ΕΚΠΑ,Τμήμα Χημείας
Τομέας Φυσικοχημείας

Μηχανισμός και νόμος ταχύτητας
Αλυσωτές αντιδράσεις – γενίκευση
Μηχανισμός Rice - Herzfeld

$$A(g) \longrightarrow P_1(g) + P_2(g)$$

$$A \xrightarrow{k_1} R^{\bullet} + R_1^{\bullet}$$ εκκίνηση (θερμική ή φωτοχημική)

$$R_1 + X \xrightarrow{k_2} R_2^{\bullet} + P_1$$

$$R_2 \xrightarrow{k_3} R_1^{\bullet} + P_2$$ διάδοση

$$R_1^{\bullet} + R_1^{\bullet} \xrightarrow{k_4} P_3$$ τερματισμός

$$R_1^{\bullet} + R_2^{\bullet} \xrightarrow{k_5} P_5 \ldots$$

Εκρηκτικές αντιδράσεις

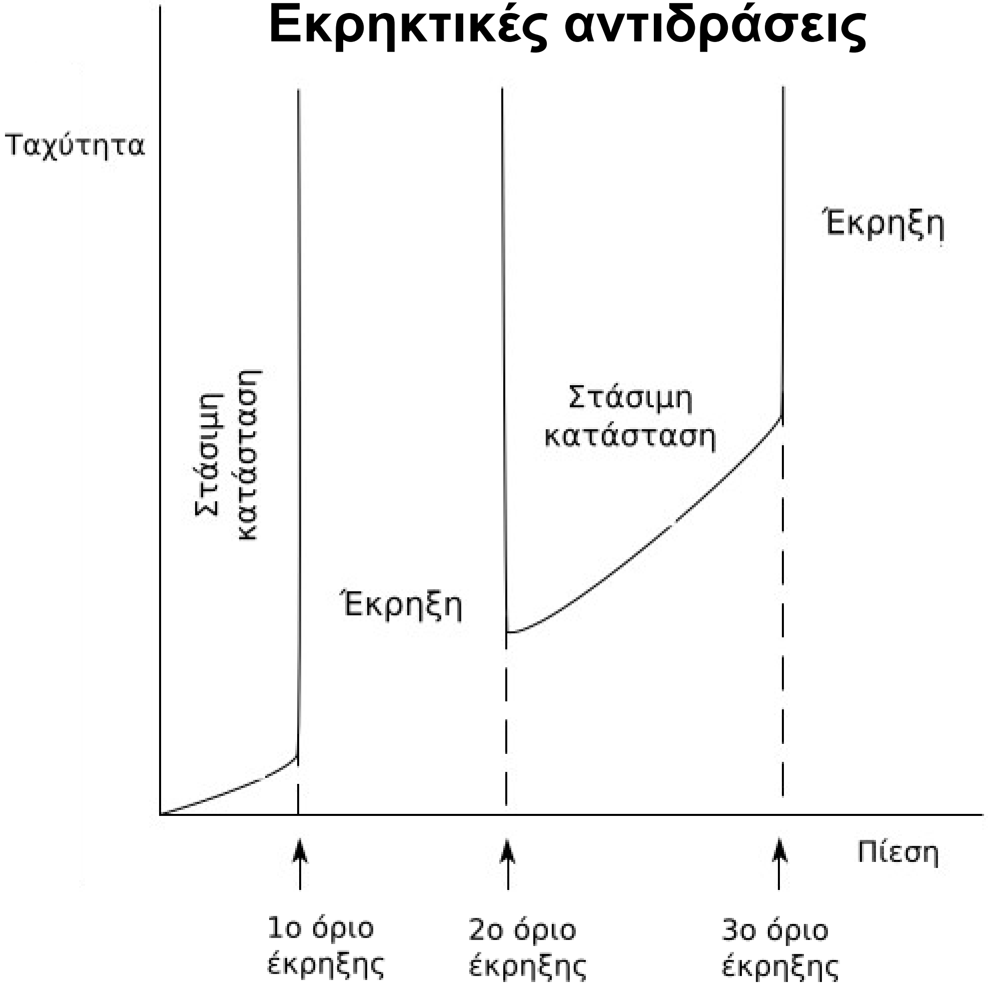
- Αυτοκατάλυση: Ένα ή περισσότερα προϊόντα είναι καταλύτες
- Θερμικές εκρήξεις: Ταχεία αντίδραση εξώθερμη, η θερμότητα δεν προλαβαίνει να απορροφηθεί από το περιβάλλον → αύξηση της θερμοκρασίας → αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης
- Εκρήξεις αλυσωτών αντιδράσεων: Μηχανισμός ελεύθερων ριζών. Σε κάποια στάδια παράγεται μεγαλύτερος αριθμός ελευθέρων ριζών από αυτόν που καταναλώνονται.

Εκρηκτικές αντιδράσεις

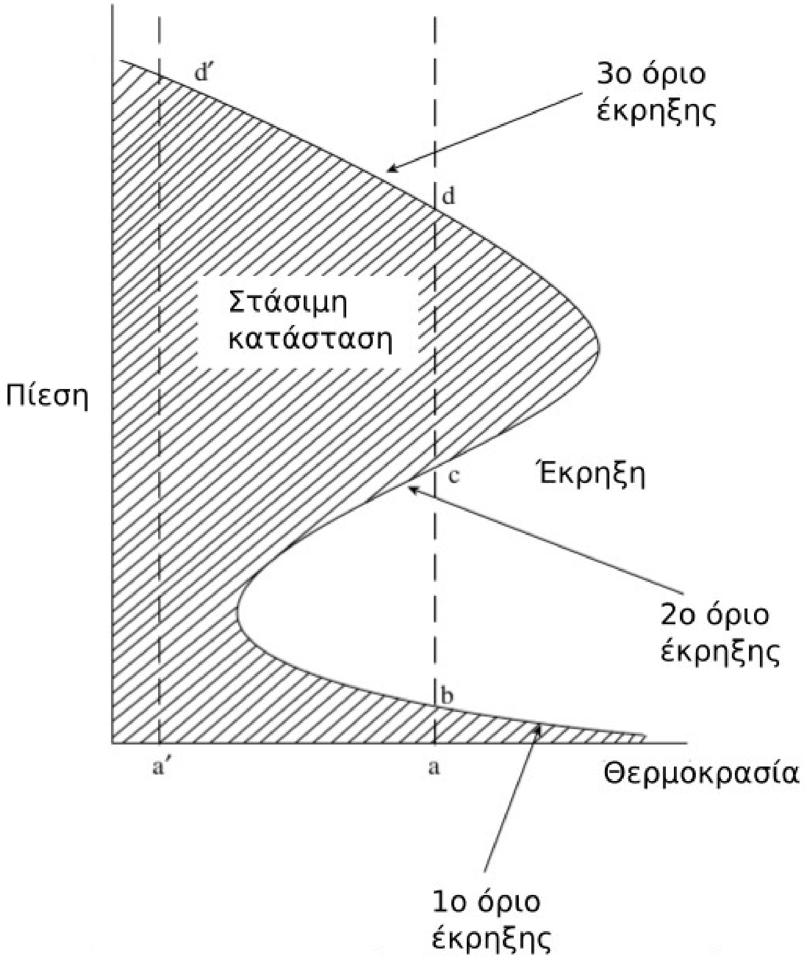
$$2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(g)$$

$H_2+O_2\longrightarrow 2OH\cdot$	εκκίνηση
$OH\cdot+H_2\longrightarrow H_2O+H\cdot$	διάδοση
$H\cdot+O_2\longrightarrow OH\cdot+O\cdot$ $O\cdot+H_2\longrightarrow OH\cdot+H\cdot$	εκθετική διάδοση
$H\cdot+O_2\longrightarrow HO_2\cdot$ $HO_2\cdot+\text{επιφάνεια}\longrightarrow\text{αδρανή}$ $H\cdot+\text{επιφάνεια}\longrightarrow\text{αδρανή}$ $O\cdot+\text{επιφάνεια}\,\text{αδρανή}$ $HO\cdot+\text{επιφάνεια}\,\text{αδρανή}$	τερματισμός

Εκρηκτικές αντιδράσεις



Εκρηκτικές αντιδράσεις



Φωτοχημικές δράσεις

Στις φωτοχημικές αντιδράσεις ένα ή περισσότερα μόρια, ρίζες ή ιόντα αντιδρώντων απορροφούν ηλεκτρομαγνητική αντινοβολία και μετατρέπονται σε πολύ “δραστικά” σωματίδια.
Η διαδικασία διέγερσης ονομάζεται **πρωτογενής διεργασία**.

$A + h\nu \longrightarrow S^*$ διέγερση (ex)

Οι διαδικασίες αποδιέγερσης των διεγερμένων σωματιδίων καθώς και η μετατροπή τους σε προϊόντα ονομάζονται **δευτερογενείς διεργασίες**.

$S^* \longrightarrow S + h\nu$ φθορισμός (fl)

$S^* \longrightarrow S$ εσωτερική μετατροπή (ic)

$S^* \longrightarrow T^*$ εσωτερική 'διασταύρωση' (isc)

$T^* \longrightarrow S + h\nu$ φωσφορισμός (ph)

$S^* \longrightarrow P$ μετατροπή σε προϊόντα (pr)

Φωτοχημικές αντιδράσεις

$A+h\nu \longrightarrow S^*$ διέγερση (ex)

$S^* \longrightarrow S+h\nu$ φθορισμός (fl)

$S^* \longrightarrow S$ εσωτερική μετατροπή (ic)

$S^* \longrightarrow T^*$ εσωτερική 'διασταύρωση' (isc)

$T^* \longrightarrow S+h\nu$ φωσφορισμός (ph)

$S^* \longrightarrow P$ μετατροπή σε προϊόντα (pr)

$$\varphi = \text{πρωτογενής κβαντική απόδοση} = \frac{\text{πλήθος 'γεγονότων'}}{\text{πλήθος απορροφούμενων φωτονίων}}$$

Αρχή της φωτοχημικής ισοδυναμίας: **Ένα** μόριο (ρίζα, ιόν) απορροφά **ένα** φωτόνιο.

$$\varphi_{fl}+\varphi_{ic}+\varphi_{isc}+\varphi_{ph}+\varphi_{pr}=1$$

Φωτοχημικές αντιδράσεις

Με την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δημιουργούνται “ενεργά” σωματίδια τα οποία εκκινούν χημικές αντιδράσεις.

Το πλήθος των ενεργών σωματιδίων που προκύπτουν από την απορρόφηση ενός φωτονίου καλείται **ολική κβαντική απόδοση** (Φ).

Η ολική κβαντική απόδοση μπορεί να είναι μικρότερη του 1 (αν συμβαίνει μεγάλη απόσβεση), μπορεί να είναι μεγαλύτερη του 1 αλλά και πολύ μεγαλύτερη του 1 (αλυσωτές αντιδράσεις που εκκινούν φωτοχημικά)

$$A \xrightarrow{h\nu} R^{\bullet} + R_1^{\bullet}$$

$$R_1 + X \xrightarrow{k_2} R_2^{\bullet} + P_1$$

$$R_2 \xrightarrow{k_3} R_1^{\bullet} + P_2 \ldots$$

Φωτοχημικές αντιδράσεις

Αρχή της φωτοχημικής ισοδυναμίας: **Ένα** μόριο (ρίζα, ιόν) απορροφά **ένα** φωτόνιο.

$$CH_3COCH_3 + h\nu \longrightarrow CH_3COCH_3^* \longrightarrow 2CH_3^{\bullet} + CO$$

ταχύτητα κατανάλωσης $CH_3COCH_3 = I_{abs}$

ταχύτητα παραγωγής $CH_3^{\bullet} = 2I_{abs}$

ταχύτητα παραγωγής $CO^{\bullet} = I_{abs}$

$I_{abs} =$ πλήθος προσπίπτοντων φωτονίων ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου

Φωτοχημικές αντιδράσεις

$$H_2(g)+Br_2(g)\longrightarrow 2HBr(g)$$

Μηχανισμός:

$$Br_2+h\nu\longrightarrow 2Br\cdot$$

$$Br\cdot+H_2\xrightarrow{k_2}HBr+H\cdot$$

$$H\cdot+Br_2\xrightarrow{k_3}HBr+Br\cdot$$

$$H\cdot+HBr\xrightarrow{k_{-2}}H_2+Br\cdot$$

$$2Br\cdot+M\xrightarrow{k_{-1}}Br_2+M$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt}=2I_{abs}-k_2[Br\cdot][H_2]+k_3[H\cdot][Br_2]+k_{-2}[H\cdot][HBr]-2k_{-1}[Br\cdot]^2=0$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt}=k_2[Br\cdot][H_2]-k_3[H\cdot][Br_2]-k_{-2}[H\cdot][HBr]=0$$

Φωτοχημικές αντιδράσεις

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br\cdot$$

$$Br\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H\cdot$$

$$H\cdot + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\cdot$$

$$H\cdot + HBr \xrightarrow{k_{-2}} H_2 + Br\cdot$$

$$2Br\cdot + M \xrightarrow{k_{-1}} Br_2 + M$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2I_{abs} - k_2[Br\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Br_2] + k_{-2}[H\cdot][HBr] - 2k_{-1}[Br\cdot]^2 = 0$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] - k_3[H\cdot][Br_2] - k_{-2}[H\cdot][HBr] = 0$$

Φωτοχημικές αντιδράσεις

$$2I_{abs} - k_2[Br\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Br_2] + k_{-2}[H\cdot][HBr] - 2k_{-1}[Br\cdot]^2 = 0$$

$$k_2[Br\cdot][H_2] - k_3[H\cdot][Br_2] - k_{-2}[H\cdot][HBr] = 0$$

$$[Br\cdot] = \left(\frac{I_{abs}}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

Φωτοχημικές αντιδράσεις

$$2I_{abs}-k_2[Br\cdot][H_2]+k_3[H\cdot][Br_2]+k_{-2}[H\cdot][HBr]-2k_{-1}[Br\cdot]^2=0$$

$$k_2[Br\cdot][H_2]-k_3[H\cdot][Br_2]-k_{-2}[H\cdot][HBr]=0$$

$$[Br\cdot]=\left(\frac{I_{abs}}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

$$k_2[Br\cdot][H_2]-k_3[H\cdot][Br_2]-k_{-2}[H\cdot][HBr]=0\Rightarrow$$

$$[H\cdot]=\frac{[Br\cdot][H_2]}{k_3[Br_2]+k_{-2}[HBr]}\Rightarrow[H\cdot]=\frac{I_{abs}^{1/2}[H_2]}{k_{-1}^{1/2}(k_3[Br_2]+k_{-2}[HBr])}$$

Φωτοχημικές αντιδράσεις

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br\cdot$$

$$Br\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H\cdot$$

$$H\cdot + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\cdot$$

$$H\cdot + HBr \xrightarrow{k_{-2}} H_2 + Br\cdot$$

$$2Br\cdot + M \xrightarrow{k_{-1}} Br_2 + M$$

$$[Br\cdot] = \left(\frac{I_{abs}}{k_{-1}}\right)^{1/2} \qquad [H\cdot] = \frac{I_{abs}^{1/2}[H_2]}{k_{-1}^{1/2}\left(k_3[Br_2] + k_{-2}[HBr]\right)}$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] + k_{-2}[H\cdot][HBr] = \frac{k_2\left(\frac{1}{k_{-1}}\right)^{1/2} I_{abs}^{1/2}[H_2]}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

Φωτοχημικές αντιδράσεις

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br\cdot$$

$$Br\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H\cdot$$

$$H\cdot + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\cdot$$

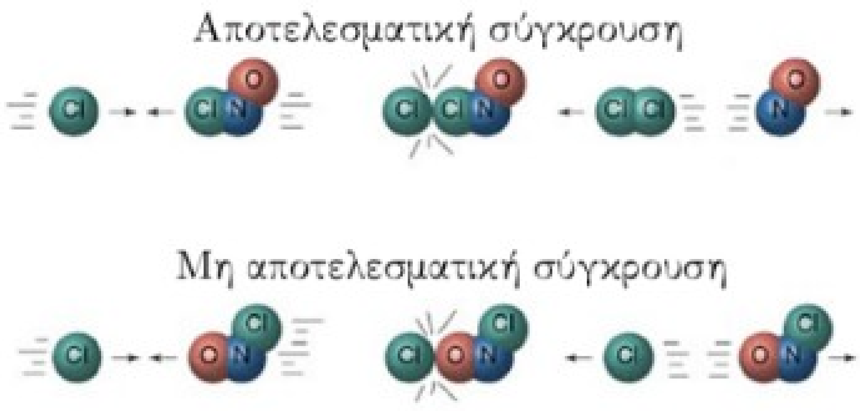
$$H\cdot + HBr \xrightarrow{k_{-2}} H_2 + Br\cdot$$

$$2Br\cdot + M \xrightarrow{k_{-1}} Br_2 + M$$

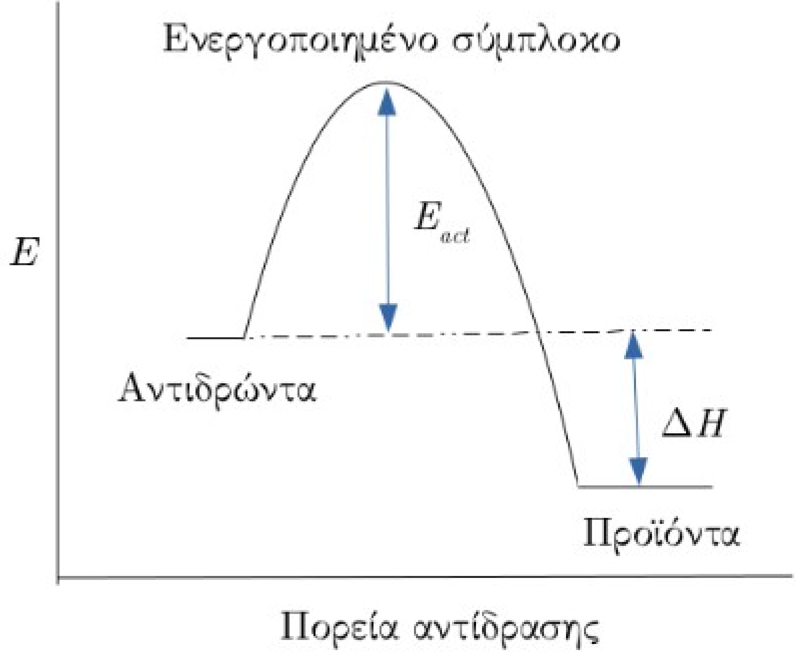
$$\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k_2\left(\frac{1}{k_{-1}}\right)^{1/2} I_{abs}^{1/2}[H_2]}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

παρεμπόδιση

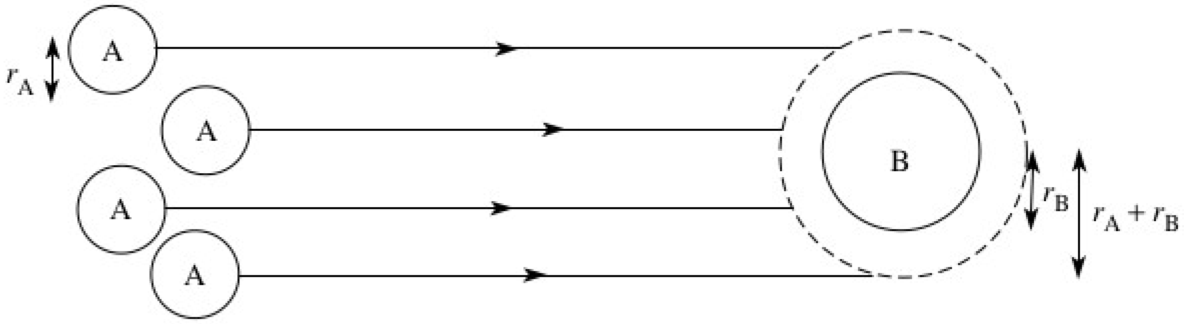
Χημική αντίδραση ~ σύγκρουση σωματιδίων



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



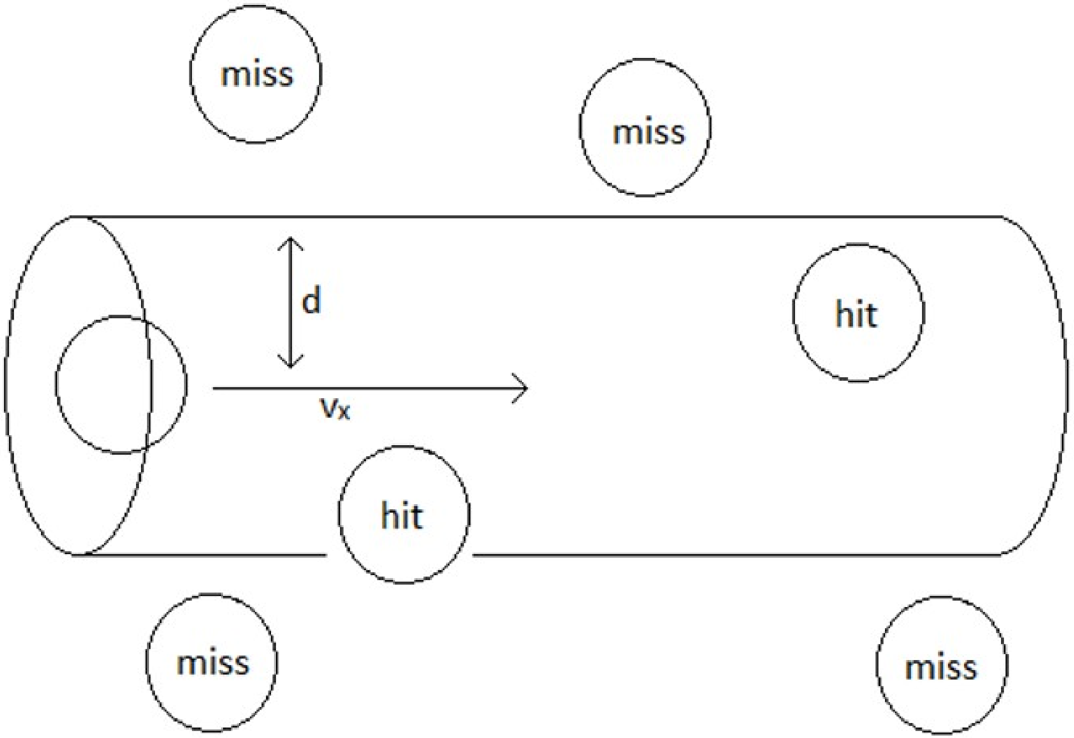
Θεωρία των συγκρούσεων



Μια σφαίρα, A, ακτίνας r_A κινούμενη ευθύγραμμα μπορεί να συγκρουστεί με μια σφαίρα B ακτίνας r_B αν το κέντρο της σφαίρας A βρίσκεται στο εσωτερικό του κυλίνδρου με βάση τον μέγιστο κύκλο της B, όταν δηλαδή η απόσταση της διεύθυνσης κίνησης του A από το κέντρο της σφαίρα B, y, είναι $y < r_A + r_B$

Θεωρία των συγκρούσεων

Μια σφαίρα, Α, ακτίνας r_A κινούμενη ευθύγραμμα μπορεί να συγκρουστεί με μια σφαίρα Β ακτίνας r_B αν το κέντρο της σφαίρας Α βρίσκεται στο εσωτερικό του κυλίνδρου με βάση τον μέγιστο κύκλο της Β, όταν δηλαδή η απόσταση της διεύθυνσης κίνησης του Α από το κέντρο της σφαίρα Β, d, είναι $d<r_A + r_B$



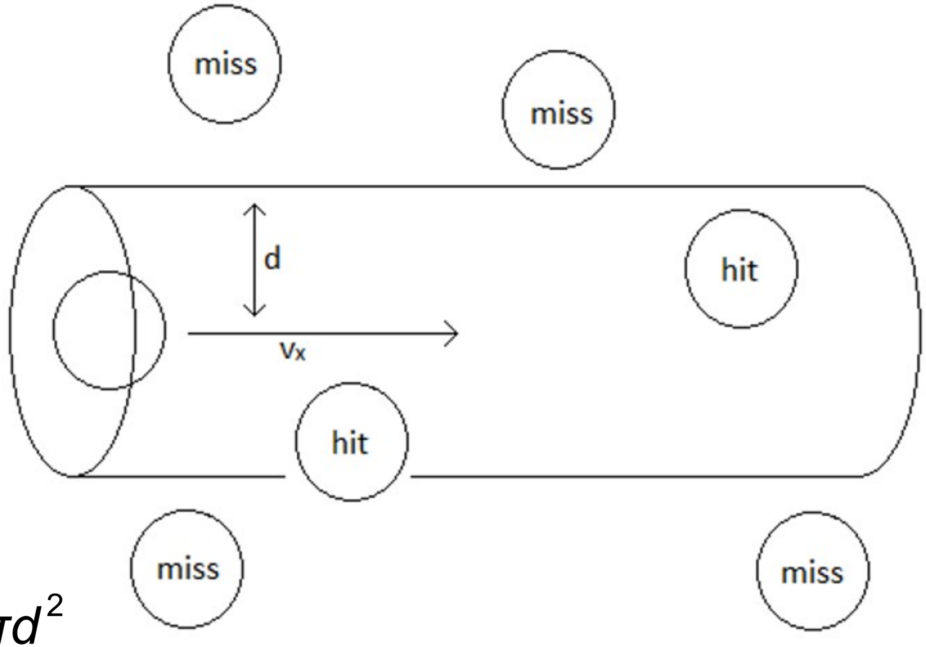
Θεωρία των συγκρούσεων

$$V = \Delta x \pi d^2 \Rightarrow V = u_{rel} t \pi \left(r_A + r_B\right)^2$$

$n_{\mathrm{A}} =$ συγκέντρωση μορίων Α

$n_{\mathrm{B}} =$ συγκέντρωση μορίων Β

$Z_{\mathrm{AB}} =$ πλήθος συγκρούσεων μεταξύ Α και Β, ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου



$$Z_{\mathrm{AB}} = \frac{n_{\mathrm{A}} V n_{\mathrm{B}} V}{Vt} \Rightarrow Z_{\mathrm{AB}} = \frac{n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} V}{t} \Rightarrow$$

$$Z_{\mathrm{AB}} = n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} u_{rel} \pi d^2 \Rightarrow Z_{\mathrm{AB}} = N_A^2 [\mathrm{A}][\mathrm{B}] \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \pi d^2$$

Θεωρία των συγκρούσεων

Z_{AB} = πλήθος συγκρούσεων μεταξύ Α και Β, ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου

$$Z_{\mathrm{AB}} = N_A^2[\mathrm{A}][\mathrm{B}]\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2$$

Z^*_{AB} = πλήθος συγκρούσεων μεταξύ Α και Β, ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου που έχουν κατάλληλη ενέργεια

$$Z^*_{\mathrm{AB}} = N_A^2[\mathrm{A}][\mathrm{B}]\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$\mathscr{Z}^*_{\mathrm{AB}}$ = πλήθος συγκρούσεων μεταξύ Α και Β, ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου που έχουν κατάλληλη ενέργεια και τον κατάλληλο προσανατολισμό

$$\mathscr{Z}_{\mathrm{AB}} = PN_A^2[\mathrm{A}][\mathrm{B}]\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$u = PN_A^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Θεωρία των συγκρούσεων

$$u = P N_A^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \pi d^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} [A][B]$$

Οι μονάδες της ταχύτητας είναι: $\left(\frac{\text{μόρια}}{\text{mol}}\right)^2 \frac{\text{m}}{\text{s}} \text{m}^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right) = \frac{\text{μόρια}^2}{\text{s} \cdot \text{m}^3}$

$$\frac{\text{μόρια}^2}{\text{s} \cdot \text{m}^3} = \frac{\text{πλήθος αποτελεσματικών συγκρούσεων}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} = \frac{\text{πλήθος μορίων Γ που παράχθηκαν}}{\text{s} \cdot \text{m}^3}$$

$$u = P N_A \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \pi d^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} [A][B] \qquad \left(\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^3}\right)$$

Θεωρία των συγκρούσεων

$$u = PN_A\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$u = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Άρα:

$$k = PN_A\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$A = PN_A\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2$$

$$A = PN_A\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\sigma^2$$

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

Στοιχειώδης αντίδραση

$$X-Y+Z \longrightarrow X+Y-Z$$

$$X-Y \qquad\qquad Z$$

$$X\cdots Y\cdots\cdots Z$$

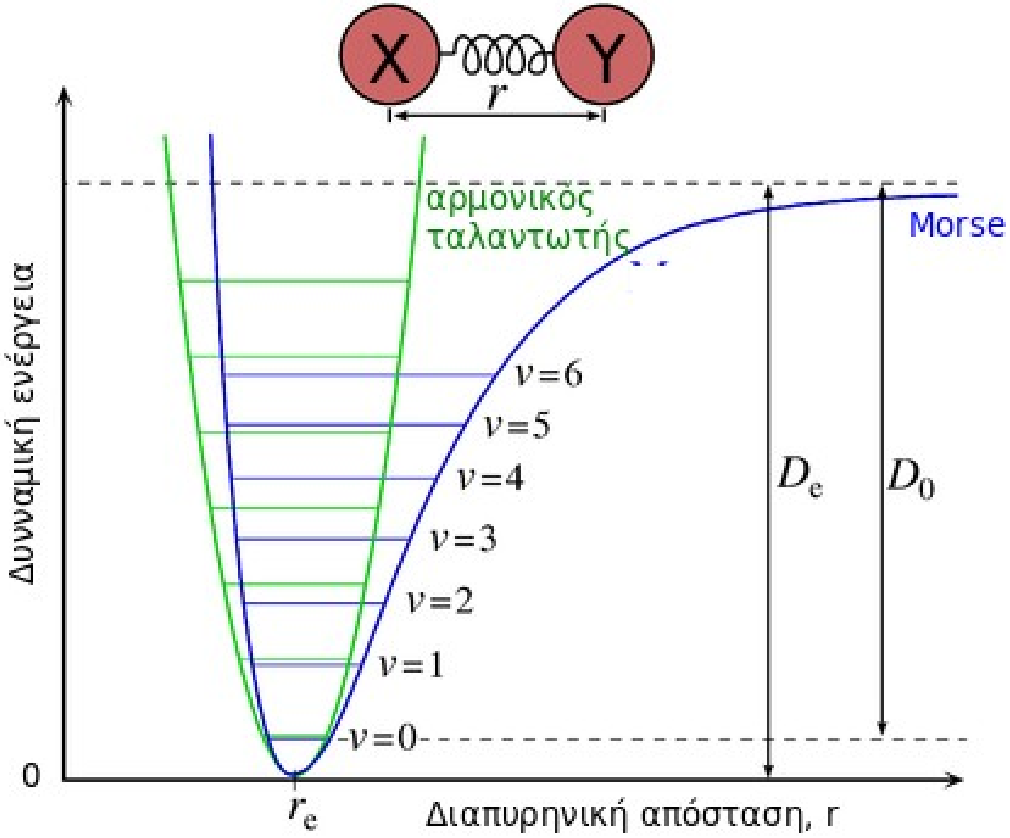
$$\boxed{X\cdots\cdots Y\cdots\cdots Z}$$ Μεταβατική κατάσταση

$$X\cdots\cdots Y\cdots Z$$

$$X \qquad\qquad Y-Z$$

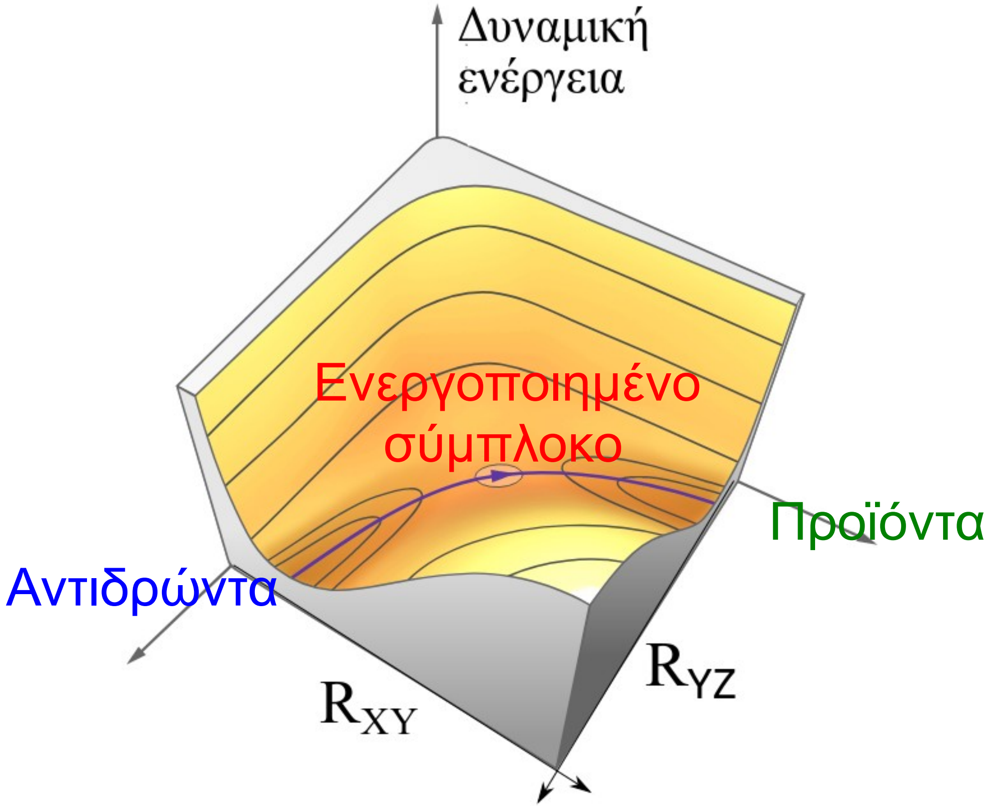
Αντιδρώντα $\rightleftharpoons$ Ενεργοποιημένο σύμπλοκο $\longrightarrow$ Προϊόντα

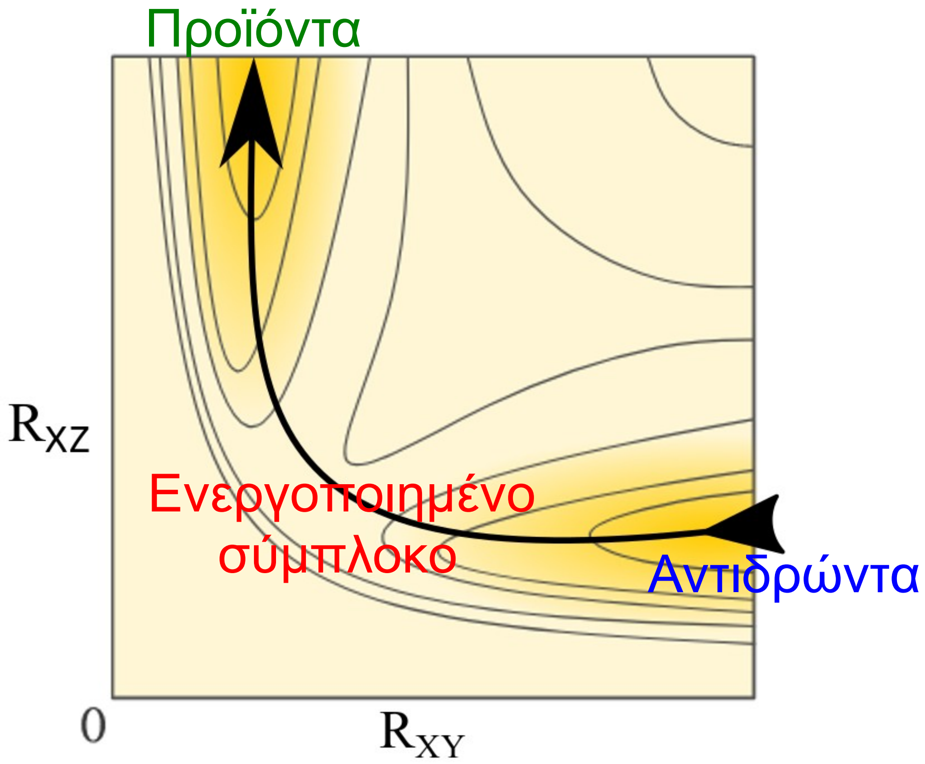
Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης (Υπενθύμιση: Δυναμικό Morse)



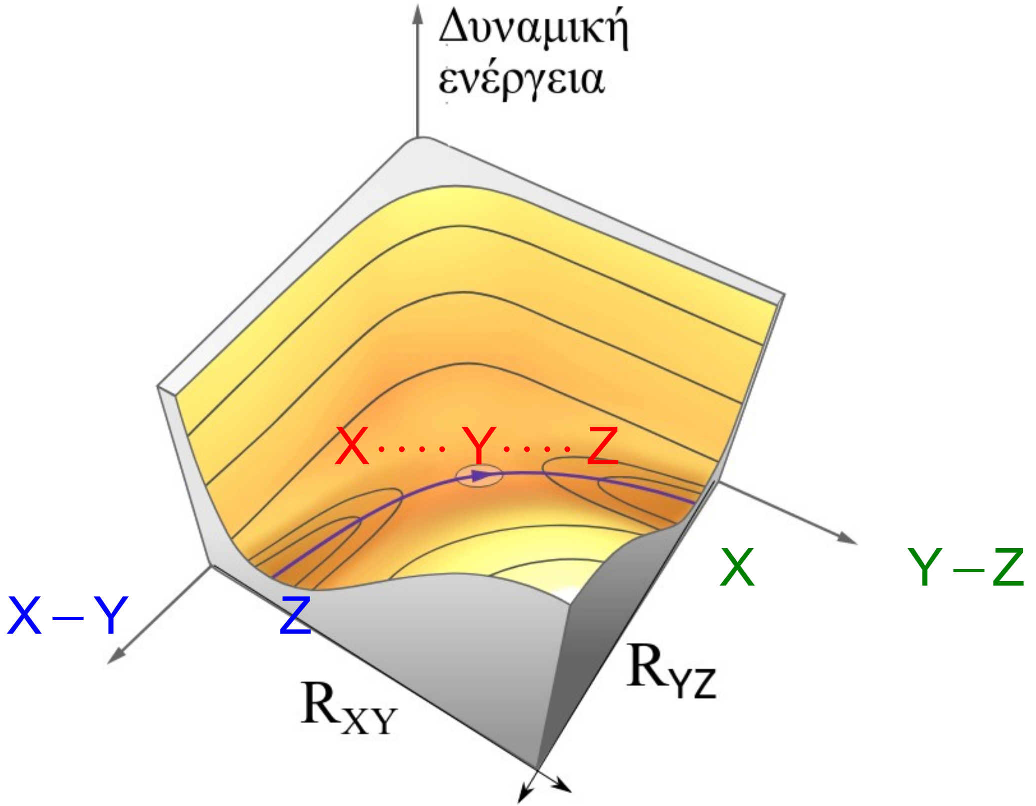
$$V(r) = D_e \cdot \left(1 - e^{\alpha(r_{eq} - r)}\right)^2$$

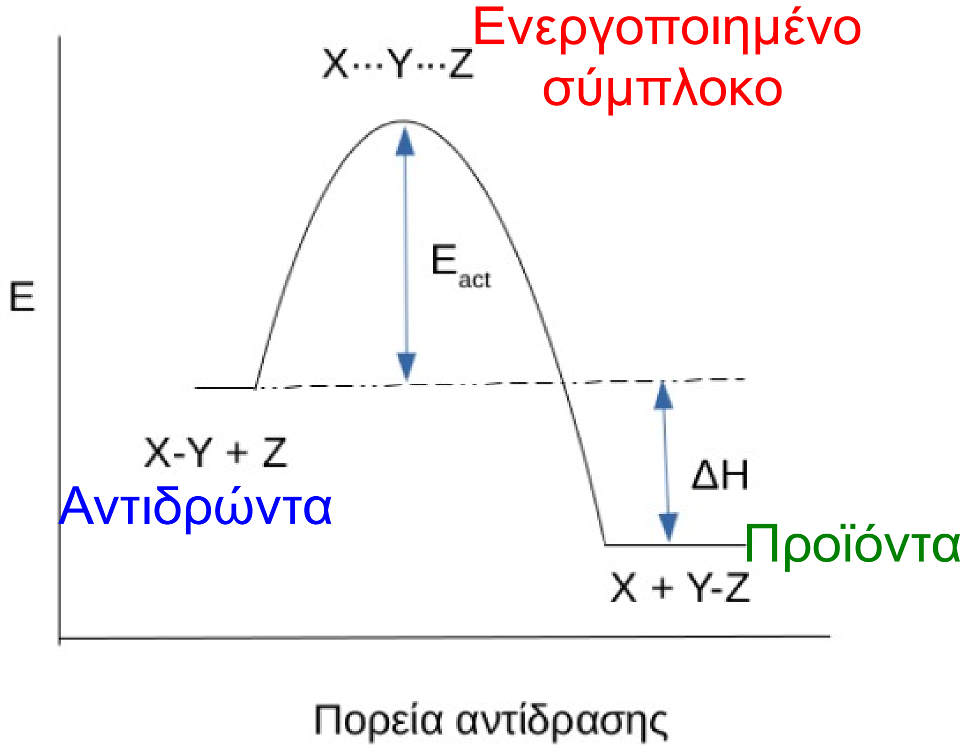
Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης
Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (potential energy surface, PES)



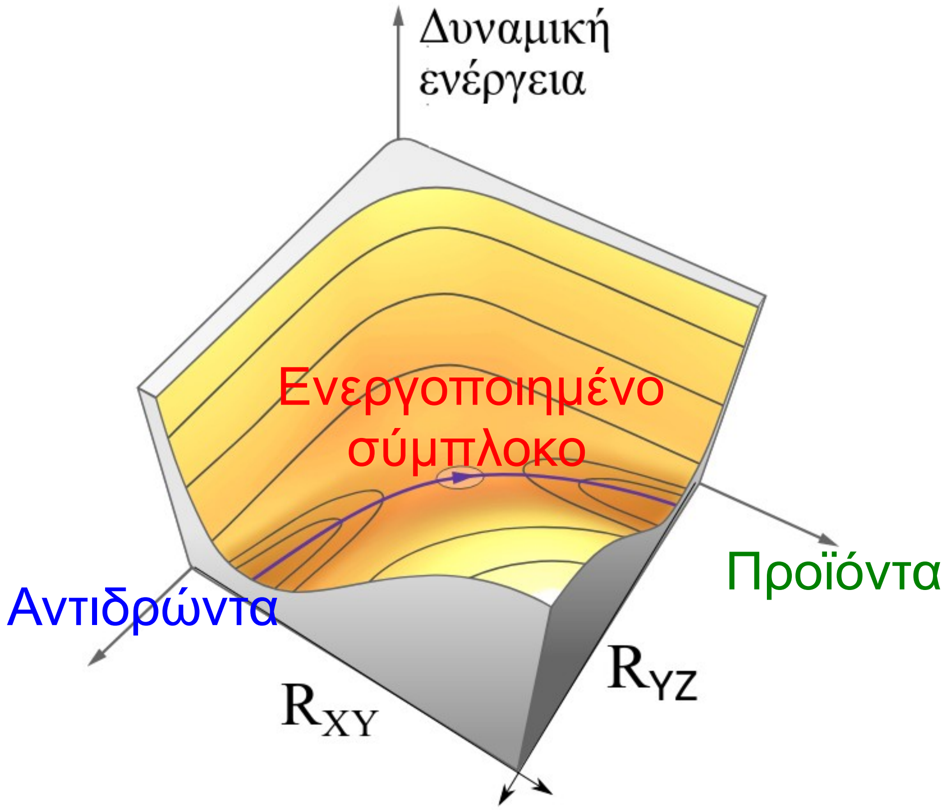


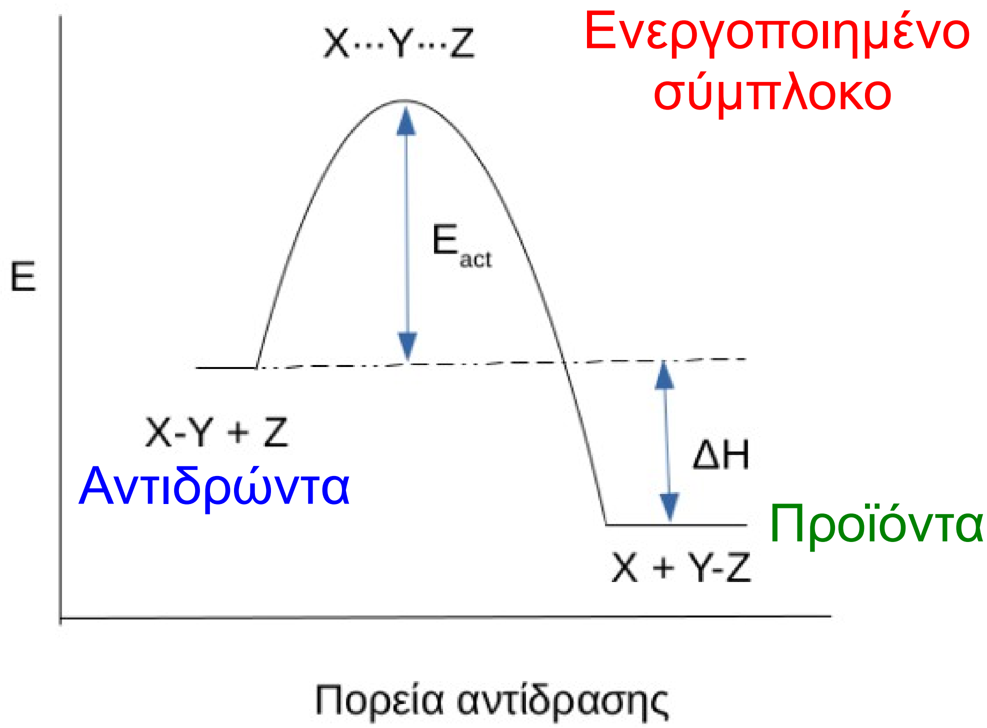
Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης
Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας
(potential energy surface, PES)





Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (potential energy surface, PES)





Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

$$\text{Αντιδρώντα} \rightleftharpoons \begin{matrix}\text{Ενεργοποιημένο}\\ \text{σύμπλοκο}\end{matrix} \longrightarrow \text{Προϊόντα}$$

$$X-Y+Z \rightleftharpoons X\cdots Y\cdots Z \longrightarrow X+Y-Z$$

$$K_c^{\#}=\frac{[XYZ]}{[XY][Z]} \Rightarrow [XYZ]=K_c^{\#}[XY][Z]$$

$$u=k^{\#}[XYZ]=k^{\#}K_c^{\#}[XY][Z]$$

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

$$X - Y + Z \rightleftharpoons X \cdots\cdot Y \cdots\cdot Z \longrightarrow X + Y - Z$$

Ενέργεια αρμονικού ταλαντωτή στη θεμελιώδη κατάσταση: $E_1 = \frac{1}{2} h\nu$

Συνεισφορά κάθε βαθμού ελευθερίας στη ενέργεια $E = \frac{1}{2} k_B T$

(Θεώρημα ισοκατανομής)

$$\frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow \nu = \frac{k_B T}{h}$$

Ο ρυθμός διάσπασης τος δεσμού $X \cdots Y$ είναι ανάλογος της ν

$$k^{\#} = \kappa\nu = \kappa \frac{k_B T}{h}$$

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης
Θερμοδυναμική προσέγγιση

Υπενθύμιση:

Για την αντίδραση: $\alpha \mathrm{A} + \beta \mathrm{B} + \ldots \rightleftharpoons \gamma \Gamma + \delta \Delta + \ldots$ $\quad \Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q_c$

Στην ισορροπία: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^{\ominus} + RT \ln K_c = 0 \Rightarrow \ln K_c = -\dfrac{\Delta G^{\ominus}}{RT} \Rightarrow$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ominus}}{R} \Rightarrow K_c = e^{-\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\ominus}}{R}}$$

Άρα για την αντίδραση: $X - Y + Z \rightleftharpoons \mathrm{X} \cdots\cdot \mathrm{Y} \cdots\cdot \mathrm{Z}$

Στην ισορροπία: $K_c^{\#} = e^{-\frac{\Delta H^{\#}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}$

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

$$X-Y+Z \rightleftharpoons X\cdots\cdots Y\cdots\cdots Z \longrightarrow X+Y-Z$$

$$u = k^{\#} K_c^{\#}[XY][Z]$$

$$k^{\#} = \kappa \frac{k_B T}{h} \qquad K_c^{\#} = e^{-\frac{\Delta H^{\#}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}$$

$$u = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}[XY][Z]$$

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

$$X-Y+Z \rightleftharpoons X\cdots\cdot Y\cdots\cdot Z \longrightarrow X+Y-Z$$

$$u=k[XY][Z]$$

$$u=\kappa\frac{k_B T}{h}e^{\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}}e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}[XY][Z]$$

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

$$X-Y+Z \rightleftharpoons X\cdots\cdot Y\cdots\cdot Z \longrightarrow X+Y-Z$$

$$u=k[XY][Z]$$

$$k=\kappa\frac{k_B T}{h}e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}e^{\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}}$$

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