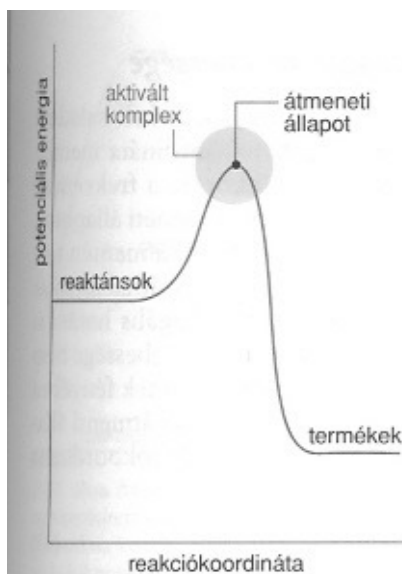


ELEMI REAKCIÓK – MOLEKULÁRIS MODELLEK

Átmeneti állapot elmélet

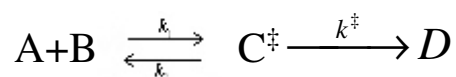
- általános, nemcsak gázfázisú reakciókra vonatkozó elmélet
- egyik alapja az aktivált komplexum (átmeneti állapot) létrejöttének feltételezése:

ÁBRA: Atkins 27.6



27.6. ábra Egy kémiai reakció energiadiagramja. A vízszintes tengelyen a reakciókoordináta, a függőleges tengelyen a potenciális energia van feltüntetve. Az aktivált komplex a maximum körüli tartományban létezik, a maximumot magát pedig átmeneti állapotnak nevezzük.

- Az elmélet elemi levezetése egy konzekutív gyors előegyensúly + lassú bomlási reakció reakciórendszert tételez fel.



$$k_1, k_2 \gg k^\ddagger$$

- o Előegyensúlyt feltételezve:

$$\frac{k_1}{k_2} = K^\ddagger$$

- A fenti reakció esetén másodrendű kinetikát észlelünk:

$$\frac{dc_{D,t}}{dt} = \frac{k_1 k^\ddagger}{k_2} c_{A,ES} c_{B,ES} \approx \frac{k_1 k^\ddagger}{k_2} c_A c_B = K^\ddagger k^\ddagger c_A c_B$$

- A reakció sebességi együtthatója tehát:

$$k = K^\ddagger k^\ddagger$$

- A sebességi együtthatót meghatározó két tényező közül vizsgáljuk először az aktivált komplex bomlási sebességét!

- Az aktivált komplexnek át kell haladnia az átmeneti állapotban.
- Az átmeneti állapotban a rendszer az ún. reakciókoordináta mentén jut keresztül.
- A reakciókoordináta egy olyan nukleáris mozgási módus, mely a kiindulási anyagok potenciális energia völgyét összeköti a termékek potenciális energia völgyével. Dimenziója: hosszúság.
- Mindjárt lesznek potenciális energia felületek!
- Legyen ez a módus egy imagináris frekvenciával (ν^\ddagger) jellemezhető!
- A komplex szétesési sebessége a bomlási (rezgési) frekvenciával legyen arányos!

$$k^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger$$

- κ az ún. transzmissziós tényező, értéke jó közelítéssel 1.
- Az előegyensúly egyensúlyi állandóját statisztikus termodinamikai megfontolások alapján kaphatjuk meg (ld. későbbi tanulmányok).
- Az előegyensúly egyensúlyi állandója termodinamikai szempontból is diszkutálható!

- Mivel \bar{K} a koncentrációkkal kifejezett gyakorlati egyensúlyi állandó, áttérünk a termodinamikai egyensúlyi állandó használatára:

$$\bar{K} = \left(\frac{RT}{p^\circ} \right) K$$

- Mivel az aktivált komplex egyensúlyi állandója kifejezhető az aktiválási szabadentalpia, s ebből következőképp az aktiválási entalpia és az aktiválási entrópia segítségével:

$$-RT \ln K = \Delta_r G^{\ddagger} = \Delta_r H^{\ddagger} - T \Delta_r S^{\ddagger}.$$

- Átalakítással (ha a κ állandóról feltételezzük, hogy egyensúlyi állandóként kezelhető):

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^{\ddagger}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

- Behelyettesítve az átmeneti komplex egyensúlyi állandójába:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

- A reakciósebességi együttható tehát:

$$k = K^\ddagger k^\ddagger = \kappa \frac{k_B T}{h} \bar{K} = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \left(\frac{RT}{p^\circ} \right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

- (Megjegyzés: az átmeneti állapotban történő átjutás frekvenciáját egy harmonikus oszcillátor várható energiájának megfelelő energiakvantum energiájának frekvenciában történő kifejezésére cseréltük. Van egy kis csalás a dologban, rövidesen minden kiderül ...)
- Kondenzált fázisokban az aktiválási entalpia közelítőleg egyenlő az aktiválási belső energiával ...

- A reakciósebességi állandó alakjából azonosíthatók az Arrhenius-paraméterek!
- Az aktiválási entrópia *általában* negatív, az aktiválási energia pozitív.
- Megjegyzés: Az aktiválási energia általános definíciója szerint:
$$E_a = RT^2(\partial \ln k / \partial T)$$
- Ebből a definícióból megmutatható az aktiválási energia és az aktiválási entalpia kapcsolata!