

# ELEMI REAKCIÓK – ÉRTELMEZÉS

## Unimolekulás reakciók

Példa: ciklopropán izomerizációja propénné

- Elsőrendű kinetika:

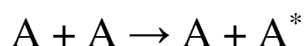
$$\frac{d[\text{propén}]}{dt} = k[\text{ciklopropán}]$$

- Általában: gázfázisú, elsőrendű kinetikát mutató reakciókat unimolekulás (monomolekulás) reakcióknak nevezzük.
- Ok: a mechanizmusban van egy lépés melyben a kiindulási anyag terméké bomlik.
- Vigyázat: a teljes mechanizmus összetett, bi- és monomolekulás lépéseket is tartalmaz!

Lindemann-Hinselwood mechanizmus (1920-as évek)

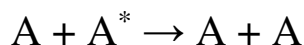
Ez egy háromlépéses mechanizmus.

1. lépés: gerjesztés (bimolekulás)



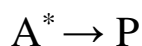
$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2$$

2. lépés: gerjesztés elvesztése (bimolekulás)



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_2[A^*][A]$$

3. lépés: gerjesztett molekula bomlása (unimolekulás)



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_3[A^*]$$

Ha a bomlási reakció lassú, vagyis a bomlás a legátoltabb részreakció, akkor a kinetika elsőrendű lesz. Láttunk már ilyen modellt?

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][A] - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

Használva a steady-state közelítést:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] \approx 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3},$$

majd beírjuk P képződésének sebességi egyenletébe:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}.$$

Ha a gerjesztett  $A^*$  molekula gerjesztésének elvesztése további ütközések során (nagy nyomáson) sokkal gyorsabb mint a terméké történő bomlása, vagyis ha

$$k_2[A] \gg k_3,$$

akkor a reakció elsőrendűvé válik!

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \approx \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A]} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A]$$

(Konszekutív reakció gyors előegyensúlyi lépéssel!)

Ha csökkentjük a nyomást, és a fenti reláció megfordul, azaz

$$k_2[A] \ll k_3$$

akkor a kinetika másodrendűvé változik!

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \approx \frac{k_1 k_3}{k_3} [A]^2 = k_1 [A]^2$$

A Lindemann-elmélet korlátai:

- Alakítsuk át az unimolekulás reakció sebességi egyenletét:

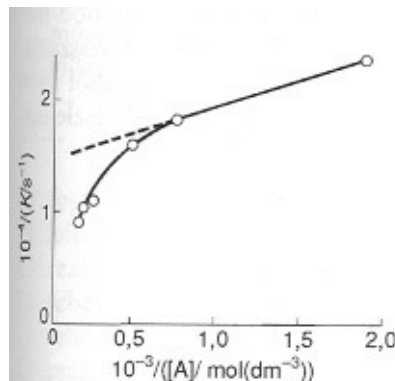
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A] + k_3} [A] = k' [A]$$

- Ábrázoljuk  $1/k'$ -t  $1/[A]$  függvényében:

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1 [A]}$$

- Lineáris viselkedéstől való eltérés (nagy nyomáson) a modell korlátaira utal.

ÁBRA: Atkins 25.18.



25.18. ábra A *transz*-CHD=CHD-molekula unimolekulás izomerizációjának nyomásfüggése jól szemlélteti az eltérést attól az egyenestől, amelyet a (65) egyenlet ír le a Lindemann–Hinshelwood-mechanizmus alapján.

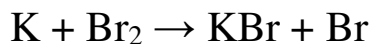
A modell fejlesztése: figyelembe kell venni, hogy a gerjesztett molekula esetén bizonyos mennyiségű energiának a szétszakadó kötésben kell összpontosulnia.

- Rice-Rampersperger-Kassel (RRK) elmélet: az energia áramlása a kötések között folytonos
- Rice-Rampersperger-Kassel-Marcus (RRKM) elmélet: az energia áramlása a kötések között diszkrét

## Bimolekulás reakciók

Már tanulmányoztuk, ütközési elmélettel, átmeneti állapot elmélettel!

Egyetlen érdekes aspektust említsünk meg, a



reakció váratlanul nagy sztérikus faktorát, vagy másképp fogalmazva, váratlanul nagy reaktív ütközési hatáskeresztmetszetét. Tulajdonképpen a reaktív hatáskeresztmetszet jóval nagyobb, mint a molekulák mérete alapján várható egyszerű, reakcióhoz nem feltétlenül vezető, ütközési hatáskeresztmetszet.

Magyarázat:

Az úgynevezett szigony-mechanizmus.

- Megfelelő közelségben a molekulák elektronfelhői közötti elektrosztatikus kölcsönhatás felelős a reakcióért.
- A K atomról egy elektron átlép a brómmolekulára (a kálium átdob egy szigonyt ...), s a képződött ionok vonzása hatására az ionok egymás felé mozdulása során létrejön a reakció.
- A lépést a bróm molekula elektronaffinitása, a kálium ionizációs potenciálja és a létrejövő ionok elektrosztatikus vonzása határozza meg.

## Trimolekulás reakciók

- Három molekula egy idejű ütközésének rendkívül kicsi a valószínűsége.
- Nagy nyomás növeli a trimolekulás reakciók valószínűségét.
- Példa lesz: gyökreakciók