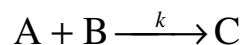


ELEMI REAKCIÓK – MOLEKULÁRIS MODELLEK

Az ütközési elmélet

- Gázfázisú, bimolekulás reakciók leírása
- kémiai reakció feltétele az ütközés
 - o az ütközések számát ki kell számítani
- nem minden ütközés vezet reakcióhoz
 - o reakció energetikai feltételét meg kell vizsgálni
 - o az ütközés geometriáját figyelembe kell venni

A reakció egyenlete:



A sebességi egyenlet:

$$\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_B$$

Hogyan számítható a reakciósebességi együttható?

Tételezzük fel, hogy a reakciósebesség egyenesen arányos az ütközések számával (Z_{AB}), egy faktoral, mely megadja azon ütközések arányát, melyek elegendő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy az ütközés kémiai reakcióhoz vezessen (P) és egy geometriai faktoral, mely figyelembe veszi az ütközések geometriáját (f):

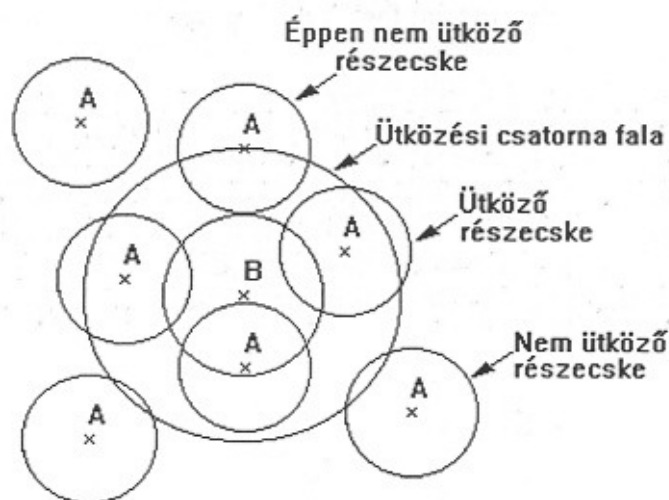
$$\frac{dc_C}{dt} = Z_{AB}Pf .$$

Az ütközések száma:

- egyetlen B részecske ütközéseinek száma
 - o arányos A részecskeszám-sűrűségével
 - o arányos A és B molekulák relatív sebességével
 - o arányos az ütközési csatorna alapterületével

- az ütközési csatorna, egy B molekula körül.

ÁBRA RM. 8.14.



Az ütközési csatorna keresztmetszete

- Ütközési csatorna: az a henger, melyen belül ütközés történik Δt idő alatt.
- A henger térfogata: $(r_A + r_B)^2 \pi \bar{v} \Delta t$, ahol \bar{v} a Maxwell-Boltzmann sebességeloszlás átlagsebessége, r_A és r_B a reagáló részecskék effektív (!) sugara.

- $\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$

- Pontosabban, mivel relatív mozgásról van szó:

- $\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$, ahol $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, a redukált tömeg.

- A kifejezésből a henger alapját ütközési hatáskeresztmetszetnek nevezzük: $\sigma = (r_A + r_B)^2 \pi$.

- Egy B molekula ütközéseinek száma (az ütközési csatornában hány A molekula található) A részecskeszám koncentrációjából, C_A , számítható:

$$Z_B = (r_A + r_B)^2 \pi \bar{v} \Delta t C_A = \sigma \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \Delta t C_A$$

- N_B darab B molekula egységnyi időre és térfogatra eső A-B ütközéseinek száma:

$$Z_{AB} = \frac{\sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} C_A \bar{N}_B}{V} = \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} C_A C_B$$

- Mivel a részecskeszám-koncentráció kifejezhető az Avogadro-állandó és az anyagmennyiség-koncentráció szorzataként ($C_A = N_A c_A$):

$$Z_{AB} = N_A^2 \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

- Az ütközések számát nem darabban, hanem mólbán számolva:

$$Z_{AB} = N_A \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B$$

Az energetikai faktor: azon ütközések aránya, melyek elegendő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy az ütközés kémiai reakcióhoz vezessen. Ezt (megfelelő levezetés után) a Boltzmann-faktor fejezi ki:

$$P = \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right).$$

Sztérikus faktor: azon ütközések aránya melyek orientációja reakcióhoz vezet!



A reakciósebesség (beírva a sztérikus faktort is):

$$\frac{dc_C}{dt} = N_A \sigma \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} c_A c_B \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right) f = f \sigma N_A \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right) c_A c_B.$$

A reakciósebességi együttható:

$$k = f \sigma N_A \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right).$$

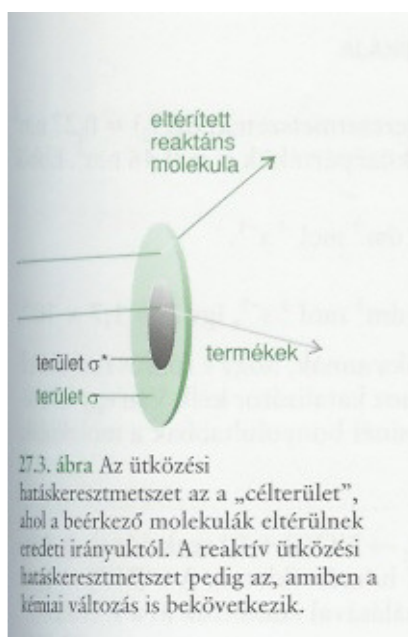
Diszkusszió:

1. Hőmérsékletfüggés!
2. Hatáskeresztmetszet: egy effektív felület, melyen belül ütközés történik. A geometriai orientációt is figyelembe vevő hatáskeresztmetszetet reaktív hatáskeresztmetszetnek nevezhetjük:

$$\sigma^* = f\sigma$$

Értelmezése:

ÁBRA: Atkins 27.3. ábra



Néhány adat (a táblázat P -je a fenti f -nek felel meg):

Atkins 27.1 táblázat

27.1. táblázat Gázreakciók Arrhenius-paramétereit*

	$A/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$		$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$	P
	Kísérlet	Elmélet		
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	$9,4 \times 10^9$	$5,9 \times 10^{10}$	102,0	0,16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \times 10^7$	$2,5 \times 10^{10}$	0,0	$2,5 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,24 \times 10^6$	$7,3 \times 10^{11}$	180,0	$1,7 \times 10^{-6}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$1,0 \times 10^{12}$	$2,1 \times 10^{11}$	0,0	4,8

* További adatok a könyv végén, az *Adatok* c. szakaszban találhatóak.

3. Irányított molekulanyalábokat használó reaktív szórás kísérletekkel a fenti paraméterek mérhetőek!