

# Κεφάλαιο 30

## Μοριακή δυναμική αντιδράσεων

---

### Αντικείμενα μάθησης

Μετά από προσεκτική μελέτη του κεφαλαίου αυτού θα πρέπει να είστε σε θέση:

- (1) Να εφαρμόζετε τη θεωρία κρούσεων για διμοριακές αντιδράσεις στην αέρια φάση (Ενότητα 30.1), να εξάγετε και να χρησιμοποιείτε μια έκφραση για τη σταθερά ταχύτητας (Εξ. (30.1.5)).
- (2) Να ορίζετε, να εξηγείτε και να εξάγετε τον παράγοντα  $P$  και τη δραστική ενεργό διατομή (Εξ. (30.1.7) και Παράδειγμα 30.1).
- (3) Να υπολογίζετε τον στερεοχημικό παράγοντα για το μηχανισμό του δόρατος (Εξ. (30.1.8)).
- (4) Να διακρίνετε μεταξύ αντιδράσεων σε διάλυμα που ελέγχονται από διάχυση και αντιδράσεων που ελέγχονται από ενεργοποίηση (Ενότητα 30.2(α)).
- (5) Να σχετίζετε τη σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης που ελέγχεται από διάχυση με το συντελεστή διάχυσης (Εξ. (30.2.8)) και το ιξώδες (Εξ. (30.2.9) και Παράδειγμα 30.2).
- (6) Να διατυπώνετε την εξίσωση διατήρησης της μάζας (Εξ. (30.2.12)) και να υποδεικνύετε τη μορφή των λύσεών της (Σχ. 30.2).
- (7) Να εξηγείτε την έννοια της συντεταγμένης αντίδρασης, του ενεργοποιημένου συμπλόκου και της μεταβατικής κατάστασης (Ενότητα 30.3(α)).
- (8) Να περιγράφετε τη θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου για την ταχύτητα μιας αντίδρασης (Ενότητα 30.3(β)).
- (9) Να εξάγετε την εξίσωση Eyring για τη σταθερά ταχύτητας (Εξ. (30.3.11)).
- (10) Να χρησιμοποιείτε την εξίσωση Eyring για να υπολογίζετε τη σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση μεταξύ δύο σωματιδίων χωρίς δομή (Εξ. (30.3.14)) και για να υπολογίζετε την τιμή του στερεοχημικού παράγοντα (Παράδειγμα 30.3).

- (11) Να χρησιμοποιείτε την εξίσωση Eyring για να υπολογίζετε την επίδραση της δευτερίωσης στη σταθερά ταχύτητας (Εξ. (30.3.16)).
- (12) Να ορίζετε την ελεύθερη ενέργεια, εντροπία και ενθαλπία ενεργοποίησης (Εξ. (30.3.17) και (30.3.19)).
- (13) Να συνδέετε την ενθαλπία ενεργοποίησης με την ενέργεια ενεργοποίησης (Εξ. (30.3.21)) και την εντροπία ενεργοποίησης με τον προεκθετικό παράγοντα (Εξ. (30.3.23) και Παράδειγμα 30.4).
- (14) Να περιγράφετε και να υπολογίζετε την ένταση του κινητικού φαινομένου άλατος (Εξ. (30.3.28) και Παράδειγμα 30.5).
- (15) Να δείχνετε πώς οι μοριακές δέσμες χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των δραστικών κρούσεων (Ενότητα 30.4(α)).
- (16) Να σχεδιάζετε και να εξηγείτε τη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια μιας στοιχειώδους αντίδρασης (Ενότητα 30.4(β) και Σχ. 30.9).
- (17) Να εξηγείτε πώς οι δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αναγκαίας ενέργειας για μια δραστική κρούση (Ενότητα 30.4(γ)).
- (18) Να διακρίνετε μεταξύ ελκτικών και απωστικών επιφανειών, και να εξηγείτε πώς καθορίζουν την αναγκαία ενέργεια μιας αντίδρασης (Ενότητα 30.4(δ) και Σχ. 30.14).

## Εισαγωγή

Βρισκόμαστε πια στην καρδιά της Χημείας. Θα εξετάσουμε με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τις διάφορες μεταβολές που υφίστανται τα μόρια κατά την εξέλιξη μιας αντίδρασης. Συμβαίνουν εκτεταμένες αλλαγές της δομής τους και ποσά ενέργειας της τάξεως των ενεργειών διάσπασης ανακατανέμονται στους διάφορους δεσμούς: παλιοί δεσμοί διασπώνται και καινούριοι σχηματίζονται.

Όπως ίσως αντιλαμβάνεστε, οι ταχύτητες των παραπάνω διαδικασιών υπολογίζονται πολύ δύσκολα από πρώτες αρχές. Εντούτοις, όπως συμβαίνει σε πολλά δύσκολα προβλήματα, ο προσδιορισμός των γενικών χαρακτηριστικών είναι σχετικά εύκολος, και η περιπλοκή εμφανίζεται μόνο κατά την προσπάθεια βαθύτερης διερεύνησης. Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζουμε τρία επίπεδα προσέγγισης για τον υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας μιας στοιχειώδους διμοριακής αντίδρασης: τη θεωρία των κρούσεων (που έχει ήδη σκιαγραφηθεί στην Ενότητα 28.3(β)), τη θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου, που χρησιμοποιεί τη στατιστική θερμοδυναμική για τον υπολογισμό της ταχύτητας, και τη μοριακή δυναμική των αντιδράσεων, που χρησιμοποιεί πληροφορίες από μελέτες μοριακών δεσμών και λεπτομερείς υπολογισμούς των επιμέρους κρούσεων. Αν και το μεγαλύτερο πλήθος πληροφοριών λαμβάνεται από αντιδράσεις στην αέρια φάση, οι πιο ενδιαφέρουσες αντιδράσεις συμβαίνουν στα διαλύματα, και θα δούμε σε ποιο βαθμό μπορούν να προβλεφθούν οι ταχύτητές τους.

### 30.1 Θεωρία των κρούσεων

Οι βασικές έννοιες της θεωρίας των κρούσεων έχουν εξηγηθεί στην Ενότητα 28.3(6): τα σωματίδια συγκρούονται με συχνότητα που υπολογίζεται από την κινητική θεωρία των αερίων, και η αντίδραση συμβαίνει μόνο όταν τα σωματίδια έχουν αρκετή ενέργεια. Χρησιμοποιούμε τώρα αυτή την εικόνα για να βρούμε μια ποσοτική έκφραση για τη σταθερά ταχύτητας στη στοιχειώδη αντίδραση  $A + B \rightarrow \text{Προϊόντα (P)}$ .

#### 30.1(α) Βασικός υπολογισμός

Η ταχύτητα της πιο πάνω αντίδρασης είναι

$$v_A = -d[A]/dt. \quad (30.1.1)$$

Ο αριθμός κρούσεων μεταξύ A και B ανά μονάδα χρόνου και όγκου είναι  $Z_{AB}$  (Ενότητα 26.2(α)). Ο ρυθμός μεταβολής του αριθμού των A σωματιδίων ανά μονάδα όγκου είναι ίσος με  $Z_{AB}$  επί το ποσοστό των κρούσεων με ενέργεια μεγαλύτερη μιας κρίσιμης τιμής,  $E'_a$ . Ο ρυθμός αυτός διαιρεμένος με τη σταθερά του Avogadro,  $N_A$ , είναι η ταχύτητα μεταβολής της (γραμμομοριακής) συγκέντρωσης του A. Έτσι,

$$d[A]/dt = -(Z_{AB}/N_A)e^{-E'_a/RT}. \quad (30.1.2)$$

Η συχνότητα κρούσεων δίνεται από την Εξ. (26.2.5):

$$Z_{AB} = \sigma(8kT/\pi\mu)^{1/2}N_A^2[A][B], \quad (30.1.3)$$

όπου  $\sigma$  είναι η ενεργός διατομή κρούσης, η οποία για σκληρές σφαίρες με ακτίνες  $R_A$  και  $R_B$  είναι  $\pi(R_A + R_B)^2$ , και  $\mu$  είναι η ανηγμένη μάζα,  $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$ , των συγκρουόμενων σωματιδίων. Έτσι,

$$d[A]/dt = -\sigma(8kT/\pi\mu)^{1/2}N_A[A][B]e^{-E'_a/RT}. \quad (30.1.4)$$

Εφόσον η σταθερά ταχύτητας αυτής της στοιχειώδους διμοριακής αντίδρασης ορίζεται μέσω της σχέσης  $-d[A]/dt = k_a[A][B]$ , έπεται ότι

$$k_a = \sigma(8kT/\pi\mu)^{1/2}N_Ae^{-E'_a/RT}. \quad (30.1.5)$$

Η έκφραση που προέκυψε έχει τη μορφή της εξίσωσης Arrhenius ( $k = Ae^{-E_a/RT}$ ) όταν η εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία υπερισχύει της ασθενούς εξάρτησης του προεκθετικού παράγοντα από την τετραγωνική ρίζα της θερμοκρασίας. Από τον γενικό ορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (Εξ. (28.3.5)), έχουμε

$$E_a = RT^2(\partial \ln k_a/\partial T)_V = E'_a + (1/2)RT, \quad (30.1.6)$$

και έτσι η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται ασθενώς από τη θερμοκρασία. Γενικά, η  $E'_a$  είναι πολύ μεγαλύτερη από το  $(1/2)RT$ , και το  $(1/2)RT$  μπορεί να αγνοηθεί.

Προκειμένου να υπολογίσουμε τη σταθερά ταχύτητας από την Εξ. (30.1.5), το πιο απλό είναι να χρησιμοποιήσουμε τις τιμές του  $\sigma$  που προκύπτουν είτε από μη δραστικές κρούσεις (συνήθως από μετρήσεις του ιξώδους) είτε από πίνακες μοριακών ακτίνων. Στον Πίνακα 30.1

Πιν. 30.1: Οι παράμετροι Arrhenius για αντιδράσεις στην αέρια φάση

	$A/M^{-1} s^{-1}$		$E_a$ kJ mol <sup>-1</sup>	$P$
	Πείραμα	Θεωρία		
$2NOCl \rightarrow 2NO + 2Cl$	$9,4 \times 10^9$	$5,9 \times 10^{10}$	102,0	0,16
$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	$6,3 \times 10^7$	$2,5 \times 10^{10}$	0,0	$2,5 \times 10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$1,24 \times 10^6$	$7,3 \times 10^{11}$	180,0	$1,7 \times 10^{-6}$
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	$1,0 \times 10^{12}$	$2,1 \times 10^{11}$	0,0	4,8

φαίνεται η σύγκριση μεταξύ ορισμένων τιμών του προεκθετικού παράγοντα  $A$  που υπολογίστηκαν με αυτό τον τρόπο και των αντίστοιχων τιμών που προέκυψαν από διαγράμματα Arrhenius του  $\ln k$  ως προς  $1/T$  (Ενότητα 28.3). Μια από τις αντιδράσεις παρουσιάζει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ θεωρίας και πειράματος, αλλά για τις άλλες υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις. Σε μερικές περιπτώσεις οι πειραματικές τιμές είναι μικρότερες από τις υπολογιζόμενες κατά μερικές τάξεις μεγέθους, πράγμα που δείχνει ότι η ενέργεια κρούσης δεν είναι το μόνο κριτήριο για μια αντίδραση, και ότι άλλοι παράγοντες, όπως ο σχετικός προσανατολισμός των συγκρουόμενων μορίων, πρέπει επίσης να ληφθούν υπ' όψιν. Επιπλέον, σε μια αντίδραση ο προεκθετικός παράγοντας είναι μεγαλύτερος του θεωρητικού, κάτι που φανερώνει ότι η αντίδραση γίνεται πιο γρήγορα από το ρυθμό κρούσεων! Σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατόν η αναγκαία απόσταση προσέγγισης για μία δραστηκή κρούση να είναι πολύ διαφορετική από την απόσταση που προκαλεί απλά αλλαγή στη διεύθυνση κίνησης. Έτσι λοιπόν, είναι λάθος να χρησιμοποιείται η ενεργός διατομή των μη δραστηκών κρούσεων.

### 30.1(6) Στερεοχημική Απαιτήση

Η διαφωνία μεταξύ πειράματος και θεωρίας μπορεί να εκφραστεί αντικαθιστώντας την  $\sigma$  στην Εξ. (30.1.5) με τη δραστηκή ενεργό διατομή (σύμβολο:  $\sigma^*$ ). Μερικές φορές είναι προτιμότερο να εκφράζουμε την  $\sigma^*$  ως το γινόμενο της  $\sigma$  με έναν στερεοχημικό παράγοντα (σύμβολο:  $P$ ) γράφοντας  $\sigma^* = P\sigma$ . Τότε η σταθερά ταχύτητας γίνεται

$$k_a = \sigma^* (8kT/\pi\mu)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} = P \{ \sigma (8kT/\pi\mu)^{1/2} N_A \} e^{-E_a/RT} \quad (30.1.7)$$

Η τιμή του  $P$  κανονικά είναι μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη της μονάδας.

#### Παράδειγμα 30.1

Υπολογίστε τον παράγοντα  $P$  για την αντίδραση  $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$  στους 628 K, δεδομένου ότι ο προεκθετικός παράγοντας είναι  $1,24 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ .

- *Μέθοδος.* Χρησιμοποιήστε την Εξ. (30.1.7), λαμβάνοντας τον προεκθετικό παράγοντα ίσο με  $\sigma^* (8kT/\pi\mu)^{1/2} N_A$ . Χρησιμοποιήστε  $M_r(H_2) = 2,016$  και  $M_r(C_2H_4) = 28,05$ , και υπολογίστε την  $\sigma$  από τη μέση τιμή των τιμών που δίνονται στον Πίνακα 26.2:  $\sigma(H_2) = 0,27 \text{ nm}^2$ ,  $\sigma(C_2H_4) = 0,64 \text{ nm}^2$ .

- *Απάντηση.* Η ανηγμένη μάζα είναι

$$\mu = mm' / (m + m') = M_r M_r' m_u / (M_r + M_r') = 3,12 \times 10^{-27} \text{ kg.}$$

Έτσι,  $(8kT/\pi\mu)^{1/2} = 2,66 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$ . Η μέση ενεργός διατομή κρούσης είναι  $\sigma = 0,46 \text{ nm}^2$ . Οπότε,

$$A = \sigma^* (8kT/\pi\mu)^{1/2} N_A = (7,37 \times 10^{11} \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) P \\ = (7,37 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) P.$$

Επειδή η πειραματική τιμή του  $A$  είναι  $1,24 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , έπεται ότι  $P = 1,7 \times 10^{-6}$ .

- *Σχόλιο.* Ένας απλοϊκός κανόνας είναι ότι, όσο πιο πολύπλοκα είναι τα μόρια, τόσο μικρότερη είναι η τιμή του  $P$ .
- *Άσκηση.* Για την αντίδραση  $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$  βρέθηκε ότι  $A = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  στους 298 K. Χρησιμοποιήστε τις τιμές  $\sigma(\text{NO}) = 0,42 \text{ nm}^2$  και  $\sigma(\text{Cl}_2) = 0,93 \text{ nm}^2$  για να υπολογίσετε τον παράγοντα  $P$ .

[0,02]

Οι τρεις συνεισφορές στη σταθερά ταχύτητας αποτυπώνονται πολύ καθαρά στην Εξ. (30.1.7). Ο τελευταίος παράγοντας είναι το *κριτήριο ενέργειας*: ο δεύτερος παράγοντας είναι η *ιδιότητα μεταφοράς* που καθορίζει πόσο συχνά τα σωματίδια πλησιάζουν μεταξύ τους: ο τρίτος παράγοντας ( $P$ ) καθορίζει τις *τοπικές ιδιότητες* της αντίδρασης, όπως το πόσο κοντά και με ποιο προσανατολισμό πρέπει να πλησιάσουν τα σωματίδια ώστε να αντιδράσουν. Αν λοιπόν μπορούσαμε να υπολογίσουμε τον στερεοχημικό παράγοντα η θεωρία θα ήταν ικανοποιητική.

Σε μερικές περιπτώσεις μπορούμε. Θεωρήστε, για παράδειγμα, την αντίδραση  $\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$ , για την οποία  $P = 4,8$ , που φανερώνει μια ασυνήθιστα μεγάλη ενεργό διατομή αντίδρασης  $\sigma^* = 4,8\sigma$ . Έχει προταθεί ότι η αντίδραση συμβαίνει με τον *μηχανισμό του δόρατος*. Η ονομασία αυτή βασίζεται σε ένα μοντέλο της αντίδρασης που παριστάνει το άτομο K να πλησιάζει ένα μόριο  $\text{Br}_2$ . Όταν τα δύο αυτά βρεθούν αρκετά κοντά, ένα ηλεκτρόνιο (το δόρυ) “εκτοξεύεται” από το K προς το  $\text{Br}_2$ . Στη θέση δύο ουδέτερων σωματιδίων βρίσκονται τώρα δύο ιόντα, και έτσι αναπτύσσεται έλξη Coulomb μεταξύ τους: αυτή είναι η κατεύθυνση του δόρατος. Κάτω από την επίδρασή της τα ιόντα έλκονται, η αντίδραση πραγματοποιείται και σχηματίζονται τα προϊόντα  $\text{KBr} + \text{Br}$ . Ο μηχανισμός του δόρατος αυξάνει την ενεργό διατομή μιας κρούσης, οπότε λαμβάνοντας υπ’ όψιν την τιμή της ενεργού διατομής που αντιστοιχεί στην απλή μηχανική επαφή K και  $\text{Br}_2$ , υπολογίζουμε πολύ μικρότερη τιμή για την ταχύτητα αντίδρασης. Μπορούμε να εκτιμήσουμε την τιμή του  $P$ , υπολογίζοντας την απόσταση στην οποία είναι συμφέρον ενεργειακά για το ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει από το K στο  $\text{Br}_2$ . Υπάρχουν τρεις συνεισφορές στην ενέργεια της διαδικασίας  $\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{Br}_2^-$ . Η πρώτη είναι η ενέργεια ιονισμού,  $I$ , του K. Η δεύτερη είναι η ηλεκτρονική συγγένεια του  $\text{Br}_2$  ( $E_A$ , σε αυτό το στάδιο ελευθερώνεται ενέργεια). Η τρίτη είναι η ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ των ιόντων που σχηματίζονται: όταν η απόστασή τους είναι  $R$ , αυτή η ενέργεια είναι  $-e^2/4\pi\epsilon_0 R$ . Έτσι, η ολική μεταβολή της ενέργειας όταν η μεταφορά λαμβάνει χώρα σε απόσταση  $R$  είναι

$$E = I - E_A - e^2/4\pi\epsilon_0 R.$$

Η  $I$  είναι μεγαλύτερη της  $E_A$ , και έτσι η  $E$  γίνεται αρνητική μόνο όταν το  $R$  ελαττωθεί πέραν μιας κρίσιμης τιμής  $R^*$  που δίνεται από τον τύπο

$$e^2/4\pi\epsilon_0 R^* = I - E_A.$$

Όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε αυτή την απόσταση, το δόρυ εκτοξεύεται, και η δραστική ενεργός διατομή είναι  $\sigma^* = \pi R^{*2}$ . Αυτό υποδηλώνει ότι ο στερεοχημικός παράγοντας είναι

$$P = \sigma^*/\sigma = R^{*2}/d^2 = \{e^2/4\pi\epsilon_0 d[I - E_A]\}^2, \quad (30.1.8)$$

όπου  $d = R(K) + R(Br_2)$ . Χρησιμοποιώντας ως  $I = 420 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_A < 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ , και  $d = 310 \text{ pm}$ , βρίσκουμε ότι  $P < 12$ , που είναι συνεπές με την πειραματική τιμή.

Το παράδειγμα δείχνει δύο πράγματα. Πρώτον ότι ο παράγοντας  $P$ , όταν μπορεί να υπολογιστεί, δεν είναι τελείως ασήμαντος. Και δεύτερον (πράγμα πιο απαισιόδοξο), ότι πολλές αντιδράσεις είναι πολύ πιο πολύπλοκες από την  $K + Br_2$ , και ο υπολογισμός του  $P$  δεν είναι τόσο εύκολος. Αυτό που απαιτείται είναι μια καλύτερη θεωρία που θα μας επιτρέψει να υπολογίζουμε, και όχι απλώς να προβλέπουμε, την τιμή του  $P$ . Στην Ενότητα 30.3 θα αναπτύξουμε αυτή τη θεωρία.

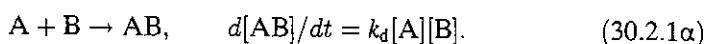
## 30.2 Αντιδράσεις ελεγχόμενες από διάχυση

0x1

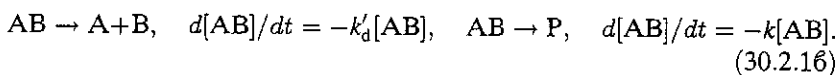
Οι κρούσεις μεταξύ αντιδρώντων σε ένα διάλυμα συμβαίνουν με πολύ διαφορετικό τρόπο από ό,τι σε ένα αέριο. Τα σωματίδια πρέπει να κινηθούν διαμέσου του διαλύτη, και έτσι η συχνότητα κρούσεων είναι αρκετά μικρότερη από ό,τι στο αέριο. Για τον ίδιο όμως λόγο, κάθε σωματίδιο μετακινείται με αργό ρυθμό, οπότε δύο σωματίδια που πλησιάζουν μεταξύ τους παραμένουν κοντά το ένα με το άλλο για περισσότερο χρόνο από ό,τι σε ένα αέριο. Σχηματίζεται λοιπόν ένα ζεύγος σωματιδίων το οποίο μπορεί, στο χρόνο αυτό να συσσωρεύσει αρκετή ενέργεια ώστε να αντιδράσει. Επιπλέον, η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης είναι μια αρκετά πιο πολύπλοκη ποσότητα σε ένα διάλυμα παρά σε ένα αέριο, επειδή το ζεύγος περιβάλλεται από το διαλύτη. Στη συνέχεια εξετάζουμε τα φαινόμενα αυτά.

### 30.2(α) Τύποι αντιδράσεων

Την πολύπλοκη αυτή εικόνα τη διαχωρίζουμε σε απλούστερα τμήματα, δημιουργώντας ένα απλό κινητικό σχήμα. Υποθέτουμε ότι η ταχύτητα σχηματισμού ενός ζεύγους AB, είναι δευτέρας τάξεως ως προς τα αντιδρώντα A και B:



Όπως θα δούμε, η  $k_d$  καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά διάχυσης των A και B. Το ζεύγος μπορεί να διαχωριστεί χωρίς αντίδραση ή μπορεί να αντιδράσει και να δώσει προϊόντα (P). Εάν υποθέσουμε ότι και οι δύο διαδικασίες είναι αντιδράσεις ψευδοπρώτης τάξεως (με το διαλύτη να παίζει πιθανώς κάποιο ρόλο), μπορούμε να γράψουμε



Η συγκέντρωση της στάσιμης κατάστασης του AB μπορεί να βρεθεί τώρα από την εξίσωση για τη συνολική μεταβολή της συγκέντρωσης του AB:

Πίν. 30.2: Παράμετροι Arrhenius για αντιδράσεις σε διαλύματα

Διαλύτης	$A/M^{-1} s^{-1}$	$E_a/kJ mol^{-1}$	
$(CH_3)_3CCl$ διάλυση	νερό	$7,1 \times 10^{16}$	100
	αιθανόλη	$3,0 \times 10^{13}$	112
	χλωροφόρμιο	$1,4 \times 10^4$	45
$CH_3CH_2Br + OH^-$	αιθανόλη	$4,3 \times 10^{11}$	89,5

$$d[AB]/dt = k_d[A][B] - k'_d[AB] - k[AB] = 0,$$

$$[AB] = \{k_d/(k'_d + k)\}[A][B].$$

Επομένως ο ολικός νόμος ταχύτητας για το σχηματισμό των προϊόντων είναι

$$d[P]/dt = k[AB] = k_{eff}[A][B], \quad k_{eff} = \frac{kk_d}{k'_d + k}. \quad (30.2.2)$$

Μπορούμε τώρα να διακρίνουμε δύο οριακές καταστάσεις. Εάν η ταχύτητα διαχωρισμού του ζεύγους είναι πολύ πιο βραδεία από την ταχύτητα σχηματισμού προϊόντων, τότε  $k'_d \ll k$  και η ισοδύναμη σταθερά ταχύτητας είναι

$$k_{eff} \simeq kk_d/k = k_d. \quad (30.2.3)$$

Σε αυτό το ελεγχόμενο από διάχυση όριο, η ταχύτητα αντίδρασης καθορίζεται από την ταχύτητα με την οποία τα αντιδρώντα σωματίδια διαχέονται στο μέσο: είναι μια αντίδραση που ελέγχεται από διάχυση. Μια ένδειξη ότι κάποια αντίδραση ελέγχεται από διάχυση έχουμε όταν η σταθερά ταχύτητάς της είναι της τάξεως του  $10^9 M^{-1} s^{-1}$  ή μεγαλύτερη. Επειδή η επανασύνδεση ριζών απαιτεί μικρή ενέργεια ενεργοποίησης, οι αντιδράσεις επανασύνδεσης ριζών ή ατόμων είναι συχνά ελεγχόμενες από διάχυση.

Στο δεύτερο όριο, έχουμε μία αντίδραση που ελέγχεται από ενεργοποίηση. Στο όριο αυτό, η ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στην αντίδραση του AB είναι σημαντική οπότε  $k \ll k'_d$  και

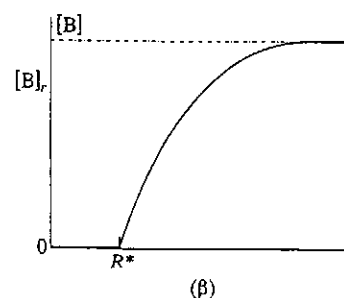
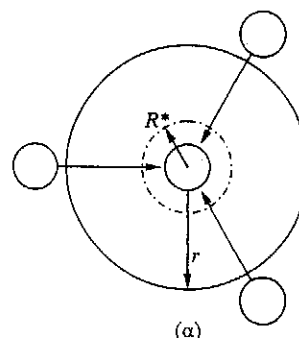
$$k_{eff} \simeq k(k_d/k'_d) = kK. \quad (30.2.4)$$

$K$  είναι η σταθερά ισορροπίας για την  $A + B \rightleftharpoons AB$ . Σε αυτό το όριο η ταχύτητα αντίδρασης εξαρτάται από τη συσσώρευση ενέργειας στο ζεύγος ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής του με τα μόρια του διαλύτη. Μερικά πειραματικά δεδομένα δίνονται στον Πίνακα 30.2.

### 30.2(6) Διάχυση και αντίδραση

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης που ελέγχεται από διάχυση μπορεί να υπολογιστεί λαμβάνοντας υπ' όψιν την ταχύτητα ταυτόχρονης διάχυσης των αντιδρώντων. Αρχικά εξετάζουμε την περίπτωση ενός ακίνητου σωματιδίου A σε έναν διαλύτη που περιέχει επίσης σωματίδια B.

Θεωρούμε μια υποθετική σφαίρα ακτίνας  $r$  γύρω από το A, Σχ. 30.1. Από τον πρώτο νόμο του Fick για τη διάχυση (Εξ. (26.3.1)), γνωρίζουμε ότι ο αριθμός των σωματιδίων B που περνούν από τη μονάδα της επιφάνειας στη μονάδα του χρόνου (δηλαδή η ροή  $J$ ), είναι ανάλογος



Σχ. 30.1: (α) Η ροή των σωματιδίων B μέσα από μια σφαιρική επιφάνεια καθώς πλησιάζουν ένα στάσιμο σωματίδιο A. Η ολική ροή μέσα από μια επιφάνεια δεν εξαρτάται από το  $r$ : η αντίδραση συμβαίνει όταν τα σωματίδια απέχουν κατά  $R^*$ . Η αντίστοιχη μεταβολή της συγκέντρωσης φαίνεται στο (β).

της βαθμίδας της συγκέντρωσης. Η βαθμίδα της συγκέντρωσης είναι  $dN/dr = N_A d[B]/dr$ , όπου  $N_A$  η σταθερά του Αβογadro. Επομένως, η ολική ροή (σύμβολο:  $\mathcal{J}$ ), δηλαδή ο αριθμός των σωματιδίων B που περνούν από όλη την επιφάνεια εμβαδού  $4\pi r^2$ , είναι

$$\mathcal{J} = 4\pi r^2 J = 4\pi r^2 D_B N_A (d[B]/dr), \quad (30.2.5)$$

όπου  $D_B$  είναι ο συντελεστής διάχυσης του B. Η συγκέντρωση  $[B]_r$  του B σε οποιαδήποτε απόσταση από το A μπορεί να υπολογιστεί ολοκληρώνοντας αυτή την εξίσωση. Χρειαζόμαστε δύο πληροφορίες. Κατ' αρχάς, όταν το  $r$  είναι άπειρο, η συγκέντρωση του B είναι αυτή του διαλύματος, δηλαδή  $[B]$ . Κατά δεύτερο λόγο, η ροή μέσα από ένα κέλυφος είναι η ίδια για όλες τις ακτίνες, επειδή δεν γίνεται αντίδραση μέχρις ότου τα A και B έρθουν σε επαφή, Σχ. 30.1. Έτσι, κάτω από συνθήκες στάσιμης κατάστασης, η  $\mathcal{J}$  είναι μία σταθερά ανεξάρτητη από το  $r$ . Επομένως, μπορούμε να ολοκληρώσουμε την Εξ. (30.2.5) ως εξής:

$$\int_{[B]_r}^{[B]} d[B] = (\mathcal{J}/4\pi D_B N_A) \int_r^\infty (1/r^2) dr,$$

και έτσι

$$[B]_r = [B] - (\mathcal{J}/4\pi D_B N_A)(1/r), \quad (30.2.6)$$

άρα η μέση συγκέντρωση του B μεταβάλλεται σε σχέση με την απόσταση. Τώρα υποθέστε ότι σε μια κρίσιμη απόσταση  $R^*$  τα αντιδρώντα έρχονται σε επαφή, γίνεται η αντίδραση, και το B καταστρέφεται. Αυτό σημαίνει ότι όταν  $r = R^*$ ,  $[B]_r = 0$ . Τότε από την Εξ. (30.2.6), λαμβάνουμε μια έκφραση για τη ροή του B προς το A:

$$\mathcal{J} = 4\pi R^* D_B N_A [B]. \quad (30.2.7)$$

Η ροή αυτή είναι ο αριθμός σωματιδίων B ανά μονάδα χρόνου που περνούν από μια σφαιρική επιφάνεια που έχει κέντρο οποιοδήποτε A.

Η ταχύτητα αντίδρασης που ελέγχεται από διάχυση είναι ίση με τη μέση ροή των σωματιδίων B προς όλα τα σωματίδια A στο δείγμα. Εάν η συγκέντρωση του A στο διάλυμα είναι  $[A]$ , ο αριθμός των A στον όγκο  $V$  είναι  $N_A [A]V$ , και έτσι η ολική ροή των B προς όλα τα A ισούται με  $\mathcal{J} N_A [A]V = 4\pi R^* D_B N_A^2 [A][B]V$ . Αυτή είναι η ροή συναρτήσει του αριθμού των B: για να πάρουμε τη ροή συναρτήσει της συγκέντρωσης του B διαιρούμε με  $N_A V$ . Βέβαια, δεν είναι ρεαλιστικό να θεωρούμε ότι όλα τα A είναι ακίνητα και κινούνται μόνο τα B. Αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί αντικαθιστώντας το  $D_B$  με  $D = D_A + D_B$ . Τότε η ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης του AB είναι

$$d[AB]/dt = 4\pi R^* D N_A [A][B],$$

και συγκρίνοντας αυτή την έκφραση με την Εξ. (30.2.1α) μπορούμε να εξαγάγουμε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης που ελέγχεται από διάχυση

$$k_d = 4\pi R^* D N_A. \quad (30.2.8)$$

Η τελευταία έκφραση μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω, ενσωματώνοντας τη σχέση Stokes-Einstein, Πλαίσιο 27.1, για κάθε σωματίδιο:

$$D_A = kT/6\pi\eta R_A, \quad D_B = kT/6\pi\eta R_B,$$



όπου  $R_A$  και  $R_B$  είναι οι ισοδύναμες υδροδυναμικές ακτίνες τους. Επειδή αυτή η σχέση είναι αρκετά προσεγγιστική, δεν είναι μεγάλο σφάλμα να γράψουμε ότι  $R_A = R_B = (1/2)R^*$ , που οδηγεί στην

$$k_d = 8N_A kT / 3\eta = 8RT / 3\eta. \quad (30.2.9)$$

Παρατηρήστε ότι οι ακτίνες έχουν απαλειφθεί, και έτσι κατ' αυτήν την προσέγγιση η σταθερά ταχύτητας είναι ανεξάρτητη από τη φύση των αντιδρώντων, και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύτη.

### Παράδειγμα 30.2

Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας δευτέρας τάξεως για την επανασύνδεση ατόμων ιωδίου σε εξάνιο στους 298 K.

- *Μέθοδος.* Χρησιμοποιήστε την Εξ. (30.2.9). Το ιξώδες του διαλύτη σε αυτή τη θερμοκρασία είναι 0,326 cP ( $1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).
- *Απάντηση.* Από την Εξ. (30.2.9)

$$\begin{aligned} k_d &= 8RT/3\eta = (6,61 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) / (\eta/\text{cP}) \\ &= 2,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{όταν } \eta = 0,326 \text{ cP}. \end{aligned}$$

- *Σχόλιο.* Η πειραματική τιμή είναι  $1,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , και έτσι η συμφωνία είναι πολύ καλή για τις προσεγγίσεις που γίνονται.
- *Άσκηση.* Υπολογίστε την ταχύτητα στο βενζόλιο στην ίδια θερμοκρασία.  $[1,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$

### 30.2(γ) Λεπτομέρειες της διάχυσης

Η διάχυση των αντιδρώντων παίζει σπουδαίο ρόλο σε πολλές χημικές διαδικασίες, όπως στη διάχυση του οξυγόνου στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος και στη διάχυση ενός αερίου σε έναν καταλύτη. Μπορούμε να πάρουμε μια ιδέα για το είδος των υπολογισμών που υπεισέρχονται, εάν θεωρήσουμε τη γενικευμένη εξίσωση διάχυσης (Εξ. (27.3.10)), με την επιπλέον γενίκευση ότι τα διαχεόμενα και μεταφερόμενα σωματίδια μπορούν επίσης να αντιδράσουν.

Θεωρήστε έναν στοιχειώδη όγκο σε έναν χημικό αντιδραστήρα (ή ένα βιολογικό κύτταρο). Κατά τη διάρκεια μικρού χρονικού διαστήματος, η ολική μεταβολή του αριθμού σωματιδίων μιας ουσίας J πρέπει να ικανοποιεί την ακόλουθη εξίσωση διατήρησης μάζας:

$$\begin{aligned} &\text{Ολική μεταβολή αριθμού των J στον στοιχειώδη όγκο} \\ &= (\text{Αριθμός που εισέρχεται}) - (\text{Αριθμός που εξέρχεται}) \\ &\quad + (\text{Αριθμός που σχηματίζεται από την αντίδραση}) \\ &\quad - (\text{Αριθμός που καταστρέφεται από την αντίδραση}). \end{aligned}$$

Ο ρυθμός μεταβολής της αριθμητικής πυκνότητας,  $\partial N_J/\partial t$ , είναι η παραπάνω έκφραση διαιρεμένη με τον όγκο και τη χρονική διάρκεια. Ο ολικός ρυθμός με τον οποίο τα J σωματίδια εισέρχονται στον όγκο λόγω διάχυσης και μεταφοράς, δίνεται από την Εξ. (27.3.10):

$$\partial N_J/\partial t = D(\partial^2 N_J/\partial x^2) - v(\partial N_J/\partial x), \quad (30.2.10\alpha)$$

απ' όπου, διαιρώντας με το  $N_A$ , προκύπτει η αντίστοιχη έκφραση συναρτήσεως της συγκέντρωσης του J:

$$\partial [J]/\partial t = D(\partial^2 [J]/\partial x^2) - v(\partial [J]/\partial x). \quad (30.2.10\beta)$$

Η ολική ταχύτητα μεταβολής λόγω χημικής αντίδρασης είναι

$$\partial [J]/\partial t = -k[J] \quad (30.2.11)$$

εάν υποθέσουμε ότι το J εξαφανίζεται με μία αντίδραση ψευδοπρώτης τάξεως (μπορούμε επίσης να χρησιμοποιήσουμε και άλλους νόμους ταχύτητας, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που εξαρτώνται από άλλες ουσίες που τυχόν είναι παρούσες). Έτσι, η μαθηματική μορφή της εξίσωσης διατήρησης της μάζας είναι

$$\partial [J]/\partial t = D(\partial^2 [J]/\partial x^2) - v(\partial [J]/\partial x) - k[J]. \quad (30.2.12)$$

Ανάλογες εξισώσεις, με διαφορετικούς όρους αντίδρασης, εφαρμόζονται για όλες τις παρούσες ουσίες. Αυτή η σημαντική εξίσωση αποτελεί τη βάση της θεωρίας σχεδιασμού χημικών αντιδραστήρων, αφού μας επιτρέπει να διερευνούμε την επίδραση των ανομοιογενειών στη συγκέντρωση και της ροής μάζας λόγω μεταφοράς στην ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων.

Η εξίσωση διατήρησης της μάζας είναι μια μερική διαφορική εξίσωση δευτέρας τάξεως, και είναι πολύ δύσκολο να λυθεί γενικά. Αυτό γίνεται κατανοητό αν εξετάσουμε την ειδική περίπτωση στην οποία δεν υπάρχει κίνηση λόγω μεταφοράς:

$$\partial [J]/\partial t = D(\partial^2 [J]/\partial x^2) - k[J]. \quad (30.2.13)$$

Εάν η λύση, απουσία αντίδρασης (δηλαδή  $k = 0$  στην εξίσωση), είναι  $[J]_t$ , τότε είναι εύκολο να δείξουμε ότι η λύση με αντίδραση ( $k \neq 0$ ) είναι:

$$[J]_t^* = k \int_0^t [J]_t e^{-kt} dt + [J]_t e^{-kt}. \quad (30.2.14)$$

Έχουμε ήδη προηγουμένως επιλύσει την εξίσωση διάχυσης (Ενότητα 27.3(α)) και η Εξ. (27.3.2) είναι η λύση για ένα σύστημα στο οποίο αρχικά ένα στρώμα  $N_0 = n_0 N_A$  σωματιδίων καλύπτει ένα επίπεδο επιφάνειας  $A$ :

$$[J]_t = \{n_0/A(\pi Dt)^{1/2}\} e^{-x^2/4Dt}. \quad (30.2.15)$$

Έτσι, όταν αντικαταστήσουμε αυτή την έκφραση στην (30.2.14), και κάνουμε την ολοκλήρωση, λαμβάνουμε τη συγκέντρωση του J καθώς

αυτό διαχέεται μακριά από το αρχικό επιφανειακό στρώμα και αντιδρά με το εξωτερικό διάλυμα, Σχ. 30.2.

Ακόμη και αυτό το παράδειγμα οδηγεί στην επίλυση μιας πολύ δύσκολης εξίσωσης, και μόνο σε μερικές ειδικές περιπτώσεις μπορεί η πλήρης εξίσωση διατήρησης της μάζας να λυθεί αναλυτικά. Σήμερα, στις εργασίες για το σχεδιασμό αντιδραστήρων και την κινητική των κυττάρων, η επίλυση της εξίσωσης γίνεται με αριθμητικές μεθόδους, που μπορούν σχετικά εύκολα να δώσουν ακριβείς λύσεις για πραγματικά συστήματα. Μια από τις ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι η διερεύνηση της περιοδικότητας των αυτοκαταλυτικών αντιδράσεων στο χώρο, Σχ. 29.6, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 29.4(6).

### 30.3 Θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου

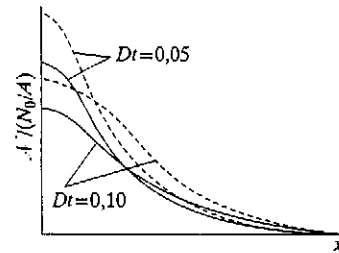
Εξετάζουμε τώρα τον υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας με τη βοήθεια της στατιστικο-θερμοδυναμικής θεώρησης μιας στοιχειώδους αντίδρασης. Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι αυτομάτως εμφανίζεται μια ποσότητα που αντιστοιχεί στο στερεοχημικό παράγοντα, και ο  $P$  δεν χρειάζεται να τοποθετηθεί με έναν αυθαίρετο τρόπο. Αυτό δεν σημαίνει ότι η θεωρία είναι πλήρης ή μεγάλης ακρίβειας: είναι απλά μια προσπάθεια προσδιορισμού των κύριων χαρακτηριστικών που καθορίζουν την τιμή της σταθεράς ταχύτητας, μια και λαμβάνει λίγο υπ' όψιν τα χρονοεξαρτώμενα δυναμικά χαρακτηριστικά της πραγματικής διαδικασίας.

#### 30.3(α) Συντεταγμένη αντίδραση και μεταβατική κατάσταση

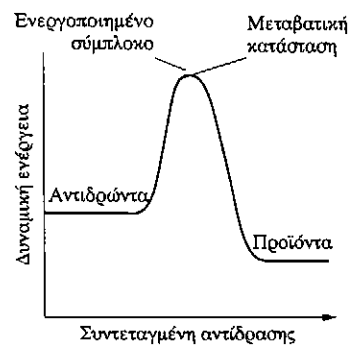
Τα γενικά χαρακτηριστικά της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας των αντιδρώντων A και B στην πορεία μιας στοιχειώδους διμοριακής αντίδρασης φαίνονται στο Σχ. 30.3. Ο οριζόντιος άξονας του διαγράμματος αντιπροσωπεύει την πορεία του μεμονωμένου συμβάντος αντίδρασης (μια διμοριακή κρούση σε μια αντίδραση αέριας φάσης), και λέγεται *συντεταγμένη αντίδραση*.

Αρχικά, υπάρχουν μόνο τα A και B, και η ολική δυναμική τους ενέργεια έχει μια ορισμένη τιμή. Στη συνέχεια, τα A και B έρχονται σε επαφή, παραμορφώνονται και ανταλλάσσουν ή αποβάλλουν άτομα. Η δυναμική ενέργεια αυξάνεται έως ένα μέγιστο, και το σύμπλεγμα των ατόμων που αντιστοιχεί στην περιοχή του μεγίστου λέγεται *ενεργοποιημένο σύμπλοκο*. Στη συνέχεια, καθώς τα άτομα του συμπλόκου αναδιατάσσονται, η δυναμική ενέργεια μειώνεται και παίρνει μια τιμή που είναι χαρακτηριστική των προϊόντων. Η κορύφωση της αντίδρασης αντιστοιχεί στο μέγιστο της δυναμικής ενέργειας, υπό την έννοια ότι τα αντιδρώντα μόρια έχουν πλησιάσει και παραμορφωθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε μια επιπλέον παραμόρφωση θα τα ωθήσει στην πλευρά των προϊόντων. Το σημαντικό αυτό σημείο λέγεται *μεταβατική κατάσταση* της αντίδρασης. Κάποια από τα μόρια που εισέρχονται στη μεταβατική κατάσταση μπορεί να επανέλθουν στα αντιδρώντα, αλλά αν προσπεράσουν αυτή την κατάσταση θα καταλήξουν σίγουρα στη δημιουργία προϊόντων.

Ως παράδειγμα, θεωρήστε την προσέγγιση ενός ατόμου υδρογόνου με ένα μόριο φθορίου, και για απλότητα φανταστείτε την προσέγγιση να γίνεται κατά τη διεύθυνση του δεσμού F-F. Σε μεγάλες αποστάσεις, η δυναμική ενέργεια είναι το άθροισμα των δυναμικών ενεργειών των H



Σχ. 30.2: Η κατανομή της συγκέντρωσης για ένα σύστημα που αντιδρά καθώς διαχέεται (π.χ. μια σπλήν διαλύματος), με το ένα αντιδρόν να καλύπτει αρχικά ένα στρώμα στο  $x = 0$ . Απουσία αντίδρασης (διακεκομμένες γραμμές) η κατανομή είναι ίδια με αυτή του Σχ. 27.10. (Οι τιμές των  $D$  και  $k$  είναι αυθαίρετες.



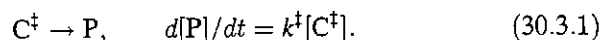
Σχ. 30.3: Μια αναπαράσταση της αντίδρασης. Ο οριζόντιος άξονας είναι η συντεταγμένη αντίδραση και ο κατακόρυφος η δυναμική ενέργεια. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο αντιστοιχεί στην περιοχή γύρω από το μέγιστο της δυναμικής ενέργειας ενώ η μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί στο ίδιο το μέγιστο.

και  $F_2$ . Όταν τα  $H$  και  $F_2$  είναι τόσο κοντά ώστε τα τροχιακά τους να αρχίσουν να επικαλύπτονται, ο δεσμός  $F-F$  αρχίζει να εκτείνεται και η ενέργειά του να αυξάνεται, ενώ νέος δεσμός αρχίζει να σχηματίζεται μεταξύ του  $H$  και του πλησιέστερου  $F$ . Το άτομο  $H$  πλησιάζει περισσότερο, ο δεσμός  $F-F$  επιμηκώνεται, και ο δεσμός  $H-F$  συμπιέζεται και γίνεται πιο ισχυρός. Υπάρχει ένα σημείο όπου το ενεργοποιημένο σύμπλοκο έχει μέγιστη δυναμική ενέργεια και ισορροπεί στη μεταβατική κατάσταση. Μια απειροελάχιστη συμπίεση του δεσμού  $H-F$  και μία επιμήκυνση του  $F-F$  οδηγούν το ενεργοποιημένο σύμπλοκο πέραν της μεταβατικής κατάστασης. Οι μεγάλες αποστάσεις κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης αντιπροσωπεύουν καταστάσεις όπου ο δεσμός  $H-F$  ισχυροποιείται ενώ ο δεσμός  $F-F$  διασπάται. Επομένως, η κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης από αριστερά προς τα δεξιά, αντιπροσωπεύει τις διαφορετικές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθούν τα  $H$  και  $F_2$ . Ένα συγκρουόμενο ζεύγος θα μπορέσει να υπερπηδήσει το δυναμικό φράγμα μόνο αν τα σωματίδια έχουν αρχική κινητική ενέργεια που να επαρκεί για να φτάσουν στη μεταβατική κατάσταση.

Σε μια πραγματική αντίδραση, άτομα υδρογόνου πλησιάζουν τα μόρια  $F_2$  από όλες τις γωνίες, και ο ακριβής καθορισμός της συντεταγμένης αντίδρασης αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα. Γι' αυτό, τη θεωρούμε απλώς ως μια ένδειξη των παραμορφώσεων των αντιδρώντων μορίων που αντιστοιχούν στο σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου, στη μεταβατική κατάσταση και τέλος στο σχηματισμό των προϊόντων. Στη μεταβατική κατάσταση, η κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης αντιστοιχεί σε μια πολύπλοκη συλλογική ταλαντοειδή κίνηση όλων των ατόμων του συμπλόκου.

### 30.3(6) Σχηματισμός και διάσπαση του ενεργοποιημένου συμπλόκου

Σύμφωνα με τη θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (ACT), μία αντίδραση μεταξύ των  $A$  και  $B$  πραγματοποιείται με το σχηματισμό ενός ενεργοποιημένου συμπλόκου  $C^\ddagger$ , που διασπάται σε προϊόντα ( $P$ ) με μια σταθερά ταχύτητας  $k^\ddagger$ :



Υπάρχουν δύο προβλήματα: η εύρεση της  $k^\ddagger$  και της συγκέντρωσης  $[C^\ddagger]$ . Η τελευταία είναι μάλλον ανάλογη με τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, και αργότερα αποδεικνύουμε αναλυτικά ότι

$$[C^\ddagger] = K^\ddagger[A][B], \quad (30.3.2)$$

όπου η  $K^\ddagger$  είναι μια σταθερά αναλογίας (με διαστάσεις αντίστροφης συγκέντρωσης). Έπεται ότι

$$d[P]/dt = k_{\text{eff}}[A][B], \quad k_{\text{eff}} = k^\ddagger K^\ddagger. \quad (30.3.3)$$

Πρέπει λοιπόν να υπολογίσουμε τη μονομοριακή σταθερά ταχύτητας  $k^\ddagger$ , και τη σταθερά αναλογίας  $K^\ddagger$ .

Το κριτήριο ώστε το σύμπλοκο να μετατρέπεται σε προϊόντα είναι ότι πρέπει να περνά από τη μεταβατική κατάσταση. Εάν η συχνότητα της ταλαντοειδούς κίνησης είναι  $\nu$ , τότε η συχνότητα με την οποία τα άτομα που αποτελούν το σύμπλοκο κινούνται προς τη μεταβατική κατάσταση είναι επίσης  $\nu$ . Δεν είναι όμως σίγουρο ότι κάθε ταλάντωση κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης οδηγεί το σύμπλοκο διαμέσου της

NAI

μεταβατικής κατάστασης. Για παράδειγμα, η φυγόκεντρος που αναπτύσσεται κατά την περιστροφή του συμπλόκου μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στη διάσπαση του συμπλόκου, ενώ σε μερικές περιπτώσεις το σύμπλοκο μπορεί να περιστρέφεται πολύ αργά ή γύρω από λάθος άξονα. Έτσι, υποθέτουμε ότι η ταχύτητα διάβασης του συμπλόκου από τη μεταβατική κατάσταση είναι ανάλογη με τη συχνότητα ταλάντωσης κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης, και γράφουμε

$$k^\ddagger = \kappa \nu. \quad (30.3.4)$$

Ο  $\kappa$  καλείται *συντελεστής διάβασης*: σε πολλές περιπτώσεις είναι περίπου ίσος με τη μονάδα.

Ο απλούστερος τρόπος για να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι να υποθέσουμε ότι υπάρχει μια προ-ισορροπία μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου, και να γράψουμε

$$A + B \rightleftharpoons C^\ddagger, \quad K_p = \{(p_C/p^\ominus)/(p_A/p^\ominus)(p_B/p^\ominus)\}_{\text{eq}} = \{p_C p^\ominus/p_A p_B\}_{\text{eq}}. \quad (30.3.5)$$

Οι μερικές πιέσεις μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των συγκεντρώσεων χρησιμοποιώντας τη σχέση  $p_j = RT[J]$ , και έτσι

$$[C^\ddagger] = (RT/p^\ominus) K_p [A][B]. \quad (30.3.6)$$

Συγκρίνοντας με την Εξ. (30.3.2) βλέπουμε ότι

$$K^\ddagger = (RT/p^\ominus) K_p, \quad (30.3.7)$$

και έτσι δεν μένει παρά ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας  $K_p$ .

Ο υπολογισμός των σταθερών ισορροπίας εξετάστηκε στην Ενότητα 22.7. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε απευθείας την Εξ. (22.7.2), που σε αυτή την περίπτωση δίνει

$$K_p = \{N_A q_{C,m}^\ominus / q_{A,m}^\ominus q_{B,m}^\ominus\} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}, \quad (30.3.8)$$

όπου  $\Delta E_0^\ddagger$  είναι η ενεργειακή απόσταση μεταξύ των μηδενικών σταθμών του  $C^\ddagger$  και των  $A + B$ , και τα  $q_{j,m}^\ominus$  είναι οι γραμμομοριακές συναρτήσεις επιμερισμού όπως ορίστηκαν στην Ενότητα 22.1.

Στο τελικό δήμα του υπολογισμού, συγκεντρώνουμε την προσοχή μας στη συνάρτηση επιμερισμού του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Υποθέσαμε ήδη ότι μια ταλάντωση του  $C^\ddagger$  το ωθεί διαμέσου της μεταβατικής κατάστασης. Η συνάρτηση επιμερισμού γι' αυτή την ταλάντωση είναι  $1/(1 - e^{-h\nu/kT})$ , όπου  $\nu$  είναι η συχνότητα (η ίδια συχνότητα που καθορίζει την  $k^\ddagger$ ). Αυτή η συχνότητα είναι πολύ πιο μικρή από τη συχνότητα μιας συνηθισμένης μοριακής δόνησης, διότι η ταλάντωση αυτή αντιστοιχεί στη διάσπαση του συμπλόκου (άρα η σταθερά επαναφοράς έχει πολύ μικρή τιμή). Γι' αυτό, επειδή  $h\nu/kT \ll 1$ , ο εκθετικός όρος μπορεί να αναπτυχθεί και η συνάρτηση επιμερισμού γίνεται  $kT/h\nu$ . Μπορούμε επομένως να γράψουμε

$$q_{C,m} = (kT/h\nu) \bar{q}_{C,m}, \quad (30.3.9)$$

όπου το  $\bar{q}$  παριστάνει τη συνάρτηση επιμερισμού όλων των άλλων βαθμών ελευθερίας του συμπλόκου. Επομένως, ο συντελεστής  $K^\ddagger$  είναι

$$K^\ddagger = (kT/h\nu) K, \quad (30.3.10\alpha)$$

$$K = (RT/p^\ominus) \bar{K}_p, \quad (30.3.10\delta)$$

$$\bar{K}_p = \{N_A \bar{q}_{C,m}^\ominus / q_{A,m}^\ominus q_{B,m}^\ominus\} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}, \quad (30.3.10\gamma)$$

όπου η  $\bar{K}_p$  είναι ένα είδος σταθεράς ισορροπίας, στην οποία όμως δεν λαμβάνεται υπ' όψιν ένας δονητικός βαθμός ελευθερίας του  $C^\ddagger$ .

Ο συνδυασμός των παραπάνω υπολογισμών δίνει

$$k_{\text{eff}} = k^\ddagger K^\ddagger = (\kappa\nu)(kT/h\nu)K,$$

που ανάγεται στην εξίσωση Eyring (η άγνωστη συχνότητα  $\nu$  απαλείφεται):

$$k_{\text{eff}} = \kappa(kT/h)K. \quad (30.3.11)$$

Επειδή η  $K$  δίνεται από την Εξ. (30.3.10δ) και εξαρτάται από τις συναρτήσεις επιμερισμού των A, B και  $C^\ddagger$ , καταλήγουμε σε μια αναλυτική έκφραση της σταθεράς δευτέρας τάξεως μιας στοιχειώδους μοριακής αντίδρασης συναρτήσει των μοριακών παραμέτρων των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

### 30.3(γ) Εφαρμογή της εξίσωσης Eyring

Οι συναρτήσεις επιμερισμού των αντιδρώντων μπορούν συνήθως να υπολογιστούν σχετικά εύκολα, είτε από φασματοσκοπικά δεδομένα σχετικά με τις ενεργειακές τους στάθμες ή από προσεγγιστικές εκφράσεις όπως εκείνες του Πίνακα 22.2. Η δυσκολία με την εξίσωση Eyring βρίσκεται στον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού του ενεργοποιημένου συμπλόκου, επειδή το  $C^\ddagger$  δεν μπορεί να μελετηθεί φασματοσκοπικά. Αναγκαζόμαστε έτσι να κάνουμε υποθέσεις γύρω από το μέγεθος, το σχήμα και τη δομή του.

Ως ένα πρώτο παράδειγμα, θεωρήστε την περίπτωση δύο σωματιδίων A και B χωρίς εσωτερική δομή, που συγκρούονται για να δώσουν ενεργοποιημένο σύμπλοκο της μορφής διατομικού μορίου, που διασπάται για να δώσει προϊόντα. Επειδή τα αντιδρώντα είναι "άτομα" χωρίς δομή, η μόνη συνεισφορά στις συναρτήσεις επιμερισμού είναι εκείνη της μεταφορικής κίνησης:

$$q_{A,m}^\ominus = V_m^\ominus / \Lambda_A^3, \quad q_{B,m}^\ominus = V_m^\ominus / \Lambda_B^3, \quad (30.3.12)$$

όπου  $\Lambda_j = h(\beta/2\pi m_j)^{1/2}$  και  $V_m^\ominus = RT/p^\ominus$ . Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι ένα διατομικό μόριο μάζας  $m_C = m_A + m_B$  και ροπής αδράνειας  $I$ . Έχει ένα δονητικό βαθμό, αλλά αυτός αντιστοιχεί στην κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης, και έτσι δεν εμφανίζεται στο  $\bar{q}_C$ . Έπεται ότι η γραμμομοριακή συνάρτηση επιμερισμού του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι

$$\bar{q}_{C,m}^\ominus = (2IkT/h^2)V_m^\ominus / \Lambda_C^3. \quad (30.3.13)$$

Επειδή η ροπή αδράνειας ενός διατομικού μορίου με μήκος δεσμού  $R_{AB}$  ισούται με  $\mu R_{AB}^2$ , όπου  $\mu$  η ανηγμένη μάζα, η έκφραση για τη σταθερά ταχύτητας είναι:

$$k_{\text{eff}} = (RT/p^\ominus) \left\{ \frac{(\kappa kT/h) N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3 V_m^\ominus (2IkT/h^2)}{V_m^{\ominus 2} \Lambda_C^3} \right\} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}$$

$$\begin{aligned}
&= \kappa(RT/h)(\Lambda_A \Lambda_B / \Lambda_C)^3 (2IkT/h^2) e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT} \\
&= N_A (8kT/\pi\mu)^{1/2} \pi \kappa R_{AB}^2 e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}, \quad (30.3.14)
\end{aligned}$$

και αναγνωρίζοντας το  $\kappa R_{AB}^2$  ως  $\sigma^*$ , την ενεργό διατομή της αντίδρασης, καταλήγουμε στην ίδια ακριβώς έκφραση που προέκυψε από την απλή θεωρία κρούσεων (Εξ. (30.1.5)).

### Παράδειγμα 30.3

Υπολογίστε την τάξη μεγέθους του παράγοντα  $P$  για την αντίδραση μεταξύ δύο μη γραμμικών μορίων.

- *Μέθοδος.* Χρησιμοποιήστε την εξίσωση Eyring δύο φορές, καταρχήν για δύο σωματίδια χωρίς δομή, και μετά για δύο μόρια με εσωτερική δομή (έτσι ώστε να μπορούν να στρέφονται και να δονούνται). Ο λόγος των δύο είναι ο  $P$ . Για τον υπολογισμό της τάξεως μεγέθους, υποθέστε ότι όλες οι μεταφορικές συναρτήσεις επιμερισμού είναι οι ίδιες, παρόμοια και για τις περιστροφικές και δονητικές συναρτήσεις επιμερισμού. Ένα μη γραμμικό  $N$ -ατομικό μόριο έχει τρεις μεταφορικούς, τρεις περιστροφικούς, και  $3N - 6$  δονητικούς βαθμούς ελευθερίας.
- *Απάντηση.* Για συγκρουόμενα σωματίδια χωρίς εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας,

$$q_{A,m}^\ominus = V_m^\ominus / \Lambda^3, \quad q_{B,m}^\ominus = V_m^\ominus / \Lambda^3, \quad \bar{q}_{C,m}^\ominus = q_r^\ominus V_m^\ominus / \Lambda^3.$$

Έτσι, από την Εξ. (30.3.10),

$$\begin{aligned}
k_{\text{eff}} &= \kappa(kT/h)(RT/p^\ominus) \{N_A q_r^\ominus \Lambda^6 / \Lambda^3 V_m^\ominus\} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT} \\
&= \kappa(RT/h) q_r^\ominus \Lambda^3 e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}.
\end{aligned}$$

Όταν υπάρχει εσωτερική δομή

$$\begin{aligned}
q_{A,m}^\ominus &= q_r^\ominus q_v^{3N-6} V_m^\ominus / \Lambda^3, \quad q_{B,m}^\ominus = q_r^\ominus q_v^{3N'-6} V_m^\ominus / \Lambda^3, \\
\bar{q}_{C,m}^\ominus &= q_r^\ominus q_v^{3(N+N')-7} V_m^\ominus / \Lambda^3.
\end{aligned}$$

Παρατηρήστε ότι ένας δονητικός βαθμός αφαιρέθηκε από τους βαθμούς του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Έπεται ότι

$$\begin{aligned}
k_{\text{eff}} &= \kappa(kT/h)(RT/p^\ominus) \left\{ \frac{N_A q_r^\ominus q_v^{3(N+N')-7} \Lambda^6}{\Lambda^3 q_r^\ominus q_v^{3(N+N')-12} V_m^\ominus} \right\} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT} \\
&= \kappa(RT/h) \{q_v^\ominus \Lambda^3 / q_r^\ominus\} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}.
\end{aligned}$$

Σύγκριση των δύο αποτελεσμάτων δίνει

$$P = q_v^\ominus / q_r^\ominus.$$

Και επειδή  $q_v/q_r \approx \frac{1}{30}$ ,  $P \approx 3 \times 10^{-9}$ .

- *Σχόλιο.* Ο υπολογισμός δείχνει ότι για αντιδράσεις με παρόμοιες ενέργειες ενεργοποίησης, οι σταθερές ταχύτητας για αντιδράσεις μεταξύ πολύπλοκων μορίων στην αέρια φάση πρέπει να είναι πολύ πιο αργές από τις αντιδράσεις μεταξύ απλών μορίων.

- Άσκηση. Υπολογίστε τον παράγοντα  $P$  για δύο γραμμικά μόρια που σχηματίζουν ένα μη γραμμικό ενεργοποιημένο σύμπλοκο.

$$[P = q_v/q_r \approx \frac{1}{50}]$$

Ως ένα δεύτερο παράδειγμα, θεωρήστε την επίδραση της δευτερίωσης σε μία αντίδραση της οποίας το καθοριστικό στάδιο είναι η διάσπαση ενός δεσμού C-H. Η συντεταγμένη αντίδρασης αντιστοιχεί στην έκταση του C-H δεσμού, και το διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας φαίνεται στο Σχ. 30.4. Με τη δευτερίωση, η κύρια μεταβολή είναι η ελάττωση της μηδενικής ενεργειακής στάθμης του δεσμού (επειδή το δευτέριο είναι πιο βαρύ). Εντούτοις το διάγραμμα αντίδρασης δεν μεταβάλλεται, αφού η σχετική δόνηση στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι πολύ χαλαρή, και οι μηδενικές ενέργειες της πρωτονιομένης και της δευτεριωμένης μορφής του συμπλόκου είναι ίδιες.

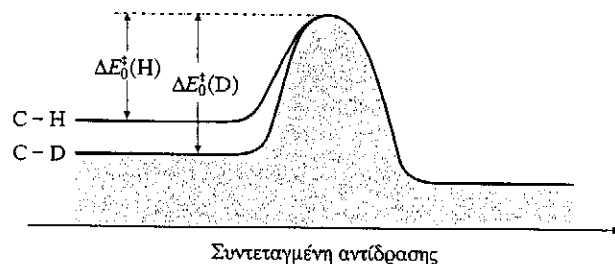
Υποθέτουμε ότι η δευτερίωση επηρεάζει μόνο τη συντεταγμένη αντίδρασης, και έτσι οι συναρτήσεις επιμερισμού για όλους τους άλλους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας παραμένουν αμετάβλητες. Οι μεταφορικές συναρτήσεις επιμερισμού μεταβάλλονται με τη δευτερίωση, αλλά η μάζα του υπόλοιπου μορίου είναι συνήθως τόσο μεγάλη που η μεταβολή είναι ασήμαντη. Η τιμή της  $\Delta E_0^\ddagger$  αλλάζει λόγω της μεταβολής της μηδενικής ενέργειας, και

$$\begin{aligned} \Delta E_0^\ddagger(\text{C-D}) - \Delta E_0^\ddagger(\text{C-H}) &= N_A \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega(\text{C-H}) - \frac{1}{2} \hbar \omega(\text{C-D}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} N_A \hbar k_f^{\frac{1}{2}} \left\{ (1/\mu_{\text{CH}})^{\frac{1}{2}} - (1/\mu_{\text{CD}})^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (30.3.15) \end{aligned}$$

όπου  $k_f$  είναι η σταθερά επαναφοράς του δεσμού και  $\mu$  η ανηγμένη μάζα. Επειδή όλες οι συναρτήσεις επιμερισμού είναι οι ίδιες (εκ παραδοχής), οι σταθερές ταχύτητας για τα δύο είδη πρέπει να έχουν λόγο

$$k_{\text{C-D}}/k_{\text{C-H}} = \exp\{\hbar k_f^{1/2}/2kT\} [(1/\mu_{\text{CD}})^{1/2} - (1/\mu_{\text{CH}})^{1/2}]. \quad (30.3.16)$$

Αυτό προβλέπει ότι στη θερμοκρασία δωματίου η διάσπαση του C-H πρέπει να είναι περίπου επτά φορές ταχύτερη από τη διάσπαση του C-D, όταν οι υπόλοιπες συνθήκες είναι οι ίδιες, με κύριο λόγο τη μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης στην περίπτωση του C-H λόγω της μεγαλύτερης μηδενικής ενέργειάς του.



Σχ. 30.4: Η μεταβολή στο διάγραμμα μιας αντίδρασης όταν ο δεσμός που διασπάται έχει δευτεριωθεί. Η μόνη σημαντική μεταβολή είναι αυτή της μηδενικής ενέργειας των αντιδρώντων, η οποία είναι πιο χαμηλή στο δεσμό C-D από ό,τι στον C-H. Έτσι, η ενέργεια ενεργοποίησης του C-D είναι μεγαλύτερη από αυτήν του C-H.



### 30.3(δ) Θερμοδυναμική ανάλυση

Εάν δεχτούμε ότι η  $\bar{K}_p$  είναι μια σταθερά ισορροπίας (παρόλο που ένας βαθμός του  $C^\ddagger$  δεν έχει περιληφθεί), μπορούμε να την εκφράσουμε συναρτήσει μιας γραμμομοριακής ελεύθερης ενέργειας ενεργοποίησης με τη σχέση

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \bar{K}_p. \quad (30.3.17)$$

Τότε η σταθερά ταχύτητας γίνεται

$$k_{\text{eff}} = \kappa (kT/h) (RT/p^\ominus) e^{-\Delta G^\ddagger/RT}. \quad (30.3.18)$$

Επειδή  $G = H - TS$ , η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να διαχωριστεί στην εντροπία ενεργοποίησης ( $\Delta S^\ddagger$ ) και στην ενθαλπία ενεργοποίησης ( $\Delta H^\ddagger$ ) γράφοντας

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger. \quad (30.3.19)$$

Η ελεύθερη ενέργεια, η ενθαλπία και η εντροπία ενεργοποίησης χρησιμοποιούνται ευρέως για την περιγραφή πειραματικών ταχυτήτων αντίδρασης, ειδικά για τις οργανικές αντιδράσεις σε διαλύματα, και απαντώνται όταν οι σχέσεις μεταξύ σταθερών ισορροπίας και ταχυτήτων αντιδράσεων διερευνώνται με την ανάλυση συσχετισμού. Στην ανάλυση συσχετισμού ο  $\ln K (= -\Delta_r G^\ominus/RT)$  παριστάνεται ως προς τον  $\ln \kappa (\propto -\Delta G^\ddagger/RT)$ , και σε πολλές περιπτώσεις η σχέση είναι γραμμική: αυτή είναι η προέλευση του ονόματος γραμμική σχέση ελεύθερης ενέργειας (LFER, βλέπε Για περαιτέρω μελέτη).

Αντικαθιστώντας την Εξ. (30.3.19) στην Εξ. (30.3.18), και ενσωματώνοντας την  $\kappa$  στον όρο της εντροπίας, προκύπτει

$$k_{\text{eff}} = (kT/h) (RT/p^\ominus) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}. \quad (30.3.20)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να εκφραστεί υπό μορφή Arrhenius με την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  να προκύπτει από τον ορισμό της Εξ. (28.3.5): έπειτα από σύντομους υπολογισμούς\* βρίσκουμε ότι

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT. \quad (30.3.21)$$

\* Γράψτε  $RT/p^\ominus = V_m^\ominus$  και  $k_{\text{eff}} = (kT/h) V_m^\ominus \bar{K}_p$  και λάβετε

$$\begin{aligned} E_a &= RT^2 (\partial \ln k_{\text{eff}} / \partial T)_V = (RT^2 / k_{\text{eff}}) (\partial k_{\text{eff}} / \partial T)_V \\ &= (RT / \bar{K}_p) (\partial T \bar{K}_p / \partial T)_V = (RT / \bar{K}_p) \{ \bar{K}_p + T (\partial \bar{K}_p / \partial T)_V \} \\ &= RT + RT^2 (\partial \ln \bar{K}_p / \partial T)_V = RT + \Delta U^\ddagger, \end{aligned}$$

όπου  $\Delta U^\ddagger$  είναι η (γραμμομοριακή) εσωτερική ενέργεια ενεργοποίησης. Επειδή  $\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger - RT$  για μια αντίδραση ιδανικών αερίων  $A+B \rightarrow C^\ddagger$ , έπεται ότι  $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$ . Για μια αντίδραση σε διάλυμα  $\Delta H^\ddagger \approx \Delta U^\ddagger$ , και έτσι  $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ .

(Αυτή είναι η περίπτωση μιας διμοριακής αντίδρασης στην αέρια φάση για μια αντίδραση σε διάλυμα  $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ , βλέπε υποσημείωση.) Έπεται ότι

$$k_{\text{eff}} = A e^{-E_a/RT}, \quad A = (kT e^2/h)(RT/p^\ominus) e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (30.3.22)$$

Έτσι,

$$\Delta S^\ddagger = R \ln\{hAp^\ominus/N_A e^2 k^2 T^2\}. \quad (30.3.23)$$

Μια πρακτική μορφή αυτής της έκφρασης δίνεται στο ακόλουθο Παράδειγμα.

#### Παράδειγμα 30.4

Υπολογίστε την ελεύθερη ενέργεια, την ενθαλπία και την εντροπία ενεργοποίησης της υδρογόνωσης δευτέρας τάξεως του αιθανίου στους 355 °C χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα 30.1.

- *Μέθοδος.* Από τον Πίνακα,  $A = 1,24 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $E_a = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Για μια στοιχειώδη διμοριακή αντίδραση στην αέρια φάση, η  $\Delta H^\ddagger$  σχετίζεται με την  $E_a$  με την Εξ. (30.3.21). Η εντροπία ενεργοποίησης λαμβάνεται χρησιμοποιώντας την Εξ. (30.3.23), η οποία (με  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ ) μπορεί να γραφεί στην πρακτική μορφή:

$$hAp^\ominus/N_A e^2 k^2 T^2 = 7,8119 \times 10^{-11} (A/\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}) / (T/\text{K})^2,$$

οπότε

$$\Delta S^\ddagger = R \ln\{7,8119 \times 10^{-11} (A/\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}) / (T/\text{K})^2\}.$$

Τελικά, βρείτε την  $\Delta G^\ddagger$  χρησιμοποιώντας την Εξ. (30.3.19).

- *Απάντηση.* Από την Εξ. (30.3.21):

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT = (180 - 2 \times 5,2) \text{ kJ mol}^{-1} = +170 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Από την πιο πάνω έκφραση,

$$\Delta S^\ddagger = R \ln\{(7,8119 \times 10^{-11}) \times (1,24 \times 10^6) / 628^2\} = -184 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Από την Εξ. (30.3.19),

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = +286 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- *Σχόλιο.* Παρατηρήστε τη μεγάλη αρνητική εντροπία ενεργοποίησης. Η τιμή του  $A$  από την απλή θεωρία κρούσεων που υπολογίστηκε στο Παράδειγμα 30.1 αντιστοιχεί σε μια πολύ λιγότερο αρνητική τιμή ( $-73 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

- *Άσκηση.* Επαναλάβετε τον υπολογισμό για την αντίδραση  $\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$  στους 298 K.

$$[-2,5 \text{ kJ mol}^{-1}, -58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, +15 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

Στο σημείο αυτό μπορούμε να κάνουμε τη σύνδεση με την έκφραση για τη σταθερά ταχύτητας που προέκυψε από τη θεωρία κρούσεων. Στη θεωρία κρούσεων ο προεκθετικός παράγοντας  $A$  καθορίζεται από τη

συχνότητα των κρούσεων στο αέριο. Αλλά κάθε κρούση αντιστοιχεί σε μείωση της εντροπίας (διότι τα σωματίδια πλησιάζουν μεταξύ τους, οπότε ελαττώνεται η αταξία του συστήματος). Έτσι, η αρνητική τιμή της  $\Delta S^\ddagger$  αντανάκλα την πραγματοποίηση κρούσεων. Επιπλέον, οι κρούσεις με καθορισμένους σχετικούς προσανατολισμούς αντιστοιχούν σε ακόμη μεγαλύτερη μείωση της εντροπίας από εκείνη που αντιστοιχεί στις τυχαίες κρούσεις, οπότε η εντροπία ενεργοποίησης θα πρέπει να είναι ακόμη πιο αρνητική. Έτσι, η τιμή του  $A$  ελαττώνεται, κάτι που στη θεωρία κρούσεων λαμβάνεται υπ' όψιν με το στερεοχημικό παράγοντα,  $P$ .

### 30.3(ε) Αντιδράσεις μεταξύ ιόντων

στ

Η εφαρμογή της θεωρίας του ενεργοποιημένου συμπλόκου στις αντιδράσεις διαλυμάτων είναι πολύ πολύπλοκη, επειδή ο διαλύτης συμμετέχει στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο. Είναι πολύ πιο εύκολο να χρησιμοποιηθεί η θερμοδυναμική προσέγγιση της θεωρίας, συνδυάζοντας τη σχέση

$$d[P]/dt = k^\ddagger [C^\ddagger] \quad (30.3.24)$$

με την

$$K = \{a_C/a_A a_B\}_{eq} = K_\gamma \{[C^\ddagger]/[A][B]\}_{eq}, \quad (30.3.25)$$

όπου η  $K_\gamma$  είναι ο λόγος των συντελεστών ενεργότητας,  $\gamma_C/\gamma_A \gamma_B$ . Τότε

$$d[P]/dt = k_{eff}[A][B], \quad k_{eff} = k^\ddagger (K/K_\gamma). \quad (30.3.26)$$

Εάν  $k_{eff}^0$  είναι η σταθερά ταχύτητας όταν οι συντελεστές ενεργότητας είναι ίσοι με τη μονάδα,

$$k_{eff} = \{\gamma_A \gamma_B / \gamma_C\} k_{eff}^0. \quad (30.3.27)$$

Αυτή η εξέταση μπορεί να επεκταθεί εκφράζοντας τους συντελεστές ενεργότητας συναρτήσει της ιοντικής ισχύος του διαλύματος, χρησιμοποιώντας τη θεωρία Debye-Hückel (Ενότητα 11.2, ειδικά την Εξ. (11.2.11)) με τη μορφή:

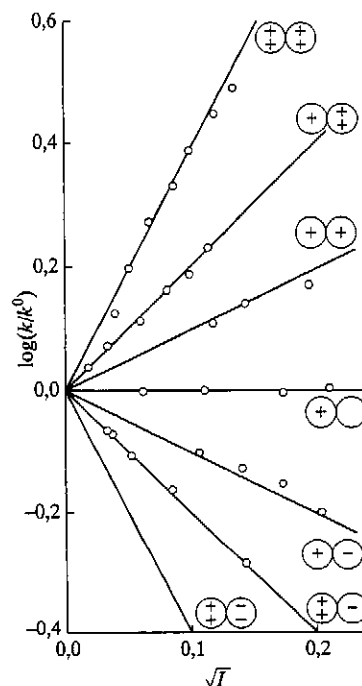
$$\log \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2},$$

οπότε

$$\begin{aligned} \log k_{eff} &= \log k_{eff}^0 - A\{z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\} I^{1/2}, \\ \log k_{eff} &= \log k_{eff}^0 + 2Az_A z_B I^{1/2}. \end{aligned} \quad (30.3.28)$$

(Τα φορτία των  $A$  και  $B$  είναι  $z_A$  και  $z_B$ , και έτσι το φορτίο του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι  $z_A + z_B$ , όπου τα  $z_j$  είναι θετικά για κατιόντα και αρνητικά για ανιόντα.)

Η τελευταία εξίσωση δείχνει ότι η σταθερά ταχύτητας για μια αντίδραση μεταξύ ιόντων εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος: αυτό είναι το *κινητικό φαινόμενο του άλατος*, Σχ. 30.5. Συνέπεια αυτού είναι ότι ο προσδιορισμός της ιοντικής ισχύος είναι σημαντικός στον καθορισμό της σταθεράς ταχύτητας μιας ιοντικής αντίδρασης. Επιπλέον,



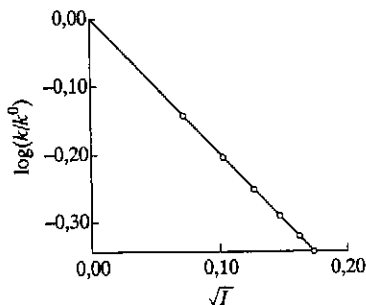
Σχ. 30.5: Πειραματικές δοκιμές του κινητικού φαινομένου του άλατος για αντιδράσεις σε νερό στους 298 K. Οι τύποι των ιόντων παριστάνονται με σφαίρες, και οι κλίσεις των ευθειών είναι αυτές που δίνονται από τον οριακό νόμο των Debye-Hückel μέσω της Εξ. (30.3.28).

εάν τα ιόντα έχουν το ίδιο φορτίο (π.χ. μια αντίδραση μεταξύ κατιόντων), τότε αυξάνοντας την ιοντική ισχύ (π.χ. με την προσθήκη αδρανών ιόντων) η σταθερά ταχύτητας *αυξάνεται*. Αυτό συμβαίνει επειδή ο σχηματισμός ενός απλού αλλά πολύ φορτισμένου ιοντικού συμπλόκου από δύο λιγότερο φορτισμένα ιόντα έχει μεγαλύτερη ιοντική ισχύ αφού το νέο ιόν έχει πιο πυκνή ιοντική ατμόσφαιρα. Αντίστροφα, ιόντα αντίθετου φορτίου αντιδρούν πιο αργά σε διαλύματα υψηλής ιοντικής ισχύος. Αυτό συμβαίνει επειδή τα φορτία εξουδετερώνονται και το σύμπλοκο αλληλεπιδρά λιγότερο με την ατμόσφαιρά του από ό,τι τα διαχωρισμένα ιόντα.

### Παράδειγμα 30.5

Η μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας σε σχέση με την ιοντική ισχύ για την αλκαλική υδρόλυση του  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Τι μπορούμε να συμπεράνουμε για το φορτίο του ενεργοποιημένου συμπλόκου στο καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης;

$I$	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
$k/k^0$	0,718	0,631	0,562	0,515	0,475	0,447



**Σχ. 30.6:** Η πειραματική εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας μιας αντίδρασης υδρόλυσης από την ιοντική ισχύ. Η κλίση παρέχει πληροφορίες για τα είδη των φορτίων που συμμετέχουν στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο στο καθοριστικό στάδιο. Βλέπε Παράδειγμα 30.5.

- *Μέθοδος.* Παραστήστε το  $\log(k/k^0)$  ως προς  $I^{1/2}$ . Η κλίση θα είναι  $1,02z_A z_B$ . Για το ιόν  $\text{OH}^-$ ,  $z_A = -1$ . Από την κλίση, βρείτε το φορτίο του άλλου ιόντος που συμμετέχει στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο.

- *Απάντηση.* Σχηματίστε τον ακόλουθο πίνακα:

$I$	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
$I^{1/2}$	0,071	0,100	0,122	0,141	0,158	0,173
$\log(k/k^0)$	-0,14	-0,20	-0,25	-0,29	-0,32	-0,35

Τα σημεία αυτά παριστάνονται στο Σχ. 30.6. Η κλίση της ευθείας (ελάχιστων τετραγώνων) είναι  $-2,1$ , κάτι που δείχνει ότι  $z_B = +2$ . Έτσι, το σύμπλοκο ιόν φαίνεται να συμμετέχει στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο με το  $\text{OH}^-$ .

- *Σχόλιο.* Η σταθερά ταχύτητας επηρεάζεται επίσης από τη σχετική διαπερατότητα του μέσου (βλέπε Πρόβλημα 30.29).
- *Άσκηση.* Είναι γνωστό ότι ένα ιόν με αριθμό φορτίου  $+1$  συμμετέχει στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο μιας αντίδρασης. Εξάγετε το φορτίο του άλλου ιόντος από τα ακόλουθα δεδομένα:

$I$	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
$k/k^0$	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96	0,95

[-1]

## 30.4 Δυναμική μοριακών κρούσεων

NA? (δυναμική)

Φτάνουμε πλέον στο τρίτο και πιο λεπτομερές στάδιο μελέτης των παραγόντων που επηρεάζουν την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων: την περιγραφή των μεμονωμένων συμβάντων. Χρησιμοποιώντας μοριακές δέσμες έχουμε τη δυνατότητα να μελετήσουμε κρούσεις μεταξύ μορίων που βρίσκονται σε προεπιλεγμένες ενεργειακές καταστάσεις, και να καθορίσουμε τις καταστάσεις των προϊόντων μιας δραστηκής κρούσης.

Πληροφορίες αυτού του είδους είναι πολύ σημαντικές αν θέλουμε να έχουμε την πλήρη εικόνα μιας αντίδρασης, επειδή η σταθερά ταχύτητας είναι ένας μέσος όρος από όλα τα συμβάντα κατά τα οποία αντιδρώντα σε διαφορετικές αρχικές καταστάσεις μετατρέπονται σε προϊόντα στις τελικές τους καταστάσεις. Εντούτοις, απέχουμε πολύ από το να έχουμε μια πλήρη θεωρία, επειδή οι περισσότερες από τις αντιδράσεις που μας ενδιαφέρουν γίνονται σε διαλύματα, και η ικανότητά μας να μελετούμε επιμέρους διαδικασίες στα υγρά είναι ακόμη περιορισμένη.

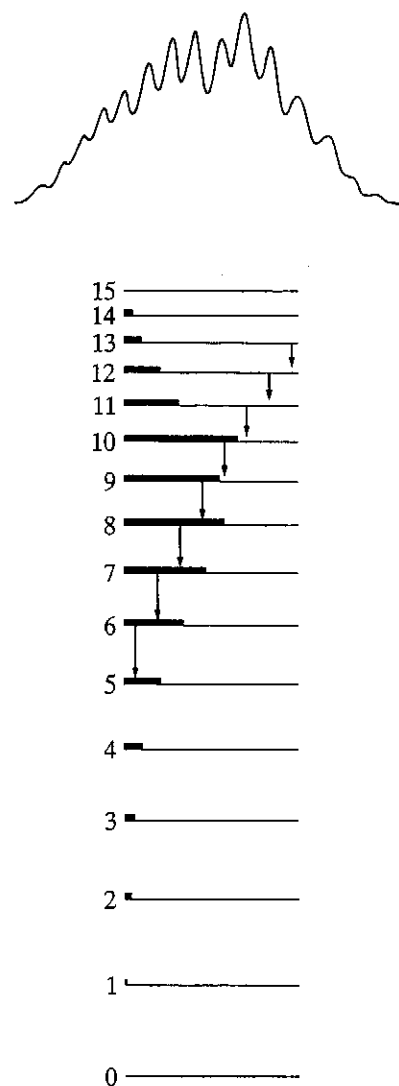
### 30.4(α) Δραστικές κρούσεις

Από τις μοριακές δέσμες προέρχεται λεπτομερής πειραματική πληροφόρηση, και ιδιαίτερα από διασταυρούμενες μοριακές δέσμες (Ενότητα 24.5). Ο ανιχνευτής προϊόντων της κρούσης δύο δεσμών μπορεί να στρέφεται σε διαφορετικές γωνίες και έτσι μπορεί να καθοριστεί η *γωνιακή κατανομή* των προϊόντων. Επιπλέον, ο ανιχνευτής έχει την ικανότητα να διακρίνει προϊόντα σε διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις. Έτσι, αφού μπορούμε να “προετοιμάσουμε” τα μόρια των προσπιπτούσων δεσμών σε διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις (π.χ. σε διαφορετική μεταφορική ενέργεια χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενους επιλεκτήρες ή και υπερηχητικούς σωλήνες ή σε διαφορετική δονητική ενέργεια χρησιμοποιώντας επιλεγμένες διεγέρσεις με laser) και διαφορετικούς προσανατολισμούς (χρησιμοποιώντας ηλεκτρικά πεδία), είναι δυνατόν να μελετηθεί η εξάρτηση της επιτυχίας των κρούσεων από αυτές τις παραμέτρους καθώς και το πώς αυτές επηρεάζουν τις ιδιότητες των εξερχόμενων σωματιδίων. Μια χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη της ενεργειακής κατανομής των προϊόντων είναι η *υπέρυθρη χημειοφωταύγεια*, στην οποία δονητικά διεγερμένα μόρια εκπέμπουν υπέρυθη ακτινοβολία καθώς επανέρχονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Μελετώντας τις εντάσεις των γραμμών του φάσματος εκπομπής είναι δυνατό να καθορίσουμε τον πληθυσμό των δονητικών καταστάσεων, Σχ. 30.7.

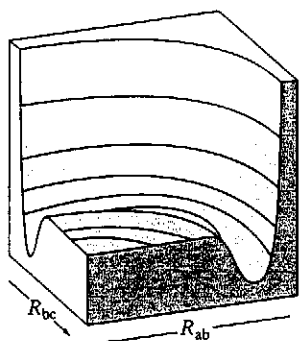
### 30.4(β) Δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες

Μια από τις πιο σημαντικές έννοιες για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των δεσμών είναι η *δυναμική ενεργειακή επιφάνεια* μιας αντίδρασης, δηλαδή η δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση των σχετικών θέσεων όλων των ατόμων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Για παράδειγμα, σε μια κρούση μεταξύ ενός ατόμου H και ενός μορίου H<sub>2</sub>, η δυναμική ενεργειακή επιφάνεια είναι το διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας ως προς όλες τις σχετικές θέσεις των τριών πυρήνων υδρογόνου. Λεπτομερείς υπολογισμοί δείχνουν ότι η ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση είναι ελάχιστη αν η προσέγγιση γίνεται στη διεύθυνση του άξονα H-H. Έτσι, περιοριζόμαστε προς το παρόν στη μελέτη των συγγραμμικών κρούσεων. Για τον ορισμό των διαπυρηνικών αποστάσεων απαιτούνται πλέον δύο παράμετροι: η μία είναι η απόσταση H<sub>a</sub>-H<sub>b</sub>, R<sub>ab</sub>, και η άλλη η απόσταση H<sub>b</sub>-H<sub>c</sub>, R<sub>bc</sub>.

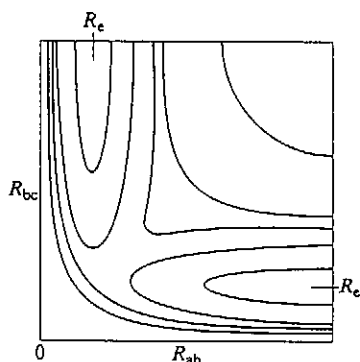
Αρχικά, η R<sub>ab</sub> είναι άπειρη και η R<sub>bc</sub> είναι το μήκος ισορροπίας του δεσμού H<sub>2</sub>. Έπειτα από μια επιτυχημένη κρούση, η R<sub>ab</sub> είναι ίση με το μήκος δεσμού και η R<sub>bc</sub> είναι άπειρη. Η ολική ενέργεια ενός συστήματος τριών ατόμων εξαρτάται από τις σχετικές αποστάσεις τους, και μπορεί να δρεθεί χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Born-Oppenheimer (Κεφά-



Σχ. 30.7: Η υπέρυθη χημειοφωταύγεια του προϊόντος CO από την αντίδραση  $O+CS \rightarrow CO+S$  οφείλεται στην εκπομπή ακτινοβολίας κατά την αποκατάσταση της ισορροπίας των πληθυσμών των δονητικών καταστάσεων του CO.



Σχ. 30.8: Η δυναμική ενεργειακή επιφάνεια για την αντίδραση μεταξύ H και H<sub>2</sub>, όταν τα άτομα είναι συγγραμμικά.



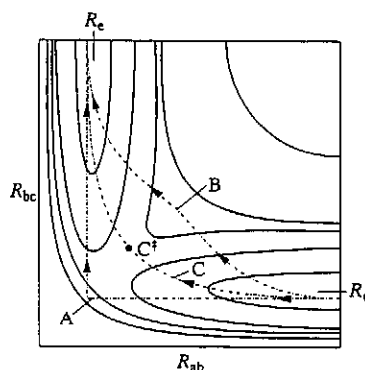
Σχ. 30.9: Το ισοδυναμικό διάγραμμα (με γραμμές ίσης δυναμικής ενέργειας) που αντιστοιχεί στην επιφάνεια του σχήματος 30.8. Με R<sub>c</sub> σημειώνεται το μήκος ισορροπίας του δεσμού ενός μορίου H<sub>2</sub> (πιο αυστηρά, αντιστοιχεί στην κατάσταση όπου το τρίτο άτομο βρίσκεται στο άπειρο).

λαιο 16), κατά την οποία όλα τα άτομα θεωρούνται "παγωμένα" στις στιγμιαίες θέσεις τους. Η γραφική παράσταση της ολικής ενέργειας του συστήματος ως προς R<sub>ab</sub> και R<sub>bc</sub> αποτελεί τη *δυναμική ενεργειακή επιφάνεια* της συγγραμμικής κρούσης, Σχ. 30.8. Συνήθως παρουσιάζεται με ένα ισοδυναμικό διάγραμμα, Σχ. 30.9.

Όταν η τιμή της R<sub>ab</sub> είναι πολύ μεγάλη, οι μεταβολές της δυναμικής ενέργειας με την αλλαγή της R<sub>bc</sub> αντιστοιχούν στη δυναμική ενέργεια ενός απομονωμένου μορίου H<sub>2</sub>, του οποίου το μήκος δεσμού μεταβάλλεται. Η τομή της επιφάνειας για R<sub>ab</sub> = ∞, για παράδειγμα, είναι ίδια με την καμπύλη δυναμικής ενέργειας του H<sub>2</sub> του σχήματος 16.3. Στο άλλο άκρο του διαγράμματος όπου η R<sub>bc</sub> είναι πολύ μεγάλη, η τομή της επιφάνειας είναι η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας ενός απομονωμένου μορίου H<sub>a</sub> - H<sub>b</sub>.

Η πραγματική διαδρομή των ατόμων εξαρτάται από την ολική τους ενέργεια, το άθροισμα κινητικής και δυναμικής. Παρ' όλ' αυτά, μπορούμε να αποκτήσουμε μια γενική ιδέα για τις πιθανές διαδρομές, λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο τη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια, αναζητώντας διαδρομές που αντιστοιχούν σε ελάχιστη δυναμική ενέργεια. Για παράδειγμα, θεωρήστε τη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας καθώς το H<sub>a</sub> προσεγγίζει το μόριο H<sub>b</sub> - H<sub>c</sub>. Αν το μήκος του δεσμού H<sub>b</sub> - H<sub>c</sub> υποτεθεί σταθερό κατά την προσέγγιση του H<sub>a</sub>, τότε η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του συστήματος ακολουθεί τη διαδρομή A του σχήματος 30.10. Όπως φαίνεται, η δυναμική ενέργεια αυξάνεται καθώς το H<sub>a</sub> διασπά το μόριο και έπειτα μειώνεται απότομα καθώς το H<sub>c</sub> αποχωρίζεται και απομακρύνεται. Μπορούμε να φανταστούμε και την εναλλακτική διαδρομή B, κατά την οποία το μήκος του δεσμού H<sub>b</sub> - H<sub>c</sub> αυξάνεται όταν το H<sub>a</sub> είναι ακόμα πολύ μακριά. Είναι φανερό ότι και οι δύο διαδρομές, αν και είναι πραγματοποιήσιμες (αρκεί τα σωματίδια να έχουν αρκετή αρχική κινητική ενέργεια), οδηγούν το σύστημα σε περιοχές μεγάλης δυναμικής ενέργειας.

Η διαδρομή που αντιστοιχεί στην ελάχιστη δυναμική ενέργεια παραμένει με C. Η R<sub>bc</sub> αυξάνεται όταν το H<sub>a</sub> έχει πλησιάσει και αρχίζει να σχηματίζει δεσμό με το H<sub>b</sub>. Η παρουσία του νέου ατόμου απαιτεί τη χαλάρωση του δεσμού H<sub>b</sub> - H<sub>c</sub>, και παρόλο που η δυναμική ενέργεια αυξάνεται, φτάνει μόνο μέχρι το *σαγματικό σημείο* (ή *σάγμα*), που σημειώνεται με C<sup>‡</sup>. Η διαδρομή ελάχιστης δυναμικής ενέργειας είναι

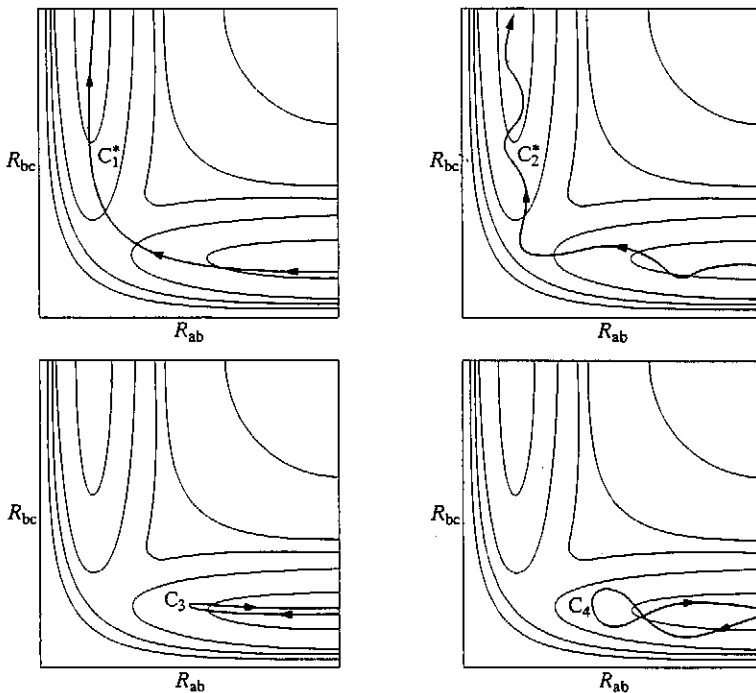


Σχ. 30.10: Διάφορες διαδρομές στη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια του Σχ. 30.9. Η A αντιστοιχεί στη διαδρομή κατά την οποία η R<sub>bc</sub> διατηρείται σταθερή καθώς το H<sub>2</sub> πλησιάζει. Η B αντιστοιχεί στη διαδρομή κατά την οποία η R<sub>bc</sub> αυξάνεται πολύ νωρίς καθώς το H<sub>a</sub> πλησιάζει. Η C είναι η διαδρομή διαμέσου της βάσης της δυναμικής κοιλιάς.

λοιπόν η διαδρομή C, από τη βάση της κοιλάδας, διαμέσου του σαγματικού σημείου, και προς τη βάση της άλλης κοιλάδας καθώς το  $H_c$  απομακρύνεται και ο νέος δεσμός  $H_a - H_b$  παίρνει την τιμή ισορροπίας του. Η διαδρομή αυτή είναι η *συντεταγμένη αντίδρασης* που αναφέραμε στην Ενότητα 30.3(α).

### 30.4(γ) Κίνηση επάνω στην επιφάνεια

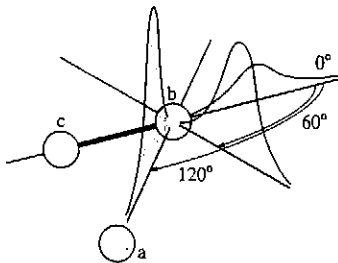
Τα ερωτήματα που διερευνώνται με τη μελέτη των μοριακών δεσμών, μπορούν να εξεταστούν με βάση το πώς τα μόρια κινούνται μέσα από τη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια όταν έχουν και κινητική ενέργεια. Για να μπορέσουν τα σωματίδια να ακολουθήσουν τη διαδρομή C από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, θα πρέπει να έχουν αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να φτάσουν στο σαγματικό σημείο. Η μορφή της επιφάνειας μπορεί λοιπόν να εξεταστεί πειραματικά μεταβάλλοντας τη σχετική ταχύτητα προσέγγισης, και καθορίζοντας την κινητική ενέργεια στην οποία η αντίδραση συμβαίνει. Αν η κρούση γίνει με μεγάλη κινητική ενέργεια, το σαγματικό σημείο μπορεί να υπερπηδηθεί και να ακολουθηθεί μια διαδρομή που οδηγεί σε δονητική διέγερση του προϊόντος μορίου, Σχ. 30.11. Παρατηρώντας το βαθμό δονητικής διέγερσης των προϊόντων, μπορούμε να διερευνήσουμε με λεπτομέρεια τη μορφή της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας.



**Σχ. 30.11:** Μερικές επιτυχείς (\*) και μη επιτυχείς τροχιές. Η  $C_1^*$  αντιστοιχεί σε μια διαδρομή κατά μήκος της βάσης της κοιλάδας. Η  $C_2^*$  αντιστοιχεί σε μια προσέγγιση του A προς ένα δονητικά διεγερμένο μόριο BC και στο σχηματισμό ενός δονητικά διεγερμένου μορίου AB καθώς το C απομακρύνεται. Η  $C_3$  αντιστοιχεί στην περίπτωση που το A πλησιάζει ένα μη διεγερμένο δονητικά μόριο BC, αλλά όχι με αρκετή μεταφορική κινητική ενέργεια. Η  $C_4$  αντιστοιχεί στην προσέγγιση του A προς ένα δονητικά διεγερμένο μόριο BC, αλλά η ενέργεια και η φάση της δόνησης δεν επαρκούν για αντίδραση.

Ένα πρακτικό ερώτημα είναι το κατά πόσο είναι προτιμότερο τα αντιδρώντα σωματίδια να συγκρούονται με μεγάλη μεταφορική κινητική ενέργεια, ή εάν η αντίδραση πραγματοποιείται πιο αποτελεσματικά όταν η ενέργεια είναι κυρίως δονητική. Για παράδειγμα, είναι άραγε η τροχιά  $C_2^*$  στο Σχ. 30.11, όπου το μόριο  $H_b-H_c$  είναι αρχικά δονητικά διεγερμένο, πιο αποτελεσματική ώστε να οδηγήσει σε αντίδραση, από ό,τι η τροχιά  $C_1^*$ , όπου η ολική ενέργεια είναι ίδια αλλά είναι σε μεγάλο ποσοστό μεταφορική κινητική ενέργεια; Στη συνέχεια θα αναφερθούμε σε κάποιες απαντήσεις ερωτήσεων ανάλογων με αυτή.

Σχετικό είναι και το ερώτημα του πώς η πληροφορία που λαμβάνεται από τις μελέτες των μοριακών δεσμών συσχετίζεται με την τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης. Αυτό είναι το πιο πολύπλοκο μέρος της ανάλυσης, καθώς σε μια κοινή αντίδραση τα συγκρούμενα μόρια έχουν πολλές διαφορετικές τιμές ενέργειας και βρίσκονται σε πολλές διαφορετικές περιστροφικές και δονητικές καταστάσεις. Κάθε μεμονωμένη κρούση μπορεί να θεωρηθεί ως μια τροχιά επάνω στη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια της αντίδρασης. Μερικές από αυτές τις τροχιές θα είναι επιτυχείς (η  $C_1^*$  και η  $C_2^*$  στο Σχ. 30.11) και μερικές μη επιτυχείς (η  $C_3$  και η  $C_4$ ) είτε διότι δεν έχουν αρκετή ενέργεια είτε διότι η ενέργεια δεν είναι κατανομημένη κατάλληλα. Η ταχύτητα αντίδρασης είναι μία μέση τιμή από όλες αυτές τις δυνατές τροχιές, και έτσι ο υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας απαιτεί να υπολογιστεί ένας μεγάλος αριθμός τροχιών και στη συνέχεια να βρεθεί με κάποιο τρόπο η μέση τιμή. Μια τεχνική για την εύρεση της μέσης τιμής, με τρόπο ώστε να είναι συνεπής με την κατανομή Boltzmann των πληθυσμών των καταστάσεων του συστήματος, είναι η μέθοδος Monte Carlo.



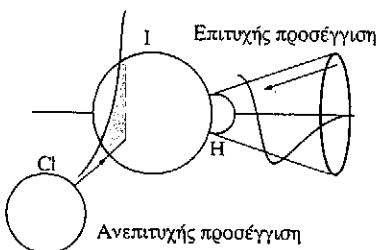
Σχ. 30.12: Μια ένδειξη της ανισοτροπίας των μεταβολών της δυναμικής ενέργειας καθώς το  $H$  πλησιάζει το  $H_2$  από διαφορετικές γωνίες. Το φράγμα δυναμικού είναι ελάχιστο όταν η προσέγγιση είναι συγγραμμική. Οι καμπύλες δείχνουν τη δυναμική ενέργεια κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης για κάθε περίπτωση.

### 30.4(δ) Μερικά πειραματικά αποτελέσματα και υπολογισμοί

Στην ενότητα αυτή θα απαντήσουμε σε μερικές από τις ερωτήσεις που θέσαμε προηγουμένως, και θα δούμε πώς η μελέτη των κρούσεων και ο υπολογισμός των δυναμικών ενεργειακών επιφανειών μάς βοηθούν στην κατανόηση της πορείας μιας αντίδρασης.

(1) Αποτελεί η συγγραμμική προσέγγιση τη διαδρομή με την ελάχιστη δυναμική ενέργεια; Το Σχ. 30.12 δείχνει τα αποτελέσματα ενός υπολογισμού της δυναμικής ενέργειας καθώς ένα άτομο υδρογόνου προσεγγίζει ένα μόριο υδρογόνου από διαφορετικές γωνίες με το δεσμό του  $H_2$  να αποκτά το βέλτιστο μήκος σε κάθε περίπτωση. Το φράγμα της δυναμικής ενέργειας είναι ελάχιστο όταν η προσέγγιση είναι συγγραμμική, όπως υποθέσαμε νωρίτερα. Εντούτοις, πρέπει να κατανοήσουμε ότι υπάρχουν και άλλες δυνατές προσεγγίσεις που συμβάλλουν στην ολική ταχύτητα. Σε αντίθεση, το Σχ. 30.13 δείχνει τις μεταβολές στη δυναμική ενέργεια που συμβαίνουν όταν ένα άτομο  $Cl$  πλησιάζει ένα μόριο  $HI$ . Οι προσεγγίσεις που οδηγούν σε αντίδραση βρίσκονται μέσα σε έναν κώνο ημιγωνίας  $30^\circ$  γύρω από το άτομο του  $H$ . Πρέπει να σημειωθεί η σημασία αυτού του αποτελέσματος για τον υπολογισμό του στερεοχημικού παράγοντα στη θεωρία κρούσεων: δεν είναι επιτυχείς όλες οι κρούσεις αφού δεν βρίσκονται όλες μέσα στον κώνο αντίδρασης.

(2) Τι καθορίζει τη γωνιακή κατανομή των προϊόντων; Εάν η κρούση είναι τέτοια ώστε τα αντιδρώντα να περιστρέφονται το ένα γύρω από το άλλο, τα προϊόντα αναμένεται να εξέρχονται προς τυχαίες κατευθύνσεις αφού όλη η μνήμη σχετικά με την κατεύθυνση προσέγγισης



Σχ. 30.13: Τα φράγματα δυναμικής ενέργειας για την προσέγγιση του  $HI$  από το  $Cl$ . Στην περίπτωση αυτή, επιτυχείς είναι μόνο οι προσεγγίσεις μέσα από έναν κώνο γύρω από το άτομο  $H$ .

Ανάλυση

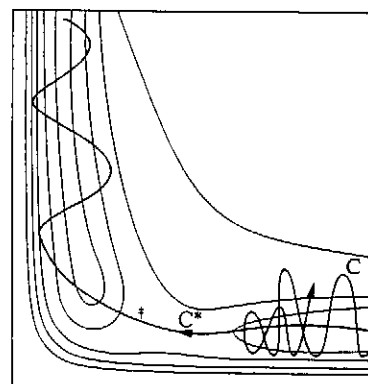


έχει χαθεί. Μια περιστροφή χρειάζεται  $10^{-12}$  s, και όταν η κρούση διαρκεί λιγότερο από  $10^{-12}$  s, το σύμπλοκο δεν θα έχει χρόνο να περιστραφεί και τα προϊόντα θα εξέρχονται προς καθορισμένες κατευθύνσεις. Στην κρούση του K με το  $I_2$ , για παράδειγμα, τα περισσότερα από τα προϊόντα εξέρχονται προς την εμπρόσθια κατεύθυνση.<sup>†</sup> Αυτό είναι συνεπές με το μηχανισμό του δόρατος (Ενότητα 30.1(β)) επειδή η κρούση πραγματοποιείται από μεγάλες αποστάσεις. Απεναντίας, η κρούση του K με το  $CH_3I$  οδηγεί σε αντίδραση μόνο όταν τα αντιδρώντα πλησιάσουν πολύ κοντά. Ο μηχανισμός μοιάζει σαν να πέφτει το K πάνω σε έναν τοίχο απ' όπου αναπηδά το προϊόν KI προς την οπίσθια κατεύθυνση. Η παρατήρηση αυτής της ανισοτροπίας στη γωνιακή κατανομή των προϊόντων αποτελεί μια ένδειξη για την απόσταση και τον προσανατολισμό της προσέγγισης που απαιτείται για αντίδραση, και δείχνει ότι η αντίδραση πραγματοποιείται σε λιγότερο από  $10^{-12}$  s.

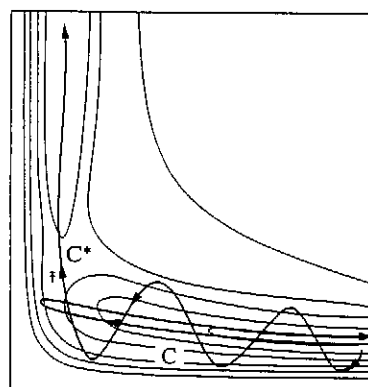
(3) Είναι προτιμότερο η ενέργεια κρούσης να βρίσκεται σε μεταφορική ή δονητική μορφή; Μερικές αντιδράσεις είναι πολύ ευαίσθητες στο αν η ενέργεια έχει απορροφηθεί από τους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας ή έχει παραμείνει ως σχετική μεταφορική κινητική ενέργεια των συγκρουόμενων σωματιδίων. Για παράδειγμα, εάν δύο μόρια HI συγκρουστούν με ενέργεια διπλάσια της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης, η αντίδραση δεν γίνεται, αν όλη η ενέργεια είναι μεταφορική. Στην περίπτωση της αντίδρασης  $F + HCl \rightarrow Cl + HF$  βρέθηκε ότι η αντίδραση είναι περίπου πέντε φορές πιο αποτελεσματική όταν το HCl είναι στην πρώτη διεγερμένη δονητική κατάσταση από ό,τι όταν βρίσκεται στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση, παρ' όλο που έχει την ίδια ολική ενέργεια.

Οι λόγοι αυτών των περιορισμών μπορούν να δρεθούν εξετάζοντας τις δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες των αντιδράσεων. Δύο σημαντικές περιπτώσεις παρουσιάζονται στο Σχ. 30.14. Στο Σχ. 30.14(α) φαίνεται μια ελκτική επιφάνεια στην οποία το πραγματικό σημείο εμφανίζεται νωρίς στη συντεταγμένη αντίδρασης. Στο Σχ. 30.14(β) το σαγματικό σημείο εμφανίζεται αργότερα: αυτή είναι μια απωστική επιφάνεια. Παρατηρήστε ότι όταν μια αντίδραση είναι ελκτική σε μια κατεύθυνση, τότε είναι απωστική κατά την αντίθετη κατεύθυνση.

Ας εξετάσουμε αρχικά την ελκτική επιφάνεια, Σχ. 30.14(α). Εάν το αρχικό μόριο είναι δονητικά διεγερμένο, μια κρούση με το προσπίπτον σωματίδιο οδηγεί το σύστημα κατά μήκος της διαδρομής C. Αυτή η τροχιά περιορίζεται στην περιοχή των αντιδρώντων, και δεν οδηγεί στο σαγματικό σημείο. Εάν, ωστόσο, η ίδια ενέργεια είναι μόνο μεταφορική, το σύστημα θα ακολουθήσει την  $C^*$  και θα περάσει ομαλά πάνω από το σαγματικό σημείο προς την περιοχή των προϊόντων. Μπορούμε έτσι να συμπεράνουμε ότι αντιδράσεις με ελκτικές δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες συμβαίνουν πιο αποτελεσματικά όταν η ενέργεια παραμένει εντοπισμένη στη σχετική μεταφορική κίνηση. Επιπλέον, η δυναμική επιφάνεια δείχνει ότι η τροχιά, από τη στιγμή που ξεπερνά το σαγματικό σημείο, υπερπηδά το απότομο εμπόδιο προς την κοιλάδα των προϊόντων, ακολουθώντας δε κινείται δεξιά-αριστερά καθώς κατέρχεται προς τη



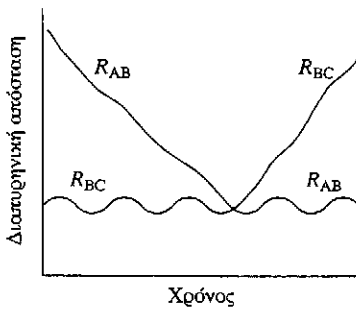
(α)



(β)

**Σχ. 30.14:** (α) Μια ελκτική δυναμική ενεργειακή επιφάνεια. Μια επιτυχής προσέγγιση ( $C^*$ ) αντιστοιχεί σε υψηλή μεταφορική κινητική ενέργεια και οδηγεί σε ένα δονητικά διεγερμένο προϊόν. (β) Μια απωστική δυναμική ενεργειακή επιφάνεια. Μια επιτυχής προσέγγιση ( $C^*$ ) αντιστοιχεί σε μια αρχική δονητική διέγερση και τα προϊόντα έχουν υψηλή μεταφορική κινητική ενέργεια. Μια αντίδραση που είναι ελκτική προς μια κατεύθυνση είναι απωστική προς την αντίθετη κατεύθυνση.

<sup>†</sup>Υπάρχει κάποιο λεπτό σημείο εδώ. Στις εργασίες των μοριακών δεσμών, οι παρατηρήσεις συνήθως αναφέρονται ως προς ένα σύστημα συντεταγμένων του κέντρου μάζας. Η αρχή των συντεταγμένων είναι το κέντρο μάζας των συγκρουόμενων αντιδρώντων, και η κρούση γίνεται όταν τα σωματίδια βρίσκονται στην αρχή. Ο τρόπος επιλογής των συντεταγμένων κέντρου μάζας και η μετέπειτα περιγραφή των γεγονότων στο εργαστηριακό σύστημα συντεταγμένων είναι αρκετά περίπλοκη διαδικασία που δεν θα μας απασχολήσει προς το παρόν. Αυτό που πρέπει όμως να θυμόμαστε είναι ότι το "έμπροσθεν" και το "όπισθεν" είναι σχετικές έννοιες.



**Σχ. 30.15:** Οι υπολογισθείσες τροχιές για μια επιτυχή προσέγγιση μεταξύ του A και ενός δονητικά διεγερμένου μορίου BC που οδηγεί στο σχηματισμό ενός δονητικά διεγερμένου μορίου AB.

βάση της κοιλάδας και τα προϊόντα διαχωρίζονται. Με άλλα λόγια, τα προϊόντα εξέρχονται σε δονητικά διεγερμένες καταστάσεις.

Ας εξετάσουμε τώρα την απωστική επιφάνεια, Σχ. 30.14(β). Στην τροχιά C, η ενέργεια κρούσης είναι κυρίως μεταφορική. Καθώς τα αντιδρώντα πλησιάζουν, η δυναμική ενέργεια αυξάνεται. Η τροχιά οδηγεί το σύστημα στην απέναντι πλευρά της κοιλάδας, από όπου αντιστρέφεται προς την περιοχή των αντιδρώντων. Αυτό αντιστοιχεί σε μια ανεπιτυχή κρούση, αν και η ολική ενέργεια είναι ικανή για αντίδραση. Στην τροχιά C\*, ένα μέρος της μεταφορικής ενέργειας μεταφέρεται στη δόνηση του μορίου. Η δόνηση αναγκάζει την τροχιά να κινείται αριστερά-δεξιά της κοιλάδας, καθώς ανέρχεται προς το σαγματικό σημείο και οδηγείται στα προϊόντα. Αυτή η κίνηση είναι ικανή να οδηγήσει το σύστημα από τα πλάγια του σαγματικού σημείου. Από το σημείο αυτό μπορεί να κινηθεί προς την κοιλάδα των προϊόντων. Σε αυτή την περίπτωση, το προϊόν αναμένεται να μην είναι δονητικά διεγερμένο. Επομένως, οι αντιδράσεις με απωστικές δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες αναμένεται να συμβαίνουν πιο αποτελεσματικά εάν η ενέργεια είναι δονητική. Ως παράδειγμα αντίδρασης με απωστική δυναμική επιφάνεια είναι η  $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ , όπου προϋπόθεση για την αντίδραση είναι η ενέργεια του συστήματος να είναι δονητική.

(4) Μπορούμε να υπολογίσουμε τροχιές που να δείχνουν την αντίδραση σε εξέλιξη; Μια πιο λεπτομερής εικόνα της αντίδρασης μπορεί να ληφθεί χρησιμοποιώντας την κλασική μηχανική για τον υπολογισμό των τροχιών όλων των ατόμων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Το Σχ. 30.15 δείχνει τα αποτελέσματα ενός τέτοιου υπολογισμού για τις θέσεις των τριών ατόμων στην αντίδραση  $A + BC \rightarrow AB + C$ , όπου η οριζόντια συντεταγμένη είναι τώρα ο χρόνος, και η κάθετη συντεταγμένη παριστάνει τις αποστάσεις τους. Στο σχήμα φαίνεται καθαρά η δόνηση του αρχικού μορίου και την προσέγγιση του επερχόμενου ατόμου. Η αντίδραση, δηλαδή η ανταλλαγή συνοδών γίνεται πολύ γρήγορα. Τότε το νέο μόριο δονείται και σύντομα μεταπίπτει σε μια αρμονική δόνηση, καθώς το εξερχόμενο άτομο απομακρύνεται.

Αν και αυτό το είδος υπολογισμών δίνει μια ικανοποιητική εικόνα για την εξέλιξη μιας αντίδρασης, πρέπει να γνωρίζουμε τους περιορισμούς του. Πρώτον, μια πραγματική αντίδραση στην αέρια φάση συμβαίνει με μια μεγάλη ποικιλία διαφορετικών ταχυτήτων και γωνιών προσέγγισης. Δεύτερον, οι κινήσεις των ατόμων, των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, υπακούουν στους νόμους της κβαντομηχανικής. Η έννοια της τροχιάς εκφυλίζεται και αντικαθίσταται από την εξέλιξη μιας κυματοσυνάρτησης που αντιπροσωπεύει αρχικά τα αντιδρώντα και τελικά τα προϊόντα. Ωστόσο, η ύπαρξη των περιορισμών αυτών δεν μειώνει τη σημασία των πρόσφατων εξελίξεων στη μοριακή δυναμική, που παρέχουν μια πρώτη ένδειξη για τις διαδικασίες που συμβαίνουν στο επίκεντρο των αντιδράσεων.

## Για περαιτέρω μελέτη

Γενικά βιβλία:

*Reaction kinetics*. M. J. Pilling, Clarendon Press, Oxford, 1974.

*Theory of chemical reaction rates*. K. J. Laidler, McGraw-Hill, New York, 1969.

*Gas phase reaction rate theory*. H. S. Johnstone, Ronald, New York, 1966.

*Kinetics and dynamics of elementary gas reactions*. I. W. M. Smith, Butterworth, London, 1980.

*Energetic principles of chemical reaction*. J. Simons, Jones and Bartlett, Portola Valley, 1983.

*Correlation analysis in organic chemistry*. J. Shorter, Clarendon Press, Oxford, 1973.

Θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου:

*Activated complex theory: current status, extensions, and applications*. R. A. Marcus, *Techniques of chemistry* (E. S. Lewis, ed) VIA, 13, Wiley-Interscience, New York, 1974.

Διάχυση και αντίδραση:

*Chemical reactor theory* (3rd edn). K. G. Denbigh and J. C. R. Turner, Cambridge University Press, 1984.

*The mathematics of diffusion* (2nd edn). J. Crank, Clarendon Press, Oxford, 1975.

Μοριακές δέσμες:

*Molecular beams in chemistry*. M. A. D. Fluendy and K. P. Lawley, Chapman and Hall, London, 1974.

*Molecular beams in chemistry*. J. E. Jordan, E. A. Mason, and I. Amdur, *Techniques of chemistry* (A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds) III D, 365, Wiley-Interscience, New York, 1972.

*Reactive scattering*. R. Grice, *Adv. chem. Phys.* **30**, 249 (1975).

*Molecular reaction dynamics*. R. D. Levine and R. B. Bernstein, Clarendon Press, Oxford, 1974.

*Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques*. R. B. Bernstein, Clarendon Press, Oxford, 1982.

## Εισαγωγικά προβλήματα

**A30.1.** Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της σταθεράς ταχύτητας για μια διμοριακή αντίδραση στην αέρια φάση δίνεται από την έκφραση:  $3,72 \times 10^{27} \exp(-8600 \text{ K}/T) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  στην περιοχή των θερμοκρασιών 10-90 °C. Οι τιμές των σχετικών μοριακών μαζών για τα δύο αντιδρώντα είναι 16 και 100. Χρησιμοποιήστε τη θεωρία κρούσεων για να βρείτε την τιμή της ενεργού διατομής της αντίδρασης στους 25 °C.

**A30.2.** Για την αέρια αντίδραση  $A + B \rightarrow$  προϊόντα, η ενεργός διατομή της αντίδρασης που λαμβάνεται από τον προεκθετικό παράγοντα έχει την τιμή  $9,2 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ . Οι ενεργές διατομές κρούσης των A και B από υπολογισμούς των ιδιοτήτων μεταφοράς είναι 0,95 και  $0,65 \text{ nm}^2$  αντίστοιχα. Βρείτε τον παράγοντα P της αντίδρασης.

**A30.3.** Τα ουδέτερα μόρια A και B με διαμέτρους 588 pm και 1650 pm αντίστοιχα, αντιδρούν μέσα σε έναν υγρό διαλύτη με ιξώδες  $2,37 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  στους 40 °C, με αντίδραση  $A + B \rightarrow P$  που ελέγχεται από διάχυση. Υπολογίστε την αρχική ταχύτητα  $d[P]/dt$  εάν οι αρχικές

συγκεντρώσεις των A και B είναι 0,150 και  $0,330 \text{ mol dm}^{-3}$  αντίστοιχα.

**A30.4.** Βρείτε τη σταθερά ταχύτητας στους 30 °C για μια ελεγχόμενη από διάχυση αντίδραση δύο ανιόντων:  $A^- + B^- \rightarrow$  προϊόντα. Το ιξώδες του διαλύτη στους 30 °C είναι  $3,70 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $P = 0,19$ .

**A30.5.** Η αντίδραση του n-προπιλοξανθικού ιόντος σε ρυθμιστικά διαλύματα οξικού οξέος ακολουθεί το μηχανισμό:  $A^- + H^+ \rightarrow$  προϊόντα. Κοντά στους 30 °C η σταθερά ταχύτητας δίνεται από την εμπειρική έκφραση  $2,05 \times 10^{13} \exp(-8681 \text{ K}/T) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Βρείτε την ενέργεια ενεργοποίησης Arrhenius και την εντροπία ενεργοποίησης στους 30 °C.

**A30.6.** Όταν η αντίδραση του προηγούμενου προβλήματος γίνεται σε μίγμα διοξειδίου-νερού 30% κατά βάρος σε διοξάνιο, η σταθερά ταχύτητας δίνεται από την έκφραση  $7,78 \times 10^{14} \exp(-9134 \text{ K}/T)$  για θερμοκρασία κοντά στους 30 °C. Η εντροπία ενεργοποίησης στους 30 °C είναι  $31,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Υπολογίστε τα  $\Delta H^\ddagger$  και  $\Delta G^\ddagger$  για την

αντίδραση στους 30 °C.

**A30.7.** Η αντίδραση επανασύνδεσης του F<sub>2</sub> με IF<sub>5</sub> στην αέρια φάση είναι πρώτης τάξεως ως προς όλα τα αντιδρώντα. Η ενέργεια ενεργοποίησης Arrhenius της αντίδρασης είναι 58,6 kJ mol<sup>-1</sup>. Στους 65 °C η σταθερά ταχύτητας είναι 7,84 × 10<sup>-3</sup> kPa<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Υπολογίστε την εντροπία ενεργοποίησης στους 65 °C.

**A30.8.** Η σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + I<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O + HIO είναι πολύ ευαίσθητη ως προς την ιοντική ισχύ του υδατικού διαλύματος στο οποίο γίνεται η αντίδραση. Η σταθερά ταχύτητας μετρήθηκε στους 25 °C και σε ιοντική ισχύ 0,0525 και βρέθηκε 12,2 M<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>. Χρησιμοποιήστε τον οριακό νόμο του Debye για να εκτιμήσετε τη σταθερά ταχύτητας σε μηδενική ιοντική ισχύ.

**A30.9.** Η σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση I<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + IO<sup>-</sup> σε υδατικό διάλυμα μεταβάλλεται αργά με την ιοντική ισχύ, παρόλο που ο οριακός νόμος Debye δεν προβλέπει εξάρτηση. Χρησιμοποιήστε τα ακόλουθα δεδομένα των 25 °C για να βρείτε την εξάρτηση του log k<sub>t</sub> από την ιοντική ισχύ:

<i>I</i>	0,0207	0,0525	0,0925	0,1575
<i>k<sub>t</sub>/M<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></i>	0,663	0,670	0,679	0,694

Ποια είναι η τιμή της k<sub>t</sub> σε μηδενική ιοντική ισχύ; Τι υποδεικνύει το αποτέλεσμα για τη μορφή της εξάρτησης του log γ από την ιοντική ισχύ για ένα ουδέτερο μόριο σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη;

**A30.10.** Χρησιμοποιήστε τον οριακό νόμο του Debye για να δείξετε ότι μεταβολές στην ιοντική ισχύ μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης που καταλύεται με H<sup>+</sup> από τον ιονισμό ενός ασθενούς οξέος. Θεωρήστε το μηχανισμό: H<sup>+</sup> + B → προϊόντα, όπου τα H<sup>+</sup> προέρχονται από τον ιονισμό του ασθενούς οξέος, HA. Το ασθενές οξύ έχει σταθερή συγκέντρωση. Στην αρχή δείξτε ότι ο log [H<sup>+</sup>], που προέρχεται από τον ιονισμό του HA, εξαρτάται από τους συντελεστές ενεργότητας των ιόντων και έτσι εξαρτάται από την ιοντική ισχύ. Μετά βρείτε τη σχέση μεταξύ log (ταχύτητας) και του log [H<sup>+</sup>] για να δείξετε ότι η ταχύτητα εξαρτάται επίσης και από την ιοντική ισχύ.

## Προβλήματα

**30.1.** Υπολογίστε τις συχνότητες κρούσεων *z* και *Z* για τα αέρια (α) αμμωνία, *R* ≈ 190 pm, (β) μονοξείδιο του άνθρακα, *R* ≈ 180 pm στους 25 °C και σε πίεση 1 atm. Ποια είναι η επί τοις εκατό αύξηση όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 10 K υπό σταθερό όγκο;

**30.2.** Σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann ότι ο αριθμός μορίων με ενέργεια *E* έως *E* + *dE* είναι ανάλογος του exp(-*E*/*kT*)*dE*. Ποια είναι η σταθερά αναλογίας αν υποθεθεί ότι η πυκνότητα καταστάσεων είναι ομοιόμορφη; Ποιο είναι το ποσοστό μορίων που έχουν ενέργεια τουλάχιστο *E<sub>a</sub>*;

**30.3.** Η θεωρία κρούσεων εξαρτάται από τη γνώση του ποσοστού μοριακών κρούσεων με ενέργεια τουλάχιστον *E<sub>a</sub>*. Ποιο είναι αυτό το ποσοστό όταν (α) *E<sub>a</sub>* = 10 kJ mol<sup>-1</sup>, (β) *E<sub>a</sub>* = 100 kJ mol<sup>-1</sup> στους 200 K, 300 K, 500 K, 1000 K;

**30.4.** Υπολογίστε την επί τοις εκατό αύξηση στα ποσοστά του προηγούμενου προβλήματος όταν η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 10 K.

**30.5.** Στον διμερισμό της μεθυλικής ρίζας στους 25 °C ο πειραματικός προεκθετικός παράγοντας είναι 2,4 × 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Ποια είναι (α) η δραστηκή ενεργός διατομή, (β) ο παράγοντας *P* της αντίδρασης εάν υποθέσουμε ότι το μήκος δεσμού C-H είναι 154 pm.

**30.6.** Στο Πρόβλημα 28.26 καθορίστηκε ο προεκθετικός παράγοντας. Υπολογίστε τον παράγοντα *P* και τη δραστηκή ενεργό διατομή *σ\** για την αντίδραση των ατόμων οξυγόνου με το δενζόλιο στους 340 K. Θεωρήστε *R*(O) ≈ *R*(Ne) ≈ 78 pm και *R*(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ≈ 265 pm.

**30.7.** Το διοξείδιο του αζώτου αντιδρά διμοριακά στην αέρια φάση για να δώσει 2NO + O<sub>2</sub>. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της σταθεράς ταχύτητας δευτέρας τάξεως για το νόμο ταχύτητας  $d[\text{Προϊόντα}]/dt =$

$k[\text{NO}_2]^2$  δίνεται πιο κάτω. Ποιος είναι ο παράγοντας *P* και η δραστηκή ενεργός διατομή της αντίδρασης;

<i>T/K</i>	600	700	800	1000
<i>k/cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></i>	4,6 × 10 <sup>2</sup>	9,7 × 10 <sup>3</sup>	1,3 × 10 <sup>5</sup>	3,1 × 10 <sup>6</sup>

Θεωρήστε *σ* ≈ 0,60 nm<sup>2</sup>.

**30.8.** Η διάμετρος της μεθυλικής ρίζας είναι περίπου 308 pm. Ποια είναι η μέγιστη σταθερά ταχύτητας στην έκφραση  $d[\text{C}_2\text{H}_6]/dt = k[\text{CH}_3]^2$  για την επανασύνδεση δευτέρας τάξεως των ριζών σε θερμοκρασία δωματίου;

**30.9.** 10% ενός δείγματος αιθανίου 1,0 dm<sup>3</sup> στους 298 K και σε πίεση 1 atm διασπάται σε μεθυλικές ρίζες. Ποιος είναι ο ελάχιστος χρόνος για 90% επανασύνδεση;

**30.10.** Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας για μια ελεγχόμενη από διάχυση αντίδραση στους 298 K για δείγμα μέσα σε (α) νερό, (β) *n*-επτάνιο, (γ) *n*-δεκυλοδενζόλιο. Τα ιξώδη είναι 1,00 g m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 0,22 g m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 3,36 g m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (1,00 cP, 0,22 cP, 3,36 cP), αντίστοιχα.

**30.11.** Επιβεβαιώστε ότι η Εξ. (30.2.14) είναι μια λύση της Εξ. (30.2.13) όπου [J]<sub>*i*</sub> είναι μια λύση της ίδιας εξίσωσης αλλά με *k* = 0 και με τις ίδιες αρχικές συνθήκες.

**30.12.** Υπολογίστε αριθμητικά την [J]<sub>*i*</sub> γράφοντας ένα πρόγραμμα για την αριθμητική ολοκλήρωση της Εξ. (30.2.14) με [J]<sub>*i*</sub> να δίνεται από την Εξ. (30.2.15), και μελετήστε την επίδραση της αύξησης της ταχύτητας αντίδρασης στη χωρική κατανομή του *J*.

**30.13.** Εκτιμήστε την τάξη μεγέθους των συναρτήσεων επιμερισμού που υπεισέρχονται στην έκφραση της ταχύτητας. Βρείτε την τάξη μεγέθους των  $q_M^{\text{ET}}/N_A$ ,  $q^R$ ,  $q^V$ ,  $q^E$  για τυπικά μόρια. Δείξτε ότι στην κρούση δύο μορίων χωρίς δομή, η τάξη μεγέθους του προεκθετικού παράγοντα είναι

της ίδιας τάξεως με αυτή που προβλέπεται από τη θεωρία κρούσεων.

**30.14.** Χρησιμοποιώντας την τάξη μεγέθους των συναρτήσεων επιμερισμού που εξήχθησαν στο προηγούμενο πρόβλημα, υπολογίστε τον παράγοντα  $P$  για μια αντίδραση στην οποία  $A + B \rightarrow P$ , και τα  $A$  και  $B$  είναι μη γραμμικά τριατομικά μόρια.

**30.15.** Η θρωμίωση του νιτρομεθανίου- $d_3$  που καταλύεται από δάση σε νερό στη θερμοκρασία δωματίου (298 K) γίνεται 4,3 φορές πιο αργά από τη θρωμίωση σε μη δευτερωμένο μόριο. Εξηγήστε τη διαφορά. Χρησιμοποιήστε  $k_f(C-H) \approx 450 \text{ N m}^{-1}$ .

**30.16.** Προβλέψτε την τάξη μεγέθους του ισοτοπικού φαινομένου στις σχετικές ταχύτητες αντικατάστασης των (α)  $^1\text{H}$  και  $^3\text{H}$ , (β)  $^{16}\text{O}$  και  $^{18}\text{O}$ . Η ανύψωση της θερμοκρασίας αυξάνει τη διαφορά; Θεωρήστε  $k_f(\text{CH}) \approx 450 \text{ N m}^{-1}$ ,  $k_f(\text{CO}) \approx 1750 \text{ N m}^{-1}$ .

**30.17.** Η κύρια δυσκολία στην εφαρμογή της ACT (θεωρίας του ενεργοποιημένου συμπλόκου) είναι ο προσδιορισμός της δομής του ενεργοποιημένου συμπλόκου και ο καθορισμός της ενέργειας και του μήκους των δεσμών του. Η άσκηση αυτή παρέχει μια εικόνα των δυσκολιών που υπεισέρχονται, δίνει δε και ένα αριθμητικό αποτέλεσμα για μια συγκεκριμένη αντίδραση περιορισμένου ενδιαφέροντος. Θεωρήστε την προσέγγιση του H προς το  $\text{D}_2$ , που αποτελεί ένα θήμα της αντίδρασης  $\text{H}_2 + \text{D}_2$ . Υποθέστε ότι το H πλησιάζει το  $\text{D}_2$  πλευρικά και σχηματίζει σύμπλοκο με τη μορφή ισοσκελούς τριγώνου. Θεωρήστε την απόσταση H-D μεγαλύτερη κατά 30% από ό,τι στο  $\text{H}_2$  (74 pm) και την απόσταση D-D κατά 20% μεγαλύτερη από ό,τι στο  $\text{H}_2$ . Έστω ότι η κρίσιμη συντεταγμένη είναι η αντισυμμετρική δόνηση έκτασης κατά την οποία ο ένας δεσμός H-D εκτείνεται, ενώ ο άλλος μικραίνει. Έστω ότι όλες οι δονήσεις είναι περίπου  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Υπολογίστε την  $k$  αυτής της αντίδρασης στους 400 K, χρησιμοποιώντας την πειραματική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης,  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**30.18.** Τώρα θεωρήστε ότι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο του προηγούμενου προβλήματος είναι γραμμικό. Χρησιμοποιήστε τα ίδια μήκη μοριακών δεσμών και δονητικών συχνοτήτων για να υπολογίσετε την  $k_{\text{eff}}$  γι' αυτό το μοντέλο.

**30.19.** Προφανώς υπάρχει μεγάλη δυνατότητα τροποποίησης των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο του ενεργοποιημένου συμπλόκου στα δύο προηγούμενα προβλήματα. Να γράψετε ένα πρόγραμμα όπου η δομή του συμπλόκου και οι άλλες παράμετροι να μπορούν να μεταβάλλονται ώστε να γίνεται η επιλογή ενός μοντέλου (ή περισσότερων του ενός) με  $k$  κοντά στην πειραματική τιμή,  $4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**30.20.** Υπολογίστε την εντροπία ενεργοποίησης για μια κρούση δύο σωματιδίων χωρίς εσωτερική δομή, στους 300 K, λαμβάνοντας  $M_T \approx 50$ ,  $\sigma \approx 0,4 \text{ nm}^2$ .

**30.21.** Υπολογίστε τις εντροπίες ενεργοποίησης για την αντίδραση  $\text{H} + \text{D}_2$  χρησιμοποιώντας τα μοντέλα των Προβλημάτων 30.17 και 30.18.

**30.22.** Η εξίσωση Eyring μπορεί να εφαρμοστεί επίσης σε φυσικές διαδικασίες. Ως παράδειγμα θεωρήστε την ταχύτητα διάχυσης ενός ατόμου που είναι προσκολλημένο

στην επιφάνεια ενός στερεού. Υποθέστε ότι για να κινηθεί από μια θέση σε άλλη, το άτομο πρέπει να φτάσει στην κορυφή του φράγματος όπου μπορεί να δονείται κλασικά κατά την κάθετη διεύθυνση, και κατά τη μία οριζόντια διεύθυνση, ενώ η δόνηση κατά την άλλη οριζόντια διεύθυνση το μεταφέρει στη γειτονική θέση. Βρείτε μια έκφραση για την ταχύτητα διάχυσης, και υπολογίστε την ταχύτητα διάχυσης των ατόμων βολφραμίου σε μια επιφάνεια βολφραμίου ( $E_a = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Υποθέστε ότι οι δονητικές συχνότητες στη μεταβατική κατάσταση έχουν (α) την ίδια, (β) τη μισή τιμή από ό,τι στο προσροφηθέν άτομο. Ποια είναι η τιμή του συντελεστή διάχυσης  $D$  στους 500 K; (Θεωρήστε την απόσταση θέσεων 316 pm και  $\nu \approx 10^{11} \text{ Hz}$ .)

**30.23.** Υποθέστε τώρα ότι το προσροφηθέν κινούμενο μόριο είναι σφαιρικό, και ότι μπορεί να περιστρέφεται κλασικά, όπως και να δονείται στην κορυφή του φράγματος, ενώ στη θέση προσρόφησης μπορεί μόνο να δονείται. Τι επίδραση έχει αυτό στη σταθερά διάχυσης; Θεωρήστε ότι το μόριο είναι το μεθάνιο για το οποίο  $B = 5,24 \text{ cm}^{-1}$ .

**30.24.** Τα αποτελέσματα ενός πειράματος ESR έδειξαν ότι μια ρίζα οξειδίου του αζώτου, παγιδευμένη σε ένα στερεό, περιστρέφεται με  $1,0 \times 10^8 \text{ Hz}$  περίπου στους 115 K. Χρησιμοποιήστε την εξίσωση Eyring για να υπολογίσετε την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης για την περιστροφή.

**30.25.** Ο προεκθετικός παράγοντας για τη διάσπαση του όζοντος στην αέρια φάση, σε χαμηλές πιέσεις, είναι  $4,6 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και η ενέργεια ενεργοποίησης είναι  $10,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ποια είναι (α) η εντροπία ενεργοποίησης, (β) η ενθαλπία ενεργοποίησης, (γ) η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης στους 298 K;

**30.26.** Λόγω διαφωνιών σχετικά με το μηχανισμό αντίδρασης, έχουν μετρηθεί οι ταχύτητες θερμόλυσης μιας ποικιλίας *cis*- και *trans*-αζοαλκανίων σε μια περιοχή θερμοκρασιών. Σε αιθανόλη, ένα ασταθές *cis*-αζοαλκάνιο διασπάται με ταχύτητα που μελετήθηκε παρατηρώντας την έκλυση αζώτου, και αυτό οδήγησε στις σταθερές ταχύτητας που ταξινομούνται πιο κάτω (P. S. Engel and D. J. Bishop, *J. Am. chem. Soc.* **97**, 6754 (1975)). Υπολογίστε την ενθαλπία, εντροπία, ενέργεια, και ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης στους  $-20^\circ\text{C}$ .

$\theta/^\circ\text{C}$	-24,82	-20,73	-17,02	-13,00	-8,95
$10^4 \times k/\text{s}^{-1}$	1,22	2,31	4,39	8,50	14,3

**30.27.** Εάν το ενεργοποιημένο σύμπλοκο σχηματίζεται από ιόντα φορτίων  $z'e$  και  $z''e$ , και υπάρχει μια χαρακτηριστική απόσταση  $R^\ddagger$  μεταξύ τους στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο, τότε η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης θα περιέχει έναν όρο ανάλογο του  $z'z''/R^\ddagger \epsilon_r$ , όπου  $\epsilon_r$  είναι η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη. Εξάγετε την έκφραση  $\ln \bar{k}_{\text{eff}} = \ln k_{\text{eff}} - z'z''B/\epsilon_r B = e^2/4\pi\epsilon_0 R^\ddagger kT$ , για την εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την  $\epsilon_r$ . (Παρατηρήστε ότι στο Πρόβλημα αυτό δεν υπεισέρχεται η ιοντική ισχύς.)

**30.28.** Το μοντέλο που έχει μόλις κατασκευαστεί μπορεί να ελεγχθεί χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα δεδομένα: Η μπλε θρωμοφαινόλη αποχρωματίζεται όταν προστίθεται

$\text{OH}^-$ , με ταχύτητα αντίδρασης που ελέγχεται από το στάδιο που μπορεί να συμβολιστεί ως  $\text{B}^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{BOH}^{3-}$ . Η αντίδραση μεταξύ ενός αζοδικαρβονικού ιόντος ( $\text{A}^{2-}$ ) και του  $\text{H}^+$  αποτελεί ένα καθοριστικό στάδιο για την αντίδραση, που μπορεί να συμβολιστεί ως  $\text{A}^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{AH}^-$ . Και οι δύο αντιδράσεις έγιναν σε διαλύτες με διαφορετικές σχετικές διαπερατότητες, των οποίων τα αποτελέσματα δίνονται πιο κάτω. Συμφωνούν με το μοντέλο και τον υπολογισμό του προηγούμενου προβλήματος;

Αντίδραση μπλε θρωμοφαινόλης:

$\epsilon_r$	60	65	70	75	79
$\log k_{\text{eff}}$	-0,987	0,201	0,751	1,172	1,401

Αντίδραση αζοδικαρβονικού ιόντος:

$\epsilon_r$	27	35	45	55	65	79
$\log k_{\text{eff}}$	12,95	12,22	11,58	11,14	10,73	10,34

**30.29.** Σε μια πειραματική μελέτη μιας διμοριακής αντίδρασης σε υδατικό διάλυμα, η σταθερά ταχύτητας δεύτερης τάξεως μετρήθηκε στους  $25^\circ\text{C}$  για μια ποικιλία ιοντικών ισχύων, και τα αποτελέσματα καταγράφονται πιο κάτω: είναι γνωστό ότι ένα ιόν με φορτίο μονάδα υπεισέρχεται στο καθοριστικό για την ταχύτητα στάδιο. Ποιο είναι το φορτίο του άλλου ιόντος που υπεισέρχεται;

$I$	0,0025	0,0037	0,0045	0,0065	0,0085
$k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	1,05	1,12	1,16	1,18	1,26

**30.30.** Δείξτε ότι η ένταση μιας μοριακής δέσμης πριν και μετά τη σκέδασή της από έναν χώρο μήκους  $l$  με αδρανή άτομα, δίνεται από τη σχέση  $I(l) = I(0)\exp(-N_s\sigma l)$ , όπου  $\sigma$  η ενεργός διατομή κρούσης και  $N_s$  η αριθμητική πυκνότητα των ατόμων.

**30.31.** Σε ένα πείραμα μοριακής δέσμης για τον καθορισμό της ενεργού διατομής κρούσεων, βρέθηκε ότι η ένταση μιας δέσμης CsCl ελαττώθηκε στα 60% της έντασής της, περνώντας διά μέσου  $\text{CH}_2\text{F}_2$  στα  $10\ \mu\text{ Torr}$ , αλλά όταν ο στόχος ήταν Ag στην ίδια πίεση, η ένταση ελαττώθηκε μόνο κατά 10%. Ποια είναι η ενεργός διατομή για την κάθε περίπτωση; Γιατί η μία είναι πολύ μεγαλύτερη από την άλλη;

**30.32.** Η ολική ενεργός διατομή για αντιδράσεις μεταξύ αλκαλικών μετάλλων και μορίων αλογόνων δίνονται στον πιο κάτω πίνακα (R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular reaction dynamics*, Clarendon Press, Oxford, p. 72 (1974)). Δικαιολογήστε τα αποτελέσματα με τη βοήθεια του μηχανισμού του δόρατος.

$\sigma^*/\text{nm}^2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
Na	1,24	1,16	0,97
K	1,54	1,51	1,27
Rb	1,90	1,97	1,67
Cs	1,96	2,04	1,95

Η ηλεκτρονική συγγένεια είναι περίπου 1,3 eV ( $\text{Cl}_2$ ), 1,2 eV ( $\text{Br}_2$ ), και 1,7 eV ( $\text{I}_2$ ), και η ενέργεια ιονισμού είναι 5,1 eV (Na), 4,3 eV (K), 4,2 eV (Pb), και 3,9 eV (Cs).