

Folyamatos időbeli lefordításul kvantitatív lehasá: reakciókinetika.

Reakciókinetika

A sebesség egyenletét integrálva

1. rendű reakció
2. rendű reakció

Reakciósebesség elmélet

Arrhenius
Aktiválási energia
Maxwell eloszlás
Arrhenius albrólás
van't Hoff albrólás
Eyring elmélet

A → B

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad [A] = e^{-kt} [A_0]$$

k = reakciósebesség állandó, s^{-1}

$\tau = \frac{1}{k}$ = relaxációs idő, s

Radioaktív bomlás

$k \rightarrow \lambda$: bomlási állandó

τ = élettide

n = atomok száma

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = n_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

ha $t = \tau$ $n = n_0 e^{-1}$

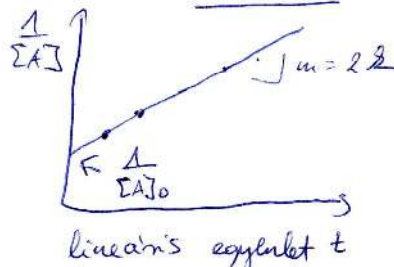
$n = \frac{n_0}{2,718} < \tau$ idő elteltével csúgy len a részecské? nem

Felkészi idő: ha $n = \frac{n_0}{2}$ $\frac{n_0}{2} = n_0 \cdot e^{-\frac{\tau_{1/2}}{\tau}} \Rightarrow 2 = e^{\tau_{1/2}/\tau}$

$$\ln 2 = 0,693 = \frac{\tau_{1/2}}{\tau}$$

$$\tau_{1/2} = 0,693 \tau$$

Kísérletből:



Másodrendű reakció



$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \quad \text{integráljuk!}$$

$$-\int \frac{1}{2} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int k dt$$

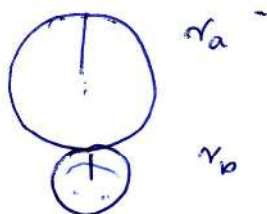
$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A_0]}^{[A]} = k t \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + 2kt$$

Először brémelyik időpillanatban ki tudjuk számolni a koncentrációt

Arrhenius 1889 től

Mit igazol a folyamat, ha megfigyel a reakciósebesség?
Arról, hogy egy reakció végrehajtása, kell:

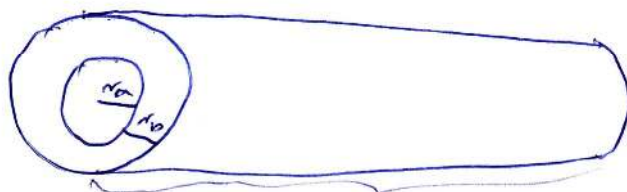
- A és B ütközésen egymással
- bizonyos mennyiségű energia kell $\leftarrow$ a részecskék mozgási energiája a hőmérséklettől függ
- azaz redukált ütközási energiától kell származó reakció



$r_A + r_B$ a megfelelő távolság az atommagok közt

ideális gáz: isotróp eloszlás a térben, nincs kölcsönhatás a molekulák között

Ha B áll és A mozog



reakciósebesség: távolság/sec = v_A
 $Z =$ ütközések száma : henger térfogata : $\pi (r_A + r_B)^2 \cdot V_A \cdot [B] [A]$

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T$$

ahol k_B = Boltzmann-állandó

$$v = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

egy részecske sebessége, a hőmérséklet függvénye

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\mu}}$$

μ : redukált tömeg

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

két részecske
relatív sebessége

$$Z = \pi (r_A + r_B)^2 \left[\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} [A][B]$$

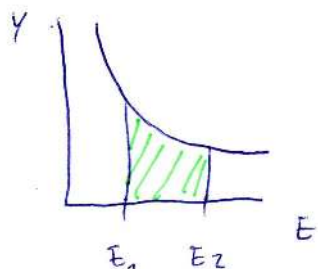
ütközések száma függ:

- a részecskék méretétől (négyzetesen)
- hőmérséklettől (négyzetgyökösön)
- a részecskék tömegétől (négyzetesen)
- koncentrációtól

Orientáció $P = 0,1 - 1,0$

- 1) ütlökés $\neq$
- 2) orientáció P
- 3) aktiválási energia E_A

Maxwell-eloszlás

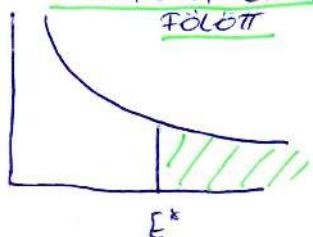


E_1 E_2
↑ ↑
1 és 2 Boltzmann-
állandó hőmérséklet

MAXWELL-FÉLE ELŐSZÁZSI FÜGGVÉNY

Maxwell nevezet Y :

HÁNY RÉSZECSE VAN AZ
AKTIVÁLÁSI ENERGIA
FÖLÖTT



Gáz részecskéit tekintve adott
testhőmérsékleten.
A Maxwell-eloszlás megmutatja ezen
részecskék energiadistributionját

Energia tartományt kiválasztva, és
integrálom az ezt alatti területet,
megkapom, hogy a részecskék
mekkora aránya van ebben
a tartományban

$$\text{Terület} = \int_{E_1}^{E_2} Y dE = \frac{n[E_2] - n[E_1]}{N}$$

↖ részecskék száma

$$Y = \frac{1}{RT} e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\int_{E^*}^{\infty} Y dE = \int_{E^*}^{\infty} \frac{1}{RT} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

$$e^{-\infty} = 0 = -e^{-\frac{E}{RT}} \Big|_{E^*}^{\infty} = e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Reakciósebesség, v :

$$v = \pi (r_a + r_b)^2 \left[\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} P \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} [A][B]$$

Korábban v :

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

$\Rightarrow$ a k fizikai értelme

$$k = \pi (r_a + r_b)^2 \left[\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} P e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

$$\Rightarrow k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

A = Arrhenius-állandó

$\Rightarrow$ A sebesség állandó exponenciálisan függ a hőmérséklettől.

$$A = A' T^{1/2}$$

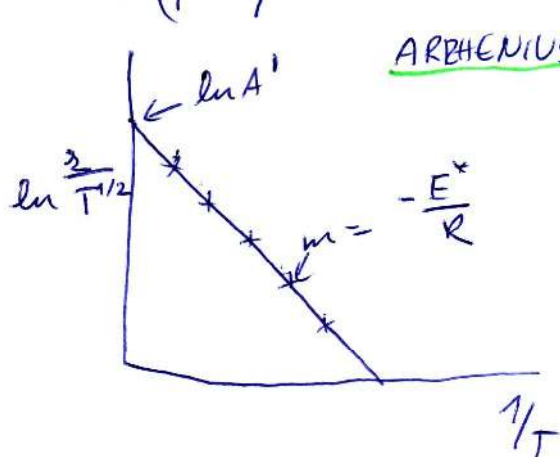
$$A' = \pi (r_A + r_B)^2 \left[\frac{8 z_B}{\pi \cdot M} \right]^{1/2} P$$

$\downarrow$ az A' állandó már nem hőmérsékletfüggő

$$\frac{z}{T^{1/2}} = A' e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad // \text{ gyakorlatilag lineáris függvény alakban}$$

$\rightarrow$ vegyük a logaritmusát

$$\ln\left(\frac{z}{T^{1/2}}\right) = \ln A' - \frac{E^*}{RT}$$



ARRHENIUS ÁBRAZOLÁS

$$\ln \frac{z}{T^{1/2}}$$

$$\frac{1}{T}$$

mérés pontok
táblázata

Különböző hőmérsékleten mérve,
hogy milyen gyorsan zajlik

$\Rightarrow$ sebesség állandó

$\rightarrow$ logaritmust vesz

$\rightarrow$ egyenlettel ábrázolva

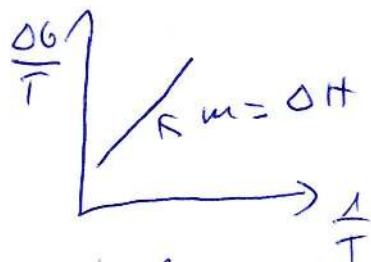
A tengelymértékekből a P -t
kapjuk meg

Termodinamika 1. főtétele
felírhatjuk ilyen alakban:

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = 0 - \Delta S \quad \leftarrow \text{nem függ } T\text{-től}$$

Mivel a szabadenergiahőkölséget
különböző hőmérsékleten $\rightarrow$

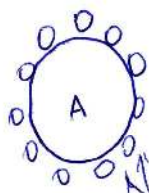
$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = \Delta H - 0$$



VANT HOFF
ÁBRAZOLÁS

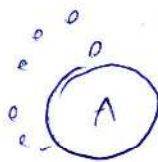
Arrhenius: reakciósebesség mérve, logaritmusban $\frac{1}{T}$ -vel ábrázolva
 $\rightarrow$ aktiválási energiát mérve
Még nem ama, hogy entropiát is entalpiát és ábrázoljuk.

MI TÖRTENIK, HA OLDASZER IS VAN JELEN?



pl.
200
int. 200's
→

oldo nemadekutat



Ujjon a Rehebel!



qiz formalar an itirazil: random



ha oldózer is jelen van

↓

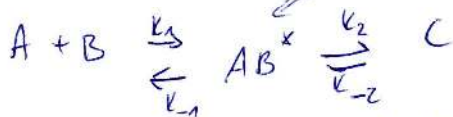
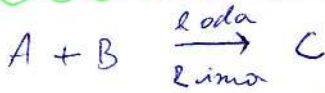
egy "szélső" szinten

11 ha 200-nál sokkal több ~~szélső~~ "ittörés" kell
hisz "alacsony" szintű, nagy általános "energia"ú "realit" esetén
gar és folyadékban ugyanolyan a "realit" elrendez

12 ha 200-nál kevesebb "ittörés" kell
nagy "alacsony" szintű, kis általános "energia"ú "realit" esetén
minden "találkozás" "realit" után
⇒ "diffúzió" "kontrollált" "realit"

"ha neo-nál a szervezet működéséért
nagy valószínűséggel, az általános energiájú kalcium lesz
minden fahéjkor, a kalciumot veszt
⇒ diffúzió kontrollált kalcium

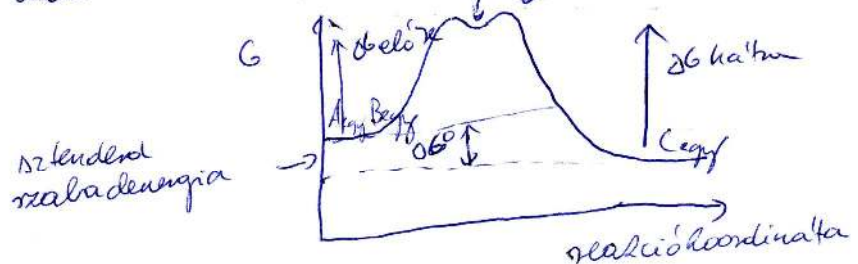
EXERCISE absolutely necessary element

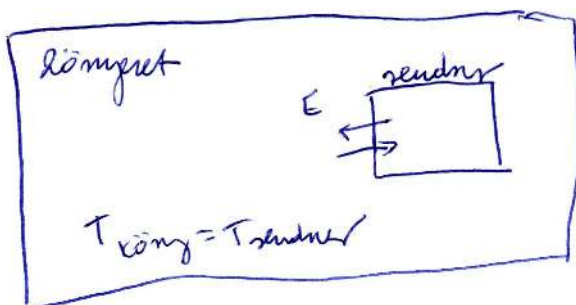


- a 4 member complex

let eigenlylöl allitor

elő egy folyamatot instabil "energiatétel"





Ilyen körülmények között
részletesebben jellemezni a rendszer
állapotát

V all

P all

Gibbs-féle szabadenergia

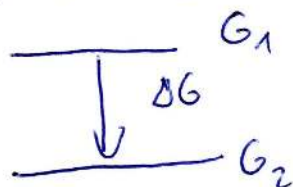
$$G = H - TS$$

$$H = U + pV$$

$$dG = Vdp - SdT = 0$$

egyensúlyban
Er a függvény jellemzi a
rendszer munkavégző
képességét.

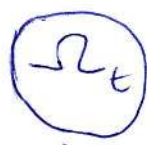
ΔG függvény vizsgáljuk, ez megmutatja a munkavégző képességet



$$S = k \ln \Omega$$

A rendszer egy makroállapotának energiája az
azt megvalósító mikroállapotok energiájának
összege.

Minden mikroállapot arányos valószínűséggel.



kétféle

$$\Omega_t = \Omega_r \cdot \Omega_k$$

↑ ↑
rendszer környezet

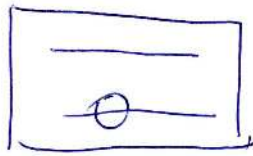
$$P(\lambda_1) \sim \Omega_k(E_1(\lambda_1))$$

$\propto$

sz

4ε

0



rendszert

ε



környezet

$$\Sigma = 4\varepsilon$$



Ha gerjenteit állapotban van $\rightarrow$ κ -ben 6 részecske alap-
állapotban

Ha ez alapállapotban van $\rightarrow$ a κ 6 részecske energiát
onlül meg a 4ε
energia

$\Rightarrow$ a rendszer állapotait a környezettel tartomaz
mikroállapotai.

Isolált rendszer $\Rightarrow dU = 0$ $dU_r = -dU_k$
megfigyedeim, hogy $dU_k = 0$

$$\text{Ekkor } dU_k = TdS_k - pdV_k$$

$$dS_k = \frac{dU_r}{T}$$

$$\Omega = e^{S/k}$$

$$S = \frac{U}{T} \quad \text{és megfigyedeim}$$

$$\Omega_k = e^{-U_r/kT} \quad U_r = E_r$$

$$P(S) \sim e^{-E(S)/kT}$$

// $\propto$

Skálázási helle $\rightarrow$ összes mikroállapot

$$\sum_i P_i = 1$$

$$P_i = \frac{e^{-E_i/2T}}{\sum_i e^{-E_i/2T}}$$

Boltzmann-elvadás

$$P_i = \frac{1}{kT} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Egyszerűsíti rendszerben a részecské energiaköltsége.

// Ha megfigyedeim az összes
állapotot felírjuk
 $\rightarrow$ integrálva mehet át

Pelda 1



egyensúlyi reakció, $\Delta G^\circ = -36 \text{ kJ/mol}$
 $T = 25^\circ\text{C} \Rightarrow T = 298 \text{ K}$

a) egyensúlyi, $K = ?$

Tudjuk: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

egyensúlyban $\Delta G = 0$

$$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K$$

$$e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = K = \underline{\underline{2,04 \cdot 10^6}}$$

$$\frac{[B]_{\text{egy}}}{[A]_{\text{egy}}}$$

b) Ha $[A] = [B]$, mekkora ΔG értéke?
 Milyen irányba megy ekkor a reakció?

Tudjuk: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$

on egyensúlyi állapotban
 az anyagok koncentrációi
 függ
 azaz $\ln 1 = 0$

$$\Delta G = \Delta G^\circ = -36 \text{ kJ/mol}$$

A reakció $A \rightarrow B$ irányba indul el.

Példa 2.

Radioaktív bomlás

$t = 2 \text{ min} = 120 \text{ s}$ alatt $a \frac{1}{5}$ -re csökken a radioaktív anyag mennyisége.

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{4}{5} [A]_0 = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot 120}$$

$$\frac{4}{5} = e^{-k \cdot 120}$$

$$\ln \frac{4}{5} = -k \cdot 120$$

$$k = -\frac{\ln \frac{4}{5}}{120} \quad \text{Me III}$$

$$= 1,859 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s}$$

$$\tau = \frac{1}{k} = -\frac{120}{\ln \frac{4}{5}} = 8,96 \text{ min}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{[A]_t} = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot \tau_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k \cdot \tau_{1/2}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -k \cdot \tau_{1/2}$$

$$\tau_{1/2} = 6,21 \text{ min}$$

Példa 3.

$A \rightarrow B$ reakció adott, nem ismerem, hogy A-lal milyen típusú reakció van.

$v = k \cdot [A]^n$, 2-2 és 3-3 adalék adatait vizsgálva

$\ln[A]_0$	$mM [A]_0$	v_0	mM/s	$\ln v_0$
1,609	5	1,7		0,53
2,302	10	8,4		2,128
2,708	15	21,0		3,044

$$n = 2,27$$

Ellenőrzés

→ $\ln k$

