

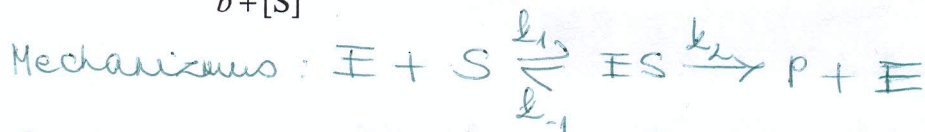
Reakciókinetika III.: Összetett reakciók, reakciók molekuláris dinamikája

F125. Egy enzimreakcióban különböző [S] szubsztrátumkoncentrációknál határozták meg az oxigén fejlődésének kezdeti $v_0(O_2)$ sebességét:

[S] / (mol dm ⁻³)	0,050	0,017	0,01	0,005	0,002
$v_0(O_2)$ / (mm ³ min ⁻¹)	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

Illesszünk ezekre az adatokra a Michaelis–Menten-mechanizmussal összhangban levő,

$v_0 = \frac{a[S]}{b + [S]}$ alakú empirikus formulát, és határozzuk meg a formula paramétereit.



Steady-state közelítés:

$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$

$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$

Anyagmérleg:

$[E]_0 = [E] + [ES] \rightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$

$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2}$

$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$

Sebességi egyenlet:

$v = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$

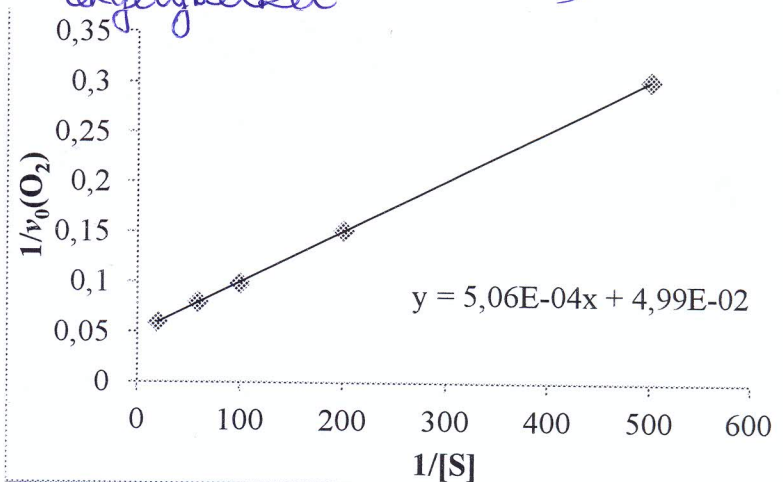
$a = k_2 [E]_0 = v_{max}$

$b = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M$

Linearizálni kell:

$\frac{1}{v_0} = \frac{b + [S]}{a[S]} = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{a}$ (Lineweaver - Burk alakola's)

1/[S]	20	58,8235	100	200	500
1/v ₀ (O ₂)	0,06024	0,08065	0,09901	0,15152	0,30303



$\frac{1}{a} = 4,99 \cdot 10^{-2} \frac{\text{min}}{\text{mm}^3}$

$a = 20,04 \frac{\text{mm}^3}{\text{min}}$

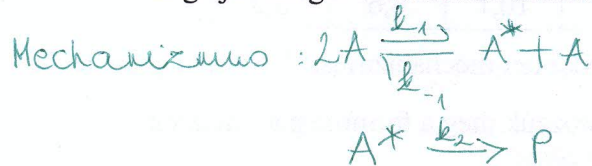
$\frac{b}{a} = 5,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{M min}}{\text{mm}^3}$

$b = 0,01014 \text{ M}$

F126. A ciklopropán izomerizációját alacsony nyomásokon vizsgálva azt tapasztalták, hogy az effektív elsőrendű sebességi együttható a következő módon változik a nyomással:

p / torr	84,1	11,0	2,89	0,569	0,120	0,067
$10^4 \cdot k_{\text{eff}} / \text{s}^{-1}$	2,98	2,23	1,54	0,857	0,392	0,303

Vizsgáljuk meg a Lindemann–Hinshelwood-mechanizmus érvényességét.



Steady-state közelítés:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*]$$

$$[A^*](k_{-1}[A] + k_2) = k_1[A]^2$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Sebességi egyenlet:

$$v = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} = k_{\text{eff}} \cdot [A]$$

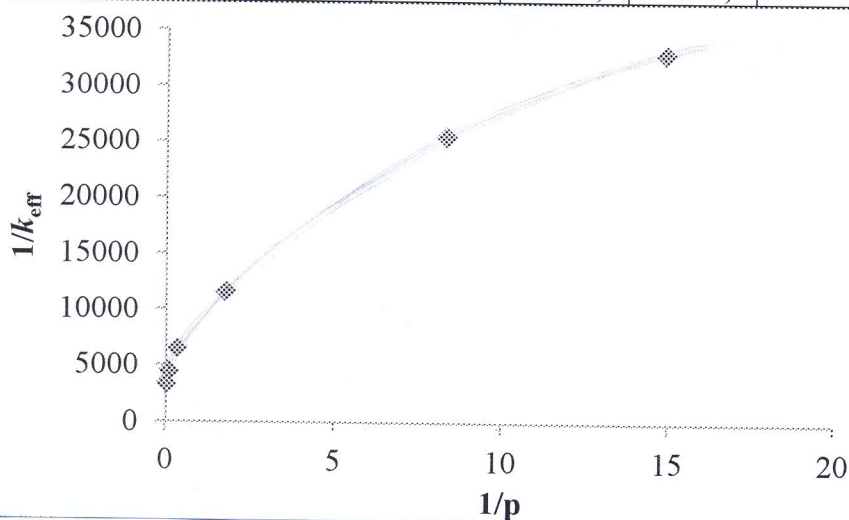
$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Ezt kell lineárisálni:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{k_{-1}[A] + k_2}{k_1 k_2 [A]} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [A]}$$

Gázreakcióknál koncentráció $[A]$ helyett parciális nyomás (p) szerepel.

$1/p$	0,01189	0,09091	0,34602	1,75747	8,33333	14,9254
$1/k_{\text{eff}}$	3355,7	4484,3	6493,51	11668,6	25510,2	33003,3



Nem kapunk egyenest, tehát a mechanizmus nem érvényes.

F129. A bimolekuláris reakciók ütközési elméletének egyik legfontosabb eredménye az, hogy meg tudjuk mondani, milyen arányban vannak azok a molekuláris ütközések, amelyeknek kinetikus energiája (a haladás irányában) legalább E_a vagy annál nagyobb. Mennyi ez az arány 298, illetve 1000 K hőmérsékleteken

- $E_a = 10,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ és
- $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ esetén?

ϕ : arányossági tényező. Amint a valószínűsége, hogy az ütközés energiája elegendő a reakcióhoz.

$$\frac{d\sqrt{A}}{dt} = -Z_{AB} \cdot \phi$$

Z_{AB} : ütközési szám

Az ϕ értéke a Boltzmann-féle eloszlás alapján számolható:

$$\phi = e^{-\frac{E_a}{2T}}$$

$$a) \left. \begin{array}{l} E_a = 10000 \text{ J/mol} \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right\} \phi = \underline{\underline{0,0176643}}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_a = 10000 \text{ J/mol} \\ T = 1000 \text{ K} \end{array} \right\} \phi = \underline{\underline{0,300355}}$$

$$b) \left. \begin{array}{l} E_a = 100000 \text{ J/mol} \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right\} \phi = \underline{\underline{2,9578 \cdot 10^{-18}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_a = 100000 \text{ J/mol} \\ T = 1000 \text{ K} \end{array} \right\} \phi = \underline{\underline{5,975 \cdot 10^{-6}}}$$

F130. A metilgyökök dimerizációjának preexponenciális tényezőjét $2,4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékűnek találták. Mekkora a reakció hatáskeresztmetszete (σ) és sztérikus faktora (P), ha egy C–H kötés kötéhossza 154 pm ?

$$r = 154 \text{ pm} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\sigma = (2r)^2 \cdot \pi = \underline{\underline{2,498 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}}$$



$$m_{\text{CH}_3} = \frac{15 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2,49087 \cdot 10^{-23} \text{ g} \approx 2,49 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{m \cdot m'}{m + m'} \xrightarrow{\text{ha } m = m'} = \frac{m^2}{2m} = \frac{m}{2} = 1,245 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

μ : redukált tömeg

k : Boltzmann-állandó
 $= \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$A = P \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N_A \cdot \sigma$$

$$A = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,4 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$2,4 \cdot 10^7 = P \cdot 1,6465 \cdot 10^8$$

$$P = \underline{\underline{0,14576}}$$

Nincs mértékegysége.

Gömb alarú „molekulákra” ~ 1 .

Általában 1 -rel kisebb.

Szigorú mechanizmusok 1 -rel nagyobb.

F131. Cisz-azoalkán termolízisét vizsgálták etanolban a fejlődő nitrogéngáz térfogatának mérésével. A következő sebességi együtthatókat kapták:

T/K	248,36	252,42	256,13	260,15	264,20
$10^4 \cdot k/s^{-1}$	1,22	2,31	4,39	8,50	14,3

Számítsa ki a reakció aktiválási entalpiáját, entrópiáját, energiáját és szabadentalpiáját $-20,0^\circ\text{C}$ -ra.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Arrhenius-egyenlet

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

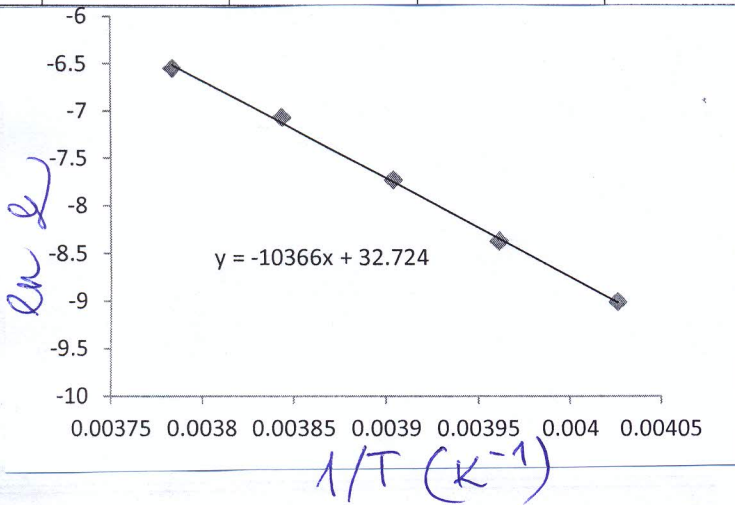
\uparrow tengelyváltak
 \nwarrow meredekség
 \searrow X

Igy kell linearizálni.

Arrhenius-ábrázolás:
 $\ln k$ az $1/T$ függvényében

1/T	0.004026413	0.003961651	0.003904267	0.003843936	0.003785011
ln k	-9.011489513	-8.373092847	-7.731011145	-7.070274208	-6.550080835
ln(kT)	-14.52636882	-13.90418721	-13.27669627	-12.6315326	-12.12678723

Arrhenius-ábrázoláshoz
 Eyring-ábrázoláshoz
 (lásd: következő oldal)



$$\ln A = \text{tengelyváltak} = 32,724$$

$$A = 1,622 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$-\frac{E_a}{R} = \text{meredekség} = -10366 \text{ K}$$

$$E_a = -\text{mered.} \cdot R = 8,62 \cdot 10^4 \text{ J/mol} = 86,2 \text{ kJ/mol}$$

Unimolekuláris reakciók esetén

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2T$$

$$Ez \text{ alapján } \Delta H^\ddagger = 862 \cdot 10^4 \text{ J/mol} - 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 253,15 \text{ K} = 84,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \left(\ln \frac{A}{B'} - 1 \right) \text{ ahol } B' = \frac{kT}{h} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 253,15 \text{ K}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} = 5,27 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$Igy \text{ tehát } \Delta S^\ddagger = 20,18 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger = 84,1 \text{ kJ/mol} - 253,15 \text{ K} \cdot 0,02018 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)} = 78,99 \text{ kJ/mol}$$

Egy másik lehetőség ΔH^\ddagger és ΔS^\ddagger meghatározására az Eyring-egyenlet és az Eyring-átházolás:

$$k_2 = \alpha \cdot \frac{kT}{h} \cdot K \quad \text{és} \quad \alpha \cdot K = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

↑ sebességi állandó ↑ Boltzmann-állandó ↑ Planck-állandó
↑ transzmissziós tényező

Termodinamikai leírás módja:

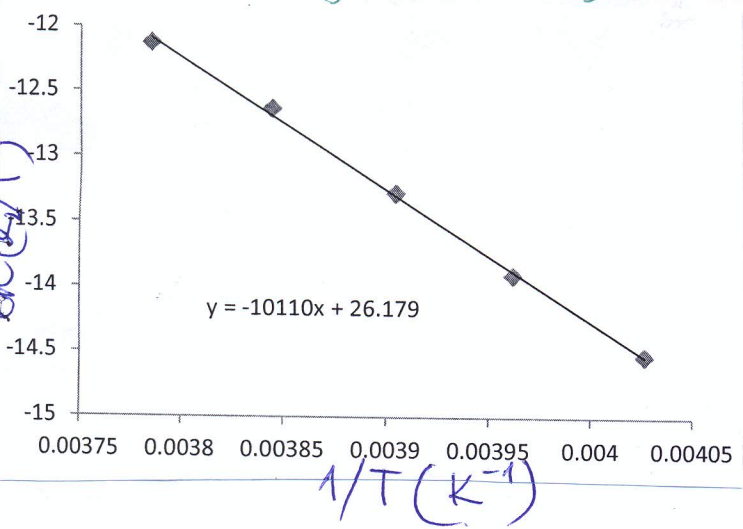
$$k_2 = B \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad \text{ahol} \quad B = \frac{kT}{h}$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\left[\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right]}$$

$$\frac{k_2}{T} = \frac{k}{h} \cdot e^{-\left[\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right]}$$

$$\ln \frac{k_2}{T} = \ln \frac{k}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Tehát ha } \ln \frac{k_2}{T} \text{ t ábrá-$$

zoljuk $\frac{1}{T}$ függvényében, egyenes kapunk, amihez a meredeksége $-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$, a tengelymetszete $\ln \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$.



$$-10110 \text{ K} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$$

$$\Delta H^\ddagger = 84055 \text{ J/mol} = 84,06 \text{ kJ/mol}$$

Így is gyakorlatilag ugyan-
annyi, mint a másik oldal.

$$26,179 = \ln \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = 23,76 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

É mindig ennyi!

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = 2,42$$

$$\Delta S^\ddagger = 20,112 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger = 78,96 \text{ kJ/mol}$$

F132. Számítsa ki a moláris aktiválási entrópiát arra a gázreakcióra, amelyben két, lényegében szerkezet nélküli részecske ütközik 300 K hőmérsékleten. Az ütköző részecskék moláris tömege 50 g mol^{-1} és az ütközés reaktív hatáskeresztmetszete (σ^*) $0,4 \text{ nm}^2$.

Ez az SI-mértékegység

$$\mu = \frac{0,050 \text{ kg/mol}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 8,30289 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

1 db részecske tömege

Redukált tömeg: $\mu = \frac{\mu \cdot \mu'}{\mu + \mu'}$

Ha $\mu = \mu'$, akkor $\mu = \frac{\mu \cdot \mu}{\mu + \mu} = \frac{\mu}{2}$

$$\mu = \frac{\mu}{2} = 4,15144 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Boltzmann-állandó (k)

$$A = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N_A \cdot \sigma^* = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}{\pi \cdot 4,15144 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$= 1,21446 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^3$$

$$A = \frac{2kT}{p^\ominus} \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{2kT}}$$

$$B = 1,558 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^3$$

hinderrelatív gázreakcióra, ahol $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ és $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Planck-állandó

$$A = B \cdot e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{2kT}}$$

$$-2kT \ln \frac{A}{B} = \Delta E^\ddagger = 17852 \text{ J/mol} \approx 17,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left(\ln \frac{A}{B} - 2 \right) = \underline{\underline{-76,136 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}}}$$

F134. Az A és B semleges részecskék között $40,0\text{ }^\circ\text{C}$ -on diffúziógátolt ($A + B \rightarrow P$) reakció játszódik le olyan oldószerben, melynek viszkozitása (η) ezen a hőmérsékleten $2,37\text{ cP}$. Számítsa ki a termékképződés kezdeti sebességét, ha a kiindulási koncentrációk a következők: $[A]_0 = 0,150\text{ mol dm}^{-3}$ és $[B]_0 = 0,330\text{ mol dm}^{-3}$.

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta}$$

$$T = 313,15\text{ K}$$

$$\eta = 2,37\text{ cP} = 2,37 \cdot 10^{-3}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

Átváltás: $1\text{ }\mu\text{P} = 10^{-7}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$

$$10^{-4}\text{ cP} = 10^{-7}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1} \quad / \cdot 10^4$$

$$1\text{ cP} = 10^{-3}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

$$k_d = \frac{8 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 313,15\text{ K}}{3 \cdot 2,37 \cdot 10^{-3}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}} = 2,929 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}^{-1}\text{ s}^{-1}}{\text{kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}}$$

Ez az SI mértékegység, de nem ez a korszalos!

$$= 2,929 \cdot 10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

↑
Ez a korszalos mértékegység!

$$\begin{aligned} v_0 &= k_d \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 = 2,929 \cdot 10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1} \cdot 0,15\text{ M} \cdot 0,33\text{ M} = \\ &= \underline{\underline{1,45 \cdot 10^8\text{ M/s}}} \end{aligned}$$