



Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής

Εργ. Φυσικοχημείας

Α.Π.Θ.

Τηλ. 2310-997785

poulios@chem.auth.gr

photocatalysisgroup.web.auth.gr



**ΑΛΥΣΙΔΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ
ΕΚΡΗΞΕΙΣ
ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΚΑΤΑΛΥΣΗ
ΤΑΧΕΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΘΕΩΡΙΑ ΚΡΟΥΣΕΩΝ
ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ
ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ**



Εξάρτηση της σταθεράς της ταχύτητας μιας αντίδρασης από τη θερμοκρασία

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Arrhenius 1889}$$

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

K: Σταθερά της ταχύτητας
A: Παράγοντας συχνότητας, Προεκθετικός παράγοντας
E_a: Ενέργεια ενεργοποίησης

A: Διαστάσεις ίδιες με τη σταθερά ταχύτητας
E_a: Μόνο θετικές τιμές

Η εξάρτηση της σταθεράς k από τη θερμοκρασία αποτελούσε και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα θέματα έρευνας της χημικής κινητικής.

Θεωρίες σχετικά με την εξάρτηση της k από την T (Εξήγηση της φυσικής σημασίας του A και του E_a)

1. Θεωρία Κρούσεων
2. Θεωρία του Ενεργοποιημένου Συμπλόκου



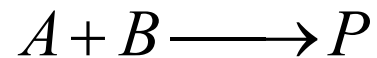
ΘΕΩΡΙΑ ΚΡΟΥΣΕΩΝ



Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή η ταχύτητα μιας στοιχειώδους αντίδρασης καθορίζεται από δύο παράγοντες

- Τη συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων (Παράγοντας συχνότητας A) και
- την ενέργεια των συγκρουόμενων μορίων (ενέργεια ενεργοποίησης).

Έστω η αντίδραση μεταξύ των μορίων A και B (διμοριακή αντίδραση)



$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Για την ανάπτυξη της θεωρίας ισχύουν οι ακόλουθες παραδοχές

1. Λαμβάνονται υπόψιν μόνο οι συγκρούσεις μεταξύ των A και B (ελαστικές σφαίρες χωρίς δομή)
2. Η θεωρία παραδέχεται ότι μόνο η μεταφορική κίνηση από το κάθε μόριο πρέπει να ληφθεί υπόψη. (2 βαθμοί ελευθερίας). Άρα μόνο η μεταφορική κίνηση κατά μήκος της ευθείας που συνδέει τα κέντρα των δύο μορίων και οδηγεί στη μετωπική σύγκρουση.
3. Δεν οδηγούν σε χημική αντίδραση όλες οι συγκρούσεις, αλλά μόνο εκείνες κατά τις οποίες το άθροισμα των ενεργειών των συγκρουόμενων σωματιδίων υπερβαίνει μία ορισμένη τιμή.

Η συχνότητα κρούσεων μεταξύ του A και B δίνεται, σύμφωνα με τη **κινητική θεωρία των αερίων**, από τη σχέση

$$Z_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} N_A^* N_B^* \quad \mu_M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

μ_M το μέσο μοριακό βάρος (ανοιγμένη γραμμομοριακή μάζα), σ_A και σ_B οι μοριακές διαμέτροι των A και B, N_A^* , N_B^* οι αριθμοί των μορίων ανά cm^3 .



ΘΕΩΡΙΑ ΚΡΟΥΣΕΩΝ

Η συχνότητες σύγκρουσης των μορίων που υπολογίζονται από την εξίσωση είναι πολύ μεγάλες και δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Αν όλες οι συγκρούσεις οδηγούσαν σε χημική αντίδραση, τότε όλες οι αντιδράσεις θα τέλειωναν σε ελάχιστο χρονικό διάστημα, γεγονός όμως που δεν ανταποκρίνεται στα πειραματικά αποτελέσματα. Η εξήγηση που δίνει η θεωρία είναι δεν οδηγούν σε χημική αντίδραση όλες οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων, αλλά μόνον εκείνες όπου η συνολική ενέργεια των συγκρουόμενων μορίων είναι μεγαλύτερη από μια κρίσιμη τιμή ενέργειας E_a . Άρα είναι απαραίτητο να υπολογισθεί το κλάσμα του αριθμού των μορίων τα οποία έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από την E_a .

Το κλάσμα των μορίων με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη της τιμής E_a είναι ανάλογη ενός παράγοντα Boltzmann της μορφής.

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \longrightarrow N = N_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



Σύμφωνα λοιπόν με τη θεωρία αυτή η ταχύτητα μιας στοιχειώδους αντίδρασης καθορίζεται από τη συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων ατόμων και την ενέργεια των συγκρουόμενων μορίων (ενέργεια ενεργοποίησης).

Ταχύτητα=(Συχνότητα Συγκρούσεων) Χ (Ενέργεια Συγκρουόμενων Μορίων)

Εκφράζοντας τη ταχύτητα ως τη μεταβολή των μορίων του A στη μονάδα του χρόνου $\frac{dN_A^*}{dt}$

$$-\frac{dN_A^*}{dt} = Z_{AB} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = \left[(\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} N_A^* N_B^* \right] e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Μετατροπή της συγκέντρωσης των μορίων ανά cm^{-3} σε mol dm^{-3} $[A] = \frac{N_A^*}{N_{\text{Avogadro}}} 10^3$ $[B] = \frac{N_B^*}{N_{\text{Avogadro}}} 10^3$

$$\frac{dN_A^*}{dt} = \frac{N_{\text{Avogadro}}}{1000} \frac{d[A]}{dt} \quad \longrightarrow \quad -\frac{d[A]}{dt} = \left[\frac{(\sigma_A + \sigma_B)^2 N_A}{1000} \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} \right] \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} [A][B]$$



$$-\frac{d[A]}{dt} = \left[\frac{(\sigma_A + \sigma_B)^2 N_A}{1000} \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} \right] \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} [A][B]$$

και $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ \rightarrow

$$k = \frac{(\sigma_A + \sigma_B)^2 N_A}{1000} \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} (dm^3 mol^{-1} s^{-1})$$

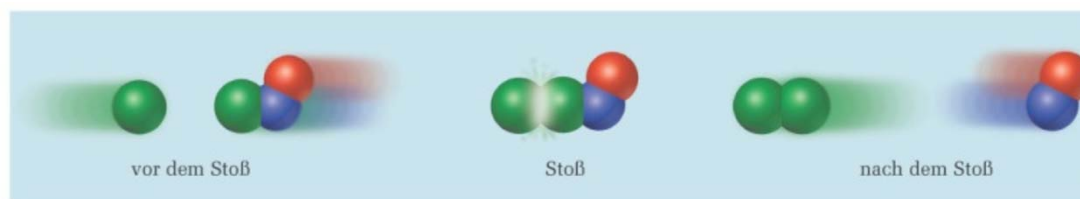


$$A = \frac{(\sigma_A + \sigma_B)^2 N_A}{1000} \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} (dm^3 mol^{-1} s^{-1})$$

Άρα η θεωρία των συγκρούσεων εξηγεί τόσο την ενέργεια ενεργοποίησης, όσο και τον παράγοντα συχνότητας μιας αντίδρασης, ο οποίος μπορεί να υπολογισθεί. Η θεωρία προβλέπει ότι η εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία δεν εξαρτάται μόνο από τον εκθετικό παράγοντα, αλλά και από το A στο οποίο εμπεριέχεται η θερμοκρασία. Η τελευταία όμως είναι πρακτικά αμελητέα σε σχέση με αυτή του εκθετικού παράγοντα.

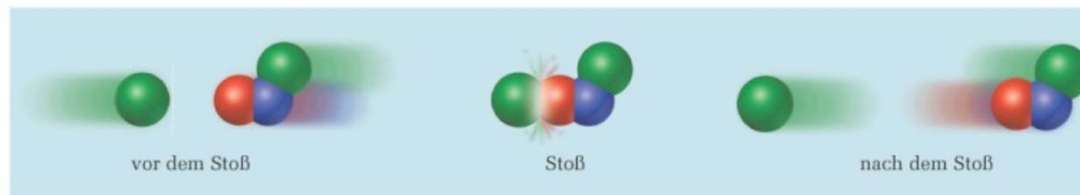


Ο υπολογισμός του A δίνει τιμές μεταξύ 10^{10} και $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Οι πειραματικές τιμές σε πολλές περιπτώσεις συμφωνούν με τις τιμές αυτές ειδικά όταν πρόκειται για αέρια συστήματα και απλά μόρια, καθώς επίσης και στις αντιδράσεις σε διαλύματα μεταξύ απλών μορίων ή ιόντων. Παρά ταύτα όμως υπάρχουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις, όταν τα αντιδρώντα είναι πολύπλοκα μόρια, οι οποίες μπορεί να είναι και της τάξεως αρκετών δυνάμεων του 10. Για την εξήγηση αυτής της απόκλισης χρησιμοποιείται η υπόθεση ότι ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων είναι μικρότερος από τον αναμενόμενο, διότι απαιτείται ένας συγκεκριμένος προσανατολισμός των μορίων για την τέλεση της αντίδρασης. Για τον λόγο αυτόν εισάγεται στην εξίσωση **ο στερεοχημικός παράγοντας ή παράγοντας πιθανότητας P** . Όλες όμως οι προσπάθειες συσχέτισης του παράγοντα P με τη δομή ή άλλες ιδιότητες των μορίων δεν είχαν μέχρι στιγμής αίσιο τέλος.



(a) effektiver Stoß

Αποτελεσματική σύγκρουση



(b) ineffektiver Stoß

Μη αποτελεσματική σύγκρουση



Henri Eyring
(1901–1981)

ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ



Michael Polanyi
(1899–1976)



ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

Η θεωρία των συγκρούσεων, λόγω του ότι βασίζεται στη κινητική θεωρία των αερίων, και θεωρεί τα μόρια ως ελαστικές σφαίρες χωρίς δομή δίνει ένα πολύ αδρό σχήμα των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης. Οδηγεί δε σε παραπλήσιες τιμές του αριθμού των συγκρούσεων, για όλες τις περιπτώσεις, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 10^9 - $10^{10} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Η συσχέτιση όμως της θεωρίας με τα πραγματικά συμβάντα οδηγεί **εμπειρικά** στην εισαγωγή του **στερεοχημικού παράγοντα ή παράγοντα πιθανότητας P**.

Η θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι αποτέλεσμα των προσπαθειών του Eyring και των συνεργατών του στη δεκαετία του 1930 και βασίζεται στην υπόθεση, ότι κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης σχηματίζεται ενδιάμεσα ένα σύμπλοκο με συγκεκριμένη δομή, από το οποίο κατόπιν προέρχεται το προϊόν ή τα προϊόντα της όλης αντίδρασης. Το ονομάζουμε **ενεργοποιημένο σύμπλοκο** και αποτελεί μόνο ένα μόριο μεταβατικής ύπαρξης. Τη θεωρία την ονομάζουμε **Θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου ή Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης ή Θεωρία των απόλυτων ταχυτήτων**.



ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

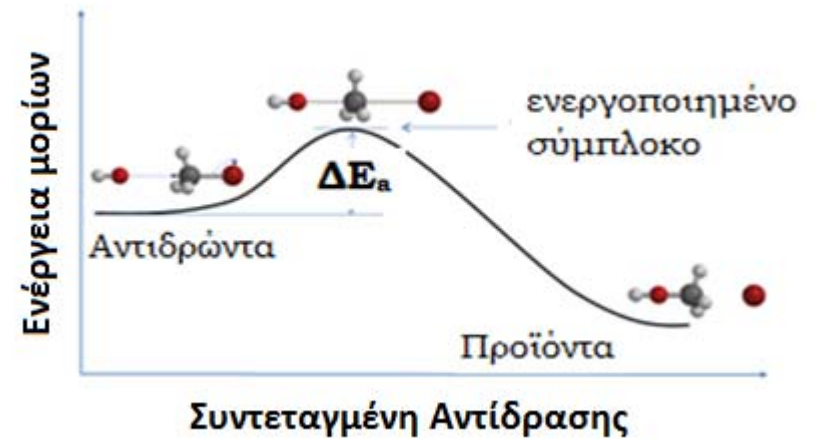
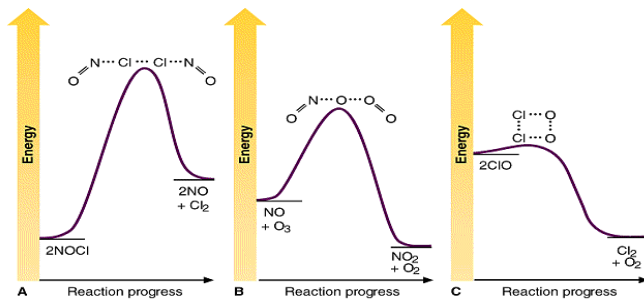
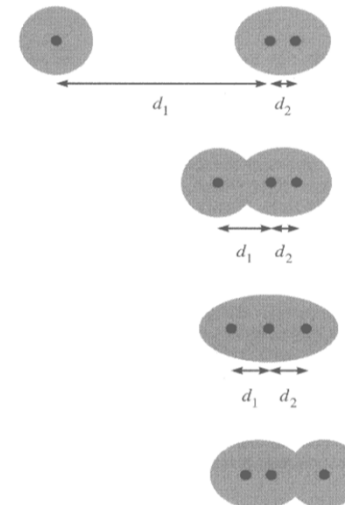
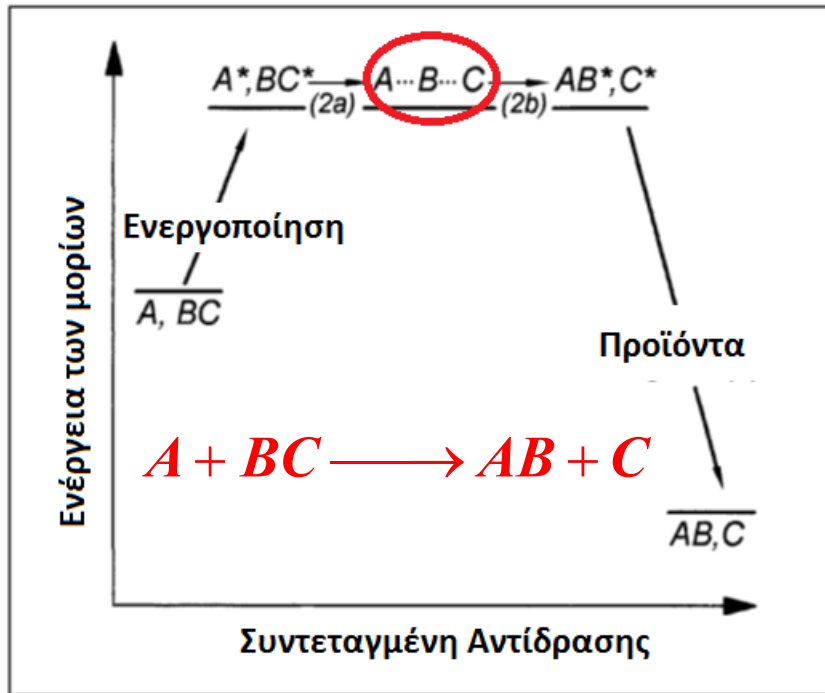
Οι βασικές ιδέες της θεωρίας μπορούν να συνοψισθούν στα εξής

1. Τη στιγμή της αντίδρασης τα συγκρουόμενα μόρια δημιουργούν ένα όλον το οποίο ονομάζουμε ενεργοποιημένο σύμπλοκο. Το σύμπλοκο αυτό είναι ασταθές και εντός του λαμβάνει χώρα μια αναδιάταξη της ενέργειας κατά την οποία παλιοί δεσμοί λύνονται και δημιουργούνται καινούργιοι. Έχει μια δεδομένη δομή, συγκεκριμένες αποστάσεις μεταξύ των ατόμων, και συγκεκριμένη επιπλέον ενέργεια σε σχέση με τα αντιδρώντα. Για τον υπολογισμό των προαναφερθέντων χρησιμοποιούνται οι κβαντομηχανικές μέθοδοι. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα το σύμπλοκο διασπάται και δίνει τα προϊόντα της αντίδρασης.
2. Από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς δημιουργείται μία επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (ένας ενεργειακός χάρτης) στην οποία φαίνεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος σε σχέση με τις αποστάσεις των πυρήνων των ατόμων, τα οποία σχηματίζουν το ενεργοποιημένο σύμπλοκο.
3. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο βρίσκεται σε ισορροπία με τα αντιδρώντα. Από την σχέση ισορροπίας μπορεί κανείς να υπολογίσει τη συγκέντρωση του συμπλόκου ως συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των αθροισμάτων των καταστάσεων των αντιδρώντων και του συμπλόκου.
4. Ως τελική ταχύτητα ορίζεται η ταχύτητα διάσπασης του συμπλόκου και για όλες τις αντιδράσεις η σταθερά ταχύτητας ισούται με $kT h^{-1} (s^{-1})$ (όπου k η σταθερά Boltzmann, και h η σταθερά Planck) και εκφράζει τη συχνότητα διάσπασης.



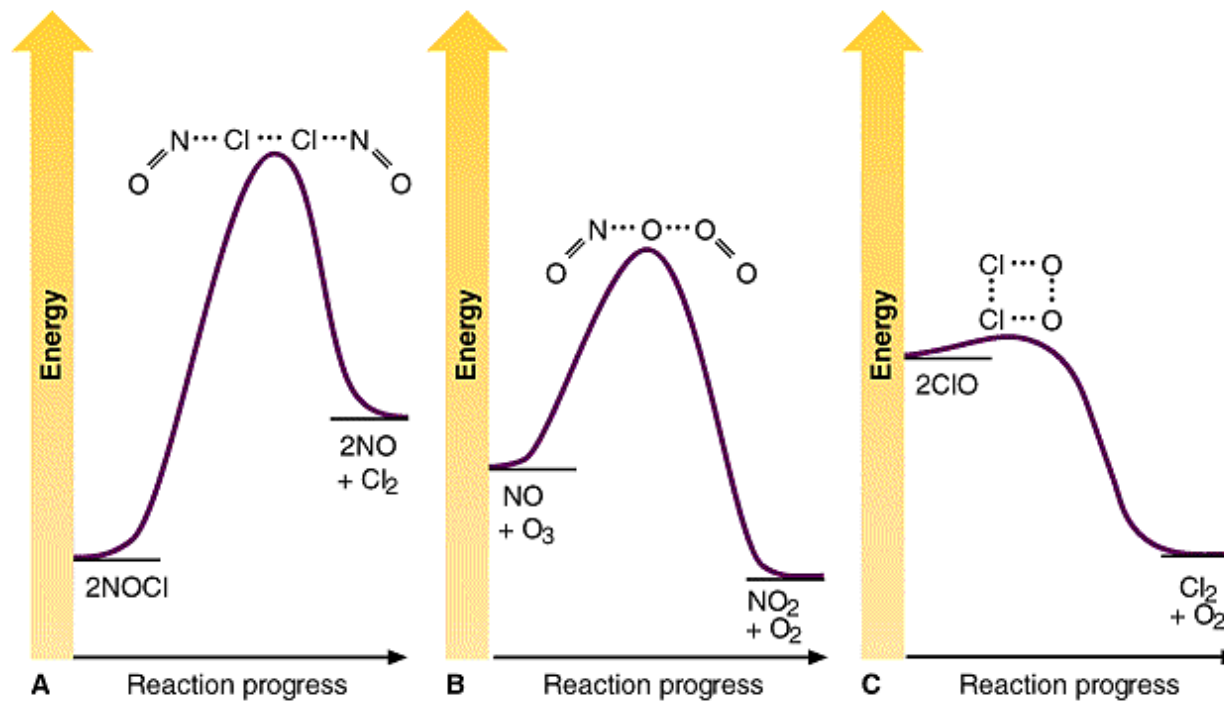
ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

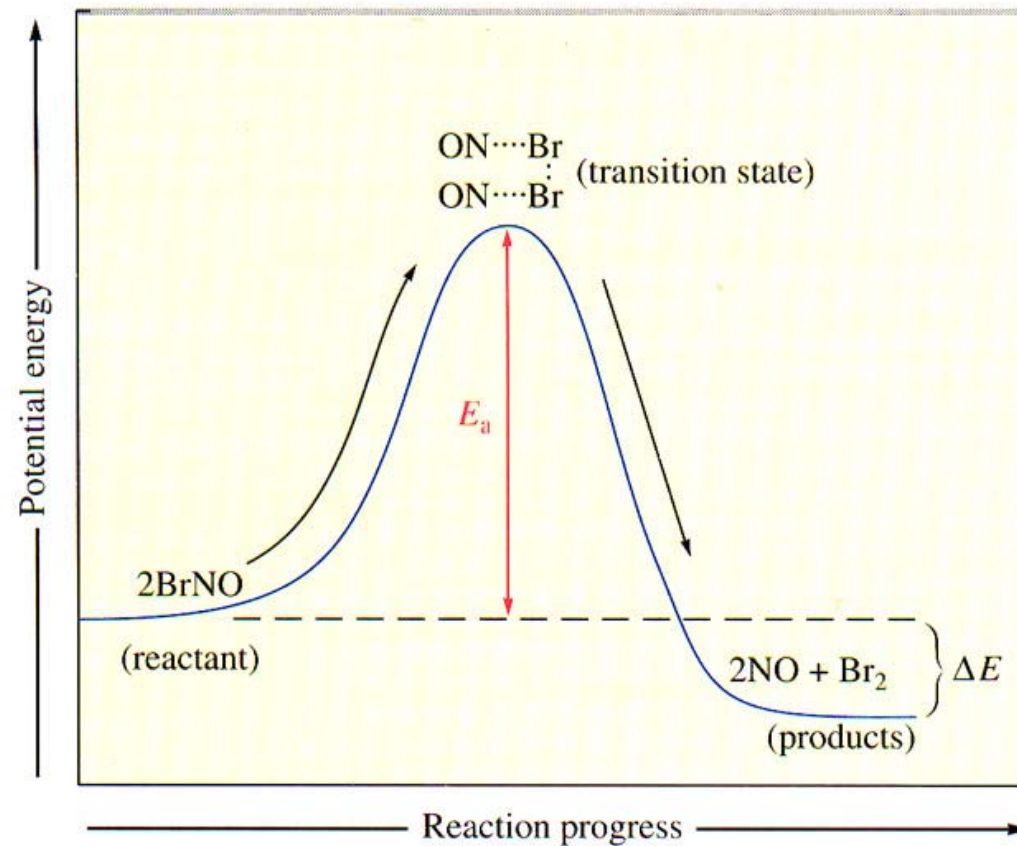
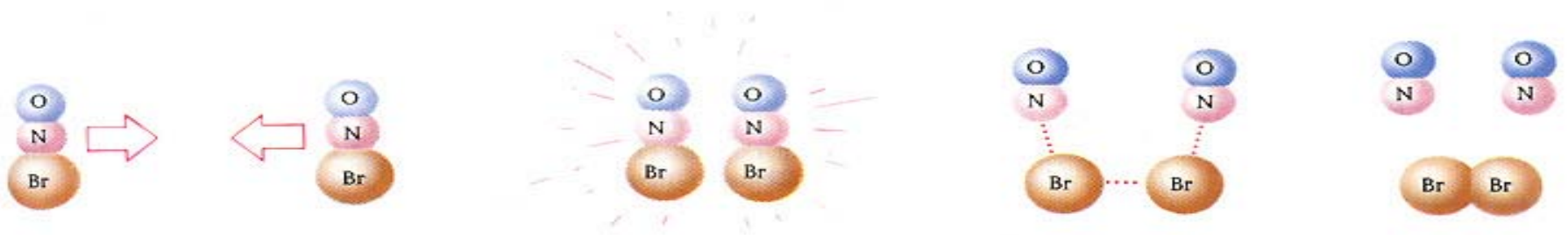
Συντεταγμένη αντίδρασης: Αντιπροσωπεύει τη πορεία της αντίδρασης





Ενεργοποιημένο σύμπλοκο





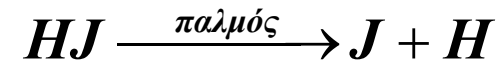
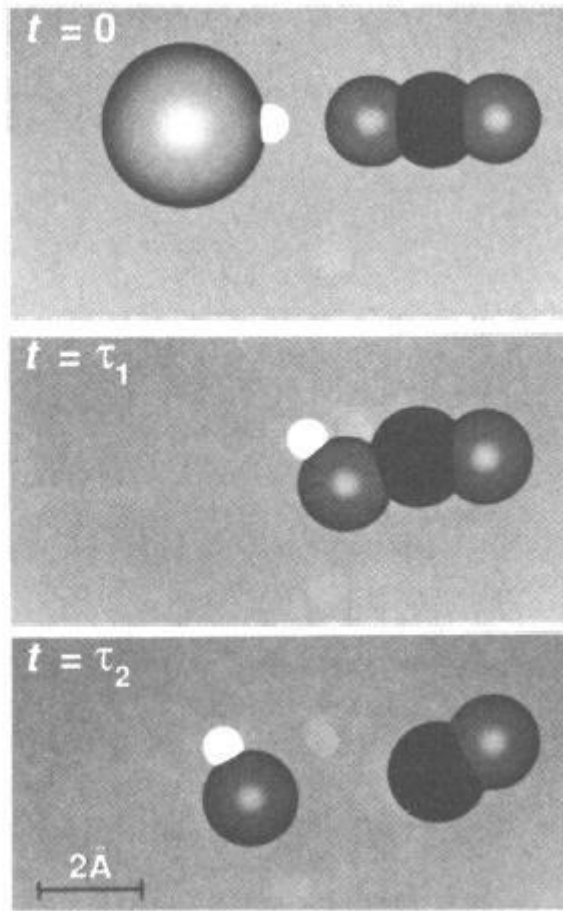


Παρατήρηση σε πραγματικό χρόνο του ενεργοποιημένου συμπλόκου με φασματοσκοπία pump-probe

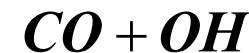
Flash photolysis (Παλμική φωτόλυση) - Pump-probe technique

Nobel Χημείας 1999 A.H. Zewail

Fig. 6. Snapshots schematic representation of the bimolecular reaction $H + CO_2 \rightarrow [HOCO]^{\ddagger} \rightarrow HO + CO$. A precursor geometry of $IH \cdots CO_2$ is used. The clocking pulse, which sets the zero-of-time, breaks the HI bond and produces H atoms to react with CO_2 . The probe pulse monitors the produced OH fragments as a function of the delay time between pump and probe pulses. In this way the collision complex $[HOCO]^{\ddagger}$ of the reaction can be studied in real time (see text).



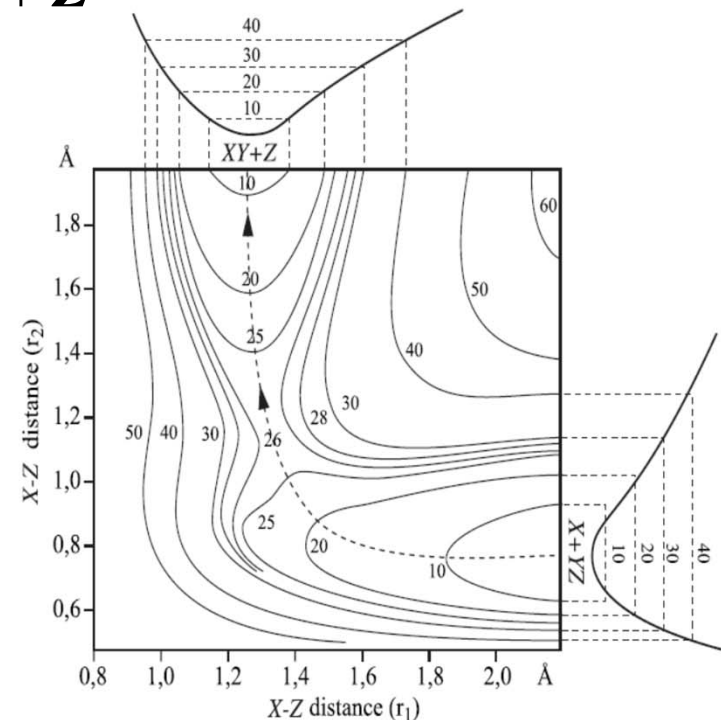
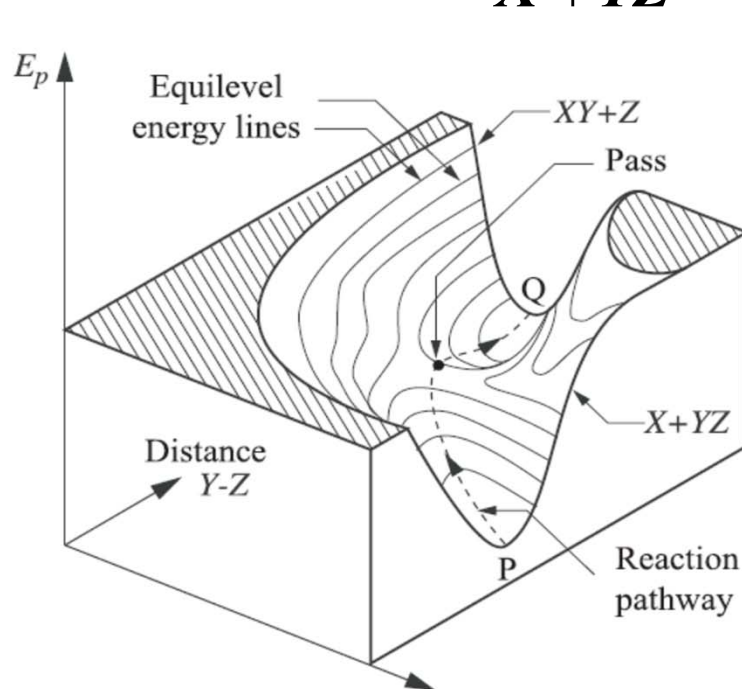
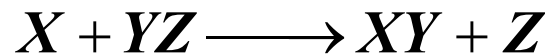
ενεργοποιημένο σύμπλοκο





ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας: Ένα διάγραμμα που αναπαριστά τη δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση των σχετικών θέσεων όλων των ατόμων που συμμετέχουν στην αντίδραση.



Μπορούν να κατασκευαστούν με τιμές από πειραματικά δεδομένα ή από κβαντικούς υπολογισμούς. Επιλογή ταχύτητας προσέγγισης και δονητικής διέγερσης ☐ παρατήρηση: πραγματοποιείται αντίδραση; δονητικά διηγεργμένα προϊόντα; Πώς προκύπτουν

Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας

Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας: Ένα διάγραμμα που αναπαριστά τη δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση των σχετικών θέσεων όλων των ατόμων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

Μπορούν να κατασκευαστούν με τιμές από πειραματικά δεδομένα ή από κβαντικούς υπολογισμούς,

Ανάλυση δυναμικής αντιδράσεων και μοριακής γεωμετρίας Καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας μεταβατικής κατάστασης, της ενεργού διατομής σ των κρούσεων και άλλων παραμέτρων του μηχανισμού μιας αντίδρασης.

Τρόπος κατασκευής

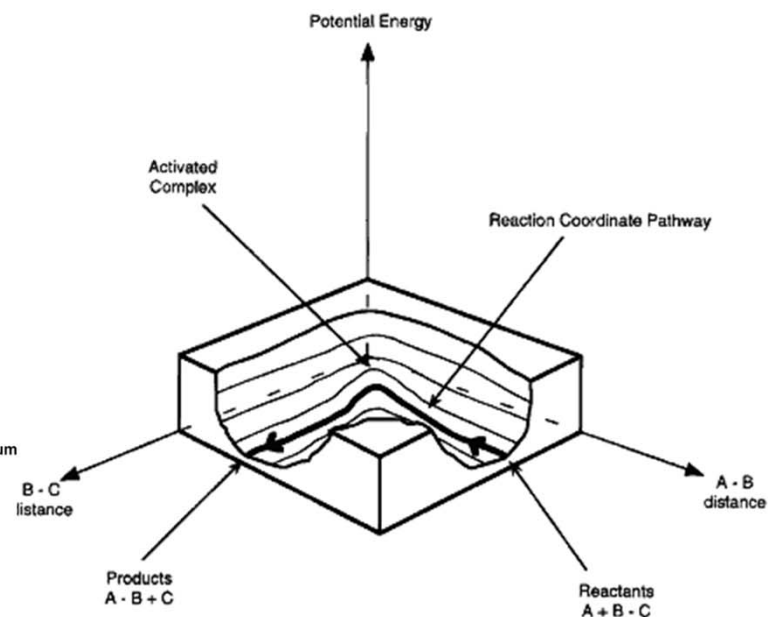
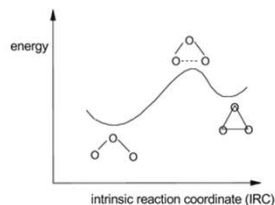
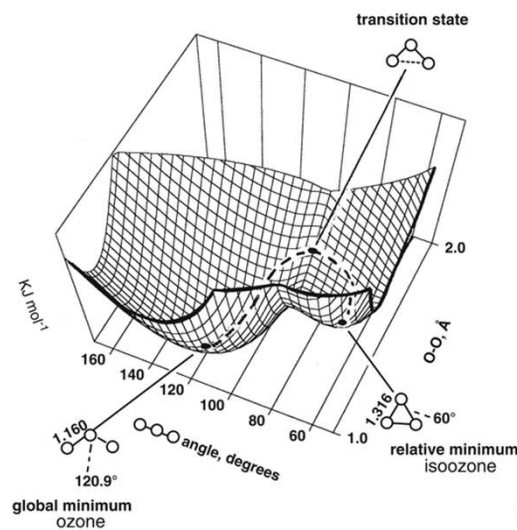
Πειραματικά δεδομένα (πχ διασταυρούμενες δέσμες με διάφορες τεχνικές)

Κβαντικοί υπολογισμοί

Περιορισμοί

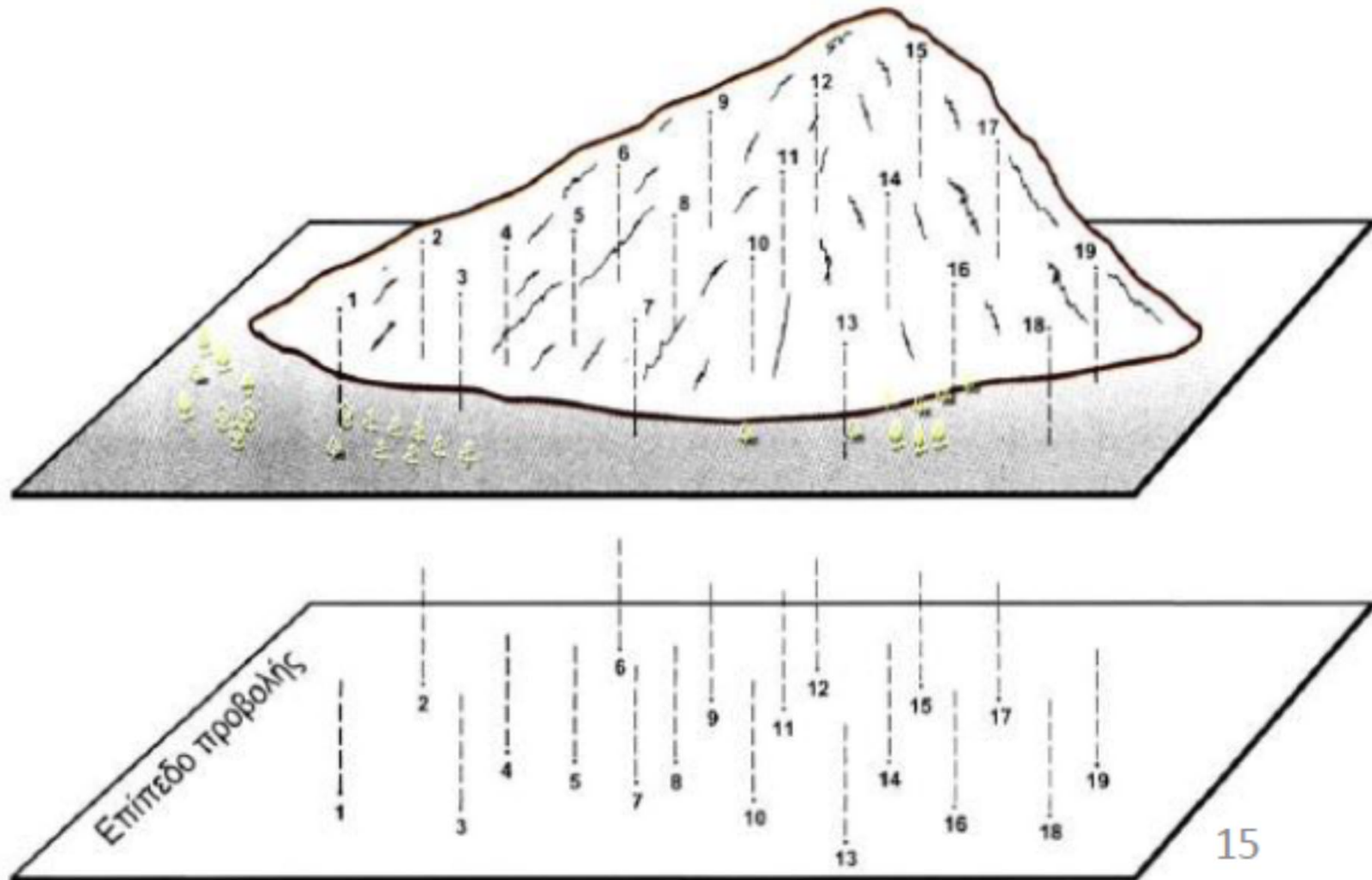
Δύσκολος υπολογισμός

Μόνο μέχρι 3 άτομα – σε ευθεία!



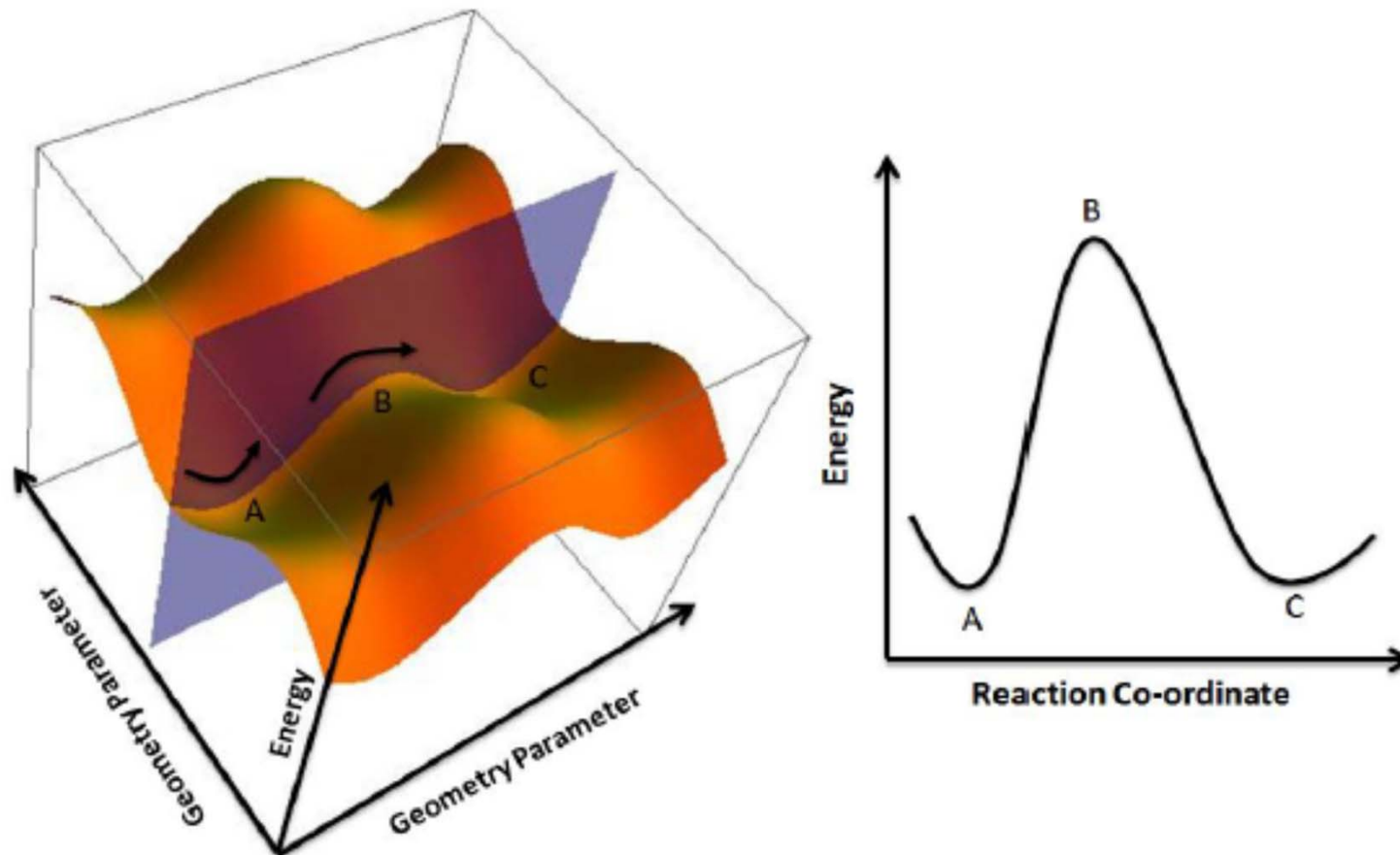


Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας
Κάτι σαν τοπογραφικός χάρτης





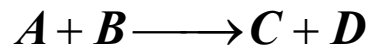
Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας





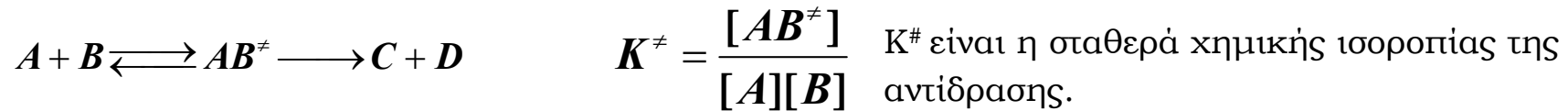
ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

Έστω η αντίδραση



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] \quad \text{Εμπειρική εξίσωση}$$

Σύμφωνα με τη θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου μεταξύ του και των αντιδρώντων επικρατεί ανά πάσα στιγμή η ακόλουθη κατάσταση της χημικής ισορροπίας.



Η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης εξαρτάται τόσο από τη συχνότητα διάσπασης (συχνότητα δονήσεως) του συμπλόκου, όσο και τη συγκέντρωσή του.

$$r = [\text{συχνότητα.διάσπασης.συμπλόκου}] [\text{συγκέντρωση.συμπλόκου}]$$

Συχνότητα δονήσεως

$$\nu = \frac{kT}{h} (s^{-1})$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \nu[AB^\ddagger] \longrightarrow -\frac{d[A]}{dt} = \frac{kT}{h} K^\ddagger [A][B] \longrightarrow \text{Σύγκριση με την εμπειρική δίνει}$$

Ενέργεια δόνησης=θερμική ενέργεια

$$E = h\nu = kT$$

$$k_1 = \frac{kT}{h} K^\ddagger$$

k: Σταθερά Boltzmann
 k_1 : Σταθερά ταχύτητας
 h: Σταθερά Plank

Η σταθερά ισορροπίας K^\ddagger μπορεί να εκφραστεί, είτε με τα **αθροίσματα καταστάσεων της στατιστικής μηχανικής**, είτε με τις **συναρτήσεις της κλασικής Θερμοδυναμικής**.

**ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ** $\Delta G^\ddagger = G^\circ$ (ενεργοποιημένο σύμπλοκο) - G° (αντιδρώντα)

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

Οι συναρτήσεις αναφέρονται στην πρότυπη κατάσταση (συγκέντρωση=1)

$$k_1 = \frac{kT}{h} K^\ddagger \longrightarrow k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \Delta G^\ddagger: \text{ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs}$$

Ορίζοντας ακόμη την πρότυπη ενθαλπία και εντροπία ενεργοποίησης ως ΔH^\ddagger και ΔS^\ddagger , η ελευθερη ενέργεια γράφεται

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Και καταλήγουμε για τη σταθερά της αντίδρασης

Εξίσωση του Eyring ως συνάρτηση
θερμοδυναμικών μεγεθών

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Η εξίσωση έχει τη μορφή της εξίσωσης του Arrhenius, με μόνη τη διαφορά ότι, αντί της ενέργειας ενεργοποίησης ΔG^\ddagger εμφανίζεται η περίπου ίση προς αυτήν ενθαλπία ενεργοποίησης ΔH^\ddagger , με τον παράγοντα συχνότητας να δίνεται από

$$A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$



Εντροπία Ενεργοποίησης

Παρατηρούμε ότι κατά τη θερμοδυναμική ανάλυση ο παράγοντας συχνότητας A εξαρτάται από την εντροπία ενεργοποίησης, η οποία αντιπροσωπεύει τη διαφορά εντροπίας μεταξύ του ενεργοποιημένου συμπλόκου και των αντιδρώντων. Το μέγεθος αυτό δεν είναι δυνατόν να υπολογισθεί με μεθόδους κλασσικής θερμοδυναμικής, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο θεωρητικός υπολογισμός του A . Μπορούμε όμως μέσω πειραματικών μετρήσεων αντιστρόφως, να υπολογίσουμε το A και κατόπιν την εντροπία ενεργοποίησης. Σε ορισμένες δε περιπτώσεις οι τιμές του ΔS^\ddagger επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων, ως προς τη μοριακότητα και το μηχανισμό της αντίδρασης.

Αντιθέτως, η ανάλυση με τη βοήθεια της στατιστικής μηχανικής (αθροίσματα καταστάσεων) οδηγεί απευθείας στο θεωρητικό υπολογισμό του παράγοντα συχνότητας.



ΘΕΩΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΗΜ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Arrhenius 1889

Εμπειρική εξίσωση. Πειραματικός προσδιορισμός των A και E_a

$$k = PXZXe^{-\frac{E_a}{RT}} (dm^3 mol^{-1} s^{-1})$$

Θεωρία των Συγκρούσεων

Αδυναμία συσχέτισης του παράγοντα P με τη δομή ή άλλες ιδιότητες των μορίων.

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Θεωρία Ενεργοποιημένου Συμπλόκου

Η πιο αξιόπιστη αυτή τι στιγμή, αλλά και η πιο δύσκολα εφαρμόσιμη