

Ezt kell tudni a 2. ZH-n

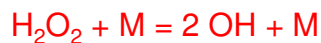


Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

A sebességi együttható nyomásfüggése

Sebességi együttható nyomásfüggése 1. unimolekulás bomlás

mintareakció: H_2O_2 bomlása

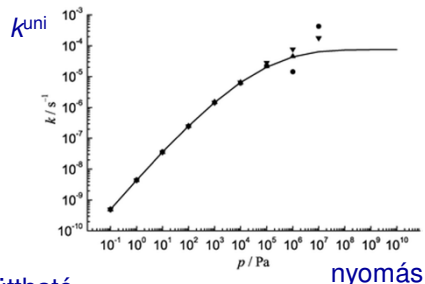


kis nyomás

2. rendű bomlás

nagy nyomás

1. rendű bomlás



k_{uni} „látszólagos elsőrendű” sebességi együttható

nyomás

nagynyomású k :

$$k_{\text{uni}} = k_{\infty}$$

kisnyomású k :

$$k_{\text{uni}} = k_0 [\text{M}]$$

k_0 és k_{∞} hőmérsékletfüggését külön megadjuk
kiterjesztett Arrhenius-egyenletekkel:

$$k_0 = A_0 T^{n_0} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right)$$

$$k_{\infty} = A_{\infty} T^{n_{\infty}} \exp\left(\frac{-E_{\infty}}{RT}\right)$$

Lindemann – Hinshelwood modell



k_1
 k_2
 k_3

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_3 k_1 [\text{M}]}{k_2 [\text{M}] + k_3}$$

nagy nyomás: $[\text{M}] \rightarrow \infty$

$$k_{\text{uni}} \approx \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

$$k_{\infty} = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

kis nyomás: $[\text{M}] \approx 0$

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

$$k_0 = k_1$$

unimolekulás bomlásnál:

k_{uni} „látszólagos elsőrendű” sebességi együttható

k_{∞} elsőrendű sebességi együttható (s^{-1})

k_0 másodrendű sebességi együttható ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$)

Unimolekulás bomlás sebességi együtthatójának számítása közepes nyomáson

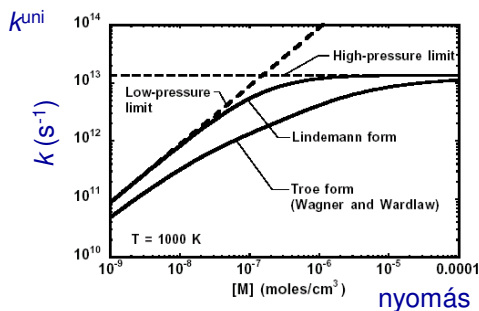
$$k = k_{\infty} \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F$$

$$P_r = \frac{k_0 [M]}{k_{\infty}}$$

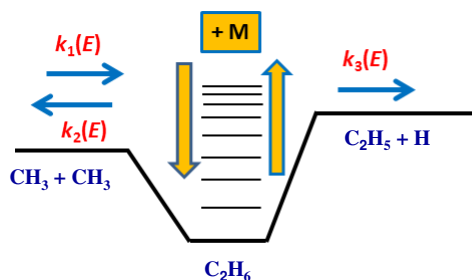
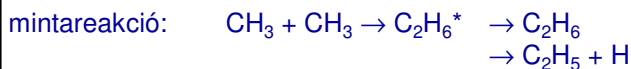
P_r a redukált nyomás
 F paraméter a k - p görbe alakját szabályozza

a Lindemann modellben $F = 1$

F lehet egyéb állandó (pl. $F = 0,5$), vagy
 F megadható mint a nyomás és hőmérséklet függvénye

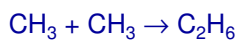


Sebességi együttható nyomásfüggése 2. komplexképző bimolekulás reakció



kis nyomás:
 C_2H_6^* elbomlik $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$

nagy nyomás:
 C_2H_6^* stabilizálódik, mint C_2H_6



kis nyomáson 3. rendű, nagy nyomáson 2. rendű

Stabilizációs termék keletkezésének számítása közepes nyomáson

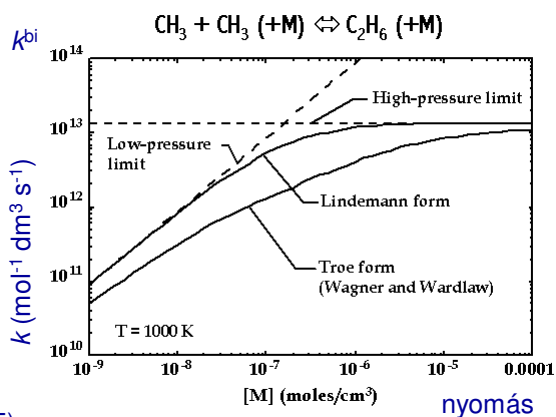
$$k^{\text{bi}} = k_{\infty} \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F$$

$$P_r = \frac{k_0 [M]}{k_{\infty}}$$

P_r a redukált nyomás
 F paraméter a k - p görbe alakját szabályozza

Lindemann-modellben $F = 1$
 F lehet egyéb állandó (pl. $F = 0,5$), vagy
 F megadható mint a nyomás és hőmérséklet függvénye

k^{bi} látszólagos másodrendű sebességi együttható
 ha a nyomás kicsi: $k^{\text{bi}} = k_0 [M]$
 ha a nyomás nagy: $k^{\text{bi}} = k_{\infty}$



A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer felírása
 a reakciómechanizmus alapján

A reakciókinetikai egyszerűsítő elvek alkalmazása:

sebességmeghatározó lépés
 kvázistacionárius közelítés (QSSA)
 gyors előegyensúly
 nagy feleslegben alkalmazott reaktáns

Összetett reakciómechanizmusok

Szinte mindig sok reakciólépés játszódik le egyszerre:

$$\sum_j \nu_{ij}^B A_j = \sum_j \nu_{ij}^J A_j$$

A reakciólépések

- lehetnek elemi reakciók, amik fizikailag így játszódnak le, de
- lehetnek több elemi reakció összevonásából kapott reakciólépések

ν_{ij}^B bal oldali sztöchiometriai együtthatók (pozitív)

ν_{ij}^J jobb oldali sztöchiometriai együtthatók (pozitív)

$\nu_{ij} = \nu_{ij}^J - \nu_{ij}^B$ sztöchiometriai együtthatók (az eddig is használt;
negatív reaktánsokra, pozitív termékekre)

Kinetikai differenciálegyenlet-rendszer

tömeghatás törvénye (Guldberg és Waage, 1865):

$$r_i = k_i \prod_j [A_j]^{\nu_{ij}^B},$$

k_i i -edik reakciólépés reakciósebességi együtthatója

r_i i -edik reakciólépés sebessége

Kinetikai differenciálegyenlet-rendszer:

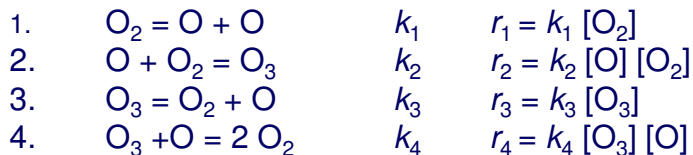
$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_i \nu_{ij} r_i; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Egyes esetekben megadják az egyes r_i reakciólépés-sebességek koncentrációfüggését.

Általában csak a kémiai egyenleteket adják meg és kijelentik, hogy „teljesül a tömeghatás törvénye” vagy „tömeghatás-kinetikát követ”. Ebben az esetben a fenti képlettel számítjuk r_i -t.

Kinetikai differenciálegyenlet-rendszer: egy példa

Chapman mechanizmus: ózonbomlás a sztratoszférában



A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer:

$\frac{d[O_2]}{dt} = -r_1 - r_2 + r_3 + 2r_4$	$\frac{d[O_2]}{dt} = -1k_1[O_2] - 1k_2[O][O_2] + 1k_3[O_3] + 2k_4[O_3][O]$
$\frac{d[O]}{dt} = +2r_1 - r_2 + r_3 - r_4$	$\frac{d[O]}{dt} = +2k_1[O_2] - 1k_2[O][O_2] + 1k_3[O_3] - 1k_4[O_3][O]$
$\frac{d[O_3]}{dt} = +r_2 - r_3 - r_4$	$\frac{d[O_3]}{dt} = +1k_2[O][O_2] - 1k_3[O_3] - 1k_4[O_3][O]$

Összetett reakciók

Az összetett reakciók elemi reakciókból tevődnek össze.

Az összetett reakciót előállító elemi reakciók összességét + a sebességi együtthatók hőmérséklet, nyomás és közegfüggésére vonatkozó képleteket **reakciómechanizmus**-nak nevezzük.

Nagy, bonyolult mechanizmus

⇒ nagy, bonyolult kinetikai differenciál-egyenletrendszer

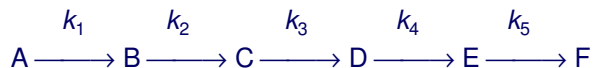
Kinetikai egyszerűsítő elvek segítségével a mechanizmus vagy a kinetikai differenciál-egyenletrendszer egyszerűsíthető úgy, hogy a kapott mechanizmus/egyenletrendszer megoldása csaknem pontosan (pl. 1%-on belül) azonos a teljes mechanizmussal.

- sebességhatározó lépés
- kvázistacionárius közelítés
- gyors előegyensúly
- nagy feleslegben alkalmazott reaktáns

Sebességmeghatározó lépés

Sorozatos elsőrendű reakciólépések esetén

a legkisebb sebességi együtthatójú reakciólépés a sebességmeghatározó és a végtermék keletkezési sebessége egyenlő
a sebességmeghatározó lépés
sebességi együtthatója és reaktánsa koncentrációjának szorzatával.



$$\text{Ha } k_2 \ll k_1, k_3, k_4, k_5 \quad \Rightarrow \quad d[F]/dt = k_2 [B]$$

Tetszőleges mechanizmus esetén az reakciólépés a sebességmeghatározó, amelyik sebességi együtthatójának kis megnövelésére a végtermék termelődési sebessége jelentősen megnő.

Ez általában nem a legkisebb sebességi együtthatójú reakció!!!

Kvázistacionárius közelítés

(quasi steady-state approximation (QSSA), Bodenstein-elv)

A reakciómechanizmus anyagfajtái közül kiválasztunk egyes anyagokat, melyeket kvázistacionárius (QSSA) anyagoknak fogunk nevezni.

Ezen anyagok koncentrációváltozását leíró differenciálegyenletek bal oldalát lenullázzuk,

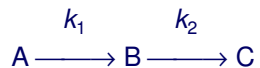
a maradék jobb oldalak egy implicit algebrai egyenletrendszerre alkotnak, amely leírja hogyan függenek a QSSA anyagok koncentrációi a többi (nem-QSSA) anyagok koncentrációjától.

A nem QSSA anyagokra vonatkozó differenciálegyenlet-rendszert és a QSSA anyagokra vonatkozó algebrai egyenletrendszerrel egyszerre megoldva az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszerrel csaknem azonos megoldást kapunk.

Szerencsés esetben az algebrai egyenletrendszer külön is megoldható és a megoldást vissza lehet írni a nem-QSSA anyagok differenciálegyenlet-rendszerébe.

A QSSA anyagok általában nagy reaktivitású és kis koncentrációjú anyagok, mint pl. a gyökök.

Kvázistacionárius közelítés alkalmazása



Ha $k_1 \ll k_2$ B "QSSA anyag" A és C "nem-QSSA anyag"

$$d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B]$$

$$0 = k_1 [A] - k_2 [B]$$

$$[B] = k_1/k_2 [A] \quad \text{tehát } [B] \text{ kiszámítható } [A] \text{ ismeretében}$$

Gyors előegyensúly

Ha egy gyors egyensúlyi reakció reaktánsait sokkal lassabb reakciók fogyasztják, akkor az egyensúlyi reakció reaktánsainak koncentrációját csak az egyensúly alapján meg lehet határozni, a többi reakció hatását itt nem kell figyelembe venni.



ha $k_3 \ll k_2$ és $d[B]/dt \approx 0$ (beállt egyensúly)

$$\Rightarrow k_1 [A] = k_2 [B]$$

$$\Rightarrow [B] = k_1/k_2 [A] = K [A]$$

$$\Rightarrow d[C]/dt = k_3 [B] = k_3 K [A]$$

Nagy feleslegben alkalmazott reaktáns

Ha az egyik reaktáns nagy feleslegben van,
akkor a reakció során koncentrációja elhanyagolható mértékben változik és
állandónak tekinthető.

Ennek alapján pl. másodrendű reakciólépés elsőrendűvé alakítható át
a nagy feleslegben alkalmazott reaktáns koncentrációjának
a sebességi együtthatóba való beolvasztásával:

$$A + B = C \text{ reakció} \quad \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] = k'[A]$$

ahol $k' = k[B]$ állandó.

Például:

A légkör (adott magasságban / adott nyomásnál)

az O_2 koncentrációja állandó.

Gyakran az O_2 koncentrációt beolvasztják a sebességi együtthatóba az

$A + O_2 = B$ típusú légkörkémiiai reakciók esetén.

Köszönöm a figyelmet