritikus energiát valószínüleg kezdetben több szabadsági fokban tartalmazzák a reakciópartnerek, mégis az ütközés eredményeként reakció csak akkor megy végbe, ha a kritikus energia egy vagy egynéhány meghatározott rezgési szabadsági fokban található.

A "több szabadsági fokban történő aktiválás" elméletének ϵ_c kritikus energiája és az ϵ_A Arrhenius féle aktiválási energia kapcsolatának származtatásánál hasonlóképpen járunk el, mint a (4.3) egyenlet levezetésénél, azaz

$$\epsilon_A = k_B T^2 \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2} k_B T - (s-1)k_B T + \epsilon_c = \epsilon_c - (s-\frac{3}{2})k_B T \quad (4.8)$$

4.2. A trimolekulás reakciók tárgyalása

Közismert harmadrendü reakciók az atomok és az egyszerü szabad gyökök kombinálódási reakciói, amelyeknél egy inert molekulával (M) történő ütközésre van szükség:

$$A + B + M \rightarrow AB + M \quad (4.9)$$

Az M szerepe az, hogy a kombinálódáskor felszabaduló energia egy részét átveszi és ezáltal meggátolja az AB ütközési komplex szétesését alkotóelemeire. További ismert példák a

$$2I + H_2 \rightarrow 2HI \quad (4.10)$$

reakció, valamint az NO reakciói oxigénnel és halogénekkel:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (4.11)$$

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl \quad (4.12)$$

$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr \quad (4.13)$$

Ezekben az esetekben mindhárom részecske kémiailag is részt vesz a reakcióban.

A hármas ütközés három részecske egyidejü találkozását jelentené. A merev gömb feltételezésből az következik, hogy a kettős ütközés időtartama rendkivül rövid, tehát rendkivül kicsiny annak a valószinüsége, hogy ez alatt az idő alatt még egy harmadik részecske ütközése is lejátszódjék. Az ütközési elmélet formalizmusának megtartása érdekében önkényesen azt mondhatjuk, hogy hármasütközés az A , B és C részecskék között akkor következett be, ha a három gömb egymást egy önkényesen megválasztott δ távolságon belül megközelitette. Tolman [4] kimutatta, hogy ezzel az ütközési definicióval levezethető egy formális sebességi kifejezés. Azonban ennek tárgyalásával itt nem foglalkozunk.

A gázfázisu "trimolekulás" reakciók valójában nem elemi reakciók, hanem két konszekutiv bimolekulás reakcióban játszódnak le. A rekombinációs reakcióknál kétféle reakciómechanizmus valósulhat meg. Ezek az un. "energiatranszfer mechanizmus"

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB^* \qquad (4.14)$$

$$AB^* + M \xrightarrow{k_2} AB + M \qquad (4.15)$$

és az un. "komplex képződési mechanizmus"

$$A + M \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} AM \qquad (4.16)$$

$$AM + B \xrightarrow{k_4} AB + M \qquad (4.17)$$

A kvázi-stacionaritási feltevést alkalmazva az energiatranszfer szkémára és figyelembevéve, hogy $k_2[M] \gg k_{-1}$, azt kapjuk, hogy

$$k = p_2 Z_2 K_1 \qquad (4.18)$$

ahol $K_1 = k_1/k_{-1}$ és a (4.15) energiatranszfer-lépés k_2 sebességi együtthatóját $p_2 Z_2$-vel helyettesitettük. Hasonló meggondolásokkal a komplex képződési szkémából

$$k = p_4 z_4 K_3 \qquad (4.19)$$

kifejezés nyerhető, ahol $K_3 = k_3/k_{-3}$ és $k_4 = p_4 z_4$ helyettesítés történt. Mind a (4.18), mind a (4.19) kifejezésben egy bimolekulás lépés sebességi együtthatójának és egy egyensulyi állandónak a szorzata található. Az, hogy mikor mely mechanizmus érvényesül, függ a reagáló részecskék kémiai természetétől és az alkalmazott M inert molekulától. A tapasztalatok szerint, ha M atom, akkor inkább az energia transzfer mechanizmus szerint, ha M poliatomos részecske, akkor inkább a komplex képződési mechanizmus szerint megy végbe a kombináció.

4.3. A bimolekulás reakciók továbbfejlesztett ütközési elmélete

Az előző fejezetben több esetben is történt utalás arra, hogy a primitiv merev gömb modellen alapuló egyszerü ütközési elmélet az esetek többségében nem alkalmas az elemi reakciók mért kinetikai paramétereinek értelmezésére és mégkevésbé azok számitására. Ezen a helyzeten alig változtat a p-faktor bevezetése illetve az elméletnek a 4.1.2. fejezetben leirt továbbfejlesztése, mivel mindkét esetben lényegében egy illesztő paramétert kellett definiálni, amelynek számitása az egyszerü ütközési elmélet alapján nem lehetséges. Ezek a problémák nyilván a primitiv merev gömb modell elégtelenségét tükrözik.

Az egyszerü ütközési elmélet egy másik korlátja abból következik, hogy az elmélet lényegében egy egyensulyi elmélet, mivel egyensulyi energiaeloszlást (Maxwell-Boltzman eloszlászt) tételez fel a reaktánsokra. Igy az elmélet alkalmazhatatlan nemegyensulyi körülmények között, mint pl. lángokban, robbanásokban, lökés-hullámokban (shock wave) végbemenő reakciókra, keresztezett molekulasugár kisérletek viszonyaira, külső elektromos térben lejátszódó ion-molekula reakciókra (pl. tömegspektrometerekben), stb.

Végül az egyszerü ütközési elmélet nem nyujt és nem is nyujthat részletes képet az elemi reakciók végbemeneteléről, azok sebességét meghatározó tényezőkről.

Ezek és egyéb okok eredményezték azt, hogy az utolsó két évtized alatt egy uj, részletezettebb és egzakt ütközési elmélet fejlődött ki. Az elmélet kifejlesztésének fő érdeme Eliason és Hirschfelder nevéhez füződik [5] és abban központi szerepet játszik az un. "reaktiv szóródási keresztmetszet" vagy "reaktiv keresztmetszet". A továbbfejlesztett ütközési elmélet – szemben az egyszerü ütközési elmélettel – az elemi kémiai történések részletezett vizsgálatát végzi el amikor egy

$$A + B \xrightarrow{k} C + D \qquad (4.20)$$

elemi kémiai reakció sebességi együtthatóját meghatározza. Kiindul a

$$A_i + B_j \xrightarrow{k_{ij}} C + D \qquad (4.21)$$

elemi kémiai-fizikai reakció vizsgálatából, amelyben egy meghatározott i belső állapotban lévő A molekula reagál egy j belső állapotu B molekulával. Ezután a k_{ij} specifikus sebességi együtthatónak a molekulák belsőenergia-eloszlása szerint sulyozott átlagát képezve jut el a (4.20) elemi kémiai reakció sebességi együtthatójának keresett kifejezéséhez.

4.3.1. A reaktiv keresztmetszet fogalma

A 3.3.2. fejezetben bemutattunk egy egyszerü szóródási kisérletet és definiáltunk egy "merev gömb szóródási keresztmetszetet" vagy "merev gömb ütközési keresztmetszetet", amelyet σ-val jelöltünk. A 3.1. ábrára hivatkozva megállapitottuk, hogy nem-reaktiv szóródás akkor következik be, ha a bombázó A részecske középpontja a bombázott B részecskék valemelyikének középpontja körül elhelyezett σ nagyságu felületre esik be. Hasonló meggondolások alapján definiálható az S "reaktiv szóródási keresztmetszet" vagy "reakció kereszt-

metszet": reaktiv szóródás (azaz kémiai átalakulás) akkor következik be, ha a bombázó A részecske középpontja a bombázott B részecskék valamelyikének középpontja körül elhelyezkedő S nagyságu felületre beesik.

A (3.40) egyenlet levezetésénél bemutatott gondolatmenet hasonlóan végigvihető reaktiv szóródásokra is, vagyis felirható, hogy a bombázó A részecskék intenzitásának csökkenése a reaktiv szóródás (kémiai átalakulás) következtében, miközben az A részecskékből álló bombázó sugárnyaláb áthalad a B részecskékből álló dx vastagságu gázrétegen,

$$-dI = S\ I\ N'\ dx\ , \qquad (4.22)$$

ahol az S arányossági tényező a reaktiv szóródási keresztmetszet. A (4.22) egyenlettel definiált reaktiv szóródási keresztmetszet a reagáló részecskéknek az az effektiv felülete, amely a kémiai reakció végbemenetele szempontjából hatékony.

Az elemi kémiai reakció – mint pl. a (4.20) egyenlettel szimbolizált bimolekulás reakció – reaktiv keresztmetszete függ a reagáló A és B molekulák c_{rel} relativ sebességétől (ill. ϵ_{rel} relativ kinetikus energiájától). Ezt a függést a következő alakban jelöljük: $S(c_{rel})$ illetve $S(\epsilon_{rel})$. Azonban a reaktiv keresztmetszet nemcsak a kinetikus energiától, hanem a reagáló molekulák belső (rezgési, forgási) energiájától is függ. Az A molekula belső rezgési, forgási állapotát i-vel, a B molekula belső állapotát j-vel jelölve, a megfelelő reaktiv keresztmetszet jelölése $S(c_{rel},i,j)$ illetve $S(\epsilon_{rel},i,j)$.

Az A és B reaktánsok meghatározott i és j belső állapotához rendelt $S(c_{rel},i,j)$ reaktiv keresztmetszet függvény meghatározása csak kivételes esetben lehetséges. A kinetikai problémák nagyrészének tárgyalása elvégezhető egy un. "termikus átlag reaktiv keresztmetszet" felhasználásával, amely a $S(\epsilon_{rel},i,j)$ keresztmetszetnek a reaktánsok $f_A(i)$ és $f_B(j)$ belsőenergia-eloszlási függvényei szerint sulyozott átlaga:

$$S(\epsilon_{rel},T) = \sum_{i,j} S(\epsilon_{rel},i,j)\ f_A(i)\ f_B(j) \qquad (4.23)$$

Feltételezve, hogy a belsőenergia-eloszlás a Boltzmann egyenlettel leirható, a termikus átlag reaktiv keresztmetszet

$$S(\epsilon_{rel},T) = \frac{1}{\Omega_A\Omega_B} \sum_{i,j} e^{-(\epsilon_{A_i} + \epsilon_{B_j})/k_BT} S(\epsilon_{rel},i,j) \qquad (4.24)$$

ahol Ω_A és Ω_B illetve ϵ_i és ϵ_j a két reaktáns állapotösszegét illetve belső energiáját jelöli.

4.3.2. Az elemi kémiai reakciók sebességi együtthatója

Egyelőre eltekintünk attól, hogy a (4.20) reakció sebessége és a reaktiv keresztmetszet függhet a reagáló molekulák belső energiájától. Tehát vizsgáljuk a (4.21) elemi kémiai-fizikai reakciót, amelyben egy adott i belső állapotban lévő A molekula reagál egy adott j belső állapotu B molekulával. Legyen a reaktiv keresztmetszet $S(c_{rel})$.

Ha az ütköző molekulák relativ sebessége minden reaktiv ütközésben egyetlen c_{rel} értékkel lenne megadható, akkor a reakció sebességét (a reaktiv ütközések számát térfogategységenkint és időegység alatt) egyszerüen a

$$R = N'_A\ N'_B\ S(c_{rel})\ c_{rel} \qquad (4.25)$$

kifejezéssel és a sebességi együtthatót a

$$k = S(c_{rel})\ c_{rel} \qquad (4.25')$$

egyenlettel adnánk meg. (Vesd össze a (4.25) kifejezést a (3.41) egyenlettel, valamint az egyenlet származtatásánál alkalmazott meggondolásokkal.) Azonban valóságos gázelegyekben a reaktiv ütközések sebessége (csakugy, mint az A és B molekulák sebessége) nem jellemezhető egyetlen sebességgel, hanem eloszlást mutat, amit a $f(c_{rel})$ eloszlási függvénnyel jelle-

mezhetünk. Az összes reaktiv ütközések sebessége a különféle relativ sebességgel jellemzett reaktiv ütközések sebességének a $f(c_{rel})$ eloszlás szerint sulyozott átlaga, azaz a sebességi együttható

$$k_{ij} = \int_0^\infty S(c_{rel})\, c_{rel}\, f(c_{rel})\, dc_{rel} \qquad (4.26)$$

(Vesd össze a (4.26) kifejezést a (3.42') egyenlettel.)

Nem tul gyors termikus reakciók esetében a molekulák sebességeloszlása gyakran jól leirható a Maxwell egyenlettel. Ilyen esetben, a (3.43) eloszlási függvény helyettesitésével a (4.26) egyenletből a termikus reakciósebességi együttható következő kifejezését nyerjük:

$$k_{ij}(T) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty S(c_{rel})\, c_{rel}^3\, e^{-\mu c_{rel}^2/2k_B T}\, dc_{rel} \qquad (4.27)$$

(Vesd össze a (4.27) kifejezést a (3.44) egyenlettel.) Esetenkint célszerü a c_{rel} relativ sebesség helyett az $\epsilon_{rel} = \frac{1}{2}\mu c_{rel}^2$ relativ kinetikus energiaváltozót bevezetni. A megfelelő helyettesitésekkel a (4.27) egyenlet a következő alakra irható át [5,6]:

$$k_{ij}(T) = \left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty S(\epsilon_{rel})\, \epsilon_{rel}\, e^{-\epsilon_{rel}/k_B T}\, d\epsilon_{rel} \qquad (4.27')$$

A (4.26) és (4.27) egyenletek a továbbfejlesztett ütközési elmélet alapvető sebességi kifejezései arra az esetre, amikor a reagáló molekulák szerkezet nélküli részecskék, vagy amikor feltételezhető, hogy a molekulák belső energiája nem befolyásolja a reakció sebességét. Az egyenletek tulajdonképpen a (4.21) elemi kémiai-fizikai reakció sebességi együtthatójának kifejezései, amelyet állapotszelektiv specifikus sebességi együtthatónak is nevezhetünk.

Keresztezett molekulasugár kisérletekkel, fotokémiai reakciókkal, lézer besugárzással gerjesztett reaktánsokkal végzett kisérletekkel, valamint egyéb modern kisérleti tech-

nikákkal kimutatták, hogy a reagáló molekulák belső energiája befolyásolhatja a reakció sebességét [7-10]. Ilyen esetben minden egyes meghatározott belső állapotban lévő A és B molekula reakciójához rendelhető egy k_{ij} sebességi együttható és a megfelelő $S(\epsilon,i,j)$ reaktiv keresztmetszet. A bruttó sebességi együtthatót – azaz a (4.20) elemi kémiai reakció sebességi együtthatóját – pedig a k_{ij} együtthatónak a reaktánsok $f_A(i)$ illetve $f_B(j)$ belsőenergia-eloszlási függvényei szerinti sulyozással nyerjük:

$$k = \sum_{i,j} k_{ij} f_A(i) f_B(j) \qquad (4.28)$$

Arra az esetre, amikor a reaktánsok $f_A(i) = N_{A_i}/N_A$ és $f_B(j) = N_{B_j}/N_B$ belsőenergia-eloszlása a Boltzmann-féle eloszlási függvénnyel adható meg, a (4.28) egyenletből

$$k(T) = \frac{1}{\Omega_A \Omega_B} \sum_{i,j} e^{-(\epsilon_{A_i} + \epsilon_{B_j})/k_B T} k_{ij} , \qquad (4.29)$$

ahol Ω_A és Ω_B illetve ϵ_i és ϵ_j a két reaktáns állapotösszegét illetve belső energiáját jelöli. Végezetül, ha a belső energia egyensulyi eloszlása mellett még feltételezzük, hogy a kinetikus energiára is egyensulyi eloszlás érvényes, akkor (4.29) egyenletben k_{ij}-t (4.27') tipusu kifejezéssel helyettesitve [5,6]

$$k(T) = \left(\frac{1}{n\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \frac{1}{\Omega_A \Omega_B} \sum_{i,j} e^{-(\epsilon_{A_i} + \epsilon_{B_j})/k_B T} \times$$

$$\times \int_0^\infty S(\epsilon_{rel},i,j)\, \epsilon_{rel}\, e^{-\epsilon_{rel}/k_B T}\, d\epsilon_{rel} \qquad (4.30)$$

A (4.30) egyenlet a továbbfejlesztett ütközési elmélet alapvető sebességi együttható kifejezése arra az esetre, amikor a reaktánsoknak mind a kinetikusenergia-eloszlása, mind a belsőenergia-eloszlása leirható az egyensulyi eloszlással. A nagyon gyors reakcióktól eltekintve, ez a közelités gyakran kielégitő pontossággal érvényes a termikus reakcióknál. A

(4.30) egyenlet egy alapvető jelentőségü kapcsolatot ir le a bimolekulás reakciók makroszkópikus és mikroszkópikus kinetikai sajátságai között. A baololdalon álló k(T) makroszkópikus mennyiség, amely közvetlenül mérhető, mig a jobboldalon az A és B molekulák közötti kölcsönhatás molekuláris szintü leirása található.

A (4.3.1.) fejezetben emlitettük, hogy a $S(\epsilon_{rel},i,j)$ reaktiv keresztmetszet meghatározása csak kivételes esetben lehetséges, és a (4.24) egyenlettel definiáltunk egy $S(\epsilon_{rel},T)$ un. termikus átlag reaktiv keresztmetszetet. Ennek a definiciónak a felhasználásával a (4.30) egyenlet a következő egyszerü alakra irható át:

$$k(T) = \left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty S(\epsilon_{rel},T)\, \epsilon_{rel}\, e^{-\epsilon_{rel}/k_B T}\, d\epsilon_{rel} \qquad (4.31)$$

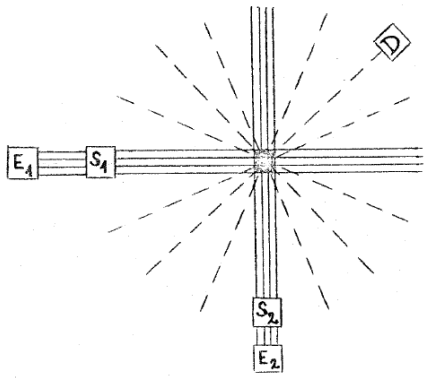
A (4.31) egyenlet, amely a termikus elemi kémiai reakciók sebességi együtthatójának kifejezése, alakilag megegyezik az elemi kémiai-fizikai reakciók sebességi együtthatójának (4.27') kifejezésével. A további megfontolásainkban általában a (4.31) egyenletet fogjuk használni.

4.3.3. A reaktiv keresztmetszet függvény és a sebességi együttható kifejezés különböző alakjai

A 4.3.2. fejezetben bemutatott sebességi együttható kifejezések csak akkor használhatók a sebességi együttható numerikus értékének meghatározására, ha a reaktiv keresztmetszet értéke vagy függvényalakja ismert. A kisérleti technika fejlődésével a kémiai kinetika ma már rendelkezik 2-3 olyan kisérleti módszerrel, amellyel a reaktiv keresztmetszet különféle kinetikus (és belső) energiáknál meghatározható. E módszerek lehetővé teszik a reaktiv keresztmetszet meghatározását olyan feltételek mellett, amelyek lényegesen eltérnek a termikus reakciók szokásos feltételeitől: a reagáló részecs-

kék energiája egyrészt nem egyensulyi eloszlásu, másrészt a molekulák relativ kinetikus energiája (és esetenkint a belső energiája is) lényegesen nagyobb a szokásos termikus energiáknál.

E módszerek közül legfontosabb az un. "keresztezett molekulasugár módszer", amely – több más alapvető kinetikai mennyiség meghatározása mellett – alkalmas a reakcióvalószinüség és a reaktiv keresztmetszet meghatározására. A módszer elvét a 4.2. ábrán mutatjuk be.



4.2. ábra: Keresztezett molekulasugár kisérlet vázlata

Az ábrán E_1 és E_2 jelölik a sugárforrásokat, amelyekből párhuzamos molekulasugár-nyalábok lépnek ki. A sugárforrások előtt elhelyezett S_1 és S_2 sebességszelektorok biztositják a molekulasugarak monoenergetikus jellegét. (A sebességszelektorok csak meghatározott sebességgel mozgó részecskéket engednek át.) A két molekulasugár-nyaláb 90°-os szögben keresztezi egymást. Szóródás gyakorlatilag csak a két sugárnyaláb

keresztezése által meghatározott térrészben történik, mivel a szóródási kamra evakuált térben helyezkedik el. A szóródási tér körül mozgatható asztalkán helyezkedik el a D detektor. (Gyakran kvadrupol molekulaszürő detektort vagy a felületi ionizáció jelenségén alapuló detektort alkalmaznak.)

A szóródási kisérletekben a szórt részecskék intenzitását mérik a szóródási szög függvényeként, különféle relativ kinetikus energiáknál. Ezekből a mérésekből következtetni lehet a szóródás tipusára (elasztikus, unelasztikus vagy reaktiv), a kétféle molekula kölcsönhatásának potenciális energiájára, a reaktiv szóródás küszöbenergiájára (kritikus energia), a reakció végbemenetelére jellemző távolságra, valamint a reakcióvalószinüség és a reaktiv keresztmetszet értékére.

Egy másik lehetőség nagy relativ kinetikus energiáju ütközések megvalósitására az un. "forró atomok vagy molekulák " kémiájának terén adódik. (Forró hidrogénatomok állitható elő pl. HI fotolizisével.) A fotolizáló fény hullámhosszának változtatásával befolyásolható a képződő atomok energiája. Emellett nagy energiáju részecskék előállitására alkalmasak a magreakciók, mint pl.:

$$^{3}He + n \rightarrow p + {}^{3}H.$$

Fotolizissel vagy magreakciókban előálló forró atomok kémiai átalakulásainak tanulmányozásával sebességi együtthatók és esetenként reaktiv keresztmetszetek is meghatározhatók.

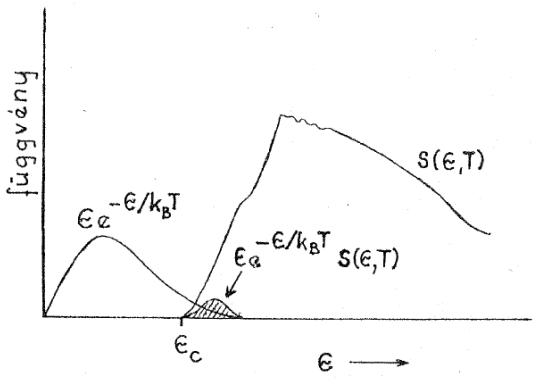
A kisérleti eljárások mellett az utóbbi időben kifejlesztettek olyan elméleti módszereket, amelyekkel az elemi reakciók dinamikája megismerhető és a reaktiv keresztmetszet – különféle energiáknál is – kiszámitható. Ilyen elméleti eljárás pl. a dinamikai elmélet vagy trajektória számitási módszer, amellyel a 6. fejezetben foglalkozunk.

Az emlitett uj kisérleti és elméleti módszerek segitségével már eddig is sikerült összegyüjteni elég ismeretet ahhoz, hogy a reaktiv keresztmetszet függvényt jellemezhessük.

A 4.3. ábrán bemutatjuk a

$$T + H_2 \rightarrow HT + H$$

reakció reaktiv keresztmetszet függvényét Karplus és munkatársai [11] trajektória számitásai alapján.



4.3. ábra: A $T + H_2 \rightarrow HT + H$ reakció $S(\epsilon_{rel},T)$ reaktiv keresztmetszete a reagáló molekulák relativ kinetikus energiájának függvényében

Az ábra alapján három fontos következtetés adódik. Ezek: 1/ A reakcióhoz rendelhető egy ϵ küszöbenergia, amelynél kisebb energiáknál a reaktiv keresztmetszet értéke 0; 2/ A reaktiv keresztmetszet a küszöbenergia fölött gyorsan nő – egy maximumig – az ütköző részecskék kinetikus energiájának növekedésével; 3/ Mig nagyobb relativ kinetikus energiáknál a reaktiv keresztmetszet csökken a kinetikus energia növekedésével. Az elemi kémiai reakciók reaktiv keresztmetszetének értéke a maximum közelében általában olyan nagyságrendü, mint a molekulaméret; tipikus értéke 10^{-2} és 10 nm^2 között van.

A rendelkezésre álló kisérleti és elméleti információk ellenére a reaktiv keresztmetszet energiafüggésére vonatkozó

ismereteink ma még korlátozottak, ezért kézenfekvőnek tünnék, hogy kisérletileg meghatározott k(T) sebességi együtthatók felhasználásával a továbbfejlesztett ütközési elmélet által megadott sebességi együttható kifejezés alapján (pl. a (4.31) egyenlet alapján) a reaktivkeresztmetszet-függvény értékét visszaszámoljuk.† A (4.31) kifejezést megtekintve látható, hogy annak integranduszában egy függvényszorzat szerepel, mégpedig egy eloszlási függvény és a reaktivkeresztmetszet-függvény szorzata. A 4.3. ábrán feltüntettük mind a $\epsilon_{rel} \exp(-\epsilon_{rel}/k_B T)$ eloszlási függvényt, mind pedig a $S(\epsilon_{rel},T)\, \epsilon_{rel} \exp(-\epsilon_{rel}/k_B T)$ függvényszorzatot. (Kvalitativ ábrázolás!) Az eloszlási függvény – az exponenciális tag miatt – gyorsan csökken a küszöbenergia fölötti energiáknál, ezért a függvényszorzat értéke általában csak igen szük energiatartományban szignifikáns. Ez azt jelenti, hogy a termikus reakció sebességi együtthatójának a meghatározásában csak a reaktivkeresztmetszet-függvény kis kezdeti szakaszának viselkedése játszik meghatározó szerepet. Vagyis a Maxwell-eloszlással jellemzett termikus reakciók kisérleti tanulmányozása révén gyakorlatilag nem nyerhetők megbizható információk a reaktiv keresztmetszetre vonatkozóan (lásd még a [12] irodalmat). Ilyen adatok nemegyensulyi körülmények közt végzett mérésekből származtathatók, mint pl. a fentebb tárgyalt molekulasugár kisérletekből vagy a forró atomok (molekulák) reakcióinak tanulmányozásából.

---

†A $S(\epsilon_{rel},T)$ reaktivkeresztmetszet-függvény elvben megkapható a továbbfejlesztett ütközési elmélet alapvető k(T) kifejezéséből inverz Laplace transzformáció segitségével. Az általános esetre a tárgyalást Eyring és munkatársai [12] végezték el. Egy $k(T) = BT^n \exp(-\epsilon_c/k_B T)$ tipusu kisérleti sebességi együttható kifejezés esetén a transzformáció eredménye

$$S(\epsilon_{rel},T) = \frac{B}{4N_A} \frac{h^{1/2}}{k_B^n} \frac{\exp(n+3/2)}{(n+3/2)^{n+1}} \frac{(\epsilon_{rel}-\epsilon_c)^{n+1/2}}{\epsilon_{rel}}$$

A kisérleti vizsgálatokból és elméleti számitásokból hozzáférhető reaktivkeresztmetszet-adatok korlátozott száma miatt hasznosnak látszik néhány ésszerü reaktivkeresztmetszet-függvényt megvizsgálni, és ezekkel a feltételezett függvényekkel a továbbfejlesztett ütközési elmélet sebességi együttható kifejezéseiben (pl. a (4.31) kifejezésben) kijelölt integrálást elvégezni.

A legegyszerübb feltevés, amelyet a reaktiv keresztmetszet modell leirására bevezethetünk az un. "merev gömb" feltevés, amellyel a 4.1.1. fejezetben már foglalkoztunk. Az alábbiakban két "merev gömb reaktiv keresztmetszet" modellt fogunk megvizsgálni:

A legegyszerübb "merev gömb keresztmetszet" modell szerint reakció akkor megy végbe, ha az ütközés relativ kinetikus energiája nagyobb egy ϵ_c küszöbenergiánál vagy kritikus energiánál. Az $S(\epsilon_{rel},T)$ reaktiv keresztmetszet értéke 0, ha ϵ_{rel} kisebb ϵ_c-nél és a reaktiv keresztmetszet véges, állandó értéket vesz fel, ha ϵ_{rel} nagyobb ϵ_c-nél (lásd a 4.4a ábrát):

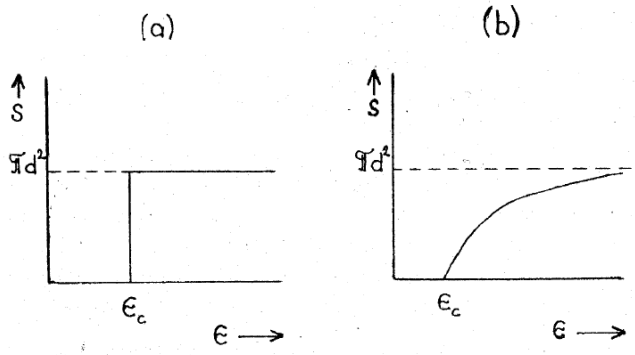
$$S(\epsilon_{rel},T) = 0 \qquad \text{ha} \qquad \epsilon_{rel} < \epsilon_c$$
$$S(\epsilon_{rel},T) = \sigma \qquad \text{ha} \qquad \epsilon_{rel} \geq \epsilon_c \tag{4.32}$$

ahol $\sigma = \pi d^2 = \pi(r_A+r_B)^2$ a merev gömb ütközési keresztmetszet. Ezt a reaktivkeresztmetszet-függvényt behelyettesitve a továbbfejlesztett ütközési elmélet sebességi együttható kifejezésbe (pl. a (4.31) egyenletbe) és az integrálást elvégezve, azt kapjuk, hogy

$$k(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \sigma\, e^{-\epsilon_c/k_BT}\left(1+\frac{\epsilon_c}{k_BT}\right) \tag{4.33}$$

Mint ismeretes, a reakciók elég széles körére kisebb-nagyobb pontossággal érvényes az Arrhenius törvény, ezért egy kinetikai elmélettől elvárható, hogy Arrhenius tipusu sebességi

kifejezéshez vezessen. A primitiv "merev gömb ütközési keresztmetszet" modell alapján levezetett (4.33) egyenlet nem-Arrhenius tipusu függvény.



4.4. ábra: Reaktiv keresztmetszet modellek. a/ Legegyszerübb "merev gömb keresztmetszet" modell; b/ "Tömegközéppont-vonal keresztmetszet" modell

Egy némileg reálisabb "merev gömb keresztmetszet" modell az un. "tömegközéppont-vonal keresztmetszet" modell. E szerint reakció akkor következik be, ha az ütközés relativ kinetikus energiájának a tömegközéppontok vonalába eső $\epsilon_{t.v.}$ komponense nagyobb egy ϵ_c küszöbenergiánál vagy kritikus energiánál. Megjegyezzük, hogy ezek a feltevések megegyeznek a 4.1.1. fejezetben, az egyszerü ütközési elmélet indoklásánál bevezetett feltevésekkel. Kupperman és munkatársai kimutatták [6], hogy ezen feltevések az alábbi reaktivkeresztmetszet-függvényet eredményezik (lásd a 4.4b. ábrát):

$$S(\epsilon_{rel},T) = 0 \qquad \text{ha} \quad \epsilon_{t.v.} < \epsilon_c \tag{4.34}$$

$$S(\epsilon_{rel},T) = \sigma \frac{\epsilon_{rel}-\epsilon_c}{\epsilon_{rel}} \qquad \text{ha} \quad \epsilon_{t.v.} \geq \epsilon_c$$

ahol $\sigma = \pi d^2 = \pi(r_A+r_B)^2$ a "merev gömb ütközési keresztmetszet". Ezt az energiafüggő reaktiv-keresztmetszetet behelyettesitve a továbbfejlesztett ütközési elmélet sebességi együtthható kifejezésébe (pl. a (4.31) egyenletbe), és az integrálást elvégezve, azt kapjuk, hogy

$$k(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \sigma \; e^{-\epsilon_c/k_BT} \qquad (4.35)$$

Ez az egyenlet az un. "tömegközéppont-vonal sebességi együttható kifejezése, amely megegyezik az egyszerü ütközési elmélet (4.2) kifejezésével. Mint látható, az egyszerü ütközési elmélet a továbbfejlesztett elmélet egy partikuláris esete, mégpedig az a határesete, amikor a reaktivkeresztmetszet-függvény a (4.34) egyenlettel adható meg.

Megvizsgáltak még egyéb reaktivkeresztmetszet-függvényeket is. Közülük nevezetesebbek a

$$\begin{aligned} S(\epsilon_{rel},T) &= 0 && \text{ha} \quad \epsilon_{rel} < \epsilon_c \\ S(\epsilon_{rel},T) &= C\,\frac{(\epsilon_{rel}-\epsilon_c)^{1/2}}{\epsilon_{rel}} && \text{ha} \quad \epsilon_{rel} \geq \epsilon_c \end{aligned} \qquad (4.36)$$

valamint a

$$\begin{aligned} S(\epsilon_{rel},T) &= 0 && \text{ha} \quad \epsilon_{rel} < \epsilon_c \\ (\epsilon_{rel},T) &= C\,\frac{(\epsilon_{rel}-\epsilon_c)^{n}}{\epsilon_{rel}} && \text{ha} \quad \epsilon_{rel} \geq \epsilon_c \end{aligned} \qquad (4.37)$$

modellek (ahol C = konstans.) Mindkét modell energiafüggő reaktiv-keresztmetszetet tételez fel, csakugy mint a "tömegközéppont-vonal" modell. A (4.36) reaktivkeresztmetszet-függvény az egyetlen, amely Arrhenius tipusu egyenlethez vezet (hőmérséklettől független preexponenciális tényező).

4.3.4. Az Arrhenius paraméterek fizikai tartalma és az Arrhenius egyenlettől való eltérés okai

A továbbfejlesztett ütközési elmélet sebességi együtthható kifejezésének vizsgálata lehetővé teszi, hogy megadjuk az Arrhenius paraméterek fizikai tartalmát.

Az Arrhenius-féle aktiválási energia definiáló egyenlete

$$\epsilon_A = k_B T^2 \frac{d \ln k(T)}{dT}$$

Ezt az egyenletet kombinálva a "továbbfejlesztett ütközési elmélet" sebességi együttható kifejezésével (pl. a (4.31) egyenlettel), a Tolman-egyenlet néven ismert [13-15] klasszikus kifejezést nyerjük

$$\epsilon_A = \frac{\int_0^\infty S(\epsilon_{rel},T)\ \epsilon_{rel}^2\ e^{-\epsilon_{rel}/k_BT}\, d\epsilon_{rel}}{\int_0^\infty S(\epsilon_{rel},T)\ \epsilon_{rel}\ e^{-\epsilon_{rel}/k_BT}\, d\epsilon_{rel}} - \frac{3}{2}k_BT \qquad (4.38)$$

amelyet először Tolman vezetett le [13]. A (4.38) egyenlet baloldalát vizsgálva közvetlenül látható, hogy az első tag nem más mint egy átlag, mégpedig azon ütközések energiájának ϵ^* átlagértéke amelyek reakcióhoz vezetnek, mig a második tag az összes (reaktiv és nem-reaktiv) ütközések energiájának $\overline{\epsilon}$ átlagértéke (lásd a (3.30) egyenletet). Igy a kisérleti aktiválási energia két átlagenergia[+] különbsége:

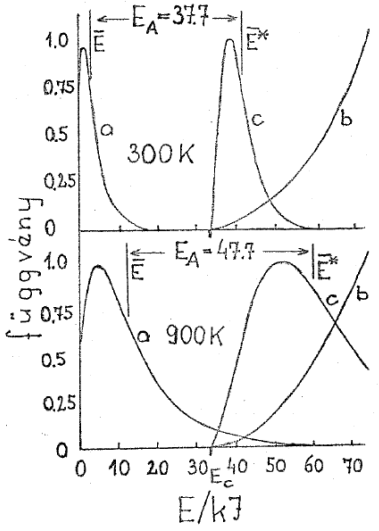
$$\epsilon_A = \overline{\epsilon^*} - \overline{\epsilon} \qquad (4.39)$$

[+] A (4.39) egyenlet levezetésénél a (4.31) egyenletből indultunk ki, amelyben a relativ kinetikus energia függvényének tekintett reaktivkeresztmetszet-függvény szerepelt. Ennek következtében a (4.39) egyenlet jobboldalán relativ kinetikus energiák átlagai állnak. Egyszerüen ki lehet azonban mutatni [14-16], hogy ha figyelembe vesszük a reaktiv keresztmetszet függését a reagáló részecskék belső energiájától is, akkor a (4.39) egyenlettel analóg

$$\epsilon_A = \overline{\epsilon^*}_{össz} - \overline{\epsilon}_{össz}$$

kifejezést nyerjük, ahol az egyenlet jobboldalán összenergiák (kinetikus + belső energiák) átlagai állnak.

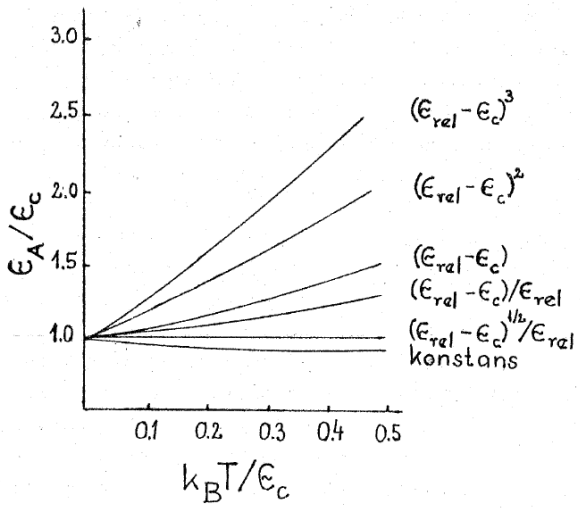
A viszonyokat Menzinger és Wolfgang számitásai [17] alapján a 4.5. ábrán mutatjuk be két hőmérsékleten. A baloldali görbe egy Maxwell eloszlási görbe, az ábra jobboldalán egy feltételezett reaktivkeresztmetszet-függvényt (egy $S(\epsilon_{rel},T) = C(\epsilon_{rel}-\epsilon_c)^2$ függvényt) ábrázoltunk. Középen $S(\epsilon_{rel},T)\ \epsilon_{rel}\ \exp(-\epsilon_{rel}/k_BT)$, az un. "reakciófüggvény" látható, amely a reakcióhoz vezető ütközések energiaeloszlását mutatja be. Mind az összes ütközések átlagenergiáját, mind a reaktiv ütközések átlagenergiáját jelöltük az ábrán; ezek az átlagok nem esnek össze a függvények maximumával.



4.5. ábra: Az Arrhenius-féle aktiválási energia hőmérsékletfüggésének illusztrálása. (a) Az összes (reaktiv és nem-reaktiv) ütközések energiájának eloszlása (Maxwell-Boltzmann eloszlás); (b) A reaktivkeresztmetszet-függvény. Feltételezett függvényalak: $S(\epsilon_{rel},T) = C(\epsilon_{rel}-\epsilon_c)^2$; (c) A reakciófüggvény, azaz a reaktiv ütközések energiájának eloszlása. (Mindhárom függvény önkényesen normált.)

A 4.5. ábra alapján több igen fontos megállapitás tehető: 1/ A $E_A = \overline{E}^* - \overline{E}$ aktiválási energia nem egyezik meg a E_c kritikus energia (vagy küszöbenergia) értékével. 2/ Az $\overline{E}^*$ és $\overline{E}$ nem egyformán függ a hőmérséklettől, és igy E_A változik a hőmérséklettel. 3/ Az E_A hőmérsékletfüggése nem tul jelentős, ha E_c vagy $\overline{E}^*$ nagy az RT-hez képest. Mivel gyakran ez a helyzet, ezért az aktiválási energia hőmérsékletfüggése általában nem nagyon jelentős.

Az előbbiekből kitünik, hogy a kisérleti aktiválási energia hőmérsékletfüggése igen különböző lehet különféle reaktivkeresztmetszet függvényalakok esetében. Ezt mutatjuk be a 4.6. ábrán, ahol E_A/E_c hőmérsékletfüggését ábrázoltuk különfé-



4.6. ábra: Arrhenius aktiválási energia függése a hőmérséklettől különféle reaktivkeresztmetszet-függvénytipusok esetén

le reaktivkeresztmetszet-modelleknél. Mint látható, hőmérséklettől független kisérleti aktiválási energia csak akkor adódik, ha a reaktivkeresztmetszet-függvény $S(\epsilon_{rel},T) = C(\epsilon_{rel}-\epsilon_c)^{1/2}/\epsilon_{rel}$ alaku.

Az Arrhenius-féle preexponenciális tényező

$$A = k(T)\, e^{\epsilon_A/k_BT}$$

definiáló egyenletének felhasználásával felirható az A-faktor kifejezése és vizsgálható a fizikai tartalma. A preexponenciális tényező fizikai jelentése nem mutatható be olyan szemléletesen, mint az aktiválási energiáé. A részleteket illetően a [13-15] irodalomra utalunk.

Az Arrhenius egyenletet eredetileg egyszerü empirikus egyenletként vezették be, amelynek két paraméterét a hőmérséklettől függetlennek tekintették. Amint láttuk, a hőmérséklet-független paraméterek feltételezését nem támasztja alá a továbbfejlesztett ütközési elmélet. A paraméterek hőmérséklet-függése az Arrhenius törvénytől való eltérést eredményezi. Termikus reakciókban az eltérésnek négy fő okát lehet megjelölni [5,8,14,17] : 1/ A reaktivkeresztmetszet-függvény eltérése a $(\epsilon_{rel}-\epsilon_c)^{1/2}/\epsilon_{rel}$ tipustól. Mástipusu reaktivkeresztmetszet-függvény szükségszerüen görbült Arrhenius ábrázolást eredményez (lásd a 4.6. ábrát). 2/ Növekvő hőmérséklettel nő a reaktánsok rezgési és forgási gerjesztettsége. A reaktiv keresztmetszet függése a reagáló molekulák belső energiaállapotától az Arrhenius törvénytől való eltérést okoz. 3/ A kvantummechanikai alaguthatás (lásd az átmeneti állapot elmélet tárgyalásánál) szintén az Arrhenius ábrázolás görbültségével jár. 4/ Végül, az Arrhenius törvénytől eltérő sebességi kifejezés várható, ha a reaktánsok energiaeloszlása nem irható le a Maxwell-Boltzmann eloszlással. Termikus reakciók általában nem olyan gyorsak, hogy nagyon jelentősen megzavarják a reaktánsok egyensulyi energiaeloszlását, ezért ez az effektus csak ritkán lehet az Arrhenius ábrázolás görbültségének az oka.

4.4. Irodalom és feladatok

A 4. fejezetben hivatkozott irodalom

[1] M. Bodenstein, Z. physik. Chem., 29, 295(1899).

[2] W.C. McC. Lewis, J. Chem. Soc., 113, 471(1918).

[3] C.N. Hinshelwood, "Kinetics of Chemical Changes", Oxford University Press, New York, pp 26-29.

[4] R.C. Tolman, "Statistical Mechanics", Chemical Catalog Co., New York, 1927.

[5] M.A. Eliason and J.O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 30, 1426(1959).

[6] E.F. Greene and A. Kuppermann, J. Chem. Educ., 45, 361(1968).

[7] J.H. Birely and J.L. Lyman, J. Photochem., 4, 269(1975).

[8] R. Zellner, J. Phys. Chem., 83, 18(1979).

[9] G.C. Light, J. Chem. Phys., 68, 2831(1978).

[10] M. Kneba and J. Wolfrum, J. Phys. Chem., 83, 69(1979).

[11] M. Karplus, R.N. Porter and R.D. Sharma, J. Chem. Phys., 45, 3871(1966).

[12] S.H. Lin and H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 68, 402 1971 ; S.H. Lin, K.H. Lau and H. Eyring, J.Chem. Phys., 55 5657 1971 ; 58, 1261(1973).

[13] R.C. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 42, 2506(1920).

[14] M. Karplus, R.N. Porter and R.D. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3259(1965).

[15] R.H. Rowler and E.A. Guggenheim, "Statistical Mechanics", Cambridge University Press, London, 1960.

[16] D.G. Truhlar, J. Chem. Educ., 55, 309(1978).

[17] M. Menzinger and R. Wolfgang, Angew. Chem. Internat. Ed., 8, 438(1969).

Forrásmunkák és ajánlott irodalom

M.A. Eliason and J.O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 30, 1426(1959).

E.F. Greene and A. Kuppermann, J. Chem. Educ., 45, 361(1968).

M. Karplus, R.N. Porter and R.D. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3259(1965); 45, 3871(1966).

N. Menzinger and R. Wolfgang, Angew. Chem. Internat. Ed., 8, 438(1969).

W.C. Gardiner, Jr., "Rates and Mechanisms of Chemical Reactions", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1969.

G.L. Pratt, "Gas Kinetics", John Wiley and Sons, New York, 1969.

A.A. Frost and R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley and Sons, Inc., New York, Secons Ed., 1961.

C.N. Hinshelwood, "kinetics of Chemical Change", Oxford University Press, New York, 1940.

L.S. Kassel, "The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions", Chemical Catalog Co., New York, 1932.

R.C. Tolman, "Statistical Mechanics", Chemical Catalog Co., New York, 1927.

E.F. Eggers, Jr., N.W. Gregory, G.D. Halsey, Jr., and B.S. Rabinovitch, "Physical Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 1964.

Kérdések és gyakorlatok

1/ Számitsuk ki a $2HI \rightarrow H_2+I_2$ hipotetikus bimolekulás reakció Arrhenius-féle preexponenciális tényezőjét 666K-en az egyszerü ütközési elmélet alapján. Legyen $\sigma_{AB} = 4x10^{-15}$ cm^2.

(a) Tételezzük fel, hogy p = 1 és adjuk meg az A-faktor értékét dm^3 mol^{-1}s^{-1} egységekben.

(b) Legyen a sebességi együttható 666K-en k = $2.20x10^{-4}$ dm^3 mol^{-1}s^{-1} és az aktiválási energia E_A = 185000 J mol^{-1}. Mekkora a sztérikus faktor?

(c) Mekkora az E_c kritikus energia, ha E_A = 185000 J mol^{-1}?

2/ A $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ bimolekulás reakció vizsgálata az egyszerü ütközési elmélet alapján. A sebességi együttható Arrhenius kifejezését, 600-800K hőmérséklettartományban végzett mérésekből, $k(T) = 10^{9.52} \exp(-5110O/RT)$dm^3 mol^{-1} s^{-1}-nek találták. Legyenek a "merev gömb" ütközési sugarak $r_{CH_3} = 3x10^{-8}$ cm és $r_{H_2} = 2.5x10^{-8}$ cm.

(a) Számitsuk ki a sztérikus faktor értékét. (A számitások 686K-en végzendők.)

(b) Az előző (a) feladat számitásait 686K-en kellett elvégezni. Indokoljuk, hogy miért. (Az indoklásnál vegyük figyelembe, hogy $\frac{1}{686} = \frac{1}{T} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)$, ahol T_1 = 600K és T_2 = = 800K a sebességi együttható meghatározása céljából végzett mérések legalacsonyabb és legmagasabb hőmérséklete.)

3/ A $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ bimolekulás reakció vizsgálata a "több szabadsági fokban történő aktiválás" elmélete alapján. A sebességi együttható 600-800K tartományban meghatározott kifejezése $k(T) = 10^{9.52} \exp(-5110O/RT)$dm^3 mol^{-1}. Legyen $\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 = 9.5x10^{15}$ cm^2 .

(a) Mutassuk ki, hogy ϵ_A (az Arrhenius aktiválási energia) és ϵ_c (a "több szabadsági fokban történő aktiválás" kritikus energiája) között $\epsilon_A = \epsilon_c - (s-\frac{3}{2})k_BT$ kapcsolat áll fenn. Tételezzük fel, hogy s a CH_3-H-H ütközési komplex belső

szabadsági fokai számának felével egyenlő, és számítsuk ki E_c értékét 686K-en.

(b) Mutassuk ki, hogy A (az Arrhenius preexponenciális tényező) a "több szabadsági fokban történő aktiválás" elmélete szerint

$$A = pZ_{AB} \left\{ \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_c}{k_B T} \right)^{s-1} \right\} e^{-(s-\frac{3}{2})}$$

alakban fejezhető ki.

(c) Számítsuk ki a sztérikus faktor értékét. Tételezzük fel, hogy s a CH_3-H-H ütközési komplex belső szabadsági fokai számának felével egyenlő, és végezzük el a számításokat 686K-en. (A számításokban felhasználandó a kisérleti A-faktor, a (3a) feladatban meghatározott E_c és a (2a) feladat megoldása során kiszámitott Z_{AB}).

4/ Az un. "tömegközépponţ-vonal reaktiv keresztmetszet" függvény

$$S(\epsilon_{rel},T) = 0 \qquad \text{ha} \qquad \epsilon_{t.v.} < \epsilon_c$$

$$S(\epsilon_{rel},T) = \sigma \frac{\epsilon_{rel} - \epsilon_c}{\epsilon_{rel}} \qquad \text{ha} \qquad \epsilon_{t.v.} \geq \epsilon_c$$

ahol σ a "merev gömb" ütközési keresztmetszet. Mutassuk ki – a "továbbfejlesztett ütközési elmélet" sebességi együttható kifejezésének felhasználásával – hogy ez a reaktiv keresztmetszet modell a

$$k(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \sigma \, e^{-\epsilon_c / k_B T}$$

egyenletet eredményezi.

5. A POTENCIÁLFELÜLETEK

oldal

5.1. A potenciálfelületek jellemzése 137
5.2. A potenciálfelületek számitása 143
5.3. Irodalom 147
Az 5. fejezetben hivatkozott irodalom 147
Forrásmunkák és ajánlott irodalom 148

A kémiai kinetika elméleteinek osztályozását tárgyalva megemlitettük, hogy a kinetikai elméletek tulnyomó többsége felhasználja a potenciálfelület fogalmát.

Először Arrhenius [1] ismerte fel – a sebességi együttható hőmérsékletfüggésének tanulmányozása során –, hogy a reagáló anyagok átalakulása termékekké egy energiagát leküzdése révén valósulhat meg. Az Arrhenius-i gondolat ráirányitotta a figyelmet a reakciókinetika energetikai vonatkozásainak a tanulmányozására. Marcelin [2] vetette fel először, hogy az aktiválási energiát célszerüen az un. potenciálfelület fogalom bevezetésével és segitségével lehet értelmezni. A potenciálfelületek kinetikai jelentősége ténylegesen az átmeneti állapot elmélet (lásd a 7. fejezetet) kifejlesztésével vált nyilvánvalóvá és a legujabb időkben a dinamikai elméletek (lásd a 6. fejezetet) kimunkálásával bontakozott ki.

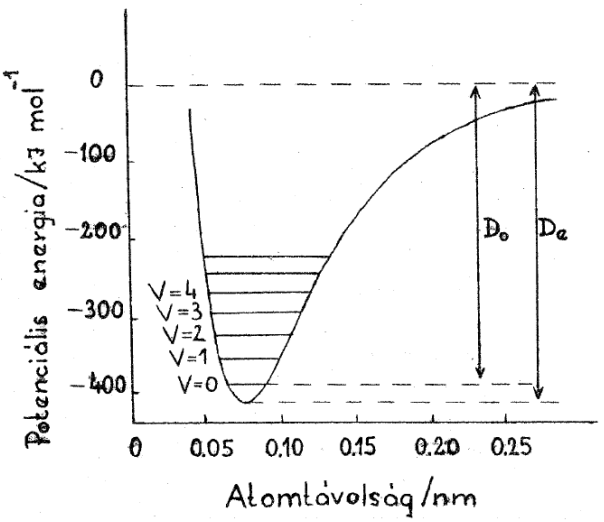
5.1. A potenciálfelületek jellemzése

Két vagy több részecske közötti kölcsönhatás a potenciális energiával irható le, amely a részecskék relativ helyzetének függvénye. Két atom esetében azok relativ helyzete egyetlen változóval, a két atom távolságával egyértelmüen megadható; a potenciális energia ábrázolása az atomközi távolság függvényében a kétatomos molekulák jól ismert potenciálgörbéje. Példaképpen az 5.1. ábrán bemutatjuk egy kétatomos molekula potenciálgörbéjét. A kétatomos molekulák potenciál-

görbéje jól leirható az un. Morse egyenlettel:

$$-V = D_e \left[\{1-e^{-\beta(R-R^o)}\}^2-1\right] \qquad (5.1)$$

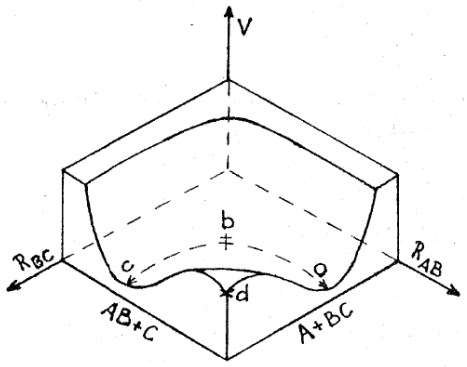
Az egyenletben D_e a klasszikus disszociációs energia, R az atomtávolság és R^o az egyensulyi atomtávolság, végül β az un. Morse paraméter.



5.1. ábra: Alapállapotu kétatomos molekula potenciálgörbéje. A vizszintes vonalak néhány alacsonyabb rezgési szintet jelölnek. D_e a klasszikus disszociációs energia. D_o a disszociációs energia OK-en.

Kettőnél többatomos rendszereknél az atomok relativ helyzetének leirására több koordinátára van szükség. Az n-atomos rendszerek esetében 3n-6 (ill. lineáris esetben 3n-5) belső koordináta szükséges. A rendszer potenciális energiájának áb-

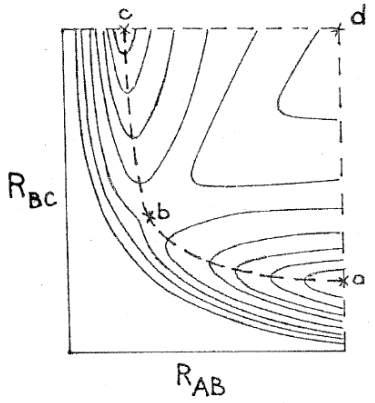
rázolása az atomok relativ helyzetét leiró koordinátákkal szemben a többatomos rendszer potenciálfelülete. Ezek a felületek tulajdonképpen sok-dimenziós hiperfelületek. A legegyszerübben az A - B - C lineáris háromatomos rendszer irható le. Ekkor a potenciális energia például az R_{AB} és R_{BC} atomtávolságok függvényében ábrázolható. Egy ilyen háromdimenziós ábrázolást mutat be az 5.2. ábra. Nem-lineáris háromatomos rendszerek és háromnál többatomos rendszereknél az 5.2. ábrán bemutatotthoz hasonló ábrázolás csak akkor lehetsége, ha kettő kivételével minden más változó értékét rögzitjük. Az A + BC → AB + C tipusu bimolekulás reakciók kinetikájának később tárgyalandó főbb kérdései általában bemutathatók az 5.2. ábrán feltüntetetthez hasonló háromdimenziós felületek segitségével.



5.2. ábra: A lineáris A- B - C háromatomos rendszer potenciálfelületének ábrázolása (perspektivikus rajz)

Az ilyen háromdimenziós felületeket gyakran szintvonalas ábrázolásban szokás bemutatni (ld. az 5.3. ábrát). A szintvonalak a felület egyenlő potenciális energiáju helyeit kötik

össze. Ezeket a szintvonalakat akkor nyerjük, ha a felületet alkalmasan megválasztott V értékeknél vizszintes sikokkal elmetsszük.



5.3. ábra: A lineáris A - B - C háromatomos rendszer potenciálfelületének ábrázolása. (Szintvonalas ábra.)

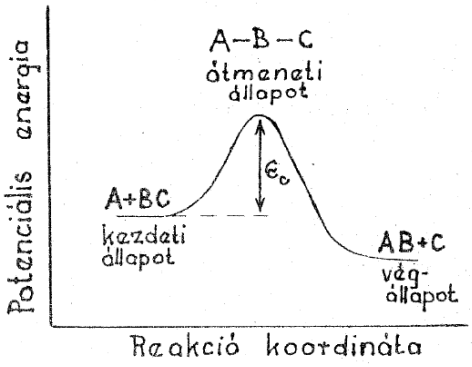
Az ábrákon az a pont azt a helyet jelöli, amikor az A atom igen távol van a BC molekulától. Ez az állapot megfelel az A + BC · AB + C reakció kiindulási állapotának. Az a ponton keresztülmenő, R_{BC} tengellyel párhuzamos metszet a BC kétatomos molekula potenciálgörbéje. A c pont azt a helyet jelöli, amikor a C atom igen távol van az AB molekulától. Ez az állapot megfelel az A + BC · AB + C reakció végállapotának. A c ponton keresztülmenő R_{AB} tengellyel párhuzamos metszet az AB kétatomos molekula potenciálgörbéje. A d pont az A + B + C teljes disszociált állapotot jelöli, amikor is a három atom igen távol van egymástól.

Az a és c pontok a BC illetve AB molekulák klasszikus alapállapotait jelölik. A közöttük lévő energiakülönbség a

klasszikus reakcióenergia. Az a és d pontok közötti energiakülönbség a BC molekula klasszikus disszociációs energiája. Hasonlóképpen a c és d pontok közötti energiakülönbség az AB molekula klasszikus disszociációs energiája.

A potenciálfelület egy torzitott nyeregfelület. A kiindulási állapot potenciálgörbéjét (a-d metszet) egy folytonos felület köti össze a végállapot potenciálgörbéjével (c-d metszet). Igy a teljes felület két "völgyből" – a reaktáns "völgyből" és a termék "völgyből" áll, amelyek egymásba átmennek. Magasan a két "völgy" fölött, egy "plátón" helyezkedik el az A + B + C teljesen disszociált állapot (d pont).

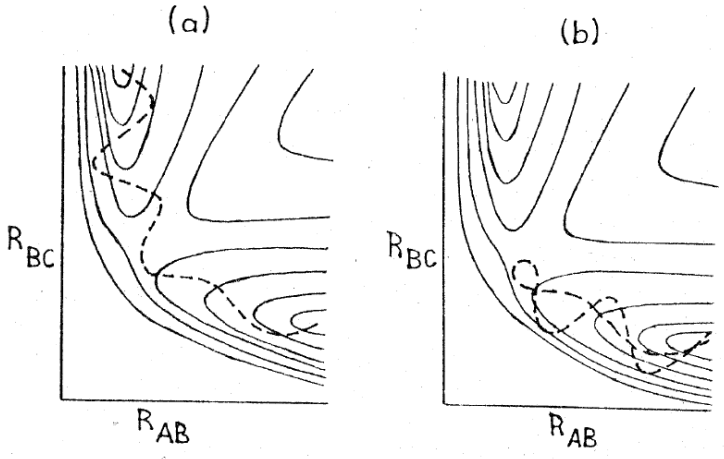
A reaktáns és termék állapotokat összekötő legkisebb energiáju ut a reaktáns völgy és termék völgy mélyén huzódik. Ez a minimális energiaigényü ut az un. reakcióut, amelyet az 5.2. és 5.3. ábrákon szaggatott vonallal jelöltünk. Az a pontból elindulva a reakcióut mentén a potenciális energia folyamatosan nő a b pontig (az egymáshoz közeledő A atom és BC molekula között fellépő taszitás nő), majd a b ponttól folyamatosan csökken a c pontig (az AB molekula és C atom távolságának növekedésével egyre csökken a taszitás). A minimális energiaigényü ut (reakcióut) legnagyobb energiáju pontja a b-vel jelölt pont, amely a felület "nyeregpontja". A kiindulási állapot és nyeregpont közötti energiakülönbség az aktiválási-gát magassága, amely kapcsolatba hozható az aktiválási energiával. A nyeregpont a reaktáns- és termékvölgy találkozásánál helyezkedik el. A nyeregpontnak kis környezetét nevezzük "átmeneti állapotnak" és ebben a kis környezetben található molekuláris rendszereket "átmeneti komplexeknek". A potenciálfelületnek a reakcióut mentén vett metszete az un. "reakcióprofil" (ld. a 5.4. ábrát). A reakcióut mentén mért távolság az un. "reakciókoordináta", amely változóval az elemi reakció előrehaladásának mértékét jellemezhetjük.



5.4. ábra: A reakcióprofil: A potenciális energia függése a reakciókoordinátától

Az A + BC · AB + C elemi reakció lejátszódása a potenciálfelületen történő mozgásként irható le. Az A - B - C rendszer geometriáját jellemző pont a kiindulási állapotból (a pont) a végállapotba (b pont) legnagyobb valószinüséggel a reakcióut mentén jut el. Ez egy lehetséges "trajektória". De a reagáló rendszerek nem szükségszerüen követik a legkisebb energiaigényü reakcióutat. Az 5.5a. ábrán egy olyan reaktiv trajektóriát mutatunk be, amellyel szemléltetni kivánjuk a kétatomos molekula rezgését a nyeregpont elérése előtt és után is. Az A és BC részecskék ütközése nem minden esetben vezet reakcióhoz. A 5.5b. ábrán szemléltetjük a transzlációs energia átalakulását rezgési energiává egy nem-reaktiv ütközésben.

A többatomos rendszereknél, amelyek potenciálfelülete sokdimenziós hiperfelület, a reakció lejátszódása szintén ugy képzelhető el, mint a felületen történő mozgás.



5.5. ábra: (a) Reaktiv trajektória, ahol a kétatomos molekula rezgésileg gerjesztett mind a reakció előtt, mind után; (b) Nem-reaktiv trajektória, ahol a transzlációs energia konvertálódik vibrációs energiává.

A reagáló rendszerek – mint pl. az A - B - C rendszer – magasabb elektronállapotokban is előfordulhatnak, amelyek mindegyikéhez további potenciálfelületek rendelhetők. Mivel azonban általában a reagáló rendszerek legalacsonyabb elektronállapota a legjelentősebb, a gerjesztett állapotok felületeivel nem foglalkozunk. (Ezekről a [3] összefoglaló tanulmány ad áttekintést.)

5.2. A potenciálfelületek számitása

A potenciálfelületek számitása a kvantummechanika tárgyköre és feladata. A módszerek leirása és azok jellemzése számos kiváló összefoglaló közleményben megtalálható (ld. a feje-

zet végén található ajánlott irodalmat). Ebben a fejezetben még csak a legfontosabb számitási módszerek rövid ismertetésével sem foglalkozhatunk. Röviden szólunk azokról az igényekről, amelyeket a reakciókinetika a potenciálfelület számitásokkal szemben támaszt és körvonalazzuk azokat a lehetőségeket, amelyek a ma rendelkezésre álló módszerekkel elérhetők.

Valamennyi kvantummechanikai számitás az un. Born-Oppenheimer közelitésen alapszik, amely szerint az elektronok mozgása a magmozgásoktól elválasztva külön tárgyalható. (A közelitést az indokolja, hogy a reaktiv ütközések tipikus energiáinál a magok mozgásának sebessége elég kicsiny az elektronok mozgásának sebességéhez képest.) A Born-Oppenheimer közelités lehetővé teszi, hogy a magtávolságokat meghatározott értékeknél rögzitsük és kiszámitsuk a potenciális energiát. Ezt az eljárást megismételjük különféle atommag konfigurációknál. A számitásokban szokásos másik közelités az un. adiabatikus feltevés, amely szerint a reaktiv ütközés során az elektronok egyazon állapotban maradnak. Amennyiben ezek a feltevések teljesülnek, ugy elvben kiszámitható a reagáló rendszert jellemző egyetlen potenciális-energia hiperfelület, amely megadja a potenciális energiát a reagáló rendszert felépitő atomok tetszés szerinti konfigurációinál.

A Born-Oppenheimer közelités alapján a potenciálfelület meghatározása az elektronok mozgására felirt

$$H\Psi = \epsilon\Psi \qquad (5.1)$$

Schrödinger egyenlet megoldását igényli. A Hamilton operátor

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha,\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \qquad (5.2)$$

kifejezések jobboldalán álló tagok jelentése sorban a következő: (a) Teljes kinetikus energia (az i index az i-edik elektronra utal); (b) Mag - elektron kölcsönhatások ($r_{i\alpha}$ az i-edik elektron távolsága α-dik magtól, amelynek töltése Z_α);

(c) Elektron - elektron kölcsönhatások (r_{ij} az i-edik és j-edik elektron távolsága); (d) Mag - mag kölcsönhatás ($R_{\alpha\beta}$ az α és β magok távolsága).

Az (5.1) egyenlet megoldása megadja a molekuláris rendszer energiáját az R magtávolságok függvényében,

$$\epsilon = \epsilon(R) \ , \qquad (5.3)$$

és a Ψ teljes elektron hullámfüggvényt az r elektron koordináták és az R magkoordináták függvényében

$$\Psi = \Psi(r,R) \qquad (5.4)$$

A potenciálfelület számitása céljából megoldandó probléma egyértelmüen definiált, azonban a Schrödinger egyenlet megoldása során felmerülő gyakorlati nehézségek miatt közelitő eljárásokat kell alkalmazni és végeredményben a számitott potenciálfelületek pontossága - talán csak a legegyszerübb esetek kivételével - nem éri el a kinetikai munkákban támasztott igényeket.

A bimolekulás reakciók aktiválási energiái $10\text{-}10^2$ kJ nagyságrendüek és néhány kJ nagyságrendü hiba a meghatározásukban már nagyságrendi hibát okoz a sebességi együtthatóban. Ezzel szemben a kvantumkémiai számitásokból teljes energiák határozhatók meg, amelyek 10^3 - 10^4 kJ nagyságrendüek, és pl. a potenciálgát magasságát — amely az aktiválási energiával hozható kapcsolatban — két ilyen nagy érték különbségeként nyerjük. Ez azt jelenti, hogy kb. 0,1 % pontosságu kvantumkémiai számitásokra lenne szükség ahhoz, hogy nagyságrendileg helyes sebességi együtthatókat határozhassunk meg. Ez a pontosság a tisztán elméleti kvantummechanikai potenciálfelület számitásokban ma még gyakorlatilag elérhetetlen. A kivánt pontosság könnyebben érhető el olyan módszerekkel, amelyek több-kevesebb empirikus információt használnak fel a potenciálfelületek számitásában.

A potenciálfelület számitási módszereket (némileg önkényesen) az alábbi négy csoportba sorolhatjuk:

(a) tisztán elméleti vagy "ab initio" módszerek
(b) szemi-teoretikus módszerek
(c) szemi-empirikus módszerek
(d) empirikus módszerek

Az "ab initio" módszerekkel végzett potenciálfelület számitásoknál a Schrödinger egyenlet lehető legpontosabb megoldására törekszenek. A szemi-teoretikus módszerek szintén a Schrödinger egyenlet igényes megoldásán alapulnak, de a számitások egyszerüsitése céljából ésszerü közelitéseket vezetnek be, vagypedig egyes kisérletileg mért paramétereket használnak fel a numerikus pontosság javitása céljából. A szemi-empirikus módszerek az energiaszámitási probléma megoldását nagymértékben egyszerüsitő közelitéseket vezetnek be, vagypedig kisérleti kétatomos potenciális-energia görbéket használnak fel. Ezek a módszerek esetenkint illesztő paramétereket is alkalmaznak, amelyek értékeinek megválasztásával a számitási eredmények a kisérleti eredményekkel összhangba hozhatók. Végül, az empirikus módszerek általában alkalmasan megválasztott analitikai függvények, amelyek illesztő paramétereket tartalmaznak.

Nagyon jóminőségü "ab initio" potenciálfelület számitások csak az egyszerü H_3 esetében állnak rendelkezésre [4]. Ez a felület 0,4 $kJmol^{-1}$ értéken belül egyezik az egzakt felülettel, vagyis a felület pontossága megfelel a kémiai kinetika problémáinak tárgyalásánál megkövetelt pontosságnak. Néhány további háromatomos rendszerre sikerült még kielégitően pontos "ab initio" felületeket nyerni. Ilyenek pl. a FH_2 rendszer [5], és a HF_2 rendszer [6]. Bonyolultabb rendszerek esetében ma még csak az illesztő paramétereket alkalmazó szemi-empirikus vagy teljesen empirikus módszerekkel lehet a kivánt pontossági igényeket elérni. Az illesztő paraméterek megfelelő megválasztásával befolyásolni lehet a potenciálfelület jellegét és el lehet például érni, hogy a felület a nyeregpontban a helyes potenciális energia értéket adja. Az egyszerüség mellett ez a

rugalmasság az oka annak, hogy a legtöbb kinetikai tárgyalásban szemi-empirikus felületeket (leggyakrabban az un. LEPS felületet [7] és az un. Porter-Karplus felületet [8], vagy empirikus potenciálfelületeket mint pl. a Morse görbe elforgatásával nyert felületet [9]) használtak.

5.3. Irodalom

Az 5. fejezetben hivatkozott irodalom

[1] S. Arrhenius, Z. physik. Chem., 4, 226(1889).

[2] A. Marcelin, Ann. Phys., 3, 158(1915).

[3] K.J. Laidler and K.E. Shuler, Chem. Revs., 48, 153(1951). K.J. Laidler, "The Chemical Kinetics of Excited States", Oxford University Press, London, 1955.

[4] B. Liu, J. Chem. Phys., 58, 1926(1973); P. Siegbahn and B. Liu, J. Chem. Phys., 68, 2457(1978).

[5] C.F. Bender, S.V. O'Neil, P.K. Pearson and H.F. Schæfer, III, Science, 176, 1412(1972); C.F. Bender, P.K. Pearson, S.V. O'Neil and H.F. Schaefer, III. 7. Chem. Phys., 56, 4626(1972).

[6] S.V. O'Neil, P.K. Pearson and H.F. Schaefer, III, 7. Chem. Phys., 58, 1126(1973); C.F. Bender, C.W. Bauschlicher, Jr. and H.F. Schaefer, J. Chem. Phys., 60, 3707(1974).

[7] S. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 450(1955); S. Sato, J. Chem. Phys., 23, 592, 2464(1955); P.J. Kuntz, E.M. Nemeth, J.C. Polanyi, S.D. Rosner and C.E. Young, J. Chem. Phys., 44, 1168(1966).

[8] R.N. Porter and M. Karplus, J. Chem. Phys., 44, 1105(1964); L. Pederson and M. Karplus, J. Chem. Phys., 47, 4751(1967).

[9] F.T. Wall and R.N. Porter, J. Chem. Phys., 36, 3256 (1962); N.C. Blais and D.L. Bunker, J. Chem. Phys., 37, 2713(1962); 39, 315(1963).

Forrásmunkák és ajánlott irodalom

W.A. Lester, Ed., "Potential Energy Surfaces in Chemistry", IBM Research Laboratory, San Jose, 1970.

C. Schlier, Ann. Rev. Phys. Chem., 20, 191(1969).

M. Kraus, Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 39(1970).

M. Karplus in Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course XLIV Ed. Ch. Schlier, Academic Press, New York, 1970.

A.D. Buckingham and B.D. Utting, Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 287(1970).

C.A. Parr and D.G. Truhlar, J. Phys. Chem., 75, 1844(1971).

H. Margenau and N.R. Kestner, "Theory of Internuclear Forces" 2nd ed., Pergamon Press, New York, 1971.

G.G. Balint-Kurti, Adv. Chem. Phys., 30, 137(1975).

D.G. Truhlar, Adv. Chem. Phys., 36, 141(1977).

H. Eyring and E.M. Eyring, "Modern Chemical Kinetics", Reinhold Publ. Co., New York, 1963.

K.J. Laidler, "Theories of Chemical Reaction Rates", McGraw-Hill Book Co., New York, 1969.

Kapuy E. és Török F., "Az atomok és molekulák kvantumelmélete", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.

6. A BIMOLEKULÁS REAKCIÓK DINAMIKAI TÁRGYALÁSA

oldal

6.1. Trajektória számitások 149
6.2. Az elemi bimolekulás reakciók mechanizmusa 158
6.3. Irodalom 166
A 6. fejezetben hivatkozott irodalom 166
Forrásmunkák és ajánlott irodalom 167

Molekuláris dinamikai elméletek elnevezés alatt olyan kinetikai elméleteket, számitási eljárásokat értünk, amelyek részletesen elemzik a rendszer mozgását a potenciálfelületen, és a reaktiv és nem-reaktiv ütközések lefolyásának molekuláris szintü leirását adják. Ezek az elméletek részét képezik a digitális számitógépek kifejlődésével gyors fejlődésnek indult fiatal tudományágnak, amelyet molekuláris dinamikának nevezünk.

A dinamikai elméletek kifejlődésének két fő oka van. Az egyik az, hogy ezek az elméletek nem tételeznek fel egyensulyt a kiindulási állapot és az aktivált állapot között (az aktivált komplex fogalmának bevezetésére nem is kerül sor), és ezért az egyensulyi hipotézis – amely az átmeneti állapot elmélet alapfeltevése és az ütközési elméletben is előfordul – ellenőrizhető a dinamikus elméleteken alapuló számitásokkal. A másik ok az, hogy a dinamikai elméletek a kémiai reakciók molekuláris szintü értelmezésével a kinetika legalapvetőbb kérdéseinek tárgyalására alkalmasak.

6.1. Trajektória számitások

Molekuláris szinten a kémiai reakció jellemzése és lefolyásmódjának leirása tulajdonképpen mechanikai problémává válik. Vizsgáljuk az egyszerü

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

atomtranszfer reakciót, ahol A,B és C legyenek atomok. Az A

atom és BC molekula ütközését megelőzően a R_{AB} és R_{AC} távolság nagy az R_{BC} távolsághoz képest. Ha az ütközés után ugyanez a helyzet, akkor nem-reaktiv ütközés következett be, mig ha az ütközés után az R_{AC} és R_{BC} távolság nagy az R_{AB} távolsághoz képest, akkor lejátszódott a kémiai reakció. Ha tehát az idő függvényében kiszámitjuk az R_{AB} , R_{BC} és R_{AC} távolságokat, akkor megállapithatjuk a reakció bekövetkezésének valószinüségét. Ezek a számitások a reaktiv ütközések mozgásegyenleteinek megoldását igénylik. A reakciósebesség egzakt számitása terén nagy előrehaladást hozott az utolsó másfél évtized, amikoris lehetővé vált a klasszikus [1] és kvantummechanikai [2] mozgásegyenletek megoldása reális potenciálfelületek esetében.

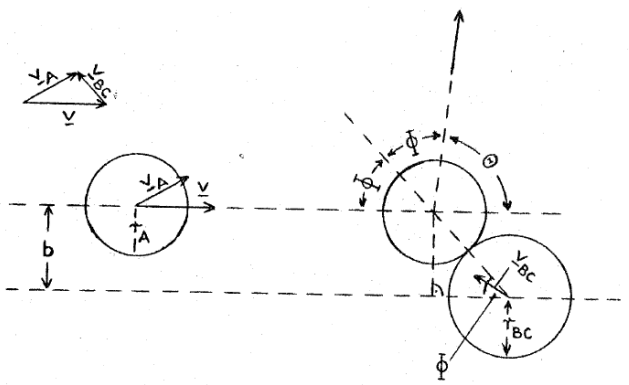
Az elektronok mozgása igen gyors és vonzási (esetenkint taszitási) erőket hoz létre a magok között. Ezen erők nagyságát a potenciális energia függvénnyel vagy az un. potenciálfelületekkel lehet leirni. Mint az előző fejezetben láttuk, a potenciálfelületek számitása az elektronokra felirt Schrödinger egyenlet megoldását jelenti különféle rögzitett magtávolságoknál (Born-Oppenheimer közelités).

Az elektronmozgások következtében létesülő erők hatására a magok is mozognak. Ez a mozgás sokkal lassubb és tapasztalatok szerint leirására a klasszikus mechanika eszközeinek alkalmazása jó közelitést jelent [1]. Jellemezzük az A-B-C reagáló rendszerünket egy ponttal ezen a felületen, ami megfelel a reaktánsok helyzetkoordinátái megadásának. Az atomközi távolságok időbeni változásának megállapitása céljából meg kell oldanunk a három mag helyzetét reprezentáló pontnak a potenciálfelületen történő mozgására felirt klasszikus mozgásegyenletet.

Legyen adott a kvantummechanikai módszerrel – vagy ennek hiányában valamilyen félempirikus módszerrel – meghatározott potenciálfelület. A helyzetkoordináták mellett megválasztjuk a relativ kezdeti sebességet és egyéb kezdeti feltétele-

ket. A számitások elvégzéséhez a következő kezdeti feltételeket kell megadni (a kezdeti feltételek természetesen egyéb módon is specifikálhatók): Az A atom távolsága a BC molekula tömegközéppontjától, a B-C atomközi távolság, a b ütközési paraméter†, a BC molekula orientációja, a reaktánsok relativ sebessége, a BC molekula forgási- rezgési állapota (azaz a J forgási és v rezgési kvantumszám).

Az adott kezdeti feltételekkel jellemzett pont egy meghatározott pályát fut be a felületen, ez a trajektória. A kezdeti feltételekkel – a potenciálfelület révén – egyértel-



6.1. ábra: Az R_A és r_{BC} sugaru merev gömbök ütközése. Az A és BC ütköző részecskék sebessége $\underline{v}_A$ és $\underline{v}_{BC}$; a relativ sebesség: $\underline{v} = \underline{v}_A - \underline{v}_{BC}$. Az ütközési paraméter b. A szóródási szög , amely az ütközés előtti és utáni relativ sebességvektorok által bezárt szöggel adható meg: $\sin[\frac{1}{2}(\pi-\theta)] = \sin\Phi =$ $= b/(r_A+r_{BC})$.

---

†Az ütközési paraméter az A részecske tömegközéppontjának távolsága, az ütközés pillanatában, a BC részecske tömegközéppontján keresztül a $\underline{v}$ relativ sebességvektorral párhuzamosan huzott egyenestől (ld. a 6.1. ábrát).

müen meghatározott az A-B-C rendszer potenciális energiája. Innen kiindulva, a magok mozgására felirt mozgásegyenlet† megoldásával (numerikus integrálásával) megkapjuk a koordinátákat és (a potenciálfelület ismeretében) az ABC rendszer potenciális energiáját az idő függvényében. A számitások eredményeként kirajzolódik a teljes trajektória. Az ütközés előtt és után vizsgálva az atomközi távolságokat, a 6.1. fejezet elején megadott kritériumok alapján megállapitható, hogy az adott kezdeti feltételek mellett reaktiv vagy nem-reaktiv ütközés történt-e.

---

†Ilyen számitásokban szinte kizárólag a klasszikus mozgásegyenletek Hamilton-féle alakját használták,

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \qquad , \qquad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

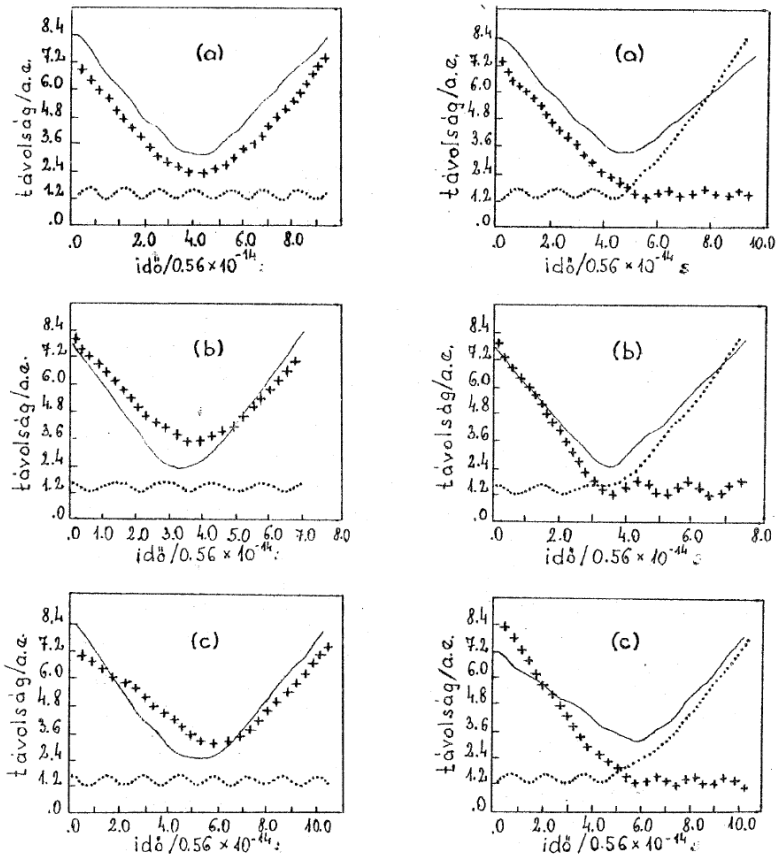
amelyek egy elsőrendü differenciálegyenlet-rendszert alkotnak, ahol q_i az atomok helyzetét leiró általános helykoordinátákat és $\dot{q}_i$ azok idő szerinti deriváltjait jelölik, p_i és $\dot{p}_i$ a konjugált impulzuskoordináták illetve idő szerinti deriváltjaik, és H a Hamilton függvény.

Az m_A , m_B és m_C pontszerü tömegek esetére, amelyek helykoordinátái (q_1, q_2, q_3) , (q_4, q_5, q_6) és (q_7, q_8, q_9), továbbá a megfelelő konjugált impulzuskoordinátái (p_1, p_2, p_3), (p_4, p_5, p_6) és (p_7, p_8, p_9), a H Hamilton függvény

$$H = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1} p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^{6} p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^{9} p_i^2 + V(q_i, q_2, \ldots, q_9),$$

ahol $V(q_1, q_2, \ldots, q_9)$ a potenciális energia.

nem-reaktiv reaktiv



6.2. ábra: A $H+H_2$ ütközések tipikus trajektóriái +++ R_{H1H2} ,
--- R_{H1H3} , ... R_{H2H3}
(a) J = 0 , v = 0 , c = 1.32×10^6 cm s^{-1}
(b) J = 2 , v = 0 , c = 1.96×10^6 cm s^{-1}
(c) J = 5 , v = 0 , c = 1.18×10^6 cm s^{-1}

A 6.2. ábrán tipikus $H^1 + H^2 - H^3 \rightarrow H^1 + H^2 - H^3$ nem-reaktiv és $H^1 + H^2 - H^3 \rightarrow H^1 - H^2 + H^3$ reaktiv trajektóriákat mutatunk be Karplus és munkatársainak kvázi-klasszikus számitásai alapján [1], különféle kiindulási rezgési és forgási állapotok (J és v) illetve különféle relativ kezdeti sebességek (c) esetére. (A megkülönböztethetőség érdekében a hidrogénatomokat számoztuk.)

A trajektóriák számitását elég sok különféle kezdeti feltételnél el kell végezni azért, hogy a számitások eredményei nagyszámu részecskéből álló rendszer statisztikus viselkedését helyesen leirják. Bizonyos kezdeti feltételek esetén az A - B - C rendszert jellemző pont eljut abba a völgybe, amelyet a termékállapothoz rendeltünk, más esetben ez nem következik be. Ha elég nagyszámu trajektória ismert, ugy a reakció bekövetkezésének P valószinüsége megadható:

$$P = \frac{\text{a termék-völgybe vezető trajektóriák száma}}{\text{az összes trajektóriák száma}} \qquad (6.1)$$

A P ismeretében a reaktiv keresztmetszet egyszerüen a

$$S = P \pi b_{max}^2 \qquad (6.2)$$

egyenlettel nyerhető, ahol b_{max} az ütközési paraméternek az a maximális értéke, amely mellett reakció még bekövetkezhet.†

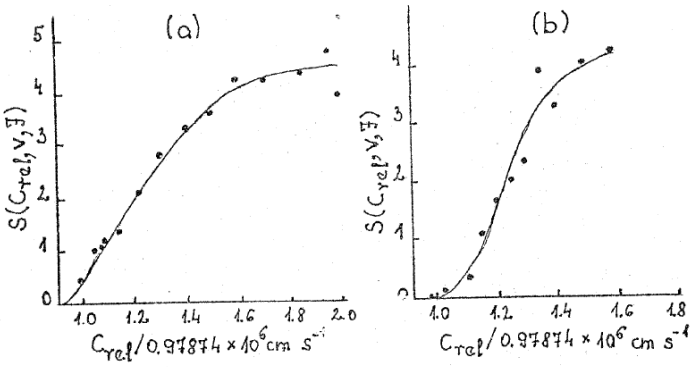
A reagáló molekulák meghatározott i és j belső állapotánál és egy adott ϵ_{rel} relativ kinetikus energiánál elég sok trajektória számitást végezve ugy, hogy az összes többi kiindulási feltételt széles tartományban változtatjuk (az értékeket véletlenszerüen megválasztva), meghatározható a $S(\epsilon_{rel}, i, j)$ reaktiv keresztmetszet. Különféle ϵ_{rel}, i, j kezdeti feltételeknél megismételve a számitásokat, rendelkezésre áll a $S(\epsilon_{rel}, i, j)$ függvény. A molekulák belsőenergia-eloszlási függvényei szerinti átlagolással (ld. a (4.23) egyenletet) megkapható a termikus átlag reaktivkeresztmetszet-

†A számitásokban a 0-b tartományt szisztematikusan növelve, b_{max} az a legnagyobb b érték, amelynek további növelése a P reakcióvalószinüséget már nem befolyásolja.

-függvény, $S(\epsilon_{rel},T)$, azaz a reaktiv keresztmetszet különféle kinetikus energiáknál.

A trajektória módszer kinetikai jelentősége elsősorban abban áll, hogy segitségével meghatározható a reaktiv keresztmetszet a reakciópartnerek energiájának függvényeként. A reaktiv keresztmetszet függvény ismeretében pedig, a "továbbfejlesztett ütközési elmélet" alapján, kiszámitható a sebességi együttható és az Arrhenius paraméterek (ld. a 4.3. fejezetet).

A trajektória módszer alkalmazásának néhány eredményét, az egyszerü $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reakció esetében, az alábbiakban mutatjuk be [1].

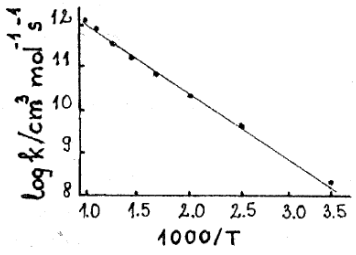


6.3. ábra: A $H+H_2$ reakció $S(c_{rel}, v, J)$ reaktiv keresztmetszete a c_{rel} relativ sebesség függvényében.
(a) v = 0 rezgési és J = 0 forgási állapot;
(b) v = 0 rezgési és J = 5 forgási állapot.

A 6.3. ábrán bemutatjuk az $S(\epsilon_{rel}, i, j)$ reaktiv keresztmetszetet, egy adott rezgési energiánál ($v = 0$) és különféle forgási energiáknál ($J = 0$ és $J = 5$), a reagáló részecskék relativ sebességének függvényében. A kritikus energia vagy küszöbenergia† (E_{th}) $J = 0$-nál $E_{th} = 23.9$ kJ mol^{-1} és $J = 5$-nél $E_{th} = 33,7$ kJ mol^{-1}-nek adódik. Ez azt jelenti, hogy a forgási energia (amely kb. 21 kJ mol^{-1} $J = 5$-nél) nem járul hozzá a reakció elé tornyosuló potenciálgát leküzdéséhez. (Megfigyelendő, hogy E_{th} értéke $J = 5$-nél nagyobb mint $J = 0$-nál.) Másként áll a helyzet a rezgési energiával, amely lényegesen hozzájárul a potenciálgáton történő átjutáshoz. Ez kitünik a potenciálgát magasság* $E_b = 38.2$ kJ mol^{-1} értékének és a $J = 0$-nál számitott $E_{th} = 23,9$ kJ mol^{-1} küszöbenergia értékének összevetéséből. A 14,3 kJ mol^{-1} különbséget a H_2 molekula zéruspont-energiája (amely 26,0 kJ mol^{-1}) fedezi.

---

†Itt célszerü hangsulyozni a gátmagasság (E_B), a küszöbenergia (E_{th}) és az Arrhenius-féle aktiválási energia (E_A) közötti különbségeket. A E_b gátmagasság (barrier height) a potenciálfelülethez kapcsolódó fogalom: a nyeregpont és a kiindulási állapot energiájának különbsége. A E_{th} küszöbenergia vagy kritikus energia (threshold energy) egy dinamikai fogalom: az a relativ kinetikus energia amelynél a reaktiv keresztmetszet értéke 0-ra csökken. Végül a E_A aktiválási energia (activation energy) egy statisztikai mennyiség, amely a reaktánsok hőmérsékletfüggő energiaeloszlása szerint sulyozott átlaggal kapcsolatos (ld. az E_A fizikai tartalmára utaló megjegyzéseket a 4.3.4. fejezetben).



6.4. ábra: A $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése (log k(T) - 1000/T ábra).

A 6.4. ábrán a $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reakció sebességi együtthatójának számitott hőmérsékletfüggését mutatjuk be. A pontok számitása a trajektória módszerrel nyert reaktiv keresztmetszet függvény felhasználásával a továbbfejlesztt ütközési elmélet alapján történt [1]. Az ábráról látható, hogy a pontokhoz jó közelitéssel egyenes illeszthető, amely megfelel a

$$k(T)/dm^3\ mol^{-1}s^{-1} = 4{,}3x10^{10}\ \exp(-4110O/RT)$$

Arrhenius kifejezésnek. Ezek a számitási eredmények alig mutatnak eltérést a sebességi együttható Arrhenius tipusu kifejezésétől. Az eltérés legegyszerübben az ismert

$$k(T) = BT^n\ e^{-E_B/RT}$$

kifejezés alakjában fejezhető ki. A 6.4. ábrán bemutatott számitási eredményekből az alábbi paraméterek nyerhetők:

$$B/dm^3\ mol^{-1}s^{-1} = 7{,}87x10^6\ ,\ n = 1{,}179\ ,\ E_B/kJ\ mol^{-1} = 26{,}1$$

Mint látható, az Arrhenius egyenlet jó teljesülése a 6.4. ábrán bemutatott számitási eredmények esetében csak látszólagos; az Arrhenius paraméterek hőmérsékletfüggőek. A preexponenciális tényező hőmérsékletfüggéséről Karplus és munkatársai kimutatták, hogy részben a különféle forgási állapotok hozzájáru-

lásának a hőmérséklettel való változásától ered, de egyetlen adott rezgési állapot esetén is hőmérsékletfüggő preexponenciális tényező adódik.

Az előzőekben bemutatott dinamikai eredmények klasszikus mechanikai trajektória számitásokból származnak (kvázi-klasszikus és szemi-klasszikus számitások). Szükség van azonban a kvázi-klasszikus és szemi-klasszikus közelités teljesitőképességének az ellenőrzésére. Ezért legujabban néhány igen egyszerü rendszernél megkisérelték a reakciók dinamikájának kvantummechanikai számitását, és jelentős előrehaladást értek el a reakciósebességnek elsődleges elvekből történő meghatározása terén. A legtöbb munka az egyszerü $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reakció sebességének kvantummechanikai tárgyalásával foglalkozik. Jó minőségü szemi-empirikus felületeken végzett három-dimenziós kvantummechanikai számitások [3,4] megbizható és egymással összhangban lévő eredményeket szolgáltattak. Sőt legujabban közöltek olyan három-dimenziós dinamikai számitási eredményeket [5], amelyekben Liu és Siegbahn "ab initio" potenciális energia számitásain [6] alapuló potenciálfelületet [7] használtak fel.

A $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reakciónál bonyolultabb rendszerek esetében csak collinearis kvantummechanikai számitások állnak rendelkezésre. Ilyen számitásokat közöltek pl. a $F+H_2$ [8-10], a $Cl+H_2$ [11], a $H+Cl_2$ [12,13] , a $I+H_2$ [14] és a $H+O_2$ [10] reakcióra.

Kvázi-klasszikus és kvantummechanikai trajektória számitások eredményeinek összevetését lásd a [15] irodalomban.

6.2. Az elemi bimolekulás reakciók mechanizmusa

A trajektória számitások és keresztezett molekulasugár kisérletek eredményei közvetlen információkat szolgáltatnak a nem-reaktiv és a reaktiv ütközések molekuláris szintü történéseiről.

A 6.2. ábrán bemutattuk a $H+H_2$ rendszer néhány nem-reaktiv és reaktiv trajektóriáját. Az ábrákon az atomtávolságokat ábrázoltuk az idő függvényében. A bemutatott ábrák tipikus trajektóriáknak tekinthetők viszonylag kis relativ kinetikus energiáknál. Közös jellemzőjük, hogy kismértékü energiakicserélődés történik az ütközéskor. A 6.2. ábráról leolvasható még, hogy az az idő, amely alatt erős kölcsönhatás van a molekulák között, igen rövid, 10^{-14} s nagyságrendü.

Az ütközési komplex élettartamát tekintve az A+BC → AB+C kicserélődési reakciók két alaptipusát lehet megkülönböztetni. Az egyik tipusba tartoznak azok a reakciók, amelyekben az ütközési komplex élettartama rövid, olyan nagyságrendü, mint az elasztikus ütközés időtartama. (A molekulasugár vizsgálatok szerint az ilyen komplexek élettartamának felső határa kb. $5x10^{-13}$ s.) Ezeket a reakciókat direkt reakcióknak (direkt kölcsönhatásoknak) nevezzük. Mivel a kölcsönhatás időtartama általában rövidebb, mint egy rezgés vagy forgás időtartama, ezért az ütközés alatt nem következik be az ütköző részecskék relativ kinetikai energiájának eloszlása a komplex szabadsági fokai között. A direkt kölcsönhatásra példa lehet a 6.2. ábrán bemutatott $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reakció, ahol a komplex élettartama kb. 10^{-14} s, amely összevetendő a H_2 molekula $0,5x10^{-14}$ s rezgési és kb. $20x10^{-14}$ s (J=1) forgási periódusával. A másik tipusba azok a reaktiv kölcsönhatások tartoznak, amelyekben az ütközési komplex élettartama hosszu. (Általában legalább $5x10^{-12}$ s.) Az ilyen reakciókat indirekt reakcióknak nevezzük. Mivel a komplex élettartama hosszabb a rezgési vagy forgási periódusoknál, igy az ütköző részecskék relativ kinetikai energiája eloszlik a komplex szabadsági fokai között. A direkt és indirekt kölcsönhatások két határesetet képviselnek, a valóságban a kettő közötti átmeneti tipusok is megtalálhatók.

A direkt és indirekt reakciók komplexeinek eltérő élettartama alapján eltérő kép várható a direkt és indirekt ütközésekben bekövetkező szóródás tekintetében is. Várható, hogy

hosszu élettartamu komplex esetén, amikor elég idő áll rendelkezésre az ütközés energiájának a komplex szabadsági fokai között történő eloszlására, a komplex szétesése során "nem emlékszik" az előéletére; vagyis a termékek szóródása szimmetrikus (nincsenek kitüntetett irányok). Ezzel szemben rövid élettartamu komplex esetén, amikor élettartama tul rövid az ütközés energiájának eloszlásához, a komplex szétesése során "emlékszik" az előéletére; ilyen esetben a termékek szóródása várhatóan aszimmetrikus (kitüntetett szóródási irányok léteznek). A molekulasugár szóródási kisérletek igazolják ezeket a várakozásokat, amint ez az alábbi rövid áttekintésből kitünik.

A legtöbb ezideig vizsgált esetben direkt kölcsönhatásokat találtak; kevés kivételtől eltekintve a kémiai reakciók direkt reakciók. A molekulasugár vizsgálatok és a trajektória számitások szerint a direkt reakcióknak további két csoportját lehet megkülönböztetni. Az egyik csoportba tartoznak azok a reakciók, amelyek molekulasugár vizsgálatok szerint nagy reaktiv keresztmetszettel (kb. 100 $\mathring{A}^2$) jellemezhetők és amelyeknek szóródási képét a 6.5a. ábra mutatja be. Az AB termékmolekula nagyjából ugyanabban az irányban folytatja utját, amely irányban az A atom az ütközést megelőzően mozgott. Ezeket a reakciókat, amelyekben a termék molekula a tömegközéppontra vonatkoztatva előrefelé szóródik, "lehasitó" ("stripping") reakcióknak nevezzük. Nagy reaktiv keresztmetszettel jellemezhető néhány alkálifém-atom reakciója halogénekkel, mint pl. a $Cs+Br_2$, $K+Br_2$, $Cs+ICl$, $Cs+I_2$ reakciók, valamint a PBr_3 és CBr_4 reakciói. Ezekben a reakciókban egy halogénatom lehasitása történik a halogén vagy haloid molekuláról; például

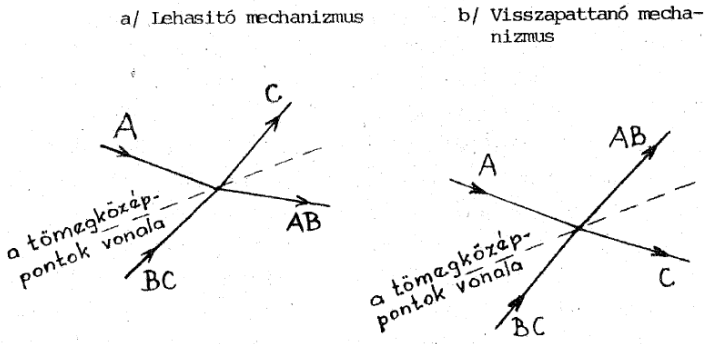
$$K+ Br_2 \rightarrow KBr + Br \qquad (v.3)$$

A direkt reakciók egy másik csoportjába tartoznak azok a reakciók, amelyek a molekulasugár vizsgálatok szerint kis reaktiv keresztmetszettel (kb. 10 $\mathring{A}^2$, vagy kisebb) jellemezhetők és amelyeknek szóródási képét a 6.5b ábra mutatja. Ezek-

ben a szóródásokban az AB termék nem folytatja a beeső A atom mozgásának irányát, hanem a tömegközépponthoz képest visszafelé szóródik. Az ilyen reakciókat illetve ütközéseket "visszapattanó" ("rebound") reakcióknak nevezzük. Példaként szolgálhat a

$$K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3 \qquad (6.4)$$

reakció, amelyre molekulasugár vizsgálatokban kis reaktiv keresztmetszetet határoztak meg és megállapitották, hogy a KI termék a rendszer tömegközéppontjához képest visszafelé szóródik. További vizsgált példákként megemlithetők egyéb alkil-jodidok reakciói.



6.5. ábra: Az A + BC reaktiv szóródás két mechanizmusa

A "lehasitó" és "visszapattanó" reakciók két határesetet jelentenek, amelyek között átmenetek lehetségesek. Molekulasugár vizsgálatok szerint átmeneti tipust (amelyben a reaktiv szóródás a tömegközéppontok vonalához viszonyitva oldalirányban történik és a reaktiv keresztmetszetek 10 és 100 $Å^2$ között vannak) képviselnek például az alkálifémek reakciói CCl_4, $CHCl_3$ és CF_3I molekulákkal.

$$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br \qquad (6.10)$$

$$K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3 \qquad (6.11)$$

$$Cs + Br_2 \rightarrow CsBr + Br \qquad (6.12)$$

kicserélődési reakciókban felszabaduló reakcióhő nagyrésze a kialakuló kötés (rezgési) gerjesztésére fordítódik.

Ezekkel ellentétben, infravörös kemilumineszcenciás vizsgálatok szerint, a

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \qquad (6.13)$$

reakció exotermicitásának csak kb. 7 %-a fordítódik a HCl molekula rezgési gerjesztésére. A reakcióhő hasonló vagy kisebb hányada jelentkezik a termék molekula rezgési gerjesztése alakjában a $H+Br_2$, H+ClNO , a $H+NO_2$ és a H-atom néhány egyéb reakciójában.

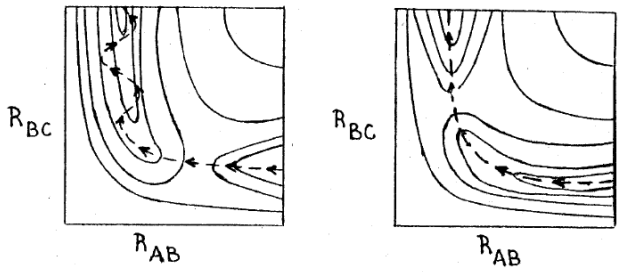
A reakcióban felszabaduló energiának a termékek szabadsági fokai közötti eloszlását vizsgálva a molekulasugár és a spektroszkópiai információk kiegészitik egymást, mivel a molekulasugár kisérletekből a transzlációs energiaeloszlásra, mig a spektroszkópiai eredményekből a rezgési és elektron gerjesztésre lehet következtetni.

Az egszerü bimolekulás kicserélődési reakciók esetében,

$$A + BC \rightarrow AB + C \ , \qquad (6.14)$$

a reakcióban felszabaduló energia eloszlását a termékek rezgési és transzlációs szabadsági fokai között M. Polanyi szerint a potenciálfelület tipusa határozza meg. Polanyi megkülönböztetett "vonzó" és "taszitó" tipusu felületeket, amelyeket a 6.6. ábrán bemutatunk.

A vonzó tipusu felületeken az aktivált állapoton való áthaladást követő potenciálisenergia-csökkenés akkor következik be, amikor az A atom közeledőben van BC felé és a B-C távolság még közelitőleg megegyezik az egyensulyi atomtávolsággal. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy az energia felszabadulása a



"vonzó" "taszító"

6.6. ábra: Az A+BC → AB+C reakciók potenciálfelületeinek két tipusa

reakciónak abban a fázisában következik be, amikor az A-B kötés még erősen megnyult állapotban van és igy az energia nagyrésze ezen uj kötés rezgési gerjesztésére fordítódhat. Az alkálifémek és halogének közötti reakcióknak (lásd fentebb) nyilvánvalóan vonzó tipusu potenciálfelületek felelnek meg. Ezzel szemben a taszító tipusu felületeken az aktivált állapotot követő potenciális energia csökkenés az AB és C termékek távolódásának fázisában következik be, amikor a kialakuló A-B kötés távolsága már megközelitőleg megegyezik az egyensulyi atomtávolsággal. Ebben az esetben az energia felszabadulása az AB és C eltávolodásával esik egybe, és igy a felszabaduló energia nagy része a termékek relativ transzlációs energiájává alakul. Ez a helyzet áll fenn az emlitett $H+Cl_2$ és a H-atom egyéb fentebb megadott reakciói esetében. A tisztán vonzó tipusu és tisztán taszító jellegü felületek határesetek, amelyek közötti átmeneti tipusok gyakran előfordulnak.

Több dinamikai számitást végeztek abból a célból, hogy tanulmányozzák a kapcsolatot a potenciálfelületek vonzó vagy

jellege, valamint a reakcióenergiának a termékek rezgési gerjesztésére forditott hányada között. A számitási eredmények nem teljesen egyértelmüek, de nagy vonalakban megegyeznek Polanyi általános megállapitásaival.

6.3. Irodalom

A 6. fejezetben hivatkozott irodalom

[1] M. Karplus, R.N. Porter and R.D. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3259(1965).

[2] A. Kuppermann and G.C. Schatz, J. Chem. Phys., 62, 2504(1975).

[3] G.C. Schatz and A. Kuppermann, J. Chem. Phys., 65, 4642(1976); 65, 4668(1976).

[4] A.B. Elkowitz and R.E. Wyat, J. Chem. Phys., 62, 2504 1975 ; 63, 702 1975 .

[5] R.B. Walker. E.B. Stechel and J.C. Light, J. Chem. Phys., 69, 2922(1978).

[6] P. Siegbahn and B. Liu, J. Chem. Phys., 68, 2457(1978).

[7] D.G. Truhlar and C.G. Horowitz, J. Chem. Phys., 68, 2466(1978).

[8] G.C. Schatz, J.M. Bowman and A. Kuppermann, J. Chem. Phys., 63, 674(1975).

[9] J.S. Hutchinson and R.E. Wyatt, J. Chem. Phys., 70, 3509(1979).

[10] M.J. Redmon, Int. J. Quantum Chem. Symp. 13, 559(1979).

[11] M. Boer, U. Halavee and A. Persky, J. Chem. Phys., 61, 5122(1974).

[12] D.G. Truhlar, J.A. Merrick and J.W. Duff, J. Amer. Chem. Soc., 98, 6771(1976).

[13] H. Essén, G.D. Billing and M. Boer, Chem. Phys., 17, 443(1976).

[14] J.C. Gray, D.G. Truhlar, L. Clemens, J.W. Duff, F.M. Chapman, Jr., G.O. Morrell and E.F. Hayes, J. Chem. Phys., 69, 240(1978).

[15] D.G. Truhlar, J. Phys. Chem., 79, 188(1979).

[16] M. Polanyi, "Atomic Reactions", Williams and Norgate, London, 1932.

[17] M. Krocsak and G. Schay, Z. Physik. Chem., (Leipzig), B19, 344(1932); E. Roth and G. Schay, Z. Physik. Chem. (Leipzig), B28, 323(1935).

Forrásmunkák és ajánlott irodalom

M. Karplus, R.N. Porter and R.D. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3259(1965).

E.F. Greene and A. Kuppermann, J. Chem. Educ., 45, 361(1968).

D.L. Bunker in Proceedings of the International School of Physiks "Enrico Fermi" Course XLIV, Ed. Ch. Schlier, Academic Press, New York, 1970.

M. Karplus in Proceedings of the International School of Physiks "Enrico Fermi", Course XLIV, Ed. Ch. Schlier, Academic Press, New York, 1970.

K.J. Laidler, "Theories of Chemical Reaction Rates", McGraw-Hill Book Co., New York, 1969.

7. ÁTMENETI ÁLLAPOT ELMÉLET

oldal

7.1. A sebességi együttható kifejezése 169

7.1.1. Az átmeneti állapot elmélet közelitései 169

7.1.2. A sebességi kifejezés származtatása 172

7.1.3. A sebességi kifejezés termodinamikai megfogalmazása 177

7.1.4. A reakcióút degeneráltság, a transzmissziós koefficiens és az alagut effektus 179

7.2. Az átmeneti állapot elmélet alkalmazásának néhány példája 184

7.3. Irodalom és feladatok 188

A 7. fejezetben hivatkozott irodalom 188

Forrásmunkák és ajánlott irodalom 189

Kérdések és gyakorlatok 189

A dinamikai elméletek választ adnak a kinetika néhány legfontosabb kérdésére és alkalmasak a sebességi együtthatók elméleti számitására. De számitás-igényességük nagy és alkalmazhatóságukat ma még erősen korlátozza a megbizható kvantummechanikai potenciálfelületek hiánya. Ezért felmerült és ma is fennáll az igény egy egyszerü és könnyen kezelhető elmélet iránt. Egy ilyen elmélet az un. átmeneti állapot elmélet. Az elmélet alapjait még a 30-as évek közepén fektették le Eyring, Polanyi és munkatársaik [1,2]. Azóta is igen kiterjedten és nagyon eredményesen alkalmazzák. Ugyanakkor rendszeres birálat tárgyát is képezi, egyes feltevései miatt.

Az átmeneti állapot elmélet, a reaktiv ütközések dinamikájának részletes leirása helyett, csak a potenciálfelületen történő mozgás egyes állomásainak jellemzésére szoritkozik. Az elmélet egy sajátos egyensulyi hipotézis bevezetésével megadja az aktivált komplexek koncentrációját, de nem foglalkozik azzal a kérdéssel, hogy miképpen jut el a rendszer a kiindulási állapotból az átmeneti állapotba.

7.1. A sebességi együttható kifejezése

Az átmeneti állapot elmélet az elemi reakció sebességét a potenciálfelület nyeregpontjának kis környezetében (az un. átmeneti állapotban) található molekuláris rendszerek (az un. aktivált komplexek) koncentrációjának és az átmeneti állapoton történő áthaladásuk frekvenciájának† szorzataként adja meg.

7.1.1. Az átmeneti állapot elmélet közelitései

Az átmeneti állapot elmélet néven ismert eljárás két alapvető hipotézisen és több kiegészitő feltevésen alapszik. Az alapvető hipotézisek: az un. egyensulyi hipotézis, amely lehetővé teszi az aktivált komplexek koncentrációjának számitását a reaktánsok koncentrációiból, és a reakciókoordináta mentén történő mozgás szeparálhatósága az átmeneti komplex többi szabadsági fokaitól. Ezeket az alapvető hipotéziseket tárgyaljuk ebben a fejezetben.

A rendszer a potenciálfelületen történő mozgása során keresztülmegy egy energetikailag kritikus állapoton, amely a potenciálfelület nyeregpontjánál található. A nyeregpontot és ennek δ környezetét a reakcióút mentén, átmeneti állapotnak nevezzük. A reakcióutnak emlitett δ szakaszán található molekuláris rendszerek az un. átmeneti komplexek vagy aktivált komplexek. Az elmélet szerint, az átmeneti komplexek egy belső szabadsági foka (amelyet az elmélet többnyire egy rezgéssel, mégpedig a komplex széteséshez vezető rezgéssel azonositj jellegében eltér a többitől. Ez a szabadságifok az un. reakciókoordináta. Az aktivált komplex állapotösszegének felirásánál a komplexnek ezen rezgési szabadsági fokát – a sebességi egyenlet származtatása során – egy transzlációval helyet-

---

†Ez alatt az átmeneti állapoton történő áthaladás időtartamának a reciproka értendő.

tesitjük. Ez a negyedik transzlációs szabadsági fok veszi figyelembe a rendszer belépését az átmeneti állapotba a reaktánsok irányából, a rendszer szabad mozgását a potenciálgát tetején a reakcióut δ hosszuságu szakaszában, és végül a komplexek átrendeződését vagy elbomlását termékké.

Az aktivált komplex belső mozgásainak egyikét (a reakciókoordináta mentén történő mozgást) az elmélet különleges sajátságokkal ruházza fel. Ennek a mozgásnak a természete függ a potenciálfelület alakjától a nyeregpont környezetében. Igy pl. szimmetrikus potenciálfelület esetén a lineáris háromatomos átmeneti komplex két hajlitási, egy szimmetrikus és egy anti-szimmetrikus nyujtási rezgése közül az utóbbi hozható kapcsolatba a potenciálgát tetején, a reaktánsok felől a termékek irányába történő mozgással. Ezért az ilyen esetekben az anti-szimmetrikus nyujtást kell reakciókoordinátaként kezelni. Ezzel szemben, ha pl. az A-B-C rendszer potenciálfelülete nagyon aszimmetrikus, amelyen a nyeregpont nagy B-C távolságnál és közel egyensulyi A-B távolságnál található, nyilván másként kell megválasztanunk a reakciókoordinátát. Ebben az esetben a potenciálgát tetején történő mozgás megfelel a B-C távolság változásának. Ekkor az A atom mozgása a B-C kötés iránya mentén kezelendő reakciókoordinátaként. Háromnál többatomos rendszereknél is hasonlóan kell eljárni.

Az átmeneti állapot eljárás megkivánja annak a feltételezését, hogy ez a reakciókoordináta szeparálható a többi szabadsági foktól. Ezzel a hipotézissel a komplex[†] energiája és állapotösszege az alábbiak szerint bontható fel:

$$\epsilon^* = \epsilon^{\ddagger} + \epsilon^*_{RC} \qquad (7.1)$$

$$\Omega^* = \Omega^{\ddagger}\, \Omega^*_{RC} \qquad (7.2)$$

[†]A következőkben a * szimbólumot mindig a reakciókoordinátával kapcsolatos sajátságok jelölésére használjuk, a ‡ szimbólum pedig a komplex fennmaradó egyéb, "normális" szabadsági fokaira utal.

ahol $\epsilon^{\ddagger}$ a komplex "normális" szabadsági fokaiban és ϵ^{*}_{RC} a reakciókoordinátában tárolt energia, és hasonlóan $\Omega^{\ddagger}$ a "normális" szabadsági fokok állapotösszege és Ω^{*}_{RC} a reakciókoordináta mentén történő mozgás állapotösszege.

Az aktivált komplex elmélet alapfeltevése egy egyensulyi hipotézis, amely lehetővé teszi az aktivált komplexek "koncentrációjának" megadását. Azonban az elmélet nem tételez fel klasszikus értelemben vett egyensulyt a kiindulási és az aktivált állapotok között, hanem egy sajátos egyensulyi hipotézist vezet be.

Vizsgáljuk meg egy reverzibilis kémiai reakciót a beállott egyensuly állapotában. Ilyen körülmények között az aktivált komplex egyensulyban van mind a reaktánsokkal, mind pedig a termékekkel, és igy az aktivált komplex koncentrációja egzakt módon kiszámitható a statisztikus mechanika módszereivel. Tehát beállott kémiai egyensuly esetén az ellentétes irányu, de egyenlő reakciósebességek számitása az átmeneti állapot elmélet szerint nem tesz szükségessé semmiféle eltérést a szokásos egyensulyi kezeléstől. Azonban az átmeneti állapot elmélet feltételezi, hogy az aktivált komplex koncentrációja akkor is megadható a kiindulási anyag koncentrációkkal számitott egyensulyi értékkel, amikor a kiindulási anyagok és a termékek között nem áll fenn egyensuly.

Induljunk ki egy beállott egyensuly állapotában lévő reverzibilis kémiai reakció vizsgálatából. Bármely időpillanatban található a rendszerben néhány olyan részecske, amelyeket, az előbbiekben megadott definició szerint aktivált komplexeknek tekintünk. Ezek némelyike olyan, amely a potenciálgát tetején a reaktánsok irányából a termékek irányába halad, másik részük pedig olyan, amely a termékek irányából a reaktánsok irányába mozog. Beállott egyensuly esetén a kétfajta komplexek száma egyenlő, mivel a reakciósebesség a két ellentétes irányban megegyező. Gondolatban távolitsuk el a rendszerből a termék-molekulákat. Ennek következtében eltünnek a

rendszerből azok az aktivált komplexek is, amelyek mint a termékoldalról a reaktánsok felé haladókat jellemeztünk. Az egyensulyi hipotézis lényegében azt jelenti, hogy a potenciálgát tetején való átáramlás sebessége a reaktáns oldal felöl a termékek irányában változatlan marad annak ellenére, hogy a termékeket eltávolitottuk a rendszerből. Más szavakkal: a két ellentétes irányu áramlás a potenciálgát tetején független egymástól.

Hangsulyozni kell, hogy az átmeneti állapot elmélet egyensulyi hipotézise csak olyan komplexekre vonatkozik, amelyek a közvetlen multban reaktáns molekulák voltak. Az aktivált komplexek tranziens részecskék, amelyek a kiindulási állapotból a végállapot felé haladnak és az átmeneti állapotból már képtelenek visszafordulni. Ha a részecskék a kiindulási állapotból eljutottak az aktivált állapotba, akkor sorsuk csak az lehet, hogy végtermékké alakulnak. Az a fajta folyamat, amelyet az aktivált komplex elmélet egyensulyi hipotézise feltételez, analóg a 6. fejezetben megismert direkt reakciókkal. A direkt reakciók komplexének élettartama tul rövid ahhoz, hogy az energiája eloszoljon a komplex különféle szabadsági fokai között, és igy elbomlása függ attól, ahogyan képződött. (A komplex az elbomlás során "emlékszik" arra, hogy miképpen képződött.)

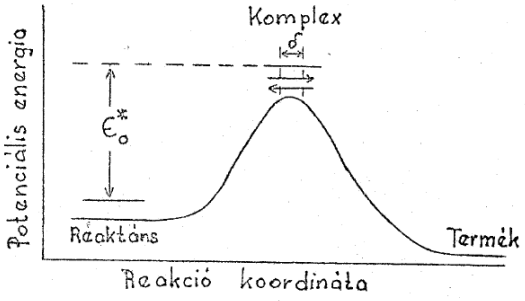
Az A+BC → AB+C reakcióra alkalmazva a fentebb bevezetett egyensulyi hipotézist, felirható a

$$\frac{[ABC]}{[A]\,[BC]} = K^* = \frac{\Omega^*}{\Omega_A \Omega_{BC}}\, e^{-\epsilon_o^*/k_B T} \qquad (7.3)$$

egyensulyi állandó, ahol Ω^* az átmeneti komplex állapotösszege és ϵ_o^* az átmeneti komplex legalacsonyabb rezgési szintje és a reaktánsok legalacsonyabb rezgési szintje közötti energiakülönbséget jelöli (ld. a 7.1. ábrát). A (7.3) kifejezésben [ABC] a nyeregpont kis környezetében (az átmeneti állapotban) található molekuláris rendszerek koncentrációját jelenti. Ha a vizsgált reakciónk egyensulyban van, akkor az ABC molekuláris rendszereknek éppen a fele tekinthető az A+BC → AB+C

reakció aktivált komplexének (mivel csak 50 %-uk halad az A+BC reaktáns állapot irányából az AB+C termékállapot felé). Igy az A+BC → AB+C átmeneti komplexének koncentrációja

$$[ABC^*] = \frac{1}{2} \frac{\Omega^*}{\Omega_A \Omega_{BC}} e^{-\epsilon_o^*/k_B T} [A][BC] \qquad (7.4)$$



7.1. ábra: Potenciálisenergia-gát

7.1.2. A sebességi kifejezés származtatása

Az átmeneti állapot elmélet alapegyenleteinek többféle levezetését javasolták, amelyek lényegüket tekintve nem különböznek, de az elméletet más-más szempontból világitják meg.

Az elmélet szerint az elemi reakció sebessége az átmeneti komplex koncentrációjának és a potenciálgát tetején található δ hosszuságu szakaszon — az un. átmeneti állapoton — történő áthaladás frekvenciájának a szorzata:

$$R = k(T)[A][BC] = t^{-1}[ABC^*] \qquad (7.5)$$

Az egyenletben t^{-1} az átmeneti állapoton történő áthaladás

idejének reciproka, azaz a gát fölött történő áthaladás frekvenciája. Az alapegyenletek mindenfajta származtatása felhasználja az egyensulyi hipotézist a $[ABC^*]$ kifejezésére és feltételezi a reakciókoordináta szeparálhatóságát, de a különféle levezetésekben másként történhet a t^{-1} megadása.

Tekintsük a potenciálgát tetejének elég rövid δ szakaszát, amelyben a potenciális energia változása elhanyagolhatóan csekély. Továbbá a gát tetején történő mozgást szabad translációnak tekinthetjük. Igy a gát tetején történő áthaladás átlagos frekvenciája

$$t^{-1} = \frac{\bar{u}}{\delta} = \left(\frac{2k_BT}{\pi m^{\ddagger}}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \qquad (7.6)$$

ahol $\bar{u}$ a reakciókoordináta mentén történő egydimenziós mozgás átlagos sebessége[†] és $m^{\ddagger}$ az effektiv tömeg. Másrészt, az átmeneti komplex koncentráció kifejezése az egyensulyi hipotézis és a reakciókoordináta szeparálhatóságának hipotézise alapján a (7.4) és (7.2) egyenletek szerint[††]

$$[ABC^*] = \frac{1}{2} \frac{\Omega^{\ddagger}\Omega^*_{RC}}{\Omega_A\Omega_{BC}} e^{-\epsilon^{\ddagger}_o/k_BT} [A][BC] \qquad (7.7)$$

Az $m^{\ddagger}$ tömegü részecske egydimenziós mozgására a gát tetejének δ hosszuságu szakaszában a következő állapotösszeg kifejezés irható fel:

$$\Omega^*_{RC} = \left(\frac{2\pi m^{\ddagger} k_BT}{h^2}\right)^{1/2} \delta \qquad (7.8)$$

[†]Ezen átlagos sebesség kifejezése:

$$\bar{u} = \int_o^\infty u\, e^{-m^{\ddagger}u^2/2k_BT}\, du \Big/ \int_o^\infty e^{-m^{\ddagger}u^2/2k_BT}\, du = (2k_BT/\pi m^{\ddagger})^{1/2}$$

[††]A (7.7) egyenlet felirásánál ϵ^*_o - t $\epsilon^{\ddagger}_o$- el helyettesitettük. Ennek indoklását lásd a következő oldal lábjegyzetében.

Ezzel a komplex koncentrációja

$$[ABC^*] = \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi m^{\ddagger} k_B T}{h^2}\right)^{1/2} \delta \frac{\Omega^{\ddagger}}{\Omega_A \Omega_{BC}} e^{-\epsilon_o^{\ddagger}/k_B T} [A][BC] \qquad (7.9)$$

A (7.9) és (7.6) kifejezéseket a (7.5) egyenletbe helyettesitve, és az egyszerüsitéseket elvégezve

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\Omega^{\ddagger}}{\Omega_A \Omega_{BC}} e^{-\epsilon_o^{\ddagger}/k_B T} \qquad (7.10)$$

A fent bemutatott származtatás azt a gondolatmenetet követte amelyet az elmélet eredeti megfogalmazója, Eyring bemutatott. Azonban a reakciókoordináta mentén történő mozgást szabad transzláció helyett egy nagyon laza rezgésként is kezelhetjük. Legyen a komplex széteséséhez vezető nagyon laza rezgés frekvenciája ν^* . Az átmeneti komplex átlagos t élettartama egy rezgési periódusnak a fele, tehát a termékek felől a reaktánsok felé haladó komplexek elbomlásának frekvenciája

$$t^{-1} = 2\nu^* \qquad (7.11)$$

Másrészt, ha a potenciálgát tetején történő mozgást nagyon laza rezgésként kezeljük, azaz, ha $h\nu^* \ll k_B T$, akkor a reakciókoordinátának megfelelő állapotösszeg

$$\Omega_{RC}^* = \frac{k_B T}{h\nu^*} \qquad (7.12)$$

Ezt helyettesitve a (7.7) egyenletbe, a

$$[ABC^*] = \frac{1}{2} \frac{k_B T}{h\nu^*} \frac{\Omega^{\ddagger}}{\Omega_A \Omega_{BC}} e^{-\epsilon_o^{\ddagger}/k_B T} [A][BC] \qquad (7.13)$$

kifejezést nyerjük.†

---

†Megjegyezzük, hogy a (7.13) egyenlet több feltevés eredményeként adódik. A (7.13) kifejezést a (7.7) egyenletből nyertük, amely magában foglalja egyrészt az egyensulyi hipotézist, másrészt a reakciókoordináta szeparálhatóságának hipotézisét. Továbbá a nagyon laza rezgés feltételezéséből ($\nu^* \to 0$) következik, hogy $\epsilon_o^* = \epsilon_o^{\ddagger} + \epsilon_{RC}^* = \epsilon_o^{\ddagger} + \frac{1}{2} h\nu^* \to \epsilon_o^{\ddagger}$

A (7.13) és (7.11) kifejezéseket a (7.5) egyenletbe behelyettesitve és az egyszerüsitéseket elvégezve ismét a (7.10) alapvető sebességi egyenlethez jutunk.

A bemutatott kétféle származtatással kapcsolatban felhivjuk a figyelmet arra, hogy a bevezetett hiányosan definiált fogalmak (t^{-1} , δ , $m^{\ddagger}$ és ν^{*}) a levezetések során kiesnek és nem jelennek meg az alapvető kifejezésben. Fontos még emlékeztetnünk arra is, hogy $\Omega^{\ddagger}$ nem az átmeneti komplex állapotösszege, hanem egy olyan hipotetikus $ABC^{\ddagger}$ komplex állapotösszege, amelyben a szokásoshoz képest egy szabadsági fok hiányzik, mégpedig az a szabadsági fok, amely megfelel a reakciókoordinátának. Az $ABC^{\ddagger}$ komplex egy hipotetikus részecske (amely stabil és amelyhez jól definiált termodinamikai sajátságok rendelhetők) és igy valóságos rendszerekben nem létezik. Ezzel szemben az ABC^{*} komplex rövid ideig létező tranziens részecske (amely azonban nem stabil és amelyhez csak rosszul definiálható termodinamikai sajátságok kapcsolhatók).

A (7.10) alapegyenletet bimolekulás reakciókra vezettük le, de ugyanez az alak adódik uni-, és trimolekulás reakciókra is. Az egyenletben előfordul a $k_B T/h$ univerzális faktor ($k_B T/h = 2{,}0836 \times 10^{10}$ T s^{-1}).

1979 év elején Kuppermann publikált egy alapvető jelentőségü cikket [3], amelyben az átmeneti állapot elmélet egzakt ujrafogalmazását mutatja be. Kuppermann eljárása nem használja fel a klasszikus elmélet egyensulyi hipotézisét, sem más olyan feltevést, amely miatt az Eyring féle klasszikus verziót ujra és ujra birálták. A Kuppermann féle tárgyalásból kitünik, hogy az átmeneti állapot elmélet univerzális $k_B T/h$ faktora egy triviális matematikai következményként adódik, tehát nem kapcsolható hozzá semmiféle fizikai tartalom. A Kuppermann féle tárgyalás a sebességi együttható ütközési elméleti megfogalmazásából indul ki és a hangsulyt - a klasszikus tárgyalással ellentétben – a dinamikai mennyiségekre (reakcióvalószinüség, stb.) helyezi.

7.1.3. A sebességi kifejezés termodinamikai megfogalmazása

Az alapegyenlet (7.10) statisztikus mechanikai megfogalmazását gyakran más alakokra szokás átirni. A (7.10) egyenletben az állapotösszegek hányadosa és az exponenciális tag szorzata formálisan egy egyensulyi állandónak, mégpedig a

$$A + BC \rightleftharpoons ABC^{\ddagger}$$

egyensuly $K_c^{\ddagger}$ egyensulyi állandójának (koncentráció standard állapot) tekinthető. Ezzel a (7.10) egyenletből

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_c^{\ddagger} \qquad (7.14)$$

Továbbá, az egyensulyi állandó

$$-RT \ln K_c^{\ddagger} = \Delta G_c^{\ddagger} = \Delta H_c^{\ddagger} - T\Delta S_c^{\ddagger} \qquad (7.15)$$

termodinamikai kifejezésének felhasználásával megkapjuk az átmeneti állapot elmélet alapegyenletének termodinamikai megfogalmazását:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H_c^{\ddagger}/RT} \qquad (7.16)$$

A $\Delta G_c^{\ddagger}$, $\Delta S_c^{\ddagger}$ és $\Delta H_c^{\ddagger}$ mennyiségeket a standard aktiválási szabadentalpiának, entrópiának és entalpiának szokás nevezni. Hangsulyozandó, hogy mindhárom sajátságból, csakugy mint a (7.14) egyenletben előforduló $K_c^{\ddagger}$ -ből is, hiányzik egy szabadsági fok hozzájárulása.

Abból a célból, hogy a (7.16) egyenletet összevethessük az Arrhenius egyenlettel, ismernünk kell a kapcsolatot a $\Delta H_c^{\ddagger}$ standard aktiválási entalpia és az E_A Arrhenius aktiválási energia között.

Kimutatható[†], hogy a keresett összefüggés

$$\Delta H_c^{\ddagger} = E_A + \Delta(PV)_c^{\ddagger} - RT \qquad (7.17)$$

Tökéletes gázokat feltételezve, állandó térfogat esetén $\Delta(PV)_c^{\ddagger} = \Delta n^{\ddagger} RT$, és igy (7.17)-et a (7.16) egyenletbe helyettesitve

$$k_c(T) = e^{-(\Delta n^{\ddagger}-1)} \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R} e^{-E_A/RT} \qquad (7.18)$$

A $\Delta n^{\ddagger}$ a molekulaszám változás az aktivált komplex képződése során; azaz $\Delta n^{\ddagger} = 0$ unimolekulás reakcióknál, $\Delta n^{\ddagger} = -1$ és $\Delta n^{\ddagger} = -2$ bimolekulás illetve trimolekulás gázreakcióknál. A (7.18) egyenletből közvetlenül következik, hogy az átmeneti állapot elmélet szerint a gázreakciók Arrhenius-féle A-faktora

$$A_c = e^{-(\Delta n^{\ddagger} -1)} \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R} \qquad (7.19)$$

Ha a gázreakció állandó nyomáson megy végbe, akkor $\Delta(PV)_c^{\ddagger} = P\Delta V_c^{\ddagger}$ figyelembevételével, a (7.17) és (7.16) egyenletből kapjuk, hogy

$$k_c(T) = e^{(1-P\Delta V_c^{\ddagger}/RT)} \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R} e^{-E_A/RT} \qquad (7.20)$$

Oldatreakcióknál feltételezhető, hogy a standard aktiválási térfogat, $\Delta V_c^{\ddagger} = -RT(\partial \ln k(T)/\partial P)_T$, első közelitésben 0-nak vehető és igy a (7.20) kifejezés első tényezője egyszerüen e.

[†]Helyettesitsük az aktiválási energia definiáló egyenletébe a k(T) kifejezését (7.14) szerint. Vegyük figyelembe, hogy $d \ln K_c^{\ddagger}/dT = \Delta E_c^{\ddagger}/RT^2$, ahol $\Delta E_c^{\ddagger}$ a standard aktiválási energia (amely nem tévesztendő össze E_A-val!). Igy $E_A = \Delta E_c^{\ddagger} + RT$. Másrészt, mivel definició szerint $E = H - PV$, és igy $\Delta E_c^{\ddagger} = \Delta H_c^{\ddagger} - \Delta(PV)_c^{\ddagger}$, ezért $E_A = \Delta H_c^{\ddagger} - \Delta(PV)_c^{\ddagger} + RT$.

7.1.4. A reakcióut degeneráltság, a transzmissziós koefficiens és az alagut effektus

Ebben a fejezetben három olyan tényezővel foglalkozunk, amelyek befolyásolják a kémiai reakciók sebességét, de amelyeket az átmeneti állapot elmélet alapegyenleteinek származtatásánál nem vettünk figyelembe. Ezek $\text{æ}\,\ell^{\ddagger}$ reakcióut degeneráltság, a κ transzmissziós koefficiens és a Γ^{*} alagut effektus, amelyekre az előző fejezetekben bemutatott elméletet korrigálni kell azáltal, hogy a (7.10) és (7.16) (illetve (7.18) és (7.20)) alapegyenletekbe bevezetjük $\text{æ}\,\ell^{\ddagger}$, κ és Γ^{*} korrekciós tényezőket.

Statisztikus faktor vagy reakcióut degeneráltság: Szimmetrikus reaktánsok részvételével lejátszódó reakciók egy része több egymással egyenértékü uton megvalósulhat. Amikor pl. a ciklopropán átalakul propilénné (strukturális izomerizáció), egy hidrogénatomnak kell átvándorolnia a szomszédos szénatomra. A molekulában hat egyenértékü hidrogénatom van, és ezek átvándorlása valamelyik szomszédos szénatomra tizenkétféleképpen valósulhat meg. A hat hidrogénatom megkülönböztethetetlen, ezért a tizenkét átrendeződés teljesen egyenértékü. A Cl és H_2 közötti hidrogénatom lehasitási reakcióban a H_2 molekula egy hidrogénatomját lehasitja a klóratom. Mivel a H_2-ben két egyenértékü és megkülönböztethetetlen hidrogénatom van, a reakció kétféleképpen, de két teljesen ekvivalens uton valósulhat meg. A reaktánsok szimmetriájának következményeként előálló megkülönböztethetetlen reakcióutak számát a reakcióut degeneráltságának, vagy a reakció statisztikus faktorának nevezzük.

A sebességi együttható (7.10) statisztikus mechanikai megfogalmazásában megjelenik az átmeneti komplex és reaktánsok állapotösszegeinek $\Omega^{\ddagger}/\Omega_A\Omega_{BC}$ hányadosa. A rotációs állapotösszegek – mint ismeretes – tartalmaznak egy σ szimmetria számot, igy a sebességi együttható kifejezésében eleve benne foglaltatik egy $\sigma_A\sigma_{BC}/\sigma^{\ddagger}$ alaku statisztikus faktor. A $\sigma_A\sigma_{BC}/\sigma^{\ddagger}$

hányados általában helyesen adja meg a reakcióút degeneráltságot, de több esetben ez nem áll fenn. Igy például a fent említett $Cl + H_2 \rightarrow Cl \ldots H \ldots H \rightarrow HCl + Cl$ reakció esetében a $\sigma_A\sigma_{BC}/\sigma^{\ddagger} = 1x2/1 = 2$ hányados helyesen adja meg a reakcióút degeneráltságot. Ezzel szemben, a ciklopropán izomerizációnál $\sigma_A/\sigma^{\ddagger} = 6/1 = 6$, amely egy kettes faktorral eltér az intuitiv uton, az egyenértékü reakcióutak leszámlálásával nyert reakcióut degeneráltságtól. Az eltérés ebben és más hasonló esetekben is abból következik, hogy az átmeneti állapot elmélet egy egyensulyi elmélet, amely az átmeneti komplex koncentrációt az egyensulyi hipotézis alapján számitja [4]. A probléma megszünik akkor, ha az állapotösszegek számitásánál elhagyjuk a σ szimmetria számokat és az átmeneti állapot elmélet alapkifejezéseibe bevezetjük a korrekt módon meghatározott $\ell^{\ddagger}$ reakcióut degeneráltságot.

A $\ell^{\ddagger}$ értékét az egyenértékü reakcióutak leszámolásával, vagy – ami ugyanerre az eredményre vezet – az egyenértékü átmeneti komplexek leszámolásával határozzuk meg. Igy pl. a $Cl + H_2 \rightarrow$ reakciót vizsgálva megjelölhetjük a H_2 egyenértékü hidrogénatomjait, $H^i - H^j$, és a következő két komplexet irhatjuk fel: $Cl \cdots H^i \cdots H^j$ és $Cl \cdots H^j \cdots H^i$; azaz $\ell^{\ddagger} = 2$.

Alagut effektus: A reakciósebesség klasszikus mechanikai leirása szerint a kémiai reakció végbemenetele megfelel a potenciálgát fölött történő áthaladásnak, és kémiai átalakulásra csak olyan molekuláris rendszerek képesek, amelyek energiája meghaladja a potenciálgát magasságát. Ezzel szemben a kvantummechanika megengedi annak a lehetőségét, hogy azok a rendszerek, amelyek energiája kisebb, mint a potenciálgát felett történő áthaladás energiaigénye, mégis átalakulhassanak végtermékekké. Ez a hatás az un. kvantummechanikai alagut effektus.

Az előző fejezetekben az átmeneti állapot elmélet alapegyenleteinek klasszikus mechanikai származtatását mutattuk be. Az alapegyenleteket korrigálni kell az alagut effektusra

azáltal, hogy egy Γ^* alagut korrekciót (egy Γ^* szorzótényezőt) vezetünk be az egyenletekbe. A Γ^* tulajdonképpen a reakciókoordinátának megfelelő kvantumkorrekció, amely analóg a molekula egyéb belső koordinátáihoz rendelhető Γ kvantumkorrekciókkal.†

A kvantummechanikai alagut effektus számitása elég bonyolult feladat. A kérdést megoldották olyan egyszerü esetekre, amelyekben különféle alaku egydimenziós potenciálgátakat tételeztek fel. Wigner vizsgálta az egydimenziós parabolikus potenciálgáton történő átszivárgás valószinüségét [5], és Bell javasolt közelitő kifejezéseket különféle parabolikus potenciálgátak esetére [6].

Szintén egydimenziós, de a valóságnak jobban megfelelő potenciálgátat feltételezve, a kvantummechanikai feladat megoldását Eckart dolgozta ki [7].

A kvantummechanikai alaguthatás igen jelentős az elektronátadási reakciókban, általában nem elhanyagolható hidrogén- és deutérium-transzfer reakciókban. Nehezebb részecskék (atomok vagy ionok) transzferénél azonban az alaguthatás elhanyagolható. Az alagut korrekció a transzferált részecske tömegén kivül függ még a hőmérséklettől is; mégpedig Γ^* nő a hőmérséklet csökkenésével.

Vizsgáljuk meg az alagut hatás kisérleti bizonyitékait: 1/ Az alagut effektus következtében egyes reakciók sebessége alacsony hőmérsékleteknél nagyobb, mint amit a magas hőmérsékletü mérések alapján várni lehetne. Ilyenkor eltérések tapasztalhatók az Arrhenius törvénytől. (Az eltéréseknek más okai is lehetnek! ld. a 4.3.4. fejezetet.) Bizonyitottan ez a helyzet pl. a

$$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$$

---

†A Γ kvantumkorrekció a kvantummechanikai és klasszikus mechanikai állapotösszegek hányadosa: $\Gamma = \Omega_{kvantum}/\Omega_{klasszikus}$.

és $D + H_2 \rightarrow DH + H$,

reakcióknál, továbbá egyes bázis-katalizálta oldatreakcióknál, ahol a sebességmeghatározó lépés a proton átvándorlása a szubsztrátumtól a bázishoz. 2/ Az alagut effektus következményei lehetnek egyes reakciók igen alacsony A-faktorai. 3/ Néhány esetben igen nagy izotóp effektust észleltek, amit az alagut hatással értelmeztek.

Transzmissziós koefficiens: Az átmeneti állapot elmélet alapösszefüggéseinek származtatásánál feltételeztük, hogy mindazok a molekuláris rendszerek, amelyek a reaktáns oldal felől belépnek a nyeregpont kis környezetébe, feltétlenül tovább is alakulnak reakciótermékekké. Azonban számolnunk kell azzal a lehetőséggel, hogy nem minden átmeneti komplex alakul át reakciótermékké. Ennek figyelembevételére bevezetünk egy κ transzmissziós koefficienst (azaz korrigáljuk az alapvető egyenleteinket egy $\kappa \leq 1$ korrekciós faktorral), amely azt hivatott kifejezni, hogy az átmeneti komplexek milyen valószínüséggel alakulnak át a vizsgált reakció végtermékeivé.

A kémiai reakciók többségénél az várható, hogy κ értéke nem nagyon tér el 1-től. Az 1-nél kisebb transzmissziós koefficiensnek több oka lehetséges; a legfontosabb okok közül néhányat az alábbiakban röviden bemutatunk.

Az előzőekben (6.2. fejezet) megemlitettük, hogy a kémiai reakciók egyrésze (valószinüleg kis része) un. indirekt reakció, amelyeket hosszu élettartamu ütközési komplex-szel lehet jellemezni. Nyilvánvaló, hogy ilyen esetekben a reagáló rendszer a potenciálfelület nyeregpontjának környezetéből visszatérhet a kiindulási állapotba, azaz $\kappa < 1$ várható.

Az atomok vagy egyszerü szabad gyökök kombinálódásakor képződő termékek nagyrészt a képződő uj kötés rezgési gerjesztése alakjában tartalmazzák a reakcióban felszabaduló energiát. Ha ez az energia nem sugárzódik ki vagy nem oszlik el a molekula egyéb szabadsági fokai között, akkor a molekula ujra szétesik eredeti összetevőire. Ilyen kombinálódási reakciók

transzmissziós koefficiense jelentősen eltérhet 1-től. (Igy pl. két H-atom kombinálódásánál κ közel 0.)

A transzmissziós koefficiens kis értékeivel leggyakrabban olyan reakcióknál találkozhatunk, amelyek potenciálfelületének nyeregpontja közelében egy másik elektronállapot potenciálfelülete megközeliti vagy átmetszi az általunk vizsgált reakció potenciálfelületét. Ha az átmenet valószinüsége az egyik felületről a másikra csekély, akkor az aktivált komplexek nagy valószinüséggel az eredeti potenciálfelületen mozognak tovább és eljutnak a termékállapotba, azaz $\kappa \sim 1$. Ellenkező esetben viszont a transzmissziós koefficiens jelentősen eltérhet 1-től.

Két különböző elektronállapothoz tartozó potenciálfelület átmetszése esetén egy speciális esettel állunk szemben akkor, ha a két állapot eltérő multiplicitásu. Az olyan kémiai reakciók, amelyek spin átfordulással (multiplicitás változással) járnak, az un. nem adiabatikus reakciók. Mivel az egyik potenciálfelületről a másik felületre történő átmenet valószinüsége igen kicsiny, a nem adiabatikus reakcióknál kis transzmissziós koefficiens várható. A multiplicitás változással járó folyamatok kis valószinüsége képezi az un. Wigner-féle spin megmaradási szabály [8] alapját.

A transzmissziós koefficiens definicióját Eyring a következőképpen fogalmazta meg: A κ a potenciálgát felett történő áthaladások reakcióhoz vezető hányadát jelöli.
Tehát κ azt fejezi ki, hogy az átmeneti állapotba a reaktáns oldal felől belépő rendszerek milyen valószinüséggel eredményeznek reakciótermékeket. Az Eyring-féle klasszikus megfogalmazás nem foglal magába olyan elemeket, amelyek lehetővé tennék κ meghatározását. A 7.1.2. fejezet végén utaltunk Kuppermann közleményére [3], amelyben a szerző ujraértelmezi az átmeneti állapot elméletet. Ebben a munkában a szerző feltárja a transzmissziós koefficiens pontos jelentését; κ két átlagos reakcióvalószinüség hányadosának átlaga:

$$\kappa = < p_i^{kv}/p_i^{kl} > \qquad (7.21)$$

ahol p_i^{kv} egy átlagos kvantummechanikai reakcióvalószinüség és p_i^{kl} egy átlagos klasszikus mechanikai reakcióvalószinüség.

7.2. Az átmeneti állapot elmélet alkalmazásának néhány példája

Esetenkint elvégezhető az Arrhenius paraméterek közelitő értékeinek a becslése, anélkül, hogy az állapotösszegek vagy az aktiválási entrópiák részletes számitását elvégeznénk. Ilyen becslésekre mutatunk be néhány példát ebben a fejezetben; további példák a [9] irodalomban találhatók.

Első közelitésben (eltekintve $\epsilon_o^{\ddagger}$ és ϵ_A eltéréstől) a preexponenciális tényező, az átmeneti állapot elmélet szerint, a

$$A \approx \frac{k_B T}{h} \frac{\Omega^{\ddagger}}{\Pi\Omega_i} \qquad (7.22)$$

alakban irható fel, ahol $\Omega^{\ddagger}$ és Ω_i az átmeneti komplex illetve a reaktánsok állapotösszegeit jelölik. A teljes állapotösszegeket felbontva a transzlációs, rotációs, stb. hozzájárulásokra (lásd a 3.13 egyenletet), a (7.22) kifejezésből azt kapjuk, hogy

$$A \approx \frac{k_B T}{h} \left(\frac{\Omega^{\ddagger}}{\Pi\Omega_i}\right)_e \left(\frac{\Omega^{\ddagger}}{\Pi\Omega_i}\right)_{tr} \left(\frac{\Omega^{\ddagger}}{\Pi\Omega_i}\right)_{rot} \left(\frac{\Omega^{\ddagger}}{\Pi\Omega_i}\right)_{b.rot} \left(\frac{\Omega^{\ddagger}}{\Pi\Omega_i}\right)_{vibr} \qquad (7.23)$$

Hasonló meggondolások alapján, a sebességi együttható termodinamikai megfogalmazásából a

$$A \approx e \frac{k_B T}{h} \exp[(\Delta S_e^{\ddagger} + \Delta S_{tr}^{\ddagger} + \Delta S_{rot}^{\ddagger} + \Delta S_{b.rot}^{\ddagger} + \Delta S_{vibr}^{\ddagger})/R] \qquad (7.24)$$

közelitő kifejezést nyerjük (ahol az aktiválási entrópiák nyomás standard állapotra vonatkoznak).

Az A-faktorok becslése a (7.23) kifejezés alapján abban áll, hogy elhanyagoljuk azokat a $(\Omega^{\ddagger}/\Pi\Omega_i)$ tényezőket, amelyek várhatóan nem különböznek jelentősen 1-től, és csak a fennmaradó $(\Omega^{\ddagger}/\Pi\Omega_i)$ viszonyok közelitő meghatározására szoritkozunk. A (7.24) egyenleten alapuló becslésnél pedig elhanyagoljuk azokat a $\Delta S^{\ddagger}$ összetevőket, amelyek nem szignifikánsak, és csak a lényeges hozzájárulások közelitő meghatározásával foglalkozunk.

Az atom eliminációs reakciók egy példája a metán elbomlása metilgyökre és hidrogénatomra:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H \qquad (7.25)$$

Ebben a reakcióban $\Delta S^{\ddagger}_{tr} = 0$ (mivel a CH_4 és az átmeneti komplex tömege megegyezik). Mivel nincs belső forgás sem a molekulában, sem a komplexben, ezért $\Delta S^{\ddagger}_{b.rot} = 0$. A vibrációs és rotációs aktiválási entrópia hozzájárulás becslése céljából fel kell vennünk egy aktivált komplex modellt. Miközben a metán CH_3+H termékké alakul, a molekula három belső szabadsági foka átmegy a termékek három transzlációs szabadsági fokába:

	CH_4 →	CH_3 +	H
transzlációs szabadsági fok	3	3	3
rotációs szabadsági fok	3	3	-
3N-6 belső szabadsági fok	9	6	-
b. rotációs szabadsági fok	-	-	-
vibrációs szabadsági fok	9	6	-

Ez a három szabadsági fok a metán egy C-H nyujtási és két H-C-H deformációs rezgési szabadsági foka. (A C-H nyujtási frekvencia a metánban 2990 cm^{-1}, és a H-C-H hajlitási frekvencia 1440 cm^{-1}.) Várható, hogy az aktivált komplex képződése során ez a három rezgési frekvencia változik meg lényegesen. A reakciókoordináta a C-H nyujtás, amelynek elhagyása kb. 0.4 J $mol^{-1}K^{-1}$ entrópia-csökkenésnek felel meg (1000K-en). Feltételezzük, hogy a komplexben a hajlitási frekvenciák ér-

téke körülbelül kétharmada a CH_4 frekvenciák értékének, ami 5,4 J $mol^{-1}K^{-1}$ entrópia-növekedésnek felel meg. Igy tehát $\Delta S^{\ddagger}_{vibr} \simeq 5,0$ J $mol^{-1}K^{-1}$. Miközben a CH_4 átalakul átmeneti komplexszé, lényegesen megnyulik egy C-H kötés. Ennek ellenére a tehetetlenségi nyomatékok megváltozása jelentéktelen (a H könnyü atom), és igy $\Delta S^{\ddagger}_{rot} \simeq 0$. A rotációs aktiválási entrópia becslésénél nem vettük figyelembe a szimmetriaszámokat, ezért figyelembe kell vennünk az $\ell^{\ddagger}$ statisztikus faktort, amely: $\ell^{\ddagger} = 4$. Ezzel a korrigált rotációs aktiválási entrópia $\Delta S^{\ddagger}_{rot} \simeq R \ln 4 = 11,5$ J $mol^{-1}K^{-1}$. Végül, a (7.24) kifejezés alapján becsült preexponenciális tényező (1000K-en): $A = 5,7x10^{13} \exp[(5,0+11,5)/R] = 4x10^{14}$ s^{-1}. A kisérleti érték $5x10^{14}$ s^{-1}.

A (7.25) reakció aktiválási energiája várhatóan nem nagyon különbözik a reakcióhőtől, mivel a $H+CH_3$ kombinálódási reakció aktiválási energiája kicsiny. Ennek alapján $E_A \simeq \simeq \Delta H^{o} - RT = 426$ kJ mol^{-1} becsülhető. A kisérleti érték $E_A = 419$ kJ mol^{-1}.

A poliatomos molekulák elbomlása két szabad gyökre (például az etán elbomlása két metilre) a fentiekhez hasonlóan tárgyalható. A kiindulási molekula 6 belső szabadsági foka megy át a termékek 3 transzlációs és 3 forgási szabadsági fokába. Az etán bomlás esetében a 6 kritikus belső szabadsági fok (egy C-C nyujtás, egy C-C belső forgás és négy H-C-C deformációs rezgés) közül a C-C nyujtás a reakciókoordináta. A C-C kötés-felhasadási reakciók laza átmeneti komplexen keresztül bomlanak. Egy ésszerü modell a következőképpen adható meg: A kritikus rezgési frekvenciák az eredeti értékük 1/4 - 1/6 részére csökkennek a komplexben. A gátolt belső forgás átalakul szabad belső forgássá a komplexben. A felhasadó C-C kötés az egyensulyi kötéstávolság kb. háromszorosára nyulik meg, igy $\Delta S^{\ddagger}_{rot} > 0$. Ezzel a laza aktivált komplexszel értelmezni lehet a poliatomos molekulák elbomlásának nagy (nagyságrendileg 10^{16} s^{-1}) A-faktorait.

Ismeretes, hogy az

$$A+BC \rightarrow (A\cdots B\cdots C)^{\ddagger} \rightarrow AB+C \qquad (7.26)$$

tipusu atomtranszfer reakciók $(A\cdots B\cdots C)^{\ddagger}$ átmeneti komplexe "szoros" szerkezetü. Ezért a komplex entrópiája várhatóan jól modellezhető – különösen hidrogénatom transzfer reakciók esetében, ahol B hidrogénatom – az AC molekuláéval. Ilyen esetben a $S^{O}(A\cdots B\cdots C)^{\ddagger} - S^{O}(AC)$ entrópia különbség becslését kell elvégeznünk és az AC molekula ismert entrópiájának felhasználásával számitjuk a komplex entrópiáját. Végül az aktiválási entrópiát a

$$\Delta S^{\ddagger} = S^{O}(A\cdots B\cdots C)^{\ddagger} - S^{O}(A) - S^{O}(BC) \qquad (7.27)$$

egyenletből nyerjük.

Az atomok hidrogénatom transzfer reakcióinak egy példája a

$$H+C_2H_6 \rightarrow (H\cdots H\cdots CH_2CH_3)^{\ddagger} \rightarrow H_2+C_2H_5 \qquad (7.28)$$

reakció. A komplex $S^{O}(C_2H_7)^{\ddagger}$ entrópiája modellezhető az etán molekuláéval. A transzlációs és rotációs entrópia várhatóan nem sokban fog különbözni a komplex és a molekula esetében, ezért ezt a különbséget elhanyagoljuk. A komplex rezgési entrópiája nagyobb, mint az etán molekuláé. A különbség főleg a komplex két uj $H\cdots H\cdots C$ hajlitási frekvenciájától származik. Ezekre 450 cm^{-1} értéket feltételezve, a komplex és molekula rezgési entrópiájának eltérése (800K-en) kb. 21 J $mol^{-1}K^{-1}$. Két további korrekciót kell alkalmazni, a komplex és molekula eltérő szimmetriája illetve eltérő spinje miatt. A szimmetria korrekció R ln 6 = 14,9 J $mol^{-1}K^{-1}$ értékkel, a spin korrekció pedig R ln 2 = 5,8 J $mol^{-1}K^{-1}$-gyel növeli a komplex entrópiáját. Tehát a komplex becsült entrópiája

$$S^{O}(C_2H_7)^{\ddagger} = S^{O}(C_2H_6) + \text{korrekció} = 230 + (21+14,9+5,8) = 271,7 \text{ J mol}^{-1}K^{-1}$$

Ennek felhasználásával az aktiválási entrópia

$$\Delta S^{\ddagger} = S^{O}(C_2H_7)^{\ddagger} - S^{O}(C_2H_6) - S^{O}(H) = 271,7-230-114,7 = -73 \text{ J mol}^{-1}K^{-1}$$

Az eddigi meggondolásainkban a standard állapot 101325 Pa = 1 atm. volt. Áttérve 1 mol dm^{-3} standard állapotra, a $\Delta S_c^{\ddagger} = \Delta S_p^{\ddagger} - \Delta n^{\ddagger} R \ln(R'T)$ egyenlet felhasználásával az aktiválási entrópia értékére (800K-en) $\Delta S^{\ddagger} = -73 + 34,8 = -38,2$ J mol^{-1} K^{-1} és a becsült preexponenciális tényezőre

$$A = (e\, k_B T/h) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) = 4,5 \times 10^{13} \times 0,01 = 4,5 \times 10^{11}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

adódik. A kisérleti érték $1,3 \times 10^{11}$ dm^3 $mol^{-1} s^{-1}$.

Hasonlóképpen tárgyalhatók többatomos szabad gyökök hidrogénatom transzfer reakciói, mint pl. a

$$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow (CH_3 \cdots H \cdots CH_2CH_3)^{\ddagger} \rightarrow CH_4 + C_2H_5$$

reakció is. "Merev átmeneti komplex" modellek feltételezésével 10^8 dm^3 $mol^{-1} s^{-1}$ nagyságrendü preexponenciális tényezők becsülhetők, jó egyezésben a kisérleti adatokkal.

7.3. Irodalom és feladatok

A 7. fejezetben hivatkozott irodalom

[1] H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 107(1935); W.F.K. Wynne-Jones and H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 492(1935).

[2] M.G. Evans and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 31, 875(1935); 33, 448(1937); M. Polanyi, J. Chem. Soc., 629(1937).

[3] A. Kuppermann, J. Phys. Chem. 83, 171(1979).

[4] D.M. Bishop and K.J. Laidler, J. Chem. Phys., 42, 1688(1965); J.N. Murrel and K.J. Laidler, Trans. Faraday Soc., 64, 371(1968); E.W. Schlag, J. Chem. Phys. 38, 2480(1963).

[5] E.P. Wigner, Z. physik. Chem., B19, 903(1932).

[6] R.P. Bell, Trans. Faraday Soc., 55, 1(1959); Proc. Roy. Soc., A139, 466(1933); A148, 241(1935); A158, 128(1937).

[7] C. Eckart, Phys. Rev., 35, 1303(1930).

[8] E. Wigner, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1927, 327.

[9] S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2 nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1976.

Forrásmunkák és ajánlott irodalom

K.J. Laidler, "Theories of Chemical Reaction Rates", McGraw-Hill Book Co., New York, 1969.

G.L. Pratt, "Gas Kinetics", John Wiley and Sons Ltd., London, 1969.

H.S. Johnston, "Gas Phase Reaction Rate Theory", The Ronald Press Co., New York, 1966.

S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1941.

S.W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1960.

S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1976.

Kérdések és gyakorlatok

1. Vizsgáljuk meg a hipotetikus A+B → AB bimolekulás egyesülési reakciót, amelyben A és B szerkezetnélküli reaktánsokat jelölnek.
   (a) Irjuk fel a sebességi együttható kifejezését az átmeneti állapot elmélet szerint, használjuk a statisztikus

mechanikai kifejezést, amelyben állapotösszegek szerepelnek. Indokoljuk meg, hogy a kifejezésben, a vizsgált reakció esetében, miért nem szerepel rezgési állapotösszeg.

(b) Mutassuk ki, hogy az 1a. feladat megoldásakor felirt kifejezés átmegy az egyszerü ütközési elmélet

$$k = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \sigma \; e^{-\epsilon_c/k_BT}$$

kifejezésbe, ha a következő feltevéseket alkalmazzuk: (i) $\epsilon_o^{\ddagger} = \epsilon_c$; (ii) Legyen az atomtávolság a komplexben (r_A+r_B), igy a tehetetlenségi nyomaték $I = (m_Am_B/m^{\ddagger})\cdot(r_A+r_B)^2$. Mivel $\sigma = \pi(r_A+r_B)^2$, tehát $I = (m_Am_B/m^{\ddagger})\cdot(\sigma/\pi)$. Vegyük figyelembe, hogy $\mu = m_Am_B/m^{\ddagger} = m_Am_B/(m_A+m_B)$.

2. Az átmeneti állapot elmélet szerint az A+B → ‡ → C+D bimolekulás reakció sebességi együtthatója, a $\kappa = 1$ feltevéssel, az általános esetben (többatomos nem-lineáris reaktánsok, és nem-lineáris komplex) a

$$k(T) = \frac{k_BT}{h} \frac{(\Omega_{trans}^3 \; \Omega_{rot}^3 \; \Omega_{vib}^{3n^{\ddagger}-7})_{\ddagger}}{(\Omega_{trans}^3 \; \Omega_{rot}^3 \; \Omega_{vib}^{3n_A-6})_A \; (\Omega_{trans}^3 \; \Omega_{rot}^3 \; \Omega_{vib}^{3n_B-6})_B} \; e^{-\epsilon_o^{\ddagger}/k_BT}$$

kifejezéssel adható meg. (A kifejezésben az A és B index a két reaktánsra, a ‡ index az átmeneti komplexre utal. A két reaktáns molekula atomjainak számát n_A és n_B-vel jelölve, $n^{\ddagger} = n_A+n_B$ a komplex atomjainak számát jelenti. Ebben a feladatban Ω_{trans}, Ω_{rot} ill. Ω_{vib} a transzlációs, vibrációs illetve rotációs állapotösszeg szabadsági fokonkint.) Másrészt az egyszerü ütközési elmélet szerint a bimolekulás sebességi együttható kifejezése

$$k(T) = pZ_{AB} \; e^{-\epsilon_c/k_BT}$$

ahol $Z_{AB} = (8k_BT/\pi\mu)^{1/2}$ és $\mu = m_Am_B/(m_A+m_B)$.

(a) Tekintsük a nem-reaktiv ütközést egy olyan A+B → (AB) folyamatnak, amelyben az A és B ütköző részecskék szerkezet nélküli gömbök és ennek megfelelően az (AB) ütközési komplex egy hipotetikus lineáris kétatomos molekula, amelyben A és B lazán kötött (a rezgés frekvenciája $\nu \ll k_BT/h$). Tegyük fel, hogy a Z_{AB} specifikus ütközési szám a laza kötés ν frekvenciájának és az (AB) ütközési komplex képződés K_{AB} egyensulyi állandójának szorzataként adható meg, azaz $Z_{AB} = \nu K_{AB}$. Irjuk fel Z_{AB} kifejezését az állapotösszegekkel. (Vegyük figyelembe, hogy az ütközési komplex kötése laza és igy $(\Omega_{vib})_{AB} = k_BT/h\nu$). Ezután helyettesitsük be az állapotösszegek kifejezéseit és mutassuk ki, hogy az egyenletünk a jól ismert $Z = (8k_BT/\pi\mu)^{1/2}\sigma$ alakra redukálódik. (Vegyük figyelembe, hogy $I = [m_Am_B/(m_A+m_B)](\sigma/\pi)$ ld. az lb. feladatot.)

(b) Az átmeneti állapot elmélet (TST) és az egyszerü ütközési elmélet (CT) sebességi együttható kifejezésének összevetése utján megadható a p-faktor kifejezése az állapotösszegekkel, ha feltételezzük, hogy $\epsilon_o^{\ddagger} = \epsilon_c$, és figyelembe vesszük, hogy $p = {}^{TST}k(T)/{}^{CT}Z_{AB}$. A feladat megoldásánál tételezzük fel, hogy az állapotösszegek értéke (szabadsági fokonkint) ugyanaz minden részecskére; azaz pl. egy transzlációs szabadsági fokra $\Omega_{trans} = (\Omega_{trans})_A = (\Omega_{trans})_B = (\Omega_{trans})_{\ddagger} = (\Omega_{trans})_{AB}$ stb. A feladatot oldjuk meg a 2d feladatban közölt reaktáns és komplex részecskék esetében. A helyes megoldásokból kitünik, hogy – az alkalmazott közelitésben – a p-faktor a $(\Omega_{vib}/\Omega_{rot})$ különféle hatványaival adható meg.

(c) Mivel

Ω_{trans} arányos $T^{1/2}$

Ω_{rot} arányos $T^{1/2}$

Ω_{vib} arányos T^{o} (ha $h\nu \gg k_B T$)

ezért az átmeneti állapot elmélet $k(T)$ kifejezése

$$k(T) = BT^m e^{-\epsilon_o/k_B T}$$

alaku. Adjuk meg az m kitevő értékét a 2d feladatban közölt reaktánsok és komplexek esetében.

(d) Dolgozzuk ki az alábbi táblázatot

Reaktánsok	Komplex	p-faktor kifejezése	p-faktor nagyságrendje	m
A+A	L			
A+L	L			
A+L	N			
A+N	N			
L+L	L			
L+L	N			
L+N	N			
N+N	N			

ahol A = atom, L = lineáris molekula, N = nem-lineáris molekula jelöléseket alkalmaztunk.

A p-faktor kifejezés megadása céljából lásd a 2c feladatot. A p-faktor nagyságrendjének megadásához vegyük figyelembe, hogy $\Omega_{trans} \approx 10^8$-$10^9$ cm^{-1}, $\Omega_{rot} \approx 10^1$-$10^2$ és $\Omega_{vib} \approx 1$-10. (A feladat megoldásánál használjuk a $\Omega_{vib}/\Omega_{rot} = 10^{-1}$ értéket.) Az m értékek megadása céljából lásd a 2c feladatot.

(e) Hogy irható fel ϵ_A és $\epsilon_o^{\ddagger}$ kapcsolata? (A megoldásnál vegyük figyelembe a 2c feladatnál mondottakat és az Arrhenius-féle aktiválási energia definicióját.)

3. Számitsuk ki a $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ bimolekulás reakció sebességi együtthatóját az átmeneti állapot elmélet alapján.

   (a) Irjuk fel a sebességi együttható kifejezését. Vegyük figyelembe, hogy a H_3 átmeneti komplex lineáris és szimmetrikus. Végezzük el az egyszerüsitéseket.

   (b) Számitsuk ki E_o értékét a $E_A = 33$ kJ mol^{-1} kisérleti aktiválási energiá felhasználásával. (Használjuk a T = 700 K hőmérsékletet.)

   (c) Állapitsuk meg a sebességi együttható értékét 700 K-en. A számitásokban felhasználandó: $\ell^{\ddagger} = 2$ reakcióut degeneráltság, $R^{o}_{H_2} = 0{,}741\text{x}10^{-8}$ cm egyensulyi H_2 atomtávolság, $R_{H-H} = 0{,}92\text{x}10^{-8}$ cm H-H atomtávolság a komplexben, $\nu^{o}_{H_2} = 4395$ cm^{-1} frekvencia (hullámszám) a H_2 molekula esetében, $\nu^{\ddagger}_{s} = 2094$ cm^{-1} szimmetrikus nyujtási és $\nu^{\ddagger}_{b} = 944$ cm^{-1} kétszer degenerált hajlitási frekvencia (hullámszám) a komplex esetében. (Célszerü még figyelembe venni, hogy $I^{\ddagger}/I_{H_2} = (2R^{\ddagger}_{H-H}/R^{o}_{H_2})^2$).

   (d) A 3c feladatban 700 K-en meghatározott sebességi együtthatót vessük össze a $k = 3{,}5\text{x}10^{8}$ dm^3 $mol^{-1}s^{-1}$ értékkel.

   (e) A 3c feladatban 700 K-en meghatározott sebességi együttható és a $E_A = 33$ kJ mol^{-1} kisérleti aktiválási energia felhasználásával számitsuk ki az Arrhenius-féle A faktor értékét és ezt vessük össze a kisérleti $A = 1{,}1\text{x}10^{11}$ dm^3 $mol^{-1}s^{-1}$ értékkel.

4. Adjuk meg a szimmetria számokból képezett $\sigma_A\sigma_B/\sigma^{\ddagger}$ hányadost és a $\ell^{\ddagger}$ reakcióut degeneráltságot az alábbi reakcióknál:

$$H+H_2 \rightarrow H\cdots H\cdots H \rightarrow H_2+H$$
$$H+HD \rightarrow H\cdots H\cdots D \rightarrow H_2+D$$
$$CH_3+H_2 \rightarrow CH_3\cdots H\cdots H \rightarrow CH_4+H$$

8. AZ UNIMOLEKULÁS REAKCIÓK SPECIÁLIS ELMÉLETEI

	oldal
8.1. A Lindemann-Hinshelwood elmélet	195
8.2. Rice-Ramsperger-Kassel (RRK) elmélet	199
8.3. Marcus (RRKM) elmélet	203
8.3.1. Az RRKM formalizmus és az elmélet alkalmazása termikus aktivációs rendszerekre	203
8.3.2. Az RRKM elmélet alkalmazása kémiai aktivációs rendszerekben	212
8.4. Energiatranszfer	216
8.4.1. Intermolekuláris energiatranszfer	216
8.4.2. Intramolekuláris energiatranszfer	219
8.5. Irodalom és feladatok	222
A 8. fejezetben hivatkozott irodalom	222
Forrásmunkák és ajánlott irodalom	223
Kérdések és gyakorlatok	224

A kémiai reakciók közül az unimolekulás átalakulások bizonyos speciális kinetikai sajátságokkal rendelkeznek. Ezek közül legismertebb az unimolekulás reakciók un. nyomásfüggő jellege: Az elsőrendü sebességi együttható változik a rendszer nyomásával és a reakciórend 1-ről 2-re nő az össznyomás csökkenésével. A 7. fejezetben bemutatott átmeneti állapot elmélet alapján csak a sebességi együttható nagynyomásu határértéke számitható és az elmélet nem képes értelmezni a reakció nyomásfüggő jellegét. Az unimolekulás reakciók egyedi sajátságainak leirására és értelmezésére fejlődtek ki az alábbiakban ismertetendő speciális elméletek - szinte kivétel nélkül - az un. Lindemann szkémán alapulnak.

8.1. A Lindemann-Hinshelwood elmélet

Termikus aktiválásnál a molekulák ütközések révén tesznek szert energiára. Ha a molekula energiája meghaladja azt a kritikus értéket, amely elegendő a molekulának termékké alakulásához, akkor ezt a molekulát "energiadus molekulának" nevezzük. Az A^* energiadus molekula megkülönböztetendő az átmeneti komplexektől. Az előbbi viszonylag hosszabb és meghatározható élettartammal rendelkezik. A Lindemann elmélet [1] szerint egy véges időintervallum (time lag) telik el a kritikus energia megszerzése és a molekula átalakulása között. Ezalatt az A^* molekulák ütközések révén dezaktiválódhatnak, miközben energiájuk a kritikus érték alá csökken. Az unimolekulás reakciók Lindemann-féle szkémája tehát három részlépésből áll[†], az aktiválásból, a dezaktiválásból és a tulajdonképpeni kémiai átalakulásból:

$$A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M \qquad \text{(aktiválás)} \qquad (8.1)$$

$$A^* + M \xrightarrow{k_{-1}} A + M \qquad \text{(dezaktiválás)} \qquad (8.2)$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{termék} \qquad \text{(átalakulás)} \qquad (8.3)$$

ahol M a rendszerben jelenlévő bármely molekulát jelölheti. (A legegyszerübb esetben $M \equiv A$.) A (8.1) és (8.2) lépések ütközéses energiatranszfer folyamatok. Elég nagy nyomásoknál ezek az ütközéses folyamatok gyakoriak a kémiai átalakulásokhoz képest, és igy az A^* molekulák koncentrációja nem tér el jelentősen az egyensulyi értéktől. Ilyen körülmények között az unimolekulás reakció sebességét a kémiai átalakulás sebessége határozza meg. (Elsőrendü folyamat.) Kis nyomásoknál azonban a (8.1) és (8.2) ütközéses folyamatok sebessége kicsiny a kémiai

[†]A Lindemann szkéma rávilágit arra a körülményre, hogy az unimolekulás reakciók tulajdonképpen nem egyszerü elemi kémiai történések, hanem fizikai és kémiai részlépésekből álló "összetett folyamatok".

átalakulás sebességéhez képest. Ilyen körülmények között az unimolekulás reakció sebességét a (8.1) aktiválási lépés sebessége határozza meg. (Másodrendü folyamat.) Tehát az egyszerü Lindemann szkéma alapján kvalitative értelmezni lehet a gázfázisu unimolekulás reakciók legfontosabb kinetikai jellegzetességét, a reakciórend megváltozását 1-ről 2-re a nyomás csökkenésével.

A (8.1) - (8.3) szkéma kvantitativ kezelése céljából alkalmazzuk az un. "kvázistacionaritás elvét":

$$k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = d[A^*]/dt = 0 \qquad (8.4)$$

A (8.4) egyenletből, az ϵ_c kritikus energiánál nagyobb energiával rendelkező energiadus molekulák hányada

$$f = \frac{[A^*]}{[A]} = \frac{k_1[M]}{k_{-1}[M] + k_2} \qquad (8.5)$$

Az f hányad - mint látható - nyomásfüggő, és kis illetve nagy nyomásoknál értéke

$$f_o = \frac{k_1}{k_2}[M] \qquad \text{(kis nyomásoknál)} \qquad (8.6a)$$

$$f_\infty = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad \text{(nagy nyomásoknál)} \qquad (8.6b)$$

A termék képződésének sebessége

$$R = k_2[A^*] = k_2[A]f = \frac{k_1 k_2[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \qquad (8.7)$$

Definiáljunk egy első rend szerint számitott ^1k "pszeudo elsőrendü" sebességi együtthatót

$$^1k = \frac{R}{[A]} = k_2 f = \frac{k_1 k_2[M]}{k_{-1}[M] + k_2} \qquad (8.8)$$

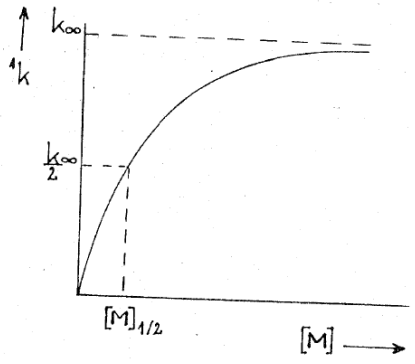
A (8.7) és (8.8) egyenletekből kitünik, hogy - a kisérleti megfigyelésekkel összhangban - a Lindemann mechanizmus alapján nagy nyomásoknál elsőrendü kinetika várható,

$$R_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A] \qquad \text{és} \qquad {}^1k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \tag{8.9}$$

mig elegendően kis nyomásoknál az "unimolekulás" reakció másodrendü kinetikát követ:

$$R_o = k_1[A][M] \qquad \text{és} \qquad {}^1k_o = k_1[M] \tag{8.10}$$

A közbülső tartományban a reakciósebesség és a pszeudo elsőrendü sebességi együttható nyomásfüggő (ld. a 8.1 ábrát),



8.1. ábra: A pszeudó elsőrendü sebességi együttható nyomásfüggése

A nyomásfüggő tartomány jellemezhető azzal a nyomással, amelynél ^1k a nagynyomású határérték felével egyenlő (ld. a 8.1 ábrát). Ennél a $[M]_{1/2}$ nyomásnál vagy koncentrációnál a (8.2) dezaktiválódási és a (8.3) átalakulási lépés sebessége egyenlő†, azaz

$$[M]_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{^1k_\infty}{k_1} \qquad (8.11)$$

A Lindemann hipotézis szerint 1/ a (8.1) és (8.2) lépések sebessége az egyszerü ütközési elmélet szerint adható meg, és 2/ a (8.3) kémiai átalakulási lépés sebessége nem függ az A^* molekula energiájától (feltéve, hogy $\epsilon \geq \epsilon_c$). Az elmélet legegyszerübben a (8.11) egyenlet alapján ellenőrizhető, mivel $[M]_{1/2}$ és k_∞ kisérletileg meghatározható, és $k_1 = Z_1 \exp(-\epsilon_c/k_BT)$ az egyszerü ütközési elmélet szerint számitható. Ilyen ellenőrzésekből kitünt, hogy az unimolekulás reakciók nyomásfüggő tartománya valójában több nagyságrenddel kisebb nyomásoknál észlelhető, mint amit a (8.11) egyenlet alapján várnánk. A nagyobb, több szabadsági fokkal rendelkező molekulák unimolekulás reakcióinál általában nagyobb eltérés tapasztalható a Lindemann elmélet eredményei és a kisérleti megfigyelések között. Az ellentmondás feloldására a primitiv Lindemann hipotézisnél fejlettebb elméletre van szükség.

Az elmélet továbbfejlesztésének első eredményei Hinshelwood nevéhez füződnek [2], aki figyelembe vette a belső szabadsági fokok szerepét az aktiválásban (ld. a "több szabadsági fokban történő aktiválás" elméletét a 4.1.2. fejezetben). Egyensulyban (azaz elég nagy nyomásoknál) a molekuláknak az a

---

†A (8.8) egyenletben helyettesitsük [M]-et $[M]_{1/2}$-del és ^1k-et $^1k_\infty/2$-vel, majd egyszerüsités és átrendezés után kapjuk a (8.11) egyenletet.

$f_\infty = [A^*]_e/[A]_e$ hányada, amelynek energiája a molekula s rezgési szabadsági fokában (2s négyzetes tagban) meghaladja a ϵ_c kritikus energia értékét, a statisztikus mechanika szerint a (3.35) egyenlettel számítható. A Lindemann-Hinshelwood elméletben ezzel a (3.35) kifejezéssel történik az energiadus molekulák $[A^*]_e/[A]_e = f_\infty = k_1/k_{-1}$ egyensulyi eloszlásának a számitása.

A Lindemann-Hinshelwood elmélet szerint a ^1k "pszeudo elsőrendü" sebességi együttható reciproka a nyomás reciprokának lineáris függvénye (ld. a 8.8 egyenletet):

$$\frac{1}{^1k} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1}\frac{1}{[M]} \qquad (8.12)$$

Azonban azt találták, hogy a kisérleti adatok nem elégitik ki a (8.12) egyenletet; az $1/^1k$ - $1/[M]$ ábrázolások görbültek. A Lindemann-Hinshelwood elmélet nem képes kielégitően leirni az unimolekulás reakciók ^1k elsőrendü sebességi együtthatójának nyomásfüggését. Ennek legfőbb oka az a feltevés, mely szerint a reakció sebessége független a molekula összenergiájától (feltéve, hogy ez az energia eléri vagy meghaladja az ϵ_c kritikus energia értékét).

8.2. Rice-Ramsperger-Kassel (RRK) elmélet

Kassel [3] - Rice és Ramsperger [4] korábban közölt eredményeiből kiindulva - kifejlesztett egy elméletet, amely Rice-Ramsperger-Kassel röviden (RRK) elmélet néven vált ismeretessé. Kassel, elméletének egy klasszikus és egy kvantumos változatát dolgozta ki. Itt röviden az előbbit ismertetjük.

Az RRK elmélet legfontosabb feltevései a következők:
1/ A molekula s lazán kapcsolt oszcillátorból álló rendszernek tekinthető. A laza kapcsolat következtében az energia szabadon áramolhat a molekula s oszcillátora (rezgési szabadsági

foka) között; az energiaáramlás frekvenciája ν . (A ν ugyanazt a szerepet játssza az intermolekuláris energiaáramlásban, mint az ω ütközési frekvencia az intermolekuláris, ütközéses energiaátadásban.); 2/ Reakció akkor következik be, ha ϵ_c vagy azt meghaladó energia halmozódik fel egy meghatározott oszcillátoron, amelyet kritikus oszcillátornak nevezünk; 3/ A reakció bekövetkezésének valószinüsége függ a molekula összenergiájától (az ϵ_c-hez viszonyitott többletenergiától); a többletenergia növekedésével ugyanis nő annak valószinüsége, hogy a kritikus oszcillátorban tárolt energia meghaladja az ϵ_c kritikus energia értékét.

A statisztikus mechanika szerint az energiának bármely eloszlásmódja a molekula oszcillátorai között egyenlő valószinüségü. Ennek az alapvető elvnek a kiterjesztése kinetikai rendszerekre azt jelenti, hogy amikor energiaátadás történik az oszcillátorok között, akkor az adott összenergiánál lehetséges bármilyen energiaeloszlás kialakulásának a valószinüsége egyforma. Igy tehát annak a valószinüsége, hogy az energiaátadáskor az un. kritikus oszcillátorra jutó energia értéke eléri vagy meghaladja az ϵ_c kritikus energiát, nem más, mint az olyan eloszlások megvalósitási lehetőségeinek száma, amelyben a kritikus oszcillátor energiája $\geq \epsilon_c$, elosztva az energiaeloszlás összes lehetséges megvalósitási lehetőségeinek számával [3,4]:

$$\text{valószinüség} = \left(\frac{\epsilon - \epsilon_c}{\epsilon}\right)^{s-1} \qquad (8.13)$$

Mivel az oszcillátorok közötti energiaáramlás frekvenciája ν, igy az unimolekulás átalakulás k_2 specifikus sebessége a ν frekvencia és a (8.13) valószinüség szorzata:

$$k_2(\epsilon) = \nu\left(\frac{\epsilon - \epsilon_c}{\epsilon}\right)^{s-1} \qquad (8.14)$$

Mint a (8.14) egyenletből látható, a RRK elmélet figyelembe veszi a kémiai átalakulás sebességének függését a molekula ϵ összenergiájától.

A reakciósebesség és az unimolekulás sebességi együttható kifejezésének felirásánál az RRK elmélet is az aktiválási, dezaktiválási és kémiai átalakulási lépésekből álló Lindemann-tipusu szkémából indul ki:

$$A + M \xrightarrow{dk_1} A^*_{\epsilon^*} + M$$

$$A^* + M \xrightarrow{k_{-1}} A + M$$

$$A^*_{\epsilon^*} \xrightarrow{k_2(\epsilon^*)} \text{termék}$$

ahol $A^*_{\epsilon^*}$ olyan energiadus molekulákat jelöl, amelyek energiája ϵ^* és $\epsilon^* + d\epsilon^*$ között van. A kvázistacionaritási elvet alkalmazva, az ϵ^* és $\epsilon^* + d\epsilon^*$ közötti energiával rendelkező molekulák kémiai átalakulásának pszeudo elsőrendü sebességi együtthatója

$$d\,{}^1k = \frac{k_2(\epsilon)\,(dk_1/k_{-1})}{1 + k_2(\epsilon)/k_{-1}[M]}\,d\epsilon \qquad (8.15)$$

Ebből a ${}^1k$ kifejezése ϵ_c és ∞ határok közötti integrálással nyerhető:

$${}^1k = \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{k_2(\epsilon)\,(dk_1/k_{-1})}{1 + k_2(\epsilon)/k_{-1}[M]}\,d\epsilon \qquad 8.16$$

A (8.15) és (8.16) egyenletekben előforduló dk_1/k_{-1} hányados a molekuláknak az az egyensulyi (nagy nyomásoknál érvényes) hányada, amelyek ϵ és $\epsilon + d\epsilon$ közötti összenergiával rendelkeznek a molekula s oszcillátorában tetszés szerinti eloszlásban. Ez a hányad a (3.31) egyenlet szerint adható meg, igy a (3.31) és (8.14) helyettesitéssel

$$l_k = \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{\nu \left(\frac{\epsilon-\epsilon_c}{\epsilon}\right)^{s-1} \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^{s-1} \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{(s-1)!} \frac{d\epsilon}{k_B T}}{1 + \nu \left(\frac{\epsilon-\epsilon_c}{\epsilon}\right)^{s-1} / Z_{AM}[M]} \qquad (8.17)$$

Nagy nyomásoknál ez az egyenlet a

$$l_{k_\infty} = \nu \int_{\epsilon_c}^{\infty} \left(\frac{\epsilon-\epsilon_c}{\epsilon}\right)^{s-1} \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^{s-1} \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{(s-1)!} \frac{d\epsilon}{k_B T} \qquad (8.18)$$

alakra redukálódik és az integrálás elvégzése után

$$l_{k_\infty} = \nu \, e^{-\epsilon_c/k_B T} \qquad (8.19)$$

kifejezést nyerjük, amely formailag megegyezik az Arrhenius egyenlettel ($A^\infty = \nu$ és $E_A^\infty = E_c$).

A nagynyomásu határeset diszkutálása után vizsgáljuk l_k nyomásfüggését ismét a (8.17) egyenletből kiindulva. A (8.19) kifejezést figyelembe véve és az $x = (\epsilon-\epsilon_c)/k_B T$ helyettesitést bevezetve

$$\frac{l_k}{l_{k_\infty}} = \frac{1}{(s-1)!} \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{x^{s-1} e^{-x} dx}{1 + \frac{A^\infty}{Z_{AM}[M]} \left(\frac{x}{x+\epsilon_c/k_B T}\right)^{s-1}}, \qquad (8.20)$$

ahol az integrál értéke numerikus integrálással nyerhető. Azt találták, hogy a (l_k/l_{k_∞}) hányadosnak az RRK elmélet szerint számitott nyomásfüggése általában kiválóan egyezik a kisérleti eredményekkel, feltéve, hogy az s-t illesztő paraméterként kezeljük, azaz ugy választjuk meg, hogy a legjobb egyezés adódjék.

Végezetül, kis nyomásoknál

$$1_{k_O} = \frac{e^{-\epsilon_c/k_BT}}{(s-1)!} Z_{AM}[M] \int_O^\infty (x+\epsilon_c/k_BT)^{s-1} e^{-x} dx \qquad (8.21)$$

illetve integrálás után (azzal a feltételezéssel, hogy $(s-1)RT << \epsilon_c$)

$$1_{k_O} = \frac{e^{-\epsilon_c/k_BT}}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_c}{k_BT}\right)^{s-1} Z_{AM}[M] \qquad (8.22)$$

Összevetve az aktiválási energia értékét nagy nyomásoknál ($E_A^\infty = E_c$) és kis nyomásoknál ($E_A^O = E_c - (s - \frac{3}{2})RT$), azt látjuk, hogy az aktiválási energia csökken a nyomás csökkenésével és a változás mértékét az s paraméter határozza meg:

$$E_A^\infty - E_A^O = (s - \frac{3}{2})RT \qquad (8.23)$$

Az s paraméter értéke a (8.23) egyenlet alapján meghatározható, de ehhez a kísérleti aktiválási energia nagy- és kisnyomású határértékének ismerete szükséges. Másik alternativaként az s illesztő paraméterként kezelhető. Egy fejlett és részletes kinetikai elmélettől azonban elvárható lenne, hogy az unimolekulás reakciók sebességi együtthatójának nyomásfüggését kísérleti adatok és illesztő paraméterek felhasználása nélkül megadja. Ilyen elmélet a következő fejezetben bemutatott RRKM elmélet.

8.3. Marcus (RRKM) elmélet

8.3.1. Az RRKM formalizmus és az elmélet alkalmazása termikus aktivációs rendszerekre

A Marcus elmélet [5] az RRK elmélet továbbfejlesztéseként alakult ki, ezért gyakran az RRKM elmélet megnevezés

használatos. A Marcus által kifejlesztett eljárás felhasználja az átmeneti állapot elméletben kifejtett gondolatokat az energiadus molekulák kémiai átalakulása sebességi együtthatójának meghatározására és explicit módon figyelembe veszi az energiadus molekula, valamint a kémiai átalakulás átmeneti komplexe egyes rezgési frekvenciáit. A Lindemann szkéma (8.1) - (8.3) lépései helyébe a Marcus elméletben az alábbi szkéma lép:

$$A + M \xrightarrow{dk_1} A^*_{\epsilon^*} + M \qquad (8.24)$$

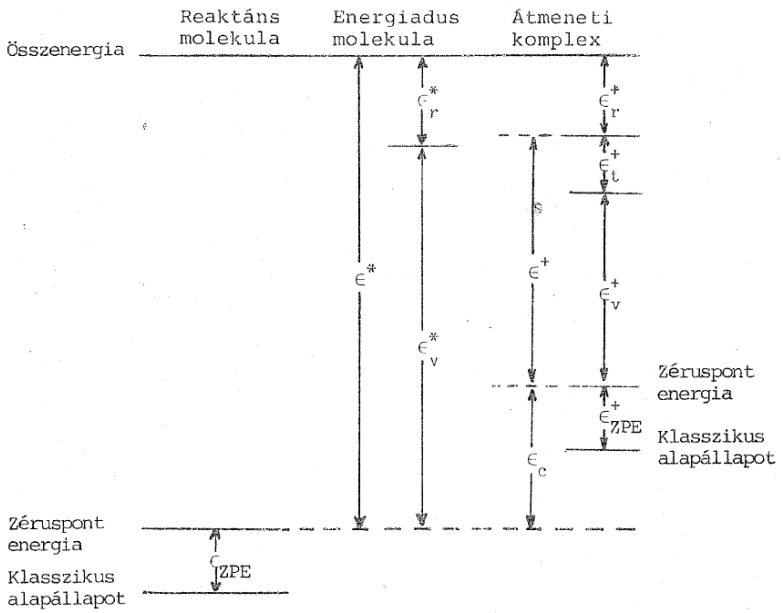
$$A^* + M \xrightarrow{k_{-1}} A + M \qquad (8.25)$$

$$A^*_{\epsilon^*} \xrightarrow{k_a} A^+ \longrightarrow \text{termék} \qquad (8.26)$$

ahol $A^*_{\epsilon^*}$ olyan energiadus molekulát jelöl, amelynek energiája az ϵ^* és $\epsilon^* + d\epsilon^*$ tartományban van.
Az aktiválási folyamatban figyelembe vesszük, hogy az energiadus molekulák különféle energiaállapotban (különféle összenergiával) képződnek. A dezaktiválódás k_{-1} sebességi együtthatóját (csakugy, mint az előző elméletekben) az energiától függetlennek tekintjük, és az ütközési számmal adjuk meg. Végül, a kémiai átalakulás k_a sebességi együtthatóját az átmeneti állapot elmélet szerint határozzuk meg. Ezt fejezi ki a kémiai átalakulás két lépésben történt felirása, amely szerint az A^* energiadus molekula az A^+ átmeneti komplexen (kritikus konfiguráción) keresztül alakul végtermékké.

Az A^* energiadus molekula egy olyan A molekula, amelynek energiája eléri ill. meghaladja az ϵ_c kritikus energiát. Ez az energia különféle módokon oszolhat meg a molekula szabadsági fokai között. Az A^* élettartama viszonylag hosszu. Az A^+ aktivált komplex közbülső helyet foglal el az A^* és a reakciótermék között, meghatározott energiaeloszlás jellemzi és a konfigurációja megfelel a potenciálfelület nyeregpont-

jának. Miközben az A^* ——→ A^+ átalakulás megtörténik, megváltozik a potenciális energia; a változás az ϵ_b gátmagassággal hozható kapcsolatba. (Az ϵ_b gátmagasság ϵ_c kritikus energiától az energiadus molekula és a komplex zéruspont-energiájának különbségével tér el: $\epsilon_b = \epsilon_c + (\epsilon_{ZPE} - \epsilon^+_{ZPE})$, ld. a 8.2. ábrát).



8.2. ábra: Energiadiagram (RRKM elmélet)

A Marcus elmélet (8.24) - (8.26) szkémájában szereplő $A^*_{\epsilon^*}$ energiadus molekulára alkalmazva a kvázi-stacionaritási feltevést[†], a (8.15) egyenlettel megegyező kifejezéshez jutunk, amelyből ϵ_c és ∞ határok közötti integrálással nyerjük a "pszeudo elsőrendü" sebességi együttható kifejezését (vesd össze a (8.16) egyenlettel):

$$l_k = \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{k_a(\epsilon^*)(dk_1/k_{-1})}{1+k_a(\epsilon^*)/k_{-1}[M]} \, d\epsilon \qquad (8.27)$$

A (8.23) egyenlet szerint az elmélet feladata k_{-1} , dk_1/k_{-1} és k_a meghatározása. Ezek számitására a Marcus elmélet három feltevést vezet be:

1/ Az "erős ütközés feltevés" hatékony intermolekulás energiatranszfert tételez fel; az A^* molekulák az ϵ_c kritikus energiát meghaladó többletenergiájukat minden ütközésben elvesztik. Az erős ütközés feltevés szerint az A^* dezaktiválódásának sebessége az A^* és M közötti ütközések sebességével egyenlő, azaz $k_{-1} = Z_{A^*M} \simeq Z_{AM}$. Meg kell jegyezni, hogy az erős ütközések feltevése - amely leegyszerüsiti k_{-1} számitását - nem minden esetben jelent jó közelitést. Ilyen esetekben részletezettebb és pontosabb energiatranszfer modelleket kell alkalmazni (lásd [7] és a 8.4.1. fejezetben).

2/ A következő feltevés azt mondja ki, hogy a molekula minden belső szabadsági fokában tárolt energia hozzájárulhat a kémiai átalakuláshoz; azaz a molekula minden belső szabadsági foka résztvesz az intramolekuláris rezgési energiatranszferben. A Marcus elmélet ebben a tekintetben alapvetően eltér az RRK elmélettől, ahol a belső szabadsági fokoknak csak egy részét tekintettük aktivnak.

[†]Megjegyezzük, hogy a (8.27) egyenlet származtatható a kvázi-stacionaritási feltevés bevezetésének mellőzésével, az alábbiakban ismertetendő "véletlenszerü élettartam eloszlás" feltevésének felhasználásával [6,15].

3/ Az elmélet legfontosabb feltevése szerint a rezgési energia ujraeloszlása az A^* molekula belső szabadsági fokai között gyorsabb, mint az A^* szétesése termékekre. Igy az A^* molekula minden rezgési-belsőforgási kvantumállapota egyenlő eséllyel alakul át bomlástermékké, egységnyi idő alatt. Ezek alapján megfogalmazható az un. "véletlenszerü élettartam eloszlás" feltevése: annak a valószinüsége, hogy az ϵ^* és $\epsilon^*+d\epsilon^*$ közötti energiával rendelkező $A^*_{\epsilon^*}$ molekulák élettartama a τ és $\tau + d\tau$ közötti tartományban van, megadható a

$$P(\tau,\epsilon^*) = k_a(\epsilon^*) \exp[-k_a(\epsilon^*)\tau] \qquad (8.28)$$

kifejezéssel. A (8.24) egyenlettel megfogalmazott "véletlenszerü élettartam eloszlás" analogonja megtalálható a radioaktiv bomlásoknál. (Annak valószinüsége, hogy az izotóp atomjainak élettartama τ és $\tau + d\tau$ között van, $P(\tau) = k \exp(-k\tau)$, ahol k az elsőrendü bomlási állandó.) A "véletlenszerü élettartam eloszlás" feltevésének a jelentősége jelen meggondolásainkban abban áll, hogy lehetővé teszi az unimolekulás reakciók ^1k sebességi együtthatójának számitását anélkül, hogy az aktivált komplex koncentrációt a reaktáns $\rightleftharpoons$ komplex egyensulyból kellene származtatnunk.

Az unimolekulás kémiai átalakulások Marcus féle tárgyalása feltételezi, hogy intramolekulás energiatranszfer megy végbe a molekula szabadsági fokai között (lásd a fentiekben tárgyalt feltevéseket) és megkivánja annak ismeretét, hogy hányféleképpen történhet az energia eloszlása az energiadus molekula illetve az aktivált molekula különféle szabadsági fokai között (lásd az RRKM formulák származtatását az alábbiakban). Ezért mindenekelőtt tisztázni kell, hogy melyek azok a szabadsági fokok, amelyek az intramolekulás energia átadásban résztvesznek, azaz, amelyek hozzájárulhatnak a kémiai reakció kiváltásához. Ezeket a szabadsági fokokat nevezzük aktiv szabadsági fokoknak és a bennük tárolt energiát nem-rögzitett energiának, szemben az inaktiv szabadsági fokokkal és a molekula rögzitett energiájával.

A molekuláris rezgések zéruspont-energiája nyilvánvalóan rögzitett energia, ugyanugy, mint a molekula transzlációs energiája; ezek nem befolyásolhatják a reakció sebességét. A molekula egészének forgása az impulzus momentum megmaradása miatt csak korlátozott mértékben cserélhet energiát a többi szabadsági fokkal, ezért a Marcus elméletben a forgási energiát általában nem tekintik aktiv energiának. Mivel azonban az energiadus molekula és a komplex forgási energiája nem egyenlő, $\epsilon_r^* \neq \epsilon_r^+$ (lásd a 8.2 ábrát), a forgási energia megváltozását az RRKM formalizmusban egy Ω_r^+/Ω_r^* korrekció bevezetésével szokás figyelembe venni (ahol Ω_r^+ és Ω_r^* az átmeneti komplex illetve az energiadus molekula forgási állapotösszegeit jelöli). Végezetül, a Marcus elméletben az összes rezgési szabadsági fokot (beleértve a molekula belső forgásait) aktivnak szokás tekinteni, amelyek között szabad energiaáramlás történik.

Az energetikai viszonyokról a 8.2. ábra nyujt áttekintést. Az energiadus molekula illetve az átmeneti komplex aktiv energiáját (a rezgési-belsőforgási energiát a zéruspont-energia nélkül) az ϵ_v^* illetve ϵ^+ jelölik. Az átmeneti állapot elmélet alkalmazásának következményeként a komplex ϵ^+ aktiv energiáján belül a ϵ_v^+ rezgési-belsőforgási energia mellett megkülönböztetünk egy ϵ_t^+ energia részt, amely a reakciókoordináta mentén történő mozgás transzlációs energiájának felel meg:

$$\epsilon^+ = \epsilon_v^+ + \epsilon_t^+ \qquad (8.29)$$

A szükséges feltevések és szimbolika bevezetése után vizsgáljuk meg, miként adható meg dk_1/k_{-1} a (8.27) kifejezésben. A dk_1/k_{-1} az A molekuláknak az az egyensulyi hányada, amelyeknek energiája ϵ^* és $\epsilon^* + d\epsilon^*$ között van (ahol $\epsilon^* \geq \epsilon_c$), azaz $dk_1/k_{-1} = [A^*_{\epsilon}]_e/[A]_e$. A statisztikus mechanika szerint a molekuláknak ezt a hányadát a $N(\epsilon^*)$ kvantumállapot sürüség (kvantum állapotok száma per egységnyi energia) segitségével a következőképpen irhatjuk fel:

$$\frac{dk_1}{k_{-1}} = \frac{[A^*_{\epsilon^*}]}{[A]} = \frac{N(\epsilon^*_v)\ \exp(-\epsilon^*_v/k_BT)\ d\epsilon^*_v}{\int_0^\infty N(\epsilon^*_v)\ \exp(-\epsilon^*_v/k_BT)\ d\epsilon^*_v} = \frac{N(\epsilon^*_v)\ \exp(-\epsilon^*_v/k_BT)\ d\epsilon^*_v}{\Omega_v} \qquad (8.30)$$

ahol a nevezőben található integrál nem más, mint az aktiv (rezgési-belsőforgási) szabadsági fokoknak megfelelő állapotösszeg, Ω_v , és a (8.30) egyenlet a Boltzmann eloszlási függvény.

A következő feladat a tulajdonképpeni kémiai átalakulás energiafüggő $k_a(\epsilon^+)$ sebességi együtthatójának meghatározása, amit a Marcus elmélet az átmeneti állapot elmélet felhasználásával végez el. Vizsgáljuk meg a viszonyokat nagy nyomásoknál. Az ütközések fenntartják az energiadus molekulák egyensulyi energiaeloszlását és a $[A^+_{\epsilon^+}]/[A^*_{\epsilon^*}]$ koncentráció--viszony a komplex $N(\epsilon^+)$ kvantumállapot sürüsége és a molekula $N(\epsilon^*_v)$ kvantumállapot sürüsége viszonyaként adható meg†: $[A^+_{\epsilon^+}]/[A^*_{\epsilon^*_v}] = N(\epsilon^+)/N(\epsilon^*_v)$. Az ϵ^* és $\epsilon^* + d\epsilon^*$ közötti energiával rendelkező molekulák reakciójának sebességét kifejezhetjük az $A^+_{\epsilon^+}$ kritikus komplex koncentráció segitségével†† $R = \frac{1}{2}k^+(\epsilon^+_t)\,[A^+_{\epsilon^+}]$, illetve az ϵ^* energiáju energiadus molekulák koncentrációjával. Igy

---

†Az $[A^+_{\epsilon^+}]/[A^*_{\epsilon^*_v}]$ viszony - a statisztikus mechanika szerint - az A^+ és A^* molekulafajták állapotösszegei viszonyával egyenlő. Mivel az $A^+_{\epsilon^+}$ összenergiája ugyanakkora, ezért az állapotösszegek hányadosa megadható mint az aktivált komplexeknek tekintett A^+ molekulafajták kvantumállapotai számának és a molekula összes rezgési-belsőforgási kvantumállapotai számának viszonya (azaz a kvantumállapot sürüségek viszonya).

††A (8.31) egyenletben a $\frac{1}{2}$ faktorral azt vesszük figyelembe, hogy a kritikus komplexeknek csak fele rendelkezik a termék irányába mutató sebességkomponenssel.

$$k_a(\epsilon^*) = \frac{R}{[A^*_{\epsilon^*_v}]} = \frac{1}{2} k^+(\epsilon^+_t) \frac{[A^+_{\epsilon^+}]}{[A^*_{\epsilon^*_v}]} = \frac{1}{2} k^+(\epsilon^+_t) \frac{N(\epsilon^+)}{N(\epsilon^*_v)} \qquad (8.31)$$

ahol $k^+(\epsilon^+_t)$ az $A^+_{\epsilon^+}$ kritikus komplex termékké alakulásának sebességi együtthatója. A "véletlenszerü élettartam eloszlás" feltevésének következményeként a $k_a(\epsilon^*)$ (8.31) kifejezése nemcsak nagy nyomásoknál érvényes, ahol az ütközések fenntartják az energiadus molekulák egyensulyi energiaeloszlását, hanem bármilyen nyomásnál.

A komplex ϵ^+ aktiv energiája különféleképpen oszolhat meg a reakciókoordináta mentén történő transzlációs mozgás ϵ^+_t energiája és a fennmaradó ϵ^+_v rezgési-belsőforgási energia között. Ennek megfelelően különféle A^+ komplexek lehetségesek, amelyek az emlitett energiamegoszlásban különböznek; a reakciósebesség nyilván a különféle komplexektől származó hozzájárulások összege. Ennek az összegnek a felirása érdekében fel kell bontanunk a $N(\epsilon^+)$ kvantumállapot sürüséget a transzlációs és vibrációs-belsőrotációs hozzájárulásokra:

$$N(\epsilon^+) = P(\epsilon^+_v)\, N(\epsilon^+ - \epsilon^+_v) \qquad (8.32)$$

A (8.32) egyenletben $N(\epsilon^+ - \epsilon^+_v) = N(\epsilon^+_t)$ azon A^+ komplexek kvantumállapot sürüsége, amelyeknél a transzlációs energia ϵ^+_t és $\epsilon^+_t + d\epsilon^+_t$ tartományban van, továbbá $P(\epsilon^+_v)$ azon A^+ komplexek rezgési-belsőforgási kvantumállapotainak száma (un. rezgési-belsőforgási kvantumállapotok összege), amelyek nem-rögzitett rezgési-belsőforgási energiája pontosan ϵ^+_v . Ezzel a felbontással a (8.31) egyenlet a következőképpen módosul:

$$k_a(\epsilon^*) = \frac{1}{2} \sum_{\epsilon^+_v=0}^{\epsilon^+} k^+(\epsilon^+ - \epsilon^+_v) \frac{P(\epsilon^+_v)\, N(\epsilon^+ - \epsilon^+_v)}{N(\epsilon^*_v)} \qquad (8.33)$$

Az átmeneti állapot elmélet szerint a molekula egy (esetenkint nem egyetlen) belső koordinátáját tekintjük reak-

ciókoordinátának. Az $A^* \longrightarrow$ termék átmenetet ugy kezelhetjük (az átmeneti állapot elmélet egyik verziója szerint), mint a reakciókoordináta mentén történő transzlációs mozgást a potenciálgát tetejének kis δ hosszuságu szakaszában. A transzláció ϵ_t^+ kinetikus energiáját kifejezhetjük ezen mozgással kapcsolatos μ effektiv tömeg és u sebesség segitségével:

$$\epsilon_t^+ = \frac{1}{2} \mu u^2 \tag{8.34}$$

A kritikus komplex termékké alakulásának sebességi együtthatóját pedig az u sebesség és δ hosszuság hányadosaként nyerjük:

$$k^+(\epsilon^+ - \epsilon_v^+) = k^+(\epsilon_t^+) = \frac{u}{\delta} = \left(\frac{2\epsilon_t^+}{\mu\delta^2}\right)^{1/2} \tag{8.35}$$

Másrészt, az egydimenziós "részecske a dobozban probléma" formulával felirva az n-edik kvantumszint energia-kifejezését

$$\epsilon_t^+ = n^2 h^2/8\mu\delta^2 \tag{8.36}$$

(ahol h a Planck állandó), majd n-t kifejezve és ϵ_t^+ szerint deriválva, a $N(\epsilon_t^+)$ kvantumállapot sürüség

$$N(\epsilon^+ - \epsilon_v^+) = N(\epsilon_t^+) = \frac{d\,n}{d\epsilon_t^+} = \left(\frac{2\mu\delta^2}{h^2\epsilon_t^+}\right)^{1/2} \tag{8.37}$$

A (8.35) és (8.37) kifejezésekkel

$$k^+(\epsilon^+ - \epsilon_v^+)\; N(\epsilon^+ - \epsilon_v^+) = \frac{2}{h} \tag{8.38}$$

amelyet a (8.33) egyenletbe helyettesitve végül megkapjuk a kémiai átalakulás sebességi együtthatójának kifejezését:

$$k_a(\epsilon^*) = \frac{1}{h\,N(\epsilon_v^*)} \sum_{\epsilon_v^+=0}^{\epsilon^+} P(\epsilon_v^+) \tag{8.39}$$

A (8.39) egyenlet az RRKM elmélet alapegyenlete, amellyel a $k_a(\epsilon^*)$ mikroszkópikus sebességi együttható (az ϵ^* energiáju molekula kémiai átalakulásának sebességi együtthatója) számitható. A $k_a(\epsilon^*)$ számitása a (8.39) egyenlet szerint megkivánja a kritikus komplex $P(\epsilon_v^+)$ rezgési-belsőforgási kvantumállapotai számának és a molekula $N(\epsilon_v^*)$ kvantumállapot sürüségének meghatározását, amit a komplex és molekula frekvenciáinak ismeretében közelitő formulák illetve pontosabb eljárások (un. "közvetlen leszámlálás") segitségével lehet elvégezni [7].

A $k_a(\epsilon^*)$ és dk_1/k_{-1} (8.39) illetve (8.30) kifejezéseit behelyettesitve a "pszeudo elsőrendü" sebességi együttható (8.27) egyenletébe és az integrálást numerikusan elvégezve kiszámitható a ^1k a nyomás függvényében. Az RRKM elméletet, a kifejlesztése óta eltelt közel három évtized alatt, számos esetben alkalmazták az unimolekulás reakciók sebességi együtthatója nyomásfüggésének leirására. A Marcus elmélet, az unimolekulás reakciók széles körében elvégzett eredményes alkalmazások alapján joggal mondható a kémiai kinetika legsikeresebb elméletének.

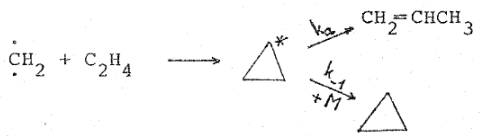
Végezetül meg kell még jegyezni, hogy a Marcus elmélet ^1k kifejezése a nagynyomásu határesetben átmegy az átmeneti állapot elmélet ismert sebességi együttható kifejezésébe (lásd a (7.10) egyenletet).

8.3.2. Az RRKM elmélet alkalmazása kémiai aktivációs rendszerekre

Az előző, 8.3.1. fejezetben bemutattuk az RRKM elmélet leglényegesebb elemét, a $k_a(\epsilon^*)$ sebességi együttható számitását és felirtuk a ^1k "pszeudo elsőrendü" sebességi együttható kifejezését arra az esetre, amikor a molekulák az elbomlásukhoz szükséges többletenergiára ütközések révén tesznek szert. Termikus aktiválás esetén az A^* molekulák viszonylag kismértékben gerjesztettek és energiaeloszlásuk Boltzmann eloszlással

jellemezhető. Nem-egyensulyi eloszlásu és nagyobb többletenergiával rendelkező A^* molekulák nyerhetők egyéb aktivációs módszerek alkalmazásával (3.4. fejezet). Ilyenek például a kémiai aktivációval (kettőskötésre történő hidrogénatom addiciónál, $^1CH_2$ beékelődési vagy addiciós reakcióinál, gyökök rekombinálódásánál) képződő molekulák. Ebben a fejezetben a ^1k sebességi együttható számitását mutatjuk be arra az esetre, amikor az A^* molekulák többletenergiára nem ütközések, hanem kémiai aktiváció utján tesznek szert.

Az energiadus molekula izomerizálódhat illetve elbomolhat (a D termékké) vagy ütközéssel stabilizálódhat (az S stabilizációs termék képződése). Egy részletesen vizsgált kémiai aktivációs rendszer a szingulett metilén addiciójával képződött ciklo-propán elbomlása:



(8.40)

Az energiadus molekula sorsát a legegyszerübb esetben az alábbi szkémával irhatjuk le:

$$A^* \xrightarrow{k_a(\epsilon^*)} \text{bomlástermék (D)} \qquad (8.41)$$

$$A^* \xrightarrow{\omega} \text{stabilizációs termék (S)} \qquad (8.42)$$

A szkéma implicite magába foglalja az erős ütközések feltevését, azaz, hogy A^* minden ütközésben elveszti többletenergiáját és stabilizálódik. A stabilizáció "elsőrendü sebességi együtthatója" az ω ütközési frekvencia ($\omega = k_{-1}[M]$ illetve $\omega = Z_{AM}[M]$). Feltételezve, hogy a A^* molekulák monoenergetikusak (energiájuk ϵ^*), a kisérletileg mérhető D/S viszony $k_a(\epsilon^*)/\omega$ -val egyenlő, azaz

$$k_a(\epsilon^*) = \omega \frac{D}{S} \qquad (8.43a)$$

Általában azonban nem monoenergetikus, hanem $f(\epsilon^*)$ energiaeloszlással jellemzett A^* molekulák képződnek. Ekkor is fenntartható az egyszerü (8.43) tipusu kifejezés, ha definiálunk egy <k> átlagos bomlási (izomerizációs) együtthatót a kisérletileg mérhető bomlási és izomerizációs lépések sebességeivel:

$$< k_a > = \omega \frac{D}{S} \qquad (8.43b)$$

Legyen $f(\epsilon^*)d\epsilon^*$ az A^* molekuláknak az a hányada, amelyek ϵ^* és $\epsilon^* + d\epsilon^*$ közötti energiával képződnek. Az $A^*_{\epsilon^*}$ molekuláknak az a hányada, amely D termékké bomlik el, $k_a(\epsilon^*)/[k_a(\epsilon^*) + \omega]$, illetve, amely ütközések utján S termékké stabilizálódik, $\omega/[k_a(\epsilon^*) + \omega]$. Ebből az összes ($\epsilon_c$ feletti energiával rendelkező) molekuláknak az a hányada, amely elbomlik illetve stabilizálódik, ϵ_c és ∞ határok közötti integrálással nyerhető:

$$D = \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{k_a(\epsilon^*)}{k_a(\epsilon^*) + \omega} f(\epsilon^*)d\epsilon^* \quad \text{illetve} \quad S = \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{\omega}{k_a(\epsilon^*) + \omega} f(\epsilon^*)d\epsilon^* \qquad (8.44)$$

A (8.43b) és (8.44) egyenletek felhasználásával

$$<k_a> = \omega \frac{\int_{\epsilon_c}^{\infty} \{k_a(\epsilon^*)/[k_a(\epsilon^*) + \omega]\} f(\epsilon^*)d\epsilon^*}{\int_{\epsilon_c}^{\infty} \{\omega/[k_a(\epsilon^*) + \omega]\} f(\epsilon^*)d\epsilon^*} \qquad (8.45)$$

Nagy nyomásoknál, ahol $\omega >> k_a(\epsilon^*)$, a (8.45) egyenletből következik, hogy

$$<k_a>_\infty = \frac{\int_{\epsilon_c}^{\infty} k_a(\epsilon^*) f(\epsilon^*)d\epsilon^*}{\int_{\epsilon_c}^{\infty} f(\epsilon^*)d\epsilon^*} \qquad (8.46)$$

mig kis nyomásoknál, ahol $\omega << k_a(\epsilon^*)$,

$$\langle k_a \rangle_o = \frac{\int_{\epsilon_c}^{\infty} f(\epsilon^*)d\epsilon^*}{\int_{\epsilon_c}^{\infty} [1/k_a(\epsilon^*)]f(\epsilon^*)d\epsilon^*} \qquad (8.47)$$

A (8.46) és (8.47) egyenletekből közvetlenül látható, hogy $\langle k_a \rangle_\infty = \langle k_a(\epsilon^*) \rangle$ és $\langle k_a \rangle_o = \langle 1/k_a(\epsilon^*) \rangle^{-1}$, és igy

$$\langle k_a \rangle_\infty / \langle k_a \rangle_o = \langle k_a(\epsilon^*) \rangle \langle 1/k_a(\epsilon^*) \rangle \qquad (8.48)$$

Ha tehát az A^* energiadus molekulák monoenergetikusak, akkor a $\langle k_a \rangle_\infty / \langle k_a \rangle_o = 1$, mig ha az A^* molekulák polienergetikusak, akkor a $\langle k_a \rangle$ csökken a nyomás csökkenésével és $\langle k_a \rangle_\infty / \langle k_a \rangle_o > 1$. Igy a kisérletileg meghatározható $\langle k_a \rangle_\infty / \langle k_a \rangle_o$ értékéből a A^* molekulák $f(\epsilon^*)$ energiaeloszlására lehet következtetni.

Az RRKM elmélet alkalmazása (azaz $\langle k_a \rangle$ számitása a (8.45) - (8.47) egyenletek szerint) megkivánja a $f(\epsilon^*)$ eloszlási függvény ismeretét. Termikus aktiváció esetén $f(\epsilon^*)$ általában megadható a Boltzmann eloszlással (lásd a 8.3.1. fejezetet, ahol $f(\epsilon^*)d\epsilon^* = dk_1/k_{-1}$, amelyet a (8.30) egyenlettel adunk meg). Kémiai aktiváció esetében a képződő A^* energiaeloszlása nem irható le a Boltzmann eloszlással. Különféle eljárásokkal szokás a kémiai aktiváció utján képződő A^* molekulák eloszlását számitani (lásd [8]) , de gyakran éppen a kisérleti adatokkal legjobban összhangban lévő $f(\epsilon^*)$ függvény megkeresését tekintik a kutatás fő feladatának. Ilyen vizsgálatokból kitünt, hogy kémiai aktivációval képződő részecskék energiája szük tartományban oszlik el; gyakran az A^* molekulák 80-90 %-ának energiája kb. 10 %-on belül megegyezik az $\langle \epsilon^* \rangle$ átlagenergiával.

Elsősorban Rabinovitch és munkatársai tanulmányozták szisztematikusan a RRKM elmélet alkalmazhatóságát kémiai aktivációs rendszerekre. Igy pl. vizsgálták a H + olefin reakciókban képződő kémiailag aktivált alkilgyökök bomlását egy kisebb alkilgyökre és egy olefinre (lásd pl. [9]). A tanulmányozott esetekben a kisérleti eredmények igen jó összhangban voltak az RRKM számitásokkal.

8.4. Energiatranszfer

Mind az intramolekuláris, mind az intermolekuláris energiatranszfer fontos szerepet játszik az unimolekulás reakciók mikroszkópikus történéseiben és az unimolekulás reakciósebességi elméletekben. Az unimolekulás dinamika ujabban önálló tudományterületté fejlődik.

8.4.1. Intermolekuláris energiatranszfer

Az unimolekulás reakciósebességi elméletekben általában feltételezik, hogy az aktiválás (az A^* képződése) és dezaktiválódás (az A^* többletenergiájának elvesztése) egylépéses ütközéses folyamatok. (Erős ütközések feltevése.) Ez azonban nem feltétlenül igaz; függ az A^* többletenergiájától és az egy ütközésben átadott energia nagyságától. Az ütközéses energiatranszfer hatékonyságát (β) az unimolekulás reakciók kis nyomásoknál (másodrendü tartomány) meghatározható sebességi együtthatói segitségével lehet megadni. Rabinovitch és munkatársai számos anyagfajta esetében meghatározták a relativ (erős ütközési partner hatékonyságára vonatkoztatott) energiatranszfer hatékonyságot [10]. Azt találták, hogy a nemesgázok hatékonysága kicsiny, és a β értéke nő, ahogy a molekula szerkezete bonyolultabbá válik. Ugy tünik, hogy β határértékhez ($\beta = 1$-hez) tart és az erős ütközések feltevése jó közelitést jelent, amennyiben az ütköző partner bonyolult molekula.

Kisebb ütközési partner molekulák illetve nagyobb energiáju A^* részecskék esetén az ütközéses aktiválást és dezaktiválást többlépéses folyamatként kell kezelni. Külön-külön kell figyelembe venni az eltérő energiaszintekről induló kémiai átalakulást (bomlást illetve izomerizációt), valamint az egyes energiaszintek közötti átmenetet eredményező ütközéses folyamatokat. Minden energiaszintre felirható egy

$$\frac{dn_i}{dt} = \omega \sum_j P_{ij} n_j - \omega n_i - k_i n_i \qquad (8.49)$$

tipusu differenciálegyenlet, ahol n_i az i-edik energiaszinten található molekulák száma, k_i ezek unimolekulás bomlási (izomerizációs) együtthatója és P_{ij} a j-edik szintről az i-edik szintre történő átmenet valószinüsége. A (8.49) tipusu egyenletekből álló differenciálegyenletrendszer a $dn_i/dt = 0$ kvázistacionaritási feltevéssel megoldható [11], feltéve, hogy P_{ij} ismert. A P_{ij} számitása különféle modellek (stepladder-, exponenciális-, Poisson-, Gauss- eloszlás) alapján történhet [12]. Termikus unimolekulás rendszerekkel végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy kisebb hatékonyságu ütköző partnerek esetén (ahol $\beta << 1$) az ütközésekben transzferált energia nagysága ~ 4 kJ/mol, mig hatékony ütköző partnereknél (ahol $\beta \sim 1$) kb. 15-30 kJ/mol.

Kémiai aktivációs rendszereknél az aktiválás nem ütközéses folyamatban történik és igy csak a dezaktiválást kell soklépéses folyamatként kezelni. Az elemi történések egy kaszkád mechanizmussal irhatók le; minden energiaszintről kémiai átalakulás és ütközéses dezaktiválódás is kiindulhat mindaddig, mig a molekula energiája az ϵ_c kritikus energia alá csökken:

$$A_1^* \xrightarrow{k_a(\epsilon_1^*)} \text{termék}$$

$$\xrightarrow{\omega} A_2^* \xrightarrow{k_a(\epsilon_2^*)} \text{termék}$$

$$\xrightarrow{\omega} A_3^* \longrightarrow$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

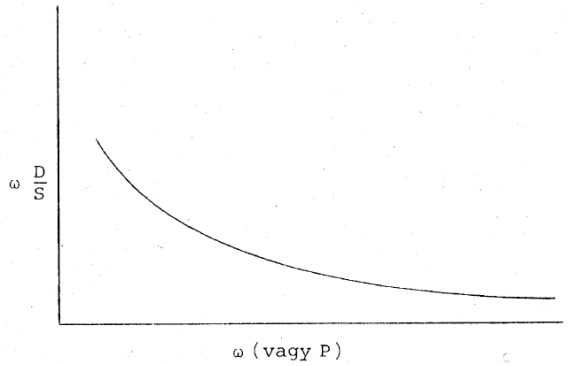
$$\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$A_{n-1}^* \xrightarrow{k_a(\epsilon_{n-1}^*)} \text{termék}$$

$$\xrightarrow{\omega} A_n$$

Az A_n molekula energiája kisebb ϵ_c-nél, további bomlásra nem képes, és igy már nem tekinthető energiadus molekuláknak. Mivel a molekula a többletenergiát csak több egymást követő ütközéssel veszti el, a többlépéses dezaktiválás (kaszkád mechanizmus) alapján nagyobb bomlássebesség várható, mint az erős ütközés feltevésének teljesülése esetén. Ennek következtében a nyomás csökkenésével (elég kis nyomásoknál) a (8.43b) egyenlet szerint számitott $\omega D/S$ bomlási együttható nőni fog. A többlépéses dezaktiválás tehát kisérletileg kimutatható a $\omega D/S$ értékeknek ω-val szemben (vagy a nyomással illetve a S/D-vel szemben) elvégzett ábrázolásával. A 8.3. ábrán mutatunk be egy ilyen ábrázolást. A kis ω értékeknél (nyomásoknál) észlelt "fölgörbülés" (turn up) a soklépéses kaszkád-szerü dezaktiválódás kisérleti bizonyitéka.



8.3. A $\langle k_a \rangle = \omega D/S$ ábrázolása az ütközési frekvenciával vagy nyomással szemben

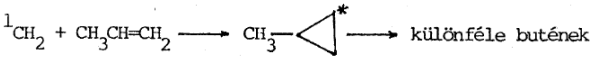
A termikus és kémiai aktivációs rendszerek vizsgálatából levonható következtetések szerint az erős ütközések feltevése általában jól teljesül nagy molekuláju ütköző partnerek esetén. Természetesen mivel a teljes dezaktiválás hatékonysága függ a A^* molekula többletenergiájától, várható (és kisérletileg is igazolható), hogy az erős ütközések feltevése termikus rendszerekre általánosabban alkalmazható, mint kémiai aktivációs rendszerekre.

8.4.2. Intramolekuláris energiatranszfer

Az unimolekulás reakciók fejlettebb elméletei (az RRK és RRKM elmélet) feltételezik, hogy a rezgési-belsőforgási energia ujraeloszlása a molekulában gyors. Ennek a gyors relaxációnak következményeként a molekula különféle energiaállapotainak valószinüsége megegyező. Ha az intramolekuláris energia-relaxáció gyorsabb, mint a kémiai átalakulás, akkor az ϵ^* energiával rendelkező molekulák élettartamának eloszlása véletlenszerü (lásd a "véletlenszerü élettartameloszlás" feltevését a RRKM elméletben). Ha a molekula bizonyos energiaállapotai közötti átmenet kisebb valószinüségü, mint a termékké alakulás valószinüsége, akkor a molekula nem-RRKM tipusu viselkedést mutat. Ebből a gondolatmenetből is kiviláglik, hogy milyen alapvető jelentőségü kérdés az unimolekulás reakciósebességi elméletekben az intramolekuláris energiatranszfer sebessége. Az RRKM elmélet a véletlenszerü élettartam feltevésének helyességén alapszik.

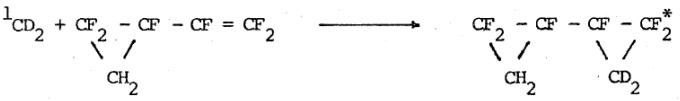
Különféle molekulákat vizsgáltak meg abból a szempontból, hogy mennyiben mutatnak RRKM tipusu viselkedést. A NO_2Cl - $- NO_2 + Cl$ termikus bomlás vizsgálatánál nem találták semmiféle jelét az RRKM tipusu viselkedéstől való eltérésnek. A belső energia gyors ujraeloszlására a legszebb bizonyitékokat a kémiai aktivációs rendszerek vizsgálata szolgáltatta. Butler és Kistiakowsky a szingulett metilénnek a propilén kettőskötésére történő addicionáltatásával, illetve szingulett me-

tilénnek ciklopropán C-H kötésébe történő "beékelésével" állitott elő metil-ciklopropánt [13]:



A kétféle uton nyert energiadus metil-ciklopropán molekulák összenergiája és energiaeloszlása jelentősen különbözött. Ennek ellenére azt találták, hogy a kétféle uton előállitott energiadus molekula elbomlásakor a különféle butének ugyanolyan arány szerint képződtek. A megfigyelés magyarázata, hogy a kezdeti energiaeloszlás-beli eltérés (a gyors intramolekulás energiaáramlás következtében) eltünik, még mielőtt a molekula kémiailag átalakulna. A kémiai átalakulás sebességi együtthatója 10^{10} s nagyságrendü, tehát a fent leirt metil-ciklopropán rendszerben a rezgési energia relaxálódása 10^{-10} s alatt megtörténik. A H + olefin reakcióval előállitott s-butilgyökökkel végzett kisérletek azt mutatták, hogy a kezdeti energiaeloszlás relaxálódása $2x10^{-13}$ s-nél rövidebb idő alatt, tehát szub-pikoszekundumos időskálán zajlik le.

Néhány esetben kisérleti bizonyitékot találtak a nem-RRKM tipusu viselkedésre. Rabinovitch és munkatársai az alábbi reakcióval állitottak elő egy kémiailag aktivált biciklo vegyületet [14]:



Az addició során felszabaduló energia kezdetben az ujonnan képződött gyürün (a deuterált gyürün) lokalizált. Ha tehát az energia relaxálódása (ujraeloszlása az aktiv szabadsági fokok között) nem nagyon gyors a kémiai átalakuláshoz (CF_2 elimináció) képest, akkor elsősorban a deuterált gyürü bomlása várható. Ellenkező esetben a két gyürü elbomlásának a valószinüsége megegyező. A kisérleti eredmények szerint 10 kPa feletti nyomásoknál a deuterált gyürü preferált elbomlása kisérletileg kimutatható, amiből arra lehet következtetni, hogy intramolekuláris energiaáramlás sebessége kb. $10^{12} s^{-1}$.

Az intramolekuláris energiatranszfer és élettartameloszlás kérdéseit nemcsak kisérletileg, hanem elméleti uton az un. trajektória módszerrel is vizsgálták. A legrészletesebb vizsgálatokat Bunker végezte háromatomos modell-vegyületekkel [6]. Megállapitásai szerint a legtöbb vizsgált háromatomos részecske véletlenszerü élettartameloszlást mutat. Eltérések a véletlenszerü eloszlástól olyan kis molekuláknál adódtak, amelyekben jelentősen eltérő frekvenciák és tömegek találhatók. A számitások szerint az intramolekuláris relaxáció sebességi együtthatója $5x10^{10}$ és 10^{13} s^{-1} között változik.

Összefoglalóan megállapitható, hogy mind a kisérleti vizsgálatok, mind az elméleti eredmények szerint az intramolekuláris energiatranszfer - eltekintve néhány rendhagyó esettől - általában igen gyors folyamat, amely ps időskálán zajlik le. Igy a rezgési relaxáció hatékonyan képes versenyezni a gyakran nagyságrendekkel lassubb kémiai átalakulással. A kémiai átalakuláshoz képest gyors relaxáció eredményeképpen a gerjesztett molekulák élettartamának eloszlása véletlenszerü, azaz az RRKM elmélet alapvető feltevése a tanulmányozott molekulák tulnyomó többségénél jül teljesül. Nem-RRKM tipusu viselkedés - jelenlegi ismereteink szerint - inkább kivételnek tekinthető, ilyen "rendhagyó" viselkedés várható pl. olyan kis molekuláktól, amelyekben jelentősen eltérő rezgési frekvenciák és tömegek fordulnak elő.

8.5. Irodalom és feladatok

A 8. fejezetben hivatkozott irodalom

[1] F.A. Lindemann, Trans. Faraday Soc., 17, 598(1922).

[2] C.N. Hinshelwood, "Kinetics of Chemical Change", Oxford University Press, New York, 1944, pp. 26-29.

[3] L.S. Kassel, J. Phys. Chem., 32, 225, 1065(1928); L.S. Kassel, "Kinetics of Homogeneous Gas Reactions", Reinhold Publ. Co., New York, 1932, pp. 93-113.

[4] O.K. Rice and H.C. Ramsperger, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1617(1927); 50, 612 1928 ; O.K. Rice, Proc. Natl. Akad. Sci. U.S., 14, 114, 118(1928).

[5] R.A. Marcus and O.K. Rice, J. Phys. Chem., 55, 894(1951); R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 20, 359(1952).

[6] D.L. Bunker, J. Chem. Phys., 40, 1946(1964).

[7] P.J. Robinson and K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley-Interscience, London, 1972.

[8] R.J. McCluskey and R.W. Carr, Jr., Int. J. Chem. Kinet., 10, 171(1978).

[9] C.W. Larson and B.S. Rabinovitch, J. Chem. Phys., 52, 5181(1970).

[10] S.C. Cahn, B.S. Rabinovitch, J.T. Bryant, L.D. Spiecer, T. Fujimoto, Y.N. Lin and S.P. Pavlou, J. Phys. Chem., 74, 3160(1970).

[11] W.G. Walance and E.W. Schlag, J. Chem. Phys., 45, 4280(1966).

[12] D.C. Tardy and B.S. Rabinovitch, J. Chem. Phys., 48, 1282(1968).

[13] J.N. Butler and G.B. Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc., 82, 759(1960).

[14] J.D. Rynbrandt and B.S. Rabinovitch, J. Phys. Chem. 75, 2164(1971).

[15] N.B. Slater, "Theory of Unimolecular Reactions", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1959.

Forrásmunkák és ajánlott irodalom

C.N. Hinshelwood, "Kinetics of Chemical Change", Oxford University Press, New York, 1944.

L.S. Kassel, "Kinetics of Homogeneous Gas Reactions", Reinhold Publ. Co., New York, 1932.

R.A. Marcus and O.K. Rice, J. Phys. Chem., 55, 894(1951); R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 20, 359(1952).

N.B. Slater, "Theory of Unimolecular Reactions", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1959.

D.L. Bunker, "Theory of Elementary Gas Reaction Rates, Pergamon Press, Oxford, 1966.

K.J. Laidler, "Theories of Chemical Reaction Rates", McGraw--Hill Book Co., New York, 1969.

R.A. Marcus, "Unimolecular Reaction Rate Theory", in "Chemische Elementarprozesse", H. Hartmann, Ed., Springer Verlag, Berlin, 1968.

W.C. Gardiner, Jr., "Rates and Mechanisms of Chemical Reactions", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1969.

P.J. Robinson and K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.

W. Forst, "Theory of Unimolecular Reactions", Academic Press, Inc., New York, 1973.

W.L. Hase, "Dynamics of Unimolecular Reactions" in "Dynamics of Molecular Collisions", Part B, W.H. Miller, Ed., Plenum Press, 1976.

Kérdések és gyakorlatok

1./ Vizsgáljuk meg a Lindemann szkémából levezethető ^1k kifejezést (a (8.8) egyenletet). Mutassuk ki, hogy a Lindemann elmélet szerint $1/^1k$ ábrázolása $1/[M]$ vagy $1/P$-vel szemben egyenest kell hogy adjon. Mi a fizikai tartalma a tengelymetszetnek és iránytangensnek?

2./ Irjuk fel $^1k_\infty$, ^1k_o és ^1k kifejezéseit a Hinshelwood elmélet szerint. (Vegyük figyelembe, hogy $Z_1 = Z_{-1}$.)

3a./ Kérdés, hogy milyen s érték esetén egyezik meg az RRK elmélet és a Hinshelwood elmélet $^1k_\infty$ kifejezése. Minek felel meg az RRK elméletben bevezetett ν ?

3b./ Mutassuk ki, hogy a 3a/ feladat megoldásaként kapott s érték helyettesitésével az RRK elmélet és a Hinshelwood elmélet ^1k kifejezései is megegyeznek.

4./ Mérések alapján egy unimolekulás reakció sebességi együtthatójának nagynyomásu határértékére a

$$^1k_\infty = 10^{14.0}\, e^{-69.0/RT}$$

kifejezést adták meg (ahol az aktiválási energia kcal/mol-ban van). A sebességi együttható nyomásfüggése pedig:

P/torr	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
$10^5 \times {}^1k/s^{-1}$	0.067	0.237	0.586	1.02	1.31	1.41	1.42

4a./ Mutassuk ki (grafikusan), hogy a kisérletileg észlelt nyomásfüggés leirására a Lindemann elmélet elégtelen.

4b./ Számitsuk ki $^1k_\infty$ értékét 800 K-en és határozzuk meg azt a nyomást, amelynél $^1k = {}^1k_\infty/2$.

4c./ Az RRK elmélet alapján milyen érték adódik E_o-ra (az aktiválási energia kis nyomásu határértékére), ha s = = 5 , illetve 15?

5./ A Marcus elmélet szerint a pszeudo elsőrendü sebességi együttható

$$^1k = \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{k_a(\epsilon^*)\, dk_1(\epsilon^*)/k_{-1}}{1+k_a(\epsilon^*)/k_{-1}[M]}\, d\epsilon^* ,$$

amelyet a kvázi-stacionaritási feltevés alkalmazásával származtattunk (lásd a (8.27) egyenletet és származtatását). Megjegyeztük (lásd a lábjegyzetet), hogy ez a kifejezés a kvázi-stacionaritási feltevés mellőzésével is levezethető.

5a./ Végezzük el a fenti ^1k kifejezés részletes származtatását a kvázi-stacionaritási feltevés felhasználásával.

5b./ Mutassuk be a fenti ^1k kifejezés származtatását, a kvázi-stacionaritási feltevés mellőzésével, a véletlenszerü élettartam eloszlás feltevésének felhasználásával.