

ÖSSZETETT REAKCIÓK MECHANIZMUSA III.

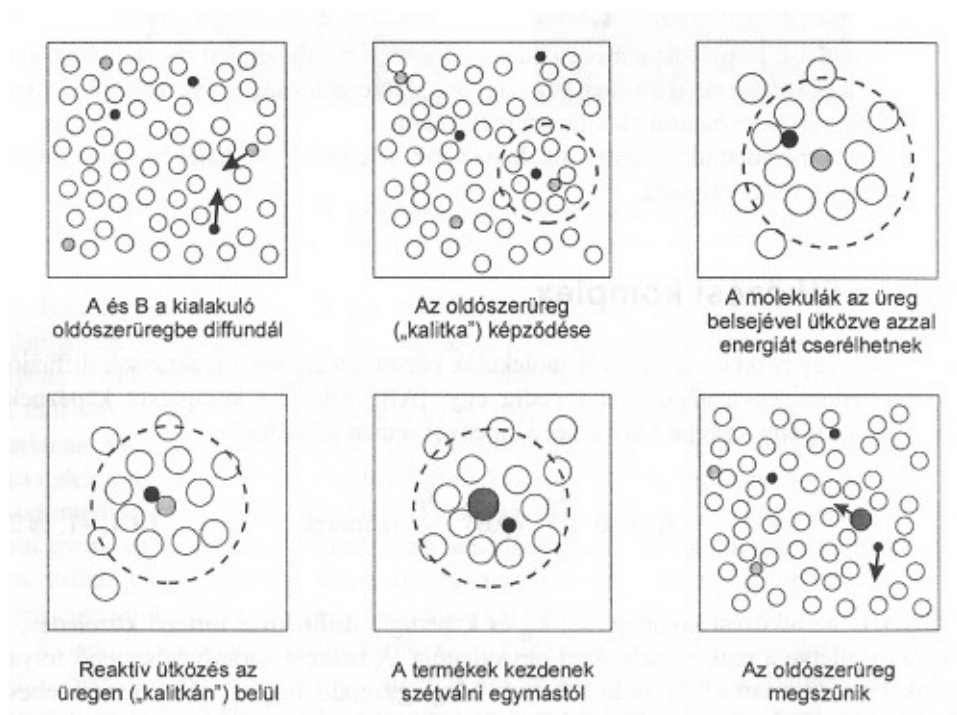
Oldatfázisban lejátszódó reakciók

A reaktánsok találkozási módjai jelentősen különböznek a gázfázistól.

1. ütközési szám jóval kisebb mint gázfázisban
2. ha találkoznak a reaktánsok, több időt töltenek egymás közelében
3. kalitkahatás: ha a reaktánsok az oldószer-molekulák jelenléte miatt tartózkodnak egymás hatáskörében.
4. az aktiválási energiák (potenciálfelületek) is jelentősen eltérnek a reaktáns – oldószer asszociációs komplexek kialakulása miatt.

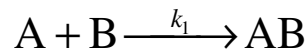
Oldatreakciók során lejátszódó reakciók sematikus ábrázolás

ÁBRA: Pilling-Seakins 6.2.



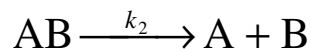
Egyszerű kinetikai modell

Tételezzük fel egy ütközési komplex képződését, melyre másodrendű a sebességi egyenlet.



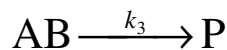
$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B]$$

Az ütközési komplex bomlására és a komplexnek termékké való átalakulására tételezzünk fel pszeudoelsőrendű folyamatokat:



$$\frac{d[AB]}{dt} = -k_2[AB]$$

és



$$\frac{d[AB]}{dt} = -k_3[AB].$$

Számítsuk ki AB komplex steady-state koncentrációját!

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB] - k_3[AB] \approx 0.$$

Azaz

$$[AB] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3}.$$

A termék képződésének sebessége

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[AB] = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3} = k[A][B],$$

ahol

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}.$$

A sebességi egyenlet két határesetét különböztetjük meg.

1. Ha az AB részecskék szétválási sebessége sokkal kisebb mint a terméké alakulás sebessége, azaz $k_2 \ll k_3$. Ekkor $k=k_1$.

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

Ezek a diffúziógátolt reakciók. Ugyanis a reakció sebességét A és B diffúziójának sebessége szabja meg. Mivel gyökök, atomok rekombinációja nem igényel aktiválási energiát, ezért a gyökök egyesülése diffúziógátolt folyamat. A reakció sebességi állandója kiszámítható a reaktánsok diffúziós együtthatói ismeretében.

2. Ha az AB részecskék reakciója számottevő aktiválási energiát igényel, azaz, $k_2 \gg k_3$. Ekkor $k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$. Ez az előegyensúly esete.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} = k_3 K [A][B]$$

Ezek az energiagátolt reakciók.