ΚΕΦΑΛΑΙΟ 26

ΚΙΝΗΤΙΚΗ vs. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Κινητική: Μικροσκοπικές ιδιότητες – Μοριακό επίπεδο

Θερμοδυναμική: Μακροσκοπικές ιδιότητες – Συστήματα σε ισορροπία

Η κινητική εισάγει την έννοια του χρόνου και τις εξελίξεις στα προς μελέτη συστήματα.

→ Αέριο (gas → χάος). Προσεγγιστική περιγραφή

→ Πλήθος σωματιδίων: m & d , που κινούνται διαρκώς και τυχαία. $d \ll \lambda$

λ: ελεύθερη διαδρομή

→ Μέγεθος αμελητέο σε σχέση με απόσταση κίνησης μεταξύ διαδοχικών κρούσεων

→ Καμία αλληλεπίδραση πλην της στιγμής της κρούσης

→ Κρούσεις: ΕΛΑΣΤΙΚΕΣ

Μηχανικές ιδιότητες: m, λ, $1/z$

m: μάζα, λ: ελεύθερη διαδρομή, z: συχνότητα κρούσεων

ΒΑΣΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ:

1. Πίεση, P

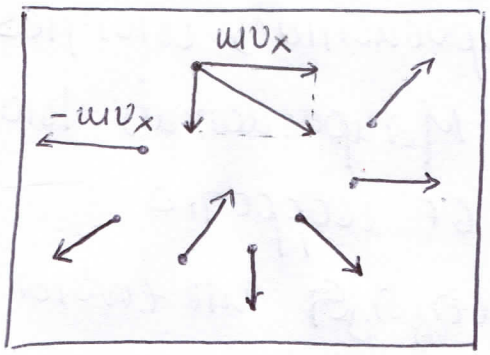
2. Κατανομή Ταχύτητας Σωματιδίων, $G(v)$.

$P \equiv F/A$

F: δύναμη , A: επιφάνεια.

$P = ct$

→ Πραγματικά $F = ct$ λόγω της πληθώρας των κρούσεων



Απλοποίηση:

Δεν χρειάζεται τοίχωμα.

Έννοιες

- **Αριθμητική Πυκνότητα Σωματιδίων**

$$N = \frac{N}{V}$$: αριθμός σωματιδίων στη μονάδα του όγκου

- **Ορμή, P**

$$P = m N \langle v_x^2 \rangle$$

$$P = \frac{1}{3} N m c^2$$

$$c = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$$

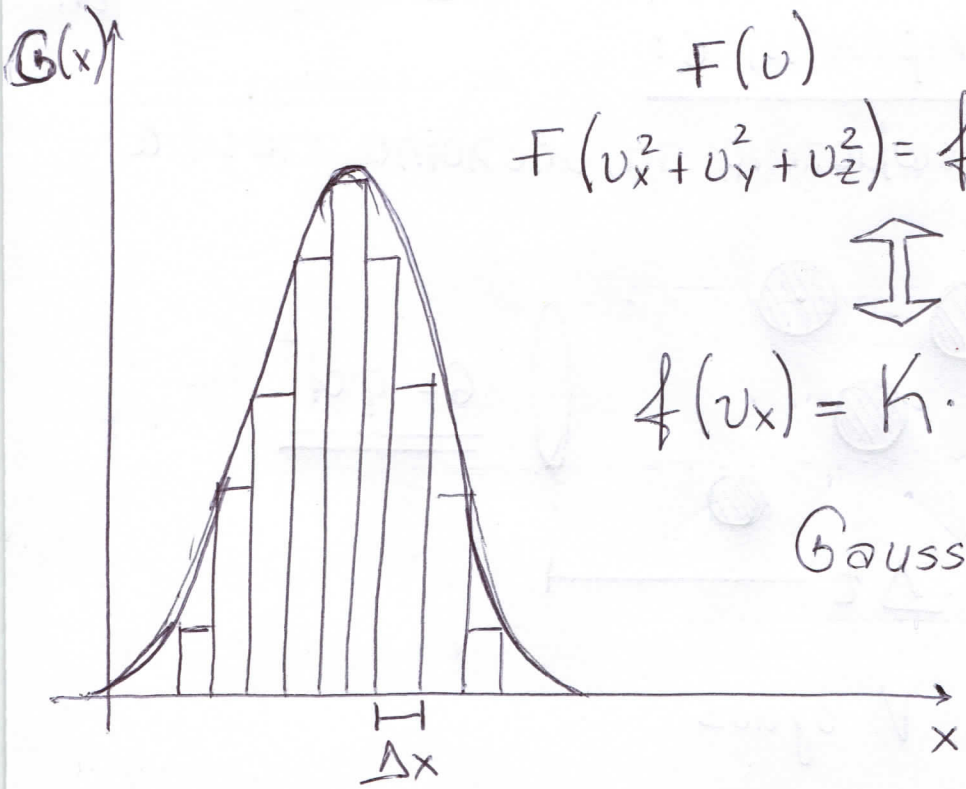
k: Σταθερά Boltzmann

$k = R/N_A = 1.381 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$

$h = 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s$

- **Κατανομή Ταχυτήτων**

Διάγραμμα Συστημάτων Κατανομής



$$F(v)$$

$$F(v_x^2+v_y^2+v_z^2) = f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)$$

$$\Updownarrow$$

$$f(v_x) = K\cdot e^{\pm J\cdot v_x^2}$$

Gaussian Distribution

• <u>Μέση Ταχύτητα:</u>

$$\bar{c} = \langle v \rangle = \int_0^\infty v\cdot F(v)\,dv \Rightarrow$$

$$\boxed{\bar{c} = \left(8kT/\pi m\right)^{1/2}}$$

• <u>Ρίζα μέσης τιμής του v^2:</u> $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$, <u>rms</u>: root mean square.

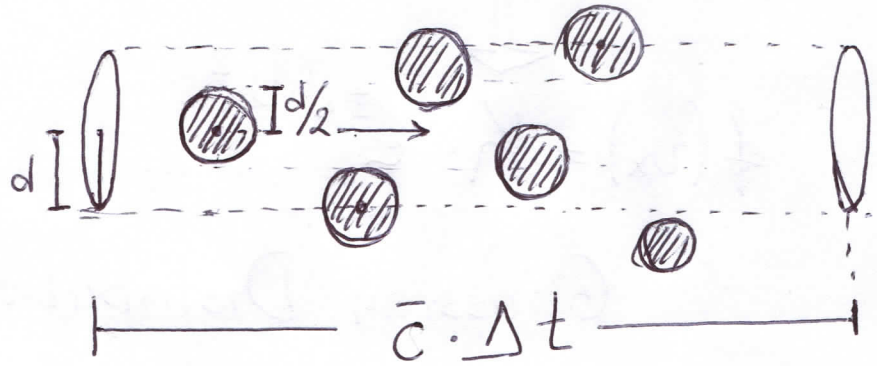
$$\boxed{c_{rms} = \left(3kT/m\right)^{1/2}}$$

• <u>Πιθανότερη Ταχύτητα:</u>

$$\boxed{c^* = \left(2kT/\pi m\right)^{1/2}}$$

• Ενεργός Διατομή Κρούσης, σ:

Θεώρηση: κινούμενο σωματίδιο, τα υπόλοιπα στάσιμα



$$\sigma = \pi d^2$$

$$V = \sigma \cdot \bar{c} \cdot \Delta t \quad , \quad V: \text{όγκος}$$

ΌΜΟΣ: Σωματίδια **ΟΧΙ** στάσιμα $\Rightarrow \bar{C}_{\sigma x}$

$$\bar{C}_{\sigma x} = \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

μ: ανηγμένη μάζα: $\mu = \dfrac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$

• Συχνότητα Κρούσεων: (κρούσεις $\cdot s^{-1}$), z (μικρό)

$$z = 2^{1/2} \cdot \sigma \cdot \bar{c} \cdot \frac{N}{V} \quad , \quad \text{Ιδανικό Αέριο} \rightarrow \frac{N}{V} = P/kT$$

$$\boxed{z = 2^{1/2} \cdot \sigma \cdot \bar{c} \, \frac{P}{kT}}$$

• **Αριθμός Κρούσεων: Z (κεφαλαίο)**

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z \cdot \frac{N}{V} = \frac{1}{2} \sigma \cdot \bar{c} \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

αντικαθιστώντας το $\bar{c}$

$$\sigma \cdot \left(\frac{4kT}{\pi m}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \Rightarrow$$

$$\boxed{Z_{AA} = \sigma \cdot \left(\frac{4kT}{\pi m}\right)^{1/2} N_A^2 [A]^2}$$

N_A: αριθμός Avogadro, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mole^{-1}

Υποσημείωση για σ: Όσο αυξάνει η μάζα, m, αυξάνει η ενεργός διατομή της κρούσης

π.χ.: $\sigma_{He} = 0.21\ nm^2$, $\sigma_{C_6H_6} = 0.88\ nm^2$ → αύξηση και του Z

• **Αριθμός Κρούσεων Μίγματος A, B:**

Αριθμός σωματιδίων A & B.

$$Z_{AB} = \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{N_A \cdot N_B}{V^2}\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{Z_{AB} = \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A^2 [A][B]}$$

• **Μέση Ελεύθερη Διαδρομή, λ:** Απόσταση κίνησης μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων

$$\boxed{\lambda = \bar{c}/z = \left[\left(\frac{1}{2^{1/2}}\right) \cdot \sigma \cdot k \cdot T\right]/P}$$

• Ιδιότητες Μεταφοράς :

Μεταφορά **φυσικής ποσότητας** (μάζα, ενέργεια) από μία περιοχή σε μία άλλη

Προϋπόθεση: Ύπαρξη βαθμίδας - Κινητήριος Δύναμη.

• Ροή

- **Μάζας:**

Νομος του Fick

$$\boxed{J(m) = -D\underbrace{\left(\frac{dN}{dz}\right)}_{\text{Κινητήριος Δύναμη: Διαφορά συγκέντρωσης.}}}, \quad kgr \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$$

D : συντελεστής διάχυσης. Το πρόσημο "−", γιατί μετακινείται σε περιοχές ελαττούμενης συγκέντρωσης.

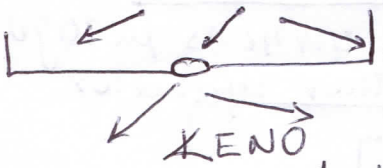
- **Ενέργειας:**

$$\boxed{J(E) = -K\underbrace{\left(\frac{dT}{dz}\right)}_{\text{Κινητήριος Δύναμη: Διαφορά θερμοκρασίας}}}, \quad J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$$

K : συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας.

• Ταχύτητα Διαπίδυσης :

Διαφυγή σωματιδίων μέσω οπής σε χώρου κενού



$$\boxed{Z_w \cdot A_\phi = P \cdot A_\phi / (2\pi m k T)^{1/2}}$$

• Ταχύτητα Διάχυσης :

$$\boxed{D = (1/3)\,\lambda \cdot \bar{C}}$$

1

21/05/21

- Σημαντικότητα Κινητικής Αντιδράσεων

i) πόσο γρήγορα ένα αντιδρών μείγμα → ισορροπία
(έλεγχος μεταβλητών... πίεση, καταλύτης, T.)
ii) μηχανισμός αντίδρασης.

- Δεδομένα Χημικής Κινητικής

- Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων / Προϊόντων σε διάφορα t.

- Τεχνικές Μέτρησης Κινητικών Παραμέτρων

- Ανάλογα με τις ουσίες που συμμετέχουν & τη φύση τους & την ταχύτητα της αντίδρασης.

1. Μεταβολή Πίεσης

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

Μη επιλεκτική παρακολούθηση αντιδρώντων/προϊόντων.

2. Φασματοσκοπία ... Απορρόφηση Αντιδρώντων προϊόντων ... $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$

Br_2 απορροφά στο ορατό.

3. Ηλεκτροχημική Τεχνική.
Μεταβολή αριθμού/φύσης ιόντων (αγωγιμότητα, pH)

4. Λιάφορες Τεχνικές ... MS, IR ... Lab.

Ταχύτητες Αντιδράσεων

1.

$$A + B \longrightarrow C \quad (1)$$

$\forall$ ουσία J $\quad \frac{d[J]}{dt} = v_J$: μέτρο στιγμιαίας ταχύτητας αντίδρασης

Στοιχειομετρία: $\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$.

* ΠΡΟΣΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ/ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ *

2.

$$A + 2B \longrightarrow 3C + D \quad (2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -3 \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{3}{2}\frac{d[B]}{dt} = +3\frac{d[D]}{dt}$$

* ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ *.

- Πρόοδος Αντίδρασης, ξ

- Ορισμός Χημικής Αντίδρασης

$$0 = \sum_J \nu_J \cdot J$$

$d\xi$, απειροελάχιστη πρόοδος τότε

$$dn_J = \nu_J \cdot d\xi.$$

Άρα για (2): $dn_A = -d\xi$, $dn_B = -2d\xi$, $dn_C = +3d\xi$, $dn_D = +d\xi$

$$\dot{\xi} = d\xi/dt \Rightarrow$$

$$\dot{\xi} = \left(\frac{1}{\nu_J}\right) dn_J/dt.$$

→ Πλεονέκτημα: Ίδια αριθμητική τιμή ανεξάρτητα από την -επιλογή της ουσίας, για $T = ct$ ή αντιστοιχεί στην ταχύτητα της αντίδρασης.

Για αντιδράσεις σε δοχεία σταθερού όγκου..... $V = ct$ η ταχύτητα αντίδρασης $\xleftrightarrow{\text{ίδια}}$ με συγκεντρώσεις

$$\left(dn_J/dt\right)/V = \frac{d[J]}{dt} = v_J$$

$$\Rightarrow v_J = \left(\nu_J/V\right)\dot{\xi}$$

• Νόμος Ταχύτητας – Συντελεστής Ταχύτητας $\underline{\underline{k}}$

$$A + 2B \longrightarrow 3C + D$$

Εμπειρικά: $$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1[B]^1$$

$k(T)$. Νόμος Ταχύτητας.

– Τρεις Σκοποί

i). Ταχύτητα αντίδρασης για δεδομένη ουσία...

ii) Μηχανισμός –"–

iii) Ταξινόμηση βάσει τάξεων

Τάξη ως προς συστατικό.

π.χ. A : τάξη = 1.

Τάξη Αντίδρασης: 1 + 1 = 2.

Τάξη επίσης εμπειρική ποσότητα

Τιμές : 0 – 4 σπάνια και αρνητικές

$$O_3 \longrightarrow O_2$$
$$(2) \qquad (-1).$$

Όχι απαραίτητα ακέραιες τιμές

$$\frac{d[HBr(g)]}{dt} = \frac{k[H_2(g)][Br_2(g)]^{3/2}}{[Br_2(g)] + k'[HBr(g)]}$$

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΛΑΜΒΑΝΕΤΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ & ΔΕΝ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΕΞΑΧΘΕΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.

- Καθορισμός Νόμου ταχύτητας
- Μέθοδος Αρχικών Κλίσεων

$$A + B \longrightarrow P.$$

$$v_A = k[A]_0^a \cdot [B]_0^b$$

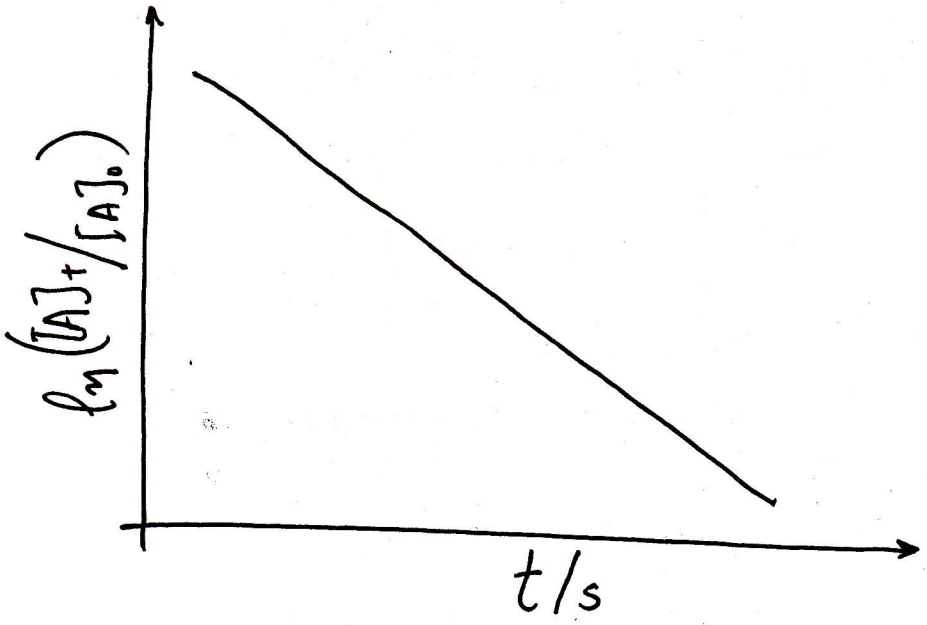
ΠΡΟΒΛΗΜΑ: ΕΝΔΕΧΟΜΕΝΗ ΕΜΠΛΟΚΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.

- Αντιδράσεις $1^{ης}$ Τάξης.

$$\boxed{-\frac{d[A]}{dt} = k[A].}$$

⋮

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \& \quad [A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}.$$



- Αντιδράσεις $2^{ης}$ τάξης

a. $$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad \ldots$$

$$\ldots -\int_{[A]_0}^{[A]_t}\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k\,dt \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt.$$

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

Απαιτείται η συγκέντρωση $[A]$ $([B])$ για ολοκλήρωση

$\longrightarrow$ Στοιχειομετρία ...

• Ημιζωή

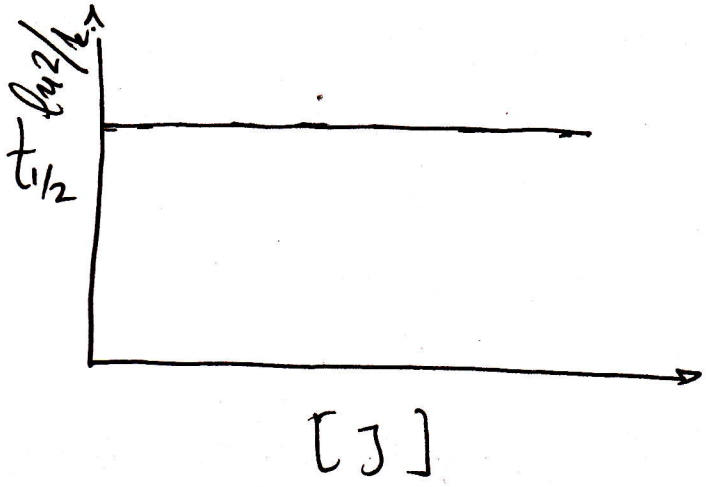
- χρόνος που απαιτείται για την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος στο μισό.
- εξαρτάται από [J] ανάλογα προς την τάξη

1ης τάξης

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2} \Rightarrow$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

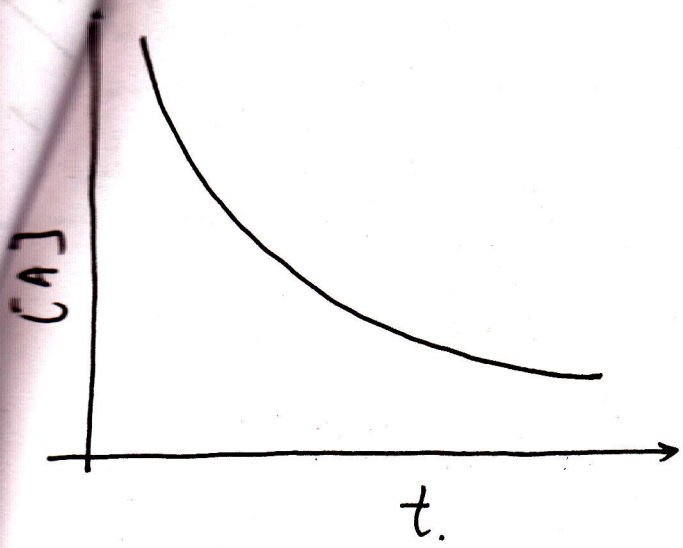
** Ανεξάρτητη από [J].

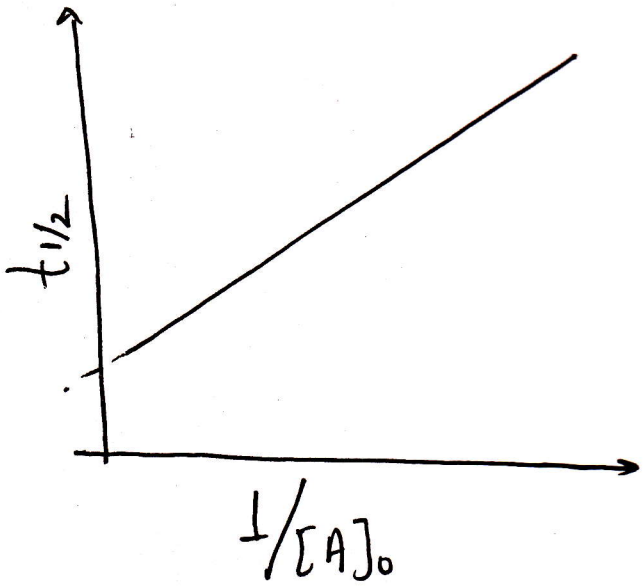


2ης Τάξης

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

$$\dots \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}}$$





- Μελέτη του Νόμου Ταχύτητας.

- Οι αντιδράσεις σειρά στοιχειωδών αντιδράσεων.

- Μοριακότητα: αριθμός μορίων που λαμβάνουν μέρος μόνο σε ένα στάδιο.

ΔΙΑΦΟΡΑ ΜΟΡΙΑΚΟΤΗΤΑΣ / ΤΑΞΗΣ

Σε ένα μόνο στάδιο του μηχανισμού

Πειραματικά προσδιοριζόμενη ποσότητα

Γνώση μοριακότητας (Στοιχειώδους Αντίδραση) ⟹ Ορίζεται η ΤΑΞΗ

$\boxed{\text{ΤΟ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΟ ΔΕΝ ΙΣΧΥΕΙ}}$

Εξάρτηση Ταχύτητας από T

Arrhenius, 1889 (Vant Hoff 1884).

$$\ln k = \ln A - E_a/RT.$$

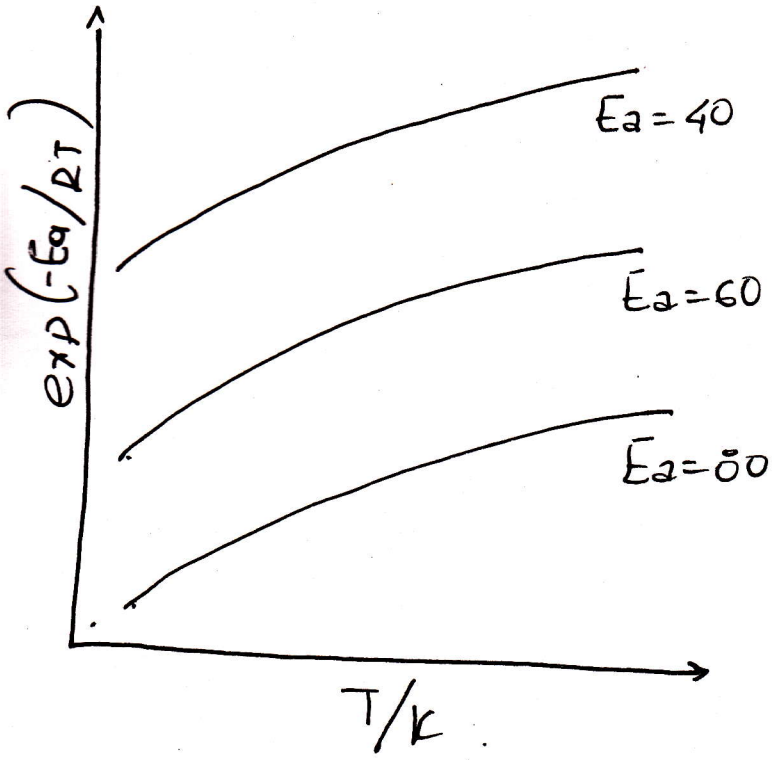
ή $$k = A \cdot e^{-E_a/RT}.$$

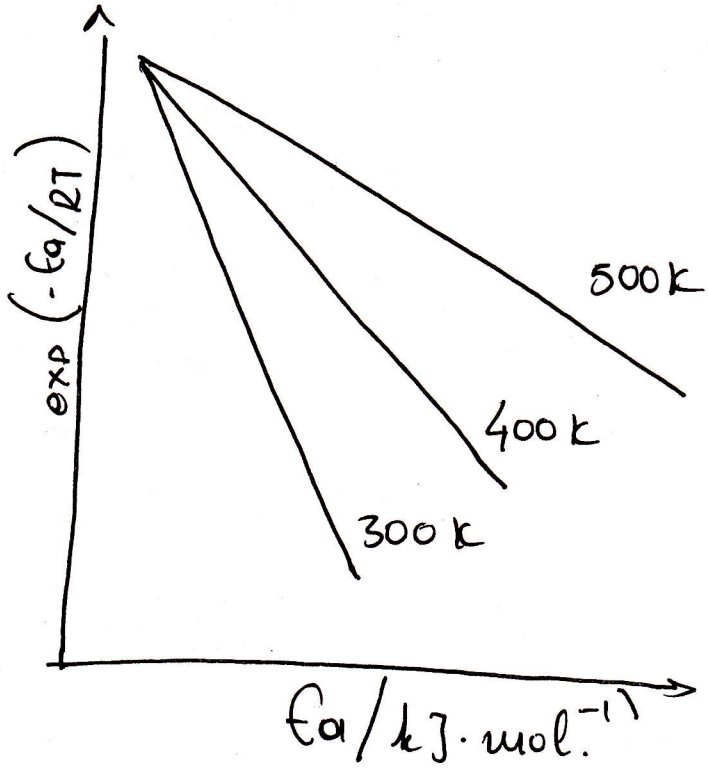
A: προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνοτήτων

μονάδες $\underline{\underline{k}}$ $\left(\{[J]\}^{1-p} \cdot \{t\}^{-1}\right)$, p: τάξη.

Ea: Ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Απαιτούμενη ενεργειακή για την υπερνίκηση των απωθήσεων αλληλεπιδράσεων των e^- ή λε τη διάσπαση και δημιουργία δεσμών ⟶ προϊόντα.





27/05/2011

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΟΝΤΑ ΣΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Θεώρηση:

Αντιδράσεις σημαντικές και πρώτης τάξης προς τις δύο κατευθύνσεις.

$\longrightarrow$ $k_1[A]$ (ταχύτητα ελάττωσης $[A]$)

$\longleftarrow$ $k_{-1}[B]$ (-"- αύξησης $[A]$)

$\Longrightarrow$ <u>Συνολική Ταχύτητα:</u>

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k_{-1}[B] \quad (1)$$

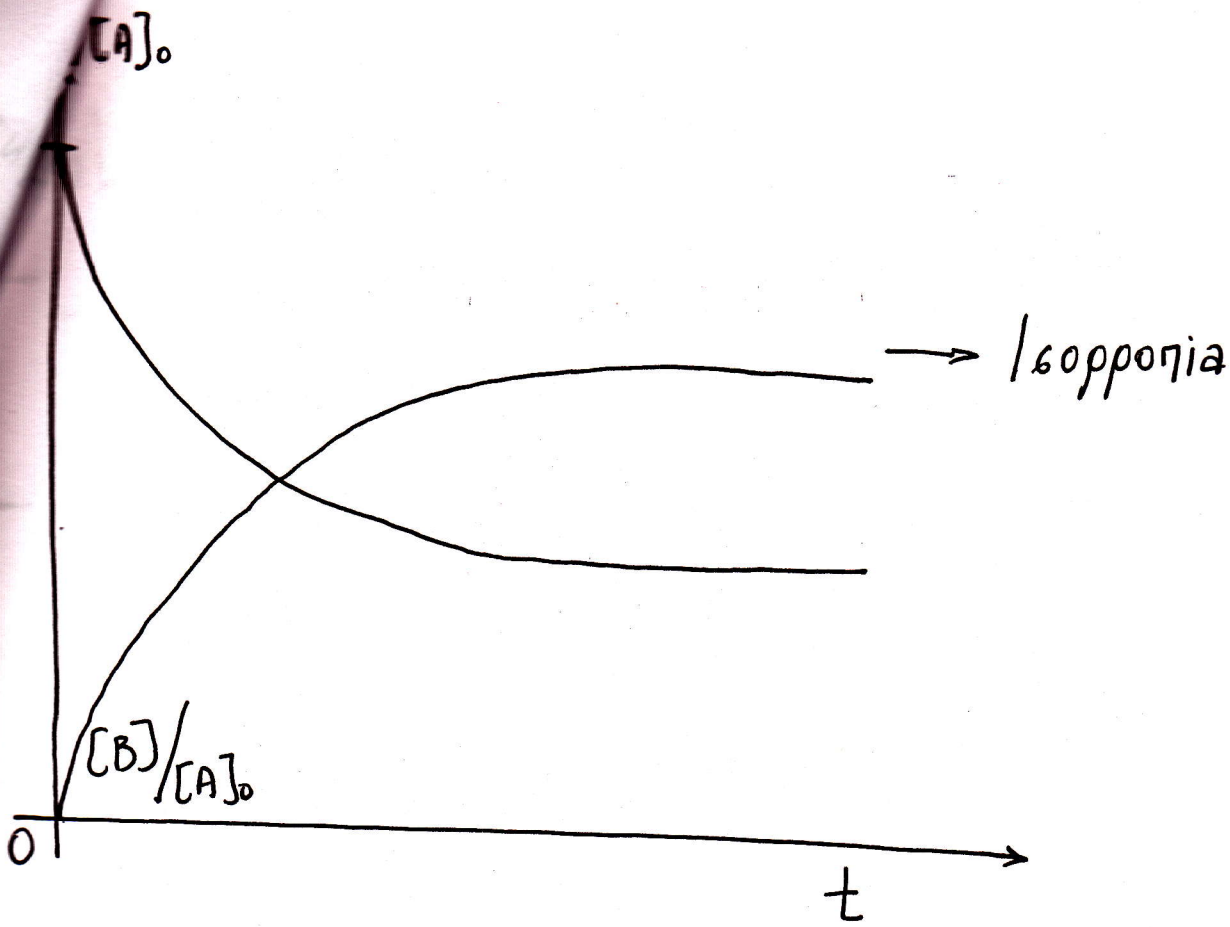
$$\forall\, t: \quad [A]_t + [B]_t = [A]_0 \quad (2)$$

$$(1) \overset{(2)}{\Longrightarrow} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]_t + k_{-1}\left([A]_0 - [A]_t\right) =$$

$$= -(k_1 + k_{-1})[A]_t + k_{-1}[A]_0$$

Διαφορική πρώτης τάξης:

$$[A]_t = [A]_0 \left\{ \frac{k_{-1} + k_1 \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} \right\}$$



$$[A]_{\infty} = k_{-1}[A]_0 / (k_1 + k_{-1})$$

$$[B]_{\infty} = [A]_0 - [A]_t = k_1[A]_0 / (k_1 + k_{-1})$$

$$\boxed{K_c = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}}$$

Αριθμητική σταθερά.

- "Διαιθμητική - φαινομενολογική" σταθερά

Ισορροπία: $\frac{d[A]}{dt} = \emptyset$ (παρατήρηση).

$$\Rightarrow k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = K_c}$$

Σημαντικά Αποτελέσματα:

- Διασύνδεση κινητικών - θερμοδυναμικών ποσοτήτων σε κατάσταση ισορροπίας
- Δεδομένης της k_1 μια κατεύθυνσης $\longrightarrow k_{-1}$ αν είναι γνωστή η K_c.
- Αντίστοιχες εκφράσεις προκύπτουν για αντιδράσεις μεγαλύτερων τάξεων, που είναι σε ισορροπία:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D.$$

- Αντίδραση σε στοιχειώδη στάδια:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$$C \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E + F$$

Συνολική Αντίδραση: $A + B \underset{k'_-}{\overset{k'}{\rightleftharpoons}} D + E + F$

$$K_c = \frac{[D][E][F]}{[A][B]} \cdot \frac{[C]}{[C]}$$

$$K_c = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}}$$

Εν γένει: $K = \dfrac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \ldots}{k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot k_{-3} \ldots}$

ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

$$A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} C$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_B[B]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[B]$$

$$[A]_t + [B]_t + [C]_t = [A]_0$$

Αντιδράσεις κατά τις οποίες το προϊόν μιας αντίδρασης μετασχηματίζεται σε έτερο προϊόν (είναι σημαντική το αντίδρων σε χρονικά επάλληλη διεφδασία.

- Καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας είναι αυτό με το μικρότερο συντελεστή ταχύτητας.

Αν $k_b >> k_a \Rightarrow$ καθοριστικό στάδιο

για το σχηματισμό C: $A \longrightarrow B$

$$[C]_t = [A]_0 \left[1 + \left(\frac{k_a \cdot e^{-k_b t} - k_b \cdot e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right) \right]$$

Διερεύνηση βάσει της ανωδι συνθήκης.

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΣΤΑΣΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Απλοποίηση σύνθετων διεργασιών των οποίων είναι δυσχερής η αναλυτική επίλυση. (ολοκλήρωση νόμων ταχυτήτων).

- Προϋποθέσεις εφαρμογής:
  - Ύπαρξη ενδιαμέσων

    Ενδιάμεσο: Δεν αυξάνει στα αρχικά αντιδρώντα ή στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης.

  - Τα ενδιάμεσα να μη συσσωρεύονται: Να έχουν σταθερή μικρή ή σταθερή συγκέντρωση για το χρονικό διάστημα που εφαρμόζεται η προσέγγιση.

$$A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} C$$

B: ενδιάμεσο

Αναλυτική επίλυση: $\frac{d[B]}{dt} = k_a[A]_0 \left\{ \frac{k_b \cdot e^{(k_a-k_b)t} - k_a}{k_b - k_a} \right\} e^{-k_a t}$

Προσέγγιση Στάσιμης Κατάστασης:

$$\frac{d[B]}{dt} \cong \emptyset \Rightarrow k_a[A] - k_b[B] \cong \emptyset \Rightarrow$$

$$[B] = \frac{k_a}{k_b}[A] \quad \{ k_b >> k_a$$

$$\Rightarrow [B] << [A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[B] = k_b \cdot \frac{k_a}{k_b}[A] = k_a[A].$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Εφαρμογή παρεμφραγής τεχνικής Σ.Κ.

$$A + B \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} (AB) \xrightarrow{k_b} C$$

(AB): ενδιάμεσο

Συνθήκη: k_a & $k_{-a} >> k_b$

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}\Bigg\}_{eq} = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

Η $AB \longrightarrow C$ δεν επηρεάζει την ισορροπία βάσει συνθήκης.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[(AB)] = \underbrace{k_b K}_{k}[A][B] = k[A][B]$$

Συνεπώς, ο σταθερός C έχει ολική κινητική δεύτερης τάξης.

ΠΑΡΑΛΛΗΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Το αρχικό αντιδρών καταναλώνεται παράλληλα/ισοχρόνως μέσω δύο ή περισσοτέρων μονοπατιών:

$$A \longrightarrow B$$

$$A \longrightarrow C$$

ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Ένα μόριο αποκτά ικανή ενέργεια και μετατρέπεται σε ενωμένα.

Πως αποκτά αυτή την περίσσεια ενέργειας?

Κρούσεις ? (Δι,μοριακά γεγονότα)

Τότε πως ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης?

ΕΡΜΗΝΕΙΑ

Μηχανισμός Lindemann-Hinshelwood

(1) $A + M \xrightarrow{k_a} A^* + M$ (διέγερση A) κρούση με M εις βάρος μεταφορικής ενέργειας M.

M: αέριος "διαλύτης"

$$\boxed{\frac{d[A]^*}{dt} = k_a [A][M]}$$

(2) $A^* + M \xrightarrow{k_{-a}} A + M$ (αποδιέγερση A^*).

$$\boxed{\frac{d[A^*]}{dt} = -k_{-a} [A^*][M]}$$

(3) $A^* \xrightarrow{k_b} P$ (Διάσπαση $A \rightarrow P$).

$$\boxed{\frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*], \quad \frac{d[A^*]}{dt} = -k_b [A^*]}$$

Εφαρμογή Σταθερής Κατάστασης:

Διερεύνηση Κινητικής Συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 29

- Αντιδράσεις που συντελούνται με μηχανισμούς διαδοχικών σταδίων.

• Αλυσιδωτές Αντιδράσεις:

Αντιδράσεις κατά τις οποίες ένα δραστικό ενδιάμεσο συμμετέχει σε επόμενα στάδια

- Δραστικό ενδιάμεσο: Ρίζα, άτομο, μόριο με ασύζυγο ηλεκτρόνιο.

• Δομή Αλυσιδωτών Αντιδράσεων:

1. Έναρξη: Σχηματισμός ριζών από μόρια υλικής στοιβάδας. π.χ. $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot \dot{Cl}$

2. Διάδοση: Αντίδραση δραστικών οντοτήτων με σταθερά μόρια προς σχηματισμό, εν νέου, ριζών π.χ. $\dot{Cl} + CH_3CH_3 \longrightarrow HCl + CH_3\dot{C}H_2$

2a. Διαυλάδωση: Σχηματισμός περισσότερων της μίας ριζών, π.χ. αντιδρώντας με κάποιο αρχικό αντιδρών → ευρήζεις

2b. Παρεμπόδιση: Αντίδραση ρίζας με προϊόν προηγούμενου σταδίου ελαττώνοντας τη συνολική ταχύτητα της αντίδρασης.

Τερματισμός: Επανασυνδυασμός ριζών, που οδηγεί στον τερματισμό της αντίδρασης. Ο τερματισμός μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη NO (ασύζευκτο e^-). Αποτελεσματικός τρόπος απομάκρυνσης ριζών ή ένδειξη ότι πρόκειται για αλυσιδωτή αντίδραση. Επίσης απομάκρυνση ριζών στην επιφάνεια δοχείου

- Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις οδηγούν <u>συχνά</u> σε πολύπλοκους νόμους ταχυτήτων.

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

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2(g)][Br_2(g)]^{3/2}}{[Br_2(g)] + k'[HBr(g)]}$$

αλυσιδωτός μηχανισμός

Έναρξη: $Br_2 + M \xrightarrow{k'_a} 2\,\dot{Br} + M$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k'_a[Br_2]\underline{\underline{[M]}} = 2k_a \cdot [Br_2]$$

σταθερές μόρφο $k_a = k'_a\underline{\underline{[M]}}$.

Διάδοση: i) $\dot{Br} + H_2 \xrightarrow{k_b} HBr + \dot{H}$

$$d[HBr]/dt = k_b[\dot{Br}][H_2]$$

ii) $\dot{H} + Br_2 \xrightarrow{k'_b} HBr + Br$

$$d[HBr]/dt = k'_b[\dot{H}][Br_2]$$

Διαμόρφωση: $\dot{H} + HBr \xrightarrow{k_c} H_2 + \dot{Br}$

$$d[HBr]/dt = -k_c [H][HBr]$$

Τερματισμός: $\dot{Br} + \dot{Br} + M \xrightarrow{k'_d} Br_2 + M$

$$d[Br]/dt = -2k'_d \cdot [Br]^2 \cdot [M] = -2k_d [Br]^2$$

• Συνολική Αντίδραση Σχηματισμού HBr:

$$d[HBr]/dt = k_b [Br][H_2] + k'_b [H][Br_2] - k_c [H][HBr].$$

– Αναλυτική επίλυση μέσω διαφορικών εξισώσεων
⟶ ακριβής προσδιορισμός συγκεντρώσεων ή $\underline{\underline{k}}$

– ΕΞΑΙΡΕΤΙΚΑ ΔΥΣΧΕΡΗΣ

⟹ Προσέγγιση Στάσιμης Κατάστασης. και έλεγχος συνέπειας με τον πειραματικά προσδιοριζόμενο νόμο.

– Προσδιορισμός ενδιαμέσων ⟶ Εφαρμογή

⟶ Άσκηση

Προσοχή

Συχνά αλυσιδωτές αντιδράσεις ακολουθούν σε **απλούς** νόμους ταχυτήτων.

π.χ. $CH_3CH_3(g) \longrightarrow CH_2=CH_2(g) + H_2(g)$

$$\frac{d[CH_2=CH_2]}{dt} = k\,[CH_3CH_3]$$

Μηχανισμός Rice-Herzfeld.

$k = (k_a \cdot k'_b k''_b / k_c)^{1/2}$. (Από σταθερά κατάστασης).

Άσκηση

— ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Δύο είδη: a. Αλυσιδωτός, b. Σταδιακός.

• Αλυσιδωτός:

Έναρξη: $M \xrightarrow{k} M\cdot$, k: καταλύτης έναρξης

Διάδοση:

$$M\cdot + M \longrightarrow M_2\cdot$$
$$M_2\cdot + M \longrightarrow M_3\cdot$$
$$\vdots$$
$$M_{n-1}\cdot + M \longrightarrow M_n\cdot$$

Τερματισμός: $M_n\cdot + M_m\cdot \longrightarrow M_{n+m}$.

χ: κινητικό μήκος αλυσίδας: ταχύτητα διάδοσης / ταχύτητα έναρξης

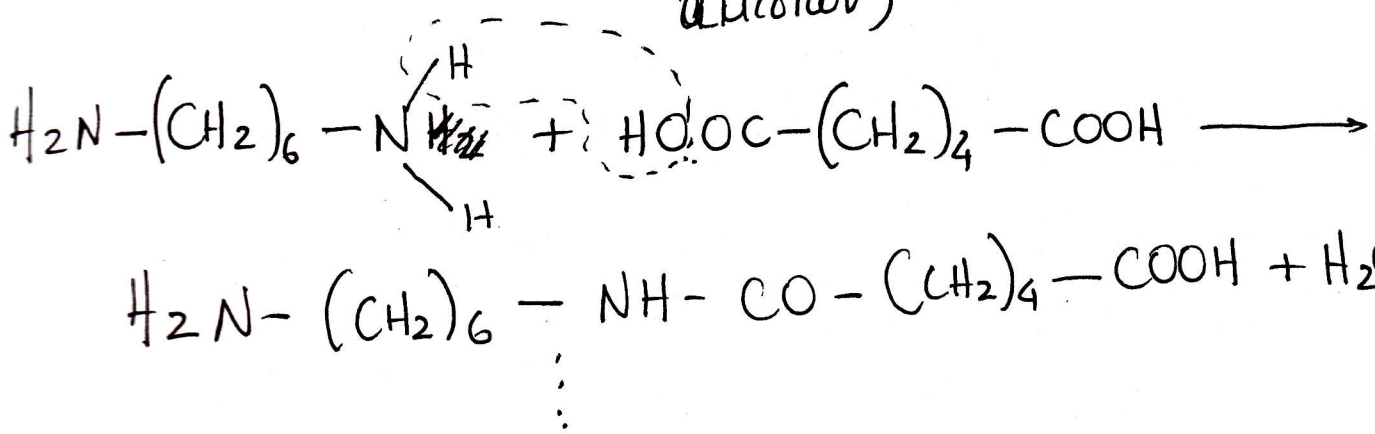
Ίδια τερματικού πιο αργά από έναρξη ⇒
⇒ μέσο μήκος πολυμερούς ΜΕΓΑΛΟ

Ίδιο ταχύτητα ⇒ μήκος πολυμερούς ≡ Χ.

iii) Μικρή ταχύτητα έναρξης ⟶ μακρύτερο το πολυμερές

- Σταδιακός Πολυμερισμός

Οικοδόμηση πολυμερούς με σειρά επιμέρους αντιδράσεων που συμβαίνουν με απόσπαση ενός μικρού μορίου, συνήθως νερού, π.χ. (παράδειγμα σχηματισμός πολυαμιδίων)



— ΕΚΡΗΞΕΙΣ

Δύο τύποι: α. Θερμική, β. Διαλυσιακή αλυσιδωτή

α. Θερμική: Αποτέλεσμα αύξησης ταχύτητας με Τ ⇒
Εξελιγμός ενέργειας - θερμότητας εξώθερμων αντιδράσεων ⟶ επιτάχυνση αντίδρασης ⟶ ↑Τ ⟶
⟶ ↑υ ⟶ ↑Τ ⟶ - - - - - ΕΚΡΗΞΗ

Πολυαδιαβατική Αλυσιδωτή Έκρηξη.

Εμφάνιση σταδίων διακλάδωσης → Ενθετική αύξηση των ριζών που διαδίδουν την αλυσίδα → έκρηξη

Παράδειγμα: $H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$

Έναρξη: $H_2 + O_2 \longrightarrow HO_2 + \dot{H}$

Διάδοση:

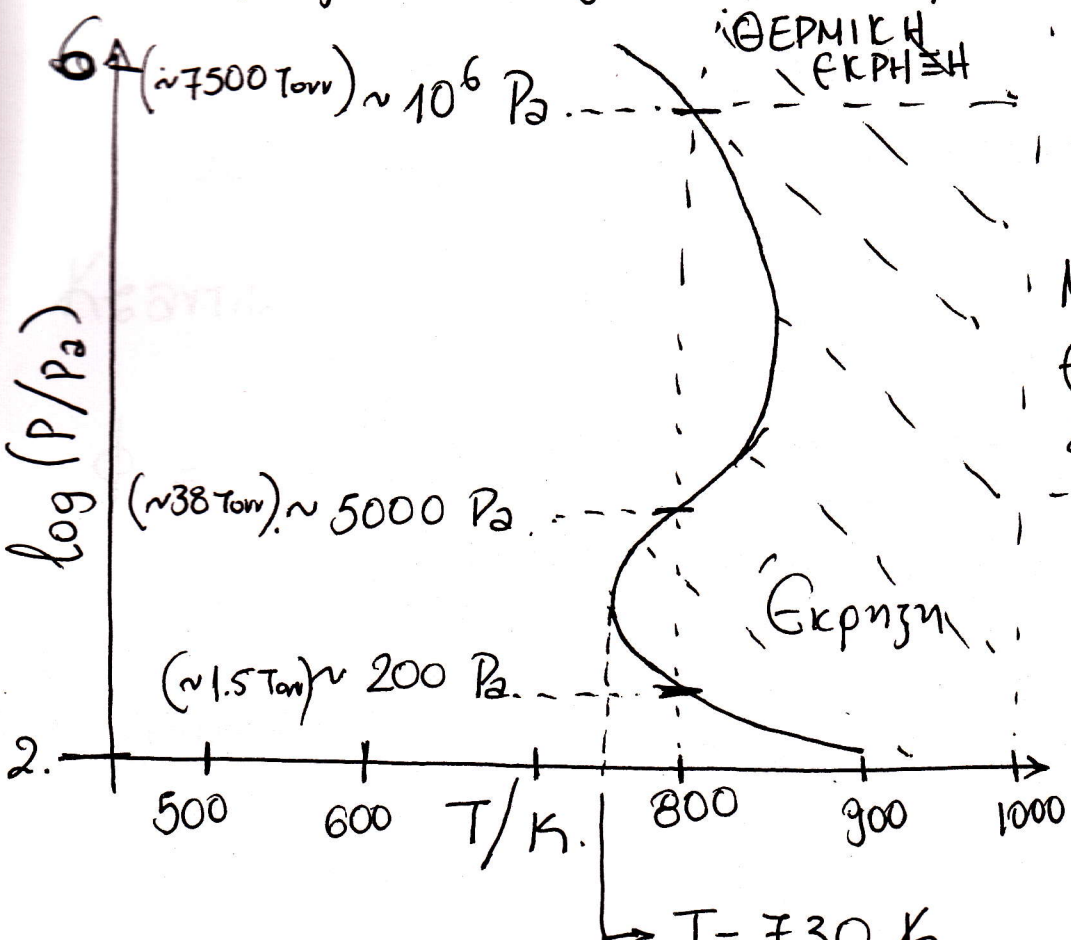
$H_2 + HO_2 \longrightarrow HO\cdot + H_2O$

$H_2 + HO \longrightarrow H + H_2O$

$\dot{H} + O_2 \longrightarrow HO + \dot{O}$ (διακλάδωση)

$\dot{O} + H_2 \longrightarrow HO + H$ (-"-).

Τα στάδια διακλάδωσης <u>ευδέχεται</u> να οδηγήσουν σε έκρηξη, ανάλογα με P, T.



Μικρές πιέσεις: Μεγάλο λ ⇒ Αποδιέγερση ριζών στα τοιχώματα

Μεγάλες πιέσεις: Επανασυνδυασμός ριζών ΟΧΙ ΕΚΡΗΞΗ

ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ⇓ ΕΚΡΗΞΗ για $T \geq 730\,K$

ΟΠΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Ενεργοποίηση - Έκκινηση Αντιδράσεων με απορρόφηση φωτός. Σημαντικές διεργασίες στην ατμοσφαιρική στήλεια, στη σύνδεση Η/C από τη απορρόφηση ερυθρού & μπλε φωτός από τη χλωροφύλλη, αποσύνδεση πολυμερών, φωτογραφία... κ.ο.κ.

- Αλληλεπίδραση φωτός - ύλης: Απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια.

Einstein - Stark: Κάθε μόριο απορροφά <u>μόνο ένα</u> φωτόνιο

<u>ΔΕΝ</u> έχει παγιοσμία ισχύ. Εξαρτάται από την συχνότητα φωτονίων (laser), αλλά δεν καταρρίπτει ο νόμος των Einstein - Stark: Κάθε φωτόνιο διασπά ή διεγείρει ένα μόριο, αλλά ακόλουθες αλυσιδωτές αντιδράσεις ⟶ διέγερση ή καταστροφή περισσότερων μορίων

Κβαντική Απόδοση Αντίδρασης, ϕ:

$$\phi = \frac{\#\ \text{αντιδρώντων μορίων που καταστράφηκαν}}{\#\ \text{φωτονίων που απορροφήθηκαν}}$$

Σε <u>αλυσιδωτές αντιδράσεις</u> ϕ συνήθως $\cong 10^4$

⟶ Ενισχυτής αρχικού σταδίου απορρόφησης.

Διαχωρισμός Ισοτόπων

Laser: Μονοχρωματική ακτινοβολία: απορροφά το ένα, αλλά όχι το άλλο ισότοπο $\left(\nu \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}} \right)$.

Ακολούθως απορρόφηση επιπλέον φωτονίων $\longrightarrow$ διέγερση - διάσπαση του ενός ισοτόπου $\longrightarrow$ διαχωρισμός

Εναλλακτικά: Συνδυασμός IR/UV laser

Φωτοευαισθητοποίηση

Απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα μόριο και μεταφορά ενέργειας στο μόριο που θέλουμε να διεγείρουμε, μέσω κρούσεων.

Παράδειγμα: (Διάσπαση H_2).

$$Hg \xrightarrow{h\nu : 254\,nm} Hg^*$$

$$Hg^* + H_2 \longrightarrow Hg + 2\dot{H}$$

$$\longrightarrow HgH + \dot{H}$$

04/06/2011

23

9.3

ΚΑΤΑΛΥΣΗ

- Ο καταλύτης τροποποιεί το μηχανισμό μιας χημικής αντίδρασης και έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διαδικασίας:

- Δημιουργεί εναλλακτικό "μονοπάτι" παρακάμπτοντας το αργό-καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης
- Μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας
  → αύξηση της ταχύτητας για δεδομένη T.
- Δεν αλλάζει τη θέση ισορροπίας.

Παραδείγματα κατάλυσης:

a. Διάσπαση H_2O_2 σε διάλυμα: E_a 76 $kJ \cdot mol^{-1}$
Κατάλυση με I_2 ⟶ E_a' 57 $kJ \cdot mol^{-}$

Αύξηση ταχύτητας κατά 2000 φορές, T = 296 K.

b. Όξινη Υδρόλυση Ζαχαρόζης: $E_a = 107$ $kJ \cdot mol^{-1}$
Ενζυμική κατάλυση (επιλεκτική) → $E_a' = 36$ $kJ \cdot mol^{-1}$

Αύξηση ταχύτητας κατά 10^{12} φορές, T = 310K
θερμοκρασία αίματος

i) $Br_2 + 2H_2O \longrightarrow HOBr + H_3O^+ + Br^-$

ii) $H_3O^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons HOOH_2^+ + H_2O$

$$K = \frac{[HOOH_2^+][H_2O]}{[HOOH][H_3O^+]}$$

iii) $HOOH_2^+ + \underline{\underline{Br^-}} \longrightarrow HOBr + H_2O$ (αργό).

$$\frac{d[HOBr]}{dt} = k[HOOH_2^+][Br^-]$$

iv) $HOBr + HOOH \longrightarrow H_3O^+ + O_2 + \underline{\underline{Br^-}}$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = kK[HOOH][H_3O^+][Br^-]$$

→ Σε συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις για την εξάρτηση του k από $[Br^-]$ και το pH του διαλύματος.

→ Απουσία Br_2 η αντίδραση ακολουθεί διαφορετικό μηχανισμό και η $\underline{Ea > Ea'}$

Γενικές για την Οργανική Χημεία

Δεύτερες καταλύσεις:

a. Όξινη Κατάλυση:

$$X + HA \longrightarrow \underline{HX^+} + A^-$$

→ ασταθούς αντιδρά

b. Βασική Κατάλυση

$$HX + B \longrightarrow \underline{X^-} + BH^+$$

→ ασταθούς αντιδρα.

Κύριο πάθος στον ισομερισμό και την ταξινόμηση ΟΣ (organic compounds), στις αντιδράσεις Claisen και της απόλης.

$$\boxed{\Phi X \rightleftharpoons O X}$$

ΑΥΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

— Η κατάλυση της αντίδρασης από τα προϊόντα της:

$$A \longrightarrow \underline{\underline{P}} \longrightarrow \text{καταλύτης}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]\underline{\underline{[P]}}$$

Εμπορική Σημασία:

Ρύθμιση αρχικών συγκεντρώσεων ⟶ μεγιστοποίηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

– Ταχείες Αντιδράσεις

Όλες οι αντιδράσεις είναι ταχείες ή τουλάχιστον κάποια ενδιάμεσα στάδια; π.χ. Ισομερισμός, ανταλλαγή ατόμων σε διμοριακή κρούση και ολοκληρώνονται στην ατομική κλίμακα χρόνου $\sim 10^{-9}$ s. (ns).

• Η ταχύτητα οφείλεται στο χρονικό διάστημα που μεσολαβεί κατά την ενεργοποίηση των μορίων ή την κρούση τους.

– Σωρεία τεχνικών για τη μελέτη ταχέων αντιδράσεων.

i). Τεχνικές συνεχούς ροής συζευγμένες με τεχνικές φασματοσκοπίας και ανίχνευσης με τη χρήση laser

ii) Στατικές Τεχνικές / laser.

Η συνδυαστική στην κινητική μελέτη αντιδράσεων μεγάλη πλέον, εξαιτίας laser (10^{-18} s), PC, αυτοματοποίηση - σταστική συλλογή/ανάλυση, σύγχρονες ταχείες τεχνικές ανίχνευσης (MS, IR, ...)

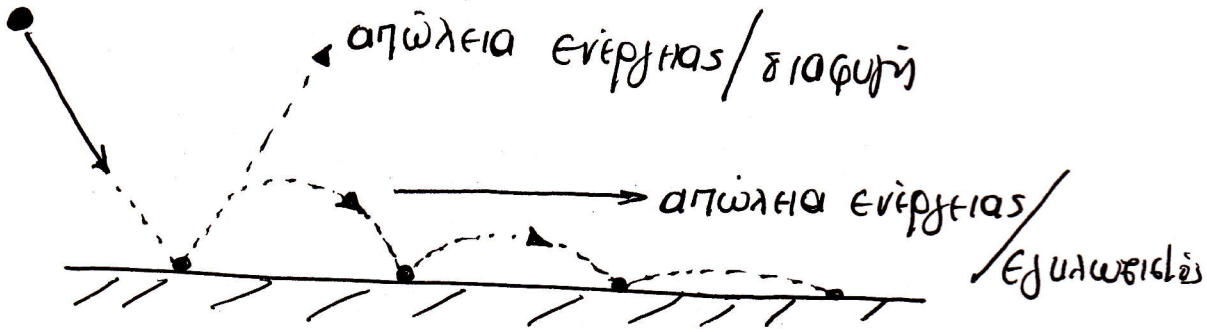
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 31

Διαστιμάσεις σε στερεές επιφάνειες:

Παρατήματα καθαριότητας:

i.) Καθάλυση, ii) Διάβρωση.

Ενοραστική περιγραφή αλληλεπίδρασης αερίων με επιφάνειες:



— Ατέλειες επιφανειών: Αλληλεπίδραση του αερίου με περισσότερα άτομα της επιφάνειας → πιθανότερη η παγίδευση του στην επιφάνεια.

- Οι ατέλειες <u>πανάκεια</u> για την εναπόθεση και την ανάπτυξη κρυστάλλων ή εν γένει υλικών.
- Επιπλέον Απαίτηση: Διάδοση της ατέλειας στην επιφάνεια, ώστε να υπάρχει συνεχής ανάπτυξη.

* Παρεμβολή στη δομή του υλικού διαιρώντας την κανονικότητα:

i) Ταχεία ανάπτυξη — μη ικανός χρόνος για να σταθεροποιηθούν τα σωματίδια στην Ελάχιστη.

ii) Παραμόρφωση στρώματος γύρω από προσμίξεις.

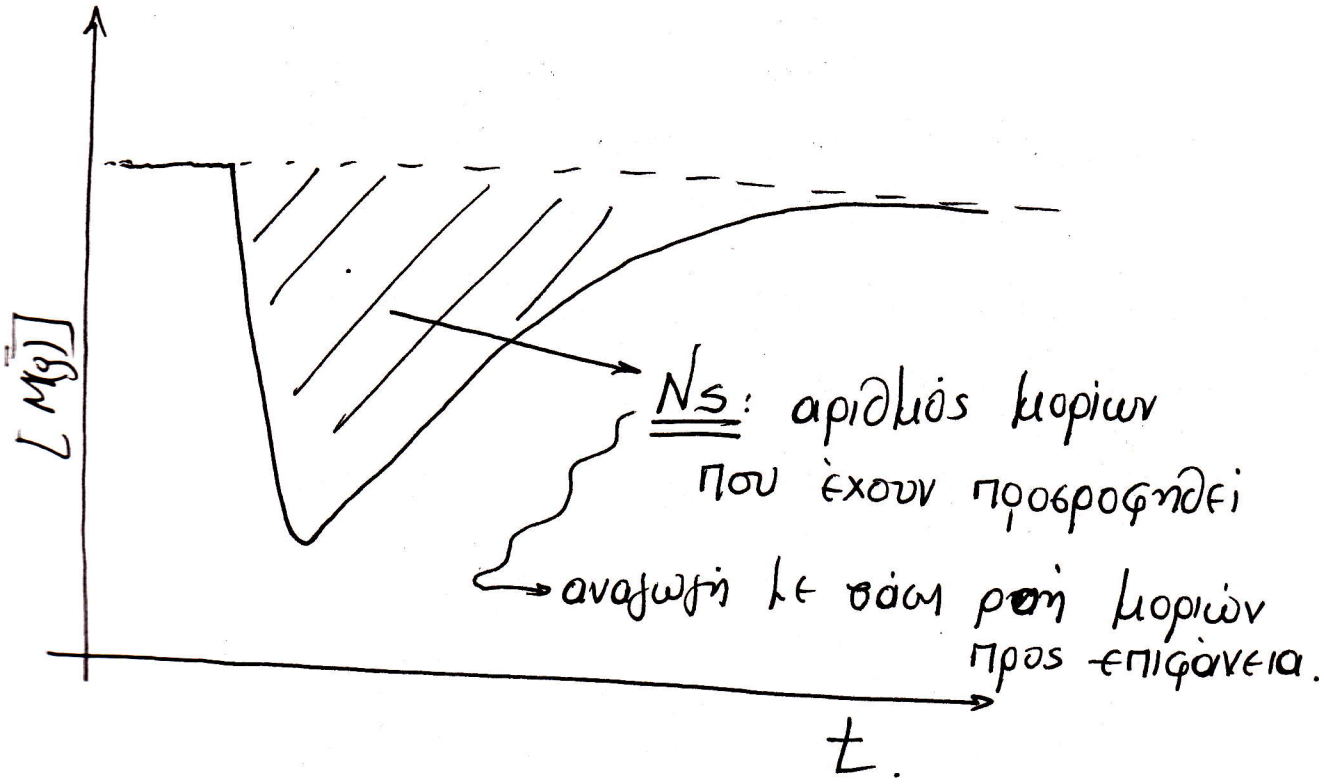
ΕΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

- Συσσώρευση σωματιδίων σε επιφάνεια.

Το ἀντίστροφο ⟶ ευρόφηση.

Μέτρο: Επιφάνεια ∂

$$\partial = \frac{\#\ \text{κατειλημμένων θέσεων}}{\#\ \text{διαθέσιμων θέσεων}}$$



- Δύο είδη προσρόφησης.

i) φυσική προσρόφηση ή φυσιοπροσρόφηση

ii) χημική προσρόφηση ή χημειοπροσρόφηση.

Εξαρρόφηση

van der Waals αλληλεπιδράσεις

- φυσική δ' όχι χημική αλληλεπίδραση μεγάλης ελευθερίας, αλλά αδένης.

- Ρόφαση: Δωλοπίδιο που αναπτύσσει απολύοντας ενέργεια σταδιακά και εν τέλει προσκολλάται (ΔΙΕΥΘΕΤΗΣΗ)

Η ενέργεια που ελευθερώνεται ≅ ενθαλπία συμπύκνωσης.

- Μέτρηση ενθαλπίας μέσω προσδιορισμού ↑T σε σειρά γνωστής θερμοχωρητικότητας.

$\Delta H_{φυσ} \cong 20\ kJ \cdot mol^{-1}$ (όχι επαρκής για να διασπαστούν δεσμοί)

Μελέτη της κινητικής δ' θεωρώντας ότι η Ea εμφάνισης ≃ $\Delta H_{φυσ}$. ⇒

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{εμφ.} = T_0 \cdot e^{E_a/RT}$$

$T_0 : \ln 2 / A$ και $1/T_0 = \nu_{vib} \cong 10^{12}\ Hz$, $E_a \cong 25\ kJ \cdot mol^{-1}$

$$\Longrightarrow \boxed{\tau_{residence} \cong 10^{-8}\ s,\ T = 296\ K}$$

$$\tau_{res} = 1\ s \longrightarrow \underline{T = 100\ K}$$

Χημειορρόφηση

Προσκόλληση σωματιδίων στην επιφάνεια με σχηματισμό δεσμού - συνήθως ομοιοπολικού.

ΣΥΝΗΘΕΣ: $\Delta H_x >> \Delta H_\phi$.

Τυπικά: $\Delta H_x \cong 200\ kJ \cdot mol^{-1}$

Άλλη σημαντική διαφορά: Ένα χημειορροφημένο μόριο μπορεί να διασπαστεί!!! λόγω της αλληλεπίδρασης με τα προσιτά σθένους των ατόμων της επιφάνειας.

⟹ Η ύπαρξη μοριακών δραστικοτήτων στην επιφάνεια → μια από τις αιτίες της

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ.

- Χημειορρόφηση → εξώθερμη διεργασία.

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

$\Delta S < 0$: η προσρόφηση οδηγεί σε μεγαλύτερη τάξη

Προσρόφηση: αυθόρμητη, άρα $\Delta H < 0$.

- Παλαιότερη διάκριση Φυσιο - Χημειο - ρροφησης:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta H: \ \cancel{>} -25 \\ \Delta H \ < -40 \end{array}\right\} J \cdot mol^{-1} \begin{array}{l} \longrightarrow \text{φυσιορροφηση} \\ \longrightarrow \text{χημειορροφηση.} \end{array}$$

$\boxed{\text{ΟΧΙ ΠΑΝΑΚΕΙΑ}}$ → Φασματοσκοπία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 30

11/06/2011

Μοριακή Δυναμική Αντιδράσεων

- Θεωρητική Χημική Κινητική

Σκοπός: Ορθολογική ερμηνεία, ποσοτικά στο μέτρο του εφικτού, των πειραματικά μετρούμενων συντελεστών ταχύτητας και της εξάρτησής τους από T, P. Απώτερο, αλλά μακρυνό σκοπό αποτελεί η αγιόπιστη πρόβλεψη κινητικών παραμέτρων Απουσία πειραματικών δεδομένων.

- Δύο αμιγώς θεωρητικές προσεγγίσεις αναπτύχθηκαν:

1. Θεωρία Κρούσεων (Collision Theory of Reaction Rates)
2. Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης (Transition State Theory, TST)

— Θεωρία Κρούσεων:

(Trautz - Lewis, 1918) → Ακτινοβολούσα υπόθεση

"Η αντίδραση οφείλεται στην απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα τοιχώματα του δοχείου" (Radiation Hypothesis, RH)

Το μοντέλο εγκαταλείφθηκε το 1920. (RH)

Τόσο οι Trautz-Lewis είχαν βασίσει την κινητική τους ανάπτυξη στην υπόθεση καθ' εαυτή!!!

Βασικές Αρχές:

- Τα μόρια συμπεριφέρονται, χωρίς δομή σφαίρες.
- Δεν αλληλεπιδρούν, παρά μόνο κατά την επαφή τους
- Οι κρούσεις είναι ελαστικές ⇒ Τα μόρια διατηρούν σχήμα, μέγεθος ανεξάρτητα σφοδρότητας κρούσης. Ελάχιστη απόσταση προσέγγισης → $r_1 + r_2$
- Η κρούση ΠΑΝΑΚΕΙΑ για την αντίδραση.
- Δεν συμμετέχουν όλες οι κρούσεις → αντίδραση.
  i) Ικανή ενέργεια, ii) Κατάλληλος προσανατολισμός
- Η Maxwell-Boltzmann κατανομή υ, διατηρείται στη διάρκεια της αντίδρασης. (μακροποιητική προσέγγιση της πραγματικότητας, σε θερμική ισορροπία).

– Διμοριακές αντιδράσεις: $3 < E_{thr} < 30$ kcal mol^{-1}

$\frac{3}{2} kT \cong 0.9$ kcal·mol^{-1}

Θεωρία για τον προσδιορισμό $\underline{\underline{k}}$ μέσω Θ. Κ.:

- Αριθμός κρούσεων Z (κρούσεις/μονάδα χρόνου/μονάδα όγκου)

$$Z_{AB} = \left(\frac{N_A}{V}\right)\left(\frac{N_B}{V}\right)\pi\left(r_A+r_B\right)^2\left[\frac{8k_BT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} \quad (1)$$

- Απαραίτητη η εισαγωγή του ενεργειακού κριτηρίου:

$$\varphi = e^{\left(-E_{thr}/RT\right)} \quad (2)$$

$$(1) + (2) \longrightarrow \tau = \left(\frac{N_A}{V}\right)\left(\frac{N_B}{V}\right)\pi\left(r_A+r_B\right)^2\left[\frac{8k_BT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2}\cdot e^{\left(-E_{thr}/RT\right)}$$

$$(3) \quad \frac{N_A}{V} = N_{Avog}\cdot\frac{n_A}{V} = N_{Avog}[A]$$

$$(4) \quad \tau = k[A][B]$$

$$\Rightarrow$$

$$\Rightarrow k = N_{Avog}^2\,\pi\left(r_A+r_B\right)^2\left[\frac{8k_BT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{\left(-E_{thr}/RT\right)}$$

$$\Rightarrow \boxed{k = Z'\cdot e^{\left(-E_{thr}/RT\right)}}$$

Τύπου Arrhenius

$$Z' = Z\cdot\frac{N_A}{V}\,\frac{N_B}{V}$$

Θετικός Παράγοντας: Εξάρτηση k από συνολικό αριθμό κρούσεων

Θετικός Παράγοντας: Επιλογή αυτών με το κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο

Στην πραγματικότητα E_a, A, εξαρτώνται αθενώς από τη θερμοκρασία. Πειραματικά, λόγω τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων, η ποσοτικοποίησή του εξαιρετικά δυσχερής.

→ ΤΙ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΠΡΟΒΛΕΨΕΙ Η Θ.Κ.?

E_a: Εν γένει δυσχερής και συνήθως το μοντέλο της Θ.Κ. ανεπαρκές.

A: Το ζητούμενο από Θ.Κ.

$$A = \underbrace{\left[\frac{8 k_B T}{\pi \mu}\right]^{1/2}}_{\text{εξάρτηση από } T. \text{ (αγνοήσιμη)}} \pi (r_A + r_B)^2$$

↑ T κατά 10 K. (300 → 310 K)

$A \longrightarrow$ ↑ 2 %

$e^{-E_a/RT} \longrightarrow$ ↑ 320 %

$\Big\}$ $E_a \cong 100\ kJ \cdot mol^{-1}$

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ:

$A_{th} < A_{exp}$

Μοναδικό κριτήριο της Θ.Κ. το ενεργειακό!

Το κριτήριο του προσανατολισμού ευλείπει πλήρως!

Στερεικός παράγοντας, P:

$$\boxed{P = \frac{\sigma_{eff}}{\sigma_{calc}}} < 1$$

σ_{eff}: ενεργός διατομή λόγω παραμόρφωσης

σ_{calc}: -||- -||- θεωρητική $\sigma = \pi (r_A + r_B)^2$

P: παράγοντας προσανατολισμού (ευτιμικού του εύρους πειραματικών δεδομένων).

- Θεωρία Κρούσεων:
  - Απλή απεικόνιση διμοριακών αντιδράσεων
  - Ικανοποιητική ποιοτική εικόνα της πραγματικότητας
  - Επιβεβαίωση Σημαντικότητας Κρούσης
  - Πρόβλεψη $k(T)$.
  - Σημαντική αιτία αποτυχίας της: Η θεώρηση ότι

Μόρια συμπεριφέρονται ως σκληρές σφαίρες.

Η εισαγωγή του P, συνεισφέρει στην πρόβλεψη φαινομένων παραμόρφωσης.

Προσοχή: οι δραστικές κρούσεις δεν οδηγούν αναρριαία σε προϊόντα. (Μεταβολές δομής Δt).

⟶ T.S.C (TST).

Οι αλληλεπιδράσεις των μορίων αρχίζουν από μεγαλύτερες αποστάσεις από αυτήν της επαφής τους.

P > 1 (αντίδραση ταχύτερη από κρούση....

⟶ μεγάλου εύρους αλληλεπιδράσεις ⟶ πανάκεια.)

$$k = P \cdot \left\{ \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \right\} e^{-E_a/RT}$$

στερεοχημική απαίτηση: προσανατολισμός κρούσης κατάλληλης αλληλεπίδρασης

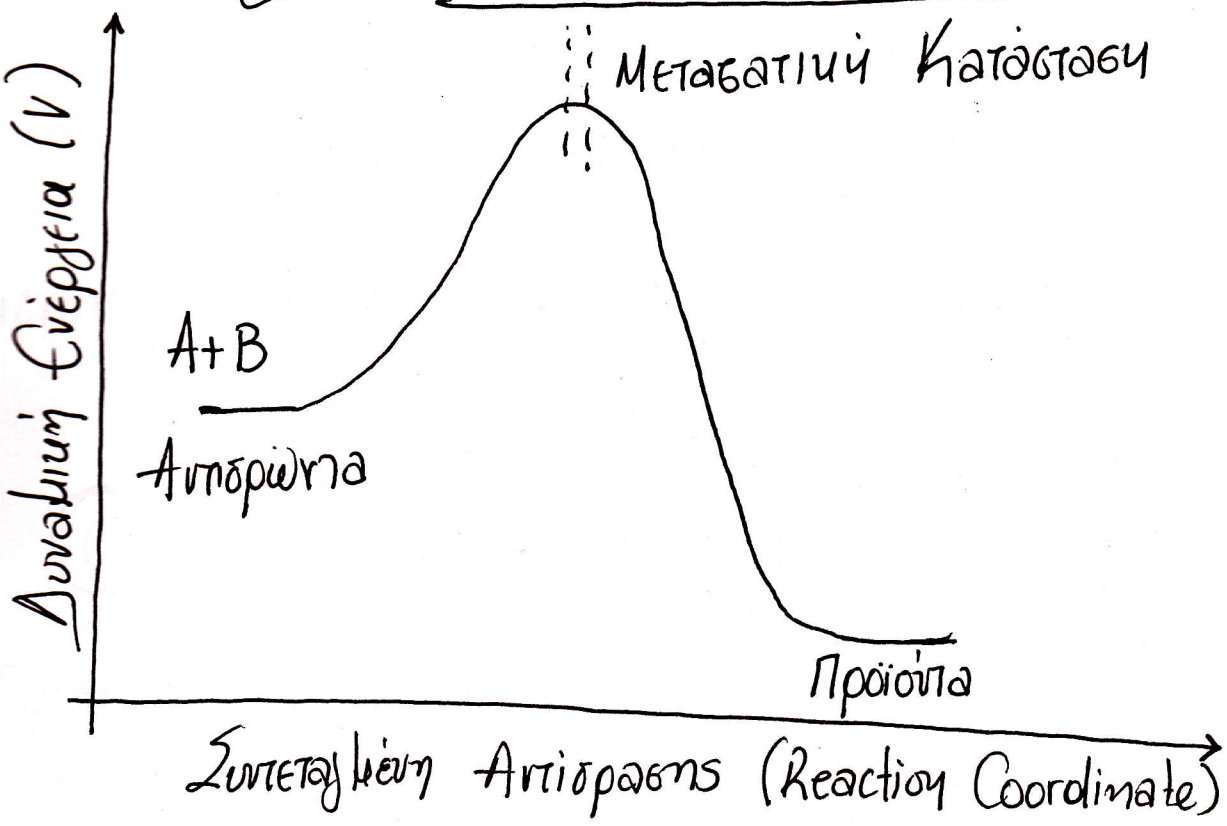
συχνότητα κρούσεων (η κρούση ως απαίτηση για την αντίδραση) [ιδιότητα μεταφοράς]

ενεργειακό κριτήριο επιλογής δραστικών κρούσεων.

14/06/2011

ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ
ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
TRANSITION STATE THEORY (TST).

- Στατιστικο-θερμοδυναμική θεώρηση στοιχειώδους αντίδρασης
  - Ο "P" (στερεοχημικός παράγοντας) επιπάρχει στη θεώρηση. Σημαντικό πλεονέκτημα είναι Θ.Κ. <u>αλλά</u> δεν την καθιστά πλήρη ή τέλεια.
- Εισαγωγή έννοιας <u>"ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ"</u> & <u>"ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ"</u>



Ενέργεια – Στάδια Αντίδρασης (Αέρια φάση)

(A) . . . . . (B)

$\tau \longrightarrow \infty$

$V \lll \xrightarrow{?} \phi$

$\equiv ct$

(A) $\longrightarrow$ . . . . $\longleftarrow$ (B)

Ηλεκτρονιακές Απώσεις .... $V \uparrow$

3.

(A)(B)

Κρούση – Παραμόρφωση – Ανταλλαγή/Αποβολή Ατόμων

$V \longrightarrow max$ $\longrightarrow$ Ενεργοποιημένο Σύμπλοκο (Μεταβατική Κατάσταση.)

4.

$\longleftarrow$ (C) . . . (D) $\longrightarrow$

Ανασύσταση Ατόμων του Συμπλόκου ... $V \downarrow$

5.

(C) . . . . . (D)

Προϊόντα .... $V = ct$

Συντεταγμένη Αντίδρασης:

Το "μονοπάτι" που ακολουθείται και συμπεριλαμβάνει όλες τις γεωμετρικές και δομικές αλλαγές αντιδρώντος συστήματος για να πορευθεί από αρχικά αντιδρώντα στα προϊόντα (αποστάσεις, γωνίες κλπ)

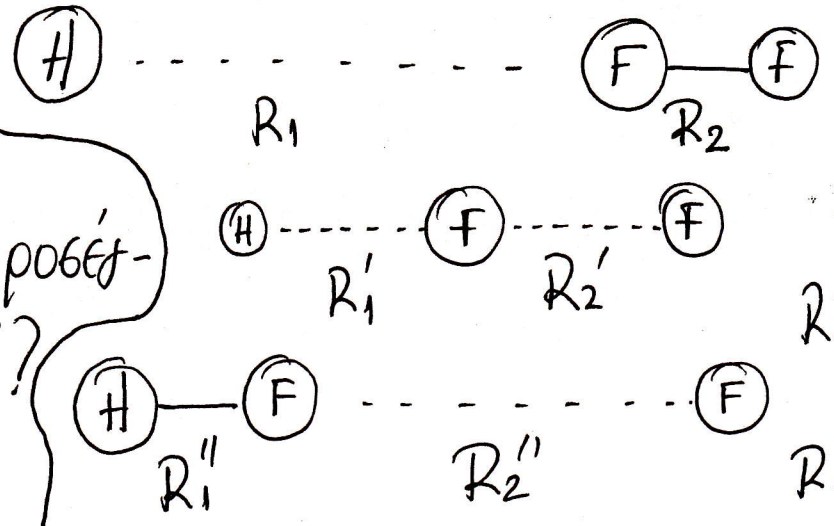
— Μεταβατική Κατάσταση:

Η μορφώση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος επί της συντεταγμένης της αντίδρασης, πέραν της οποίας, οιαδήποτε περαιτέρω παραμόρφωση θα οδηγήσει σε προϊόντα.

Εναλλακτικά: Τοπικό μέγιστο στη διαδρομή ελάχιστης δυναμικής ενέργειας της αντίδρασης και ελάχιστο προς οποιοδήποτε άλλο μονοπάτι.

⟶ ΣΑΓΜΑ ⟵

Παράδειγμα:



T.S.T.

$R_1' < R_1$, $R_2' > R_2$

$R_1'' < R_1'$, $R_2'' > R_2'$

Ερώτημα: Γωνία Προσέγγισης ???

Θεωρήσεις TST.:

Προϊσορροπία:

$$A + B \rightleftharpoons C^{\ddagger} \longrightarrow P$$

Βασικώδεις Υποθέσεις:

Διαχωρισμός του φασικού χώρου σε αντιδρώντα-προϊόντα

Οι τροχιές που διαπερνούν τη διαχωριστική επιφάνεια με κατεύθυνση την κοιλάδα των προϊόντων δεν επαναδιέρχονται της διαχωριστικής επιφάνειας (Κανόνας Μη Διασταύρωσης)

a. το αντιδρώντα βρίσκονται σε θερμική (Κανονική Συλλογή) ή σε ενεργειακή (Μικροκανονική Συλλογή) ισορροπία με τη μεταβατική κατάσταση

b. Ισχύει η διάσπαση ηλεκτρονικής-πυρηνικής κίνησης (Born-Oppenheimer).

— Φαινόμενο Σήραγγας, Φτωχή:

Διείσδυση του αντιδρώντος συστήματος για μέσω υλαβείνα απαγορευμένων φραγμάτων δυναμικού.

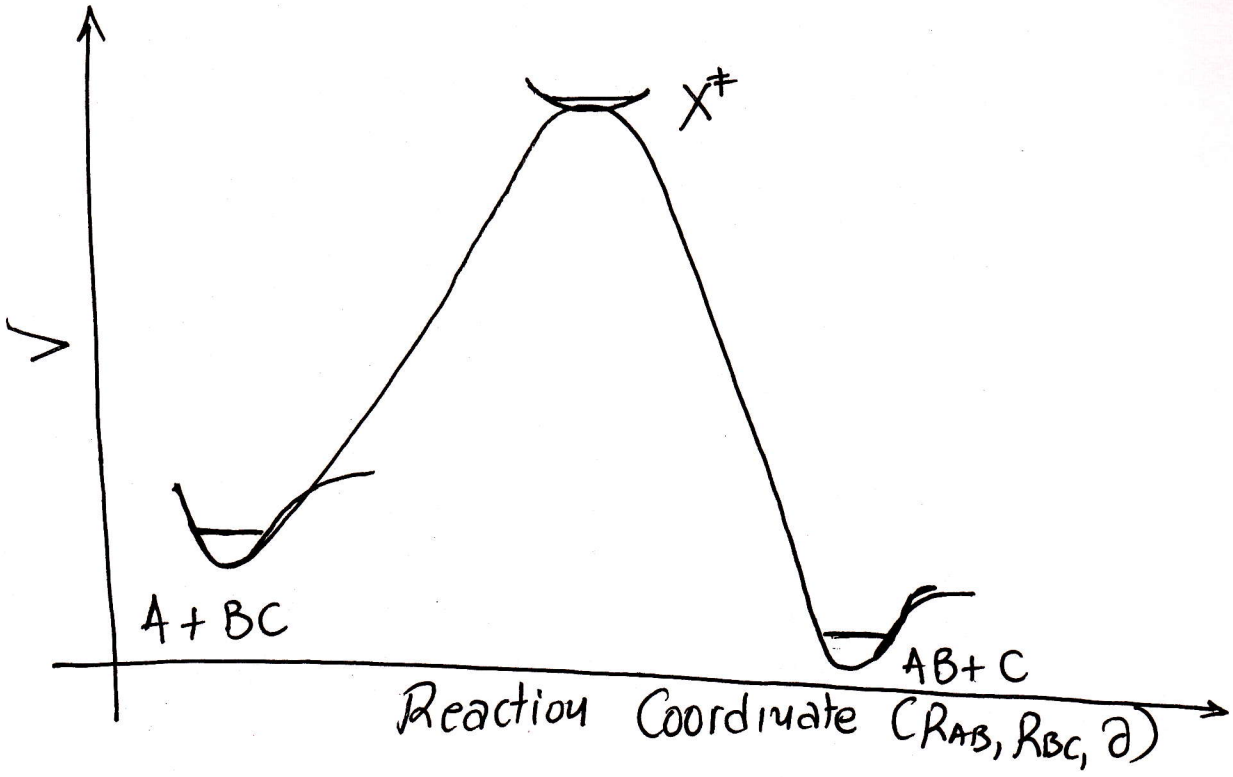
Αμιγώς κβαντική θεώρηση.

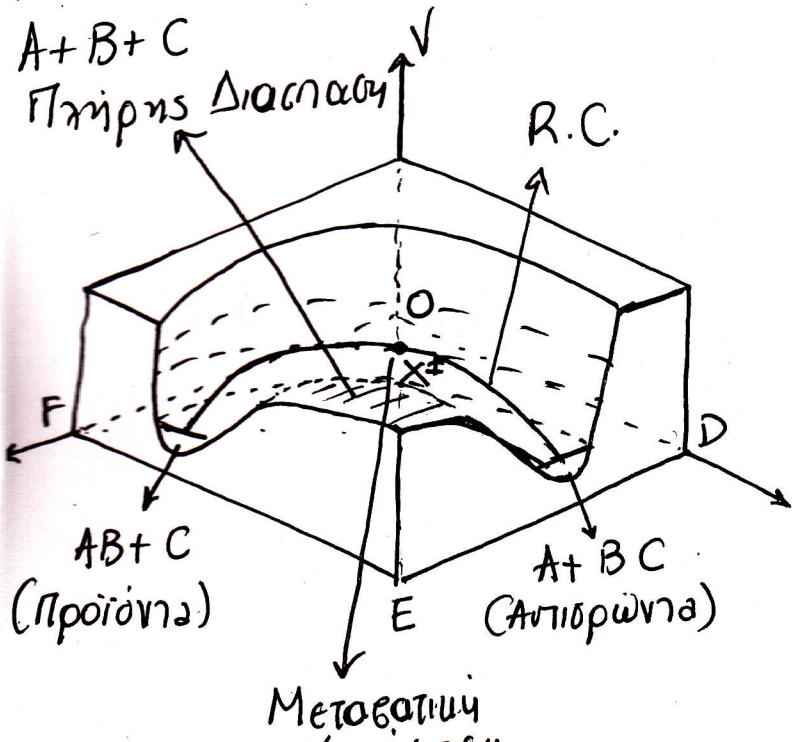
$$A + BC \rightleftharpoons X^{\ddagger} \longrightarrow AB + C$$

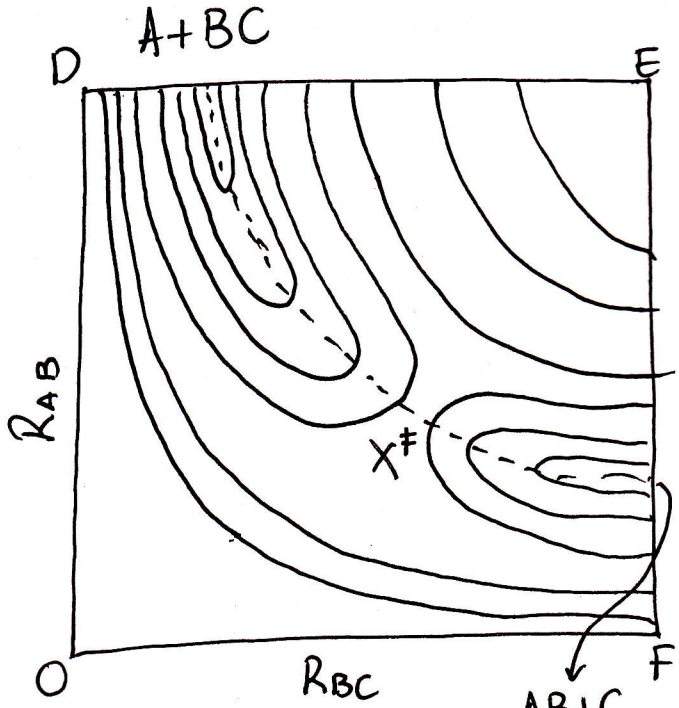
Συνάρτηση R_{AB}, R_{BC}, θ.

Θεωρώντας το $\theta = ct$ (απλοποίηση προβλήματος)

$\longrightarrow$ συνάρτηση 2 μεταβλητών:







Πολογισμός k_{TST} – Προϊσοροπία:

$$K^{\ddagger} = \cancel{\frac{[A][BC]}{[X^{\ddagger}]}} \quad \frac{[X^{\ddagger}]}{[A][BC]}$$

$$A + BC \rightleftharpoons X^{\ddagger} \xrightarrow{k^{\ddagger}} AB + C$$

$$r = k^{\ddagger} \cdot [X^{\ddagger}] \quad \left[\frac{d[C]}{dt}\right]$$

$$= \underbrace{k^{\ddagger} \cdot K^{\ddagger}}_{k_{eff}} [A][BC]$$

$K^{\ddagger}$: Βάσει στατιστικής μηχανικής μπορεί να αναχθεί σε όρους συναρτήσεων επιμερισμού q.

$$K = \left[\frac{\ldots q_Y^{\gamma} \cdot q_Z^{z}}{q_A^{a}\, q_B^{b} \ldots}\right] e^{\left(-\Delta\varepsilon_0 / k_B T\right)}$$

$$q \equiv \sum_{i=0}^{\infty} g_i \cdot e^{\left(-\varepsilon_i / k_B T\right)}$$

Συνδρομή κάθε ενεργειακού επιπέδου στη συνολική ενέργεια.

$q = 1 \longrightarrow$ Μόνο μια κατάσταση είναι κατειλημμένη.

$$\boxed{q = q_e \cdot q_v \cdot q_r \cdot q_t}$$

T.S.T

$$k = k^{\ddagger} \cdot \left(\frac{Q_{X^{\ddagger}}}{Q_A \cdot Q_{BC}} \right) e^{\left(-\Delta\varepsilon_0 / k_B T\right)}$$

όπου $Q = q/V$, $\Delta\varepsilon_0$: ενεργειακή διαφοροποίηση χαμηλότερων ενεργειακών καταστάσεων αντιδρώντων και μεταβατικής κατάστασης.

— Περιορίζοντας την κίνηση του σωματιδίου σε ένα μήκος, δ, γύρω από το $X^{\pm}$: $\boxed{k^{\ddagger} = \frac{v}{\delta}}$

v: η μέση ταχύτητα της 'μ, κατά μία κατεύθυνση.

$$v = \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2}$$

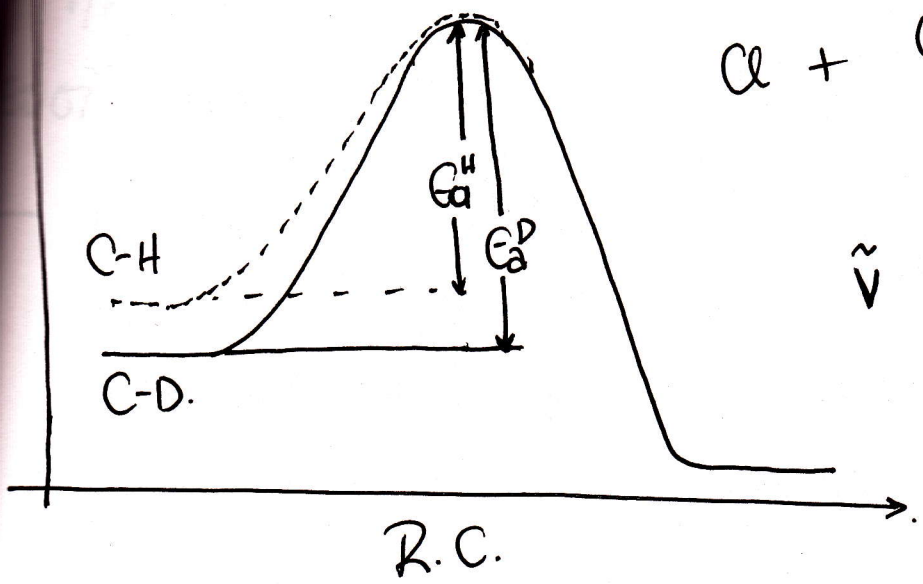
$$k = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{X^{\ddagger}}}{Q_A Q_{BC}} \cdot e^{\left[-\Delta\varepsilon_0 / k_B T\right]}$$

κ: Συντελεστής διαβίβασης → η πιθανότητα (μη μηδενική) κάποια από τα αντιδρώντα που φτάνουν στην T.S. να μην δώσουν προϊόντα.

— ΑΠΟΣΒΕΣΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΩΝ ΤΗΣ T.S.T.

$1 > \kappa > 0$ → συνήθως κοντά στο 1. Επανασυνδυασμοί → $\kappa: 10^{-4} - 10^{-2}$

Ισοτοπικό φαινόμενο:



$$\left.\begin{array}{l} Cl + CH_4 \\ Cl + CD_4 \end{array}\right\} \begin{array}{l} k^H > k^D \\ E_a^H < E_a^D \end{array}$$

$$\tilde{\nu} \propto \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Ιδιαιτερότητες:

i) Που επιδρά το κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο: Αντιδρώντα ή Μεταβατική Κατάσταση!

ii) Στη μεταβατική κατάσταση σημαντικό? Όχι διότι $\underline{\underline{k}} <<$ σχεδόν απωθητικό δυναμικό

iii) Στην T.S. καθοριστική η πυκνότητα δονητικο-περιστροφικών καταστάσεων

$$E_J = BJ(J+1), \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}, \quad I = mR^2$$

$$\Rightarrow D \text{ vs } H \Rightarrow B^D < B^H \rightarrow \text{πυκνότερες καταστάσεις.}$$

ΑΝΑΛΥΣΗ & ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ (PES).

Η περιγραφή της δυναμικής ενέργειας ενός αντιδρώντος συστήματος βάσει της θέσης όλων των ατόμων.

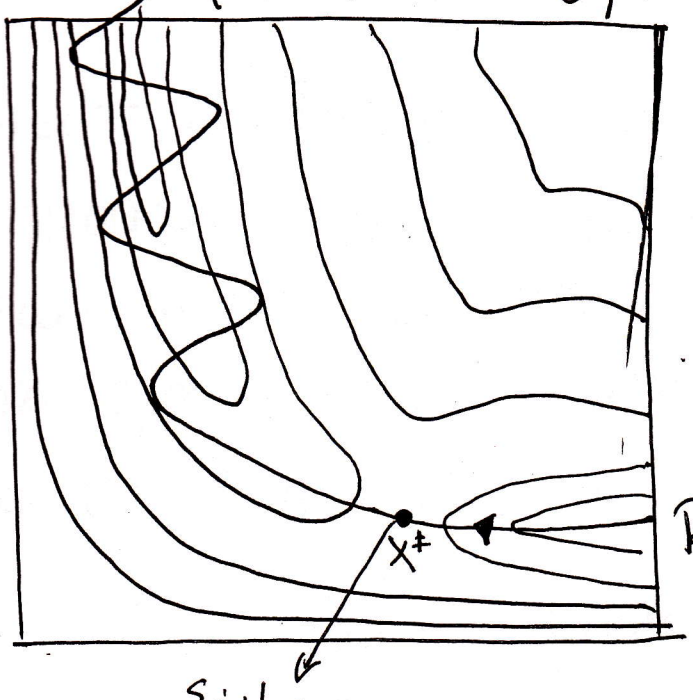
— Πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα μορφώσεων και επιλογή αρχικών συνθηκών: i) Μεταφορική ή δονητική περιστροφική διέγερση. ii) γωνία προσέγγισης – ποια είναι η βέλτιστη iii) γωνιακή κατανομή προϊόντων??

Ελκτική Επιφάνεια

Το σημειακό σύμπλεγμα "νωρίς" στη R.C.

Απαιτήσεις Αποτελεσματικότητας: Μεταφορική διέγερση

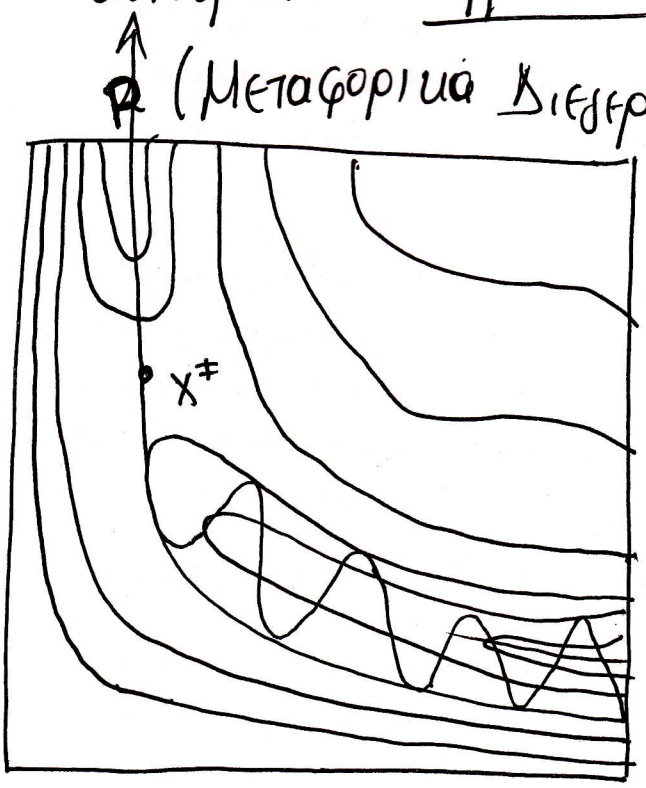
Προϊόντα ⟶ δονητικά διεγερμένα (εξώθερμη αντίδραση συνήθως).



Εντοπισμός ενέργειας που μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας.

Ωστική Επιφάνεια: Λάβα αρχά στη R.C.

Απαίτηση Αποτελεσματικότητας: Δυνητική διέγερση αντιδρώντων. Προϊόντα: Μεταφορικά διεγερμένα.



Εντοπισμός της ενέργειας στους δυνητικούς βαθμούς ελευθερίας

Μια αντίδραση που είναι ελκτική προς τη μια κατεύθυνση είναι απωστική προς την άλλη.

— Διαισθητικά μπορεί να προβλεφθεί το είδος της αλληλεπίδρασης από το θεληματές της, π.χ., η παρουσία διπόλων ή πολυπολικών ατόμων καθιστά την αλληλεπίδραση υπαρκτή μακρόθεν και συνεπώς το βάθμα θα εμφανιστεί νωρίς στη R.C. ⟶

⟶ ΕΛΚΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

ΆΣΚΗΣΗ 1

A. Η ενέργεια ενεργοποίησης της στοιχειώδους αντίδρασης $CO + NO_2 \longrightarrow CO_2 + NO$, στην αέρια φάση μετρήθηκε 116 kJ mol^{-1}.

a) Δεδομένων των ενθαλπιών σχηματισμού όλων των συμμετεχόντων ενώσεων υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης.

$$\Delta H^{\circ}_{f,298}(CO) = -110.525\, kJ\, mol^{-1}, \quad \Delta H^{\circ}_{f,298}(NO_2) = +33.18\, kJ\, mol^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{f,298}(CO_2) = -393.509\, kJ\, mol^{-1}, \quad \Delta H^{\circ}_{f,298}(NO) = +90.25\, kJ\, mol^{-1}$$

b) Σχεδιάστε τη συντεταγμένη της αντίδρασης για τη συγκεκριμένη διεργασία και περιγράψτε σχηματικά την επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο σύστημα. Σε ποια μεγέθη, και με ποιον τρόπο θα επιδράσει η κατάλυση;

B. Θεωρήστε αντίδραση για την οποία η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία είναι γνωστό ότι ακολουθεί Arrhenius συμπεριφορά. Να κατασκευαστεί συγκεντρωτικό, ποιοτικό διάγραμμα του εκθετικού όρου $\exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T, αν η αρχική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι 60 kJ mol^{-1} και τη μειώσουμε στα 40 και εν συνεχεία στα 20 kJ mol^{-1}. Με ποιον τρόπο θα μπορούσε να επιτευχθεί κάτι τέτοιο;

ΆΣΚΗΣΗ 2

Η χημική αντίδραση $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$, μπορεί να συντελείται στην αέρια φάση μέσω ενός από τους ακόλουθους τρεις μηχανισμούς, χωρίς ακόμα να έχει διαπιστωθεί ποιος είναι ο σωστός:

a.

$$2NO \longleftrightarrow N_2O_2$$
$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{slow} 2NO_2$$

b.

$$NO + O_2 \longleftrightarrow NO_3$$
$$NO_3 + NO \xrightarrow{slow} 2NO_2$$

c.

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

Αποδείξετε ότι και στις τρεις περιπτώσεις ο νόμος της ταχύτητας περιγράφεται από την έκφραση $r = k\,[NO]^2\,[O_2]$.

ΆΣΚΗΣΗ 3

Εάν θεωρηθεί ότι η διάσπαση του όζοντος συμβαίνει μέσω του μηχανισμού

$$O_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_3} 2\,O_2\,,$$

να βρεθεί η έκφραση της ταχύτητας διάσπασης του όζοντος με την βοήθεια της προσέγγισης της στάσιμης κατάστασης. Δείξτε ότι ο μηχανισμός αυτός είναι σύμφωνος με την παρατήρηση ότι η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως ως προς το όζον και επιβραδύνεται από την παρουσία του μοριακού οξυγόνου. Να περιγραφούν οι δομές των μεταβατικών καταστάσεων και για τις δύο αντιδράσεις.

ΆΣΚΗΣΗ 4

Να προτείνετε την δομή της μεταβατικής κατάστασης για τις αντιδράσεις:

$F + CH_3Br \rightarrow CH_3F + Br$

$F + CH_3Br \rightarrow CH_3 + BrF$

$F + CH_2{=}CHCH_2Br \rightarrow CH_2{=}CHCH_2F + Br$

$cis\text{-}NO_2CH{=}CHNO_2 \rightarrow trans\text{-}NO_2CH{=}CHNO_2$

ΆΣΚΗΣΗ 5

Σε ένα ατμοσφαιρικά μολυσμένο περιβάλλον από οξείδια του αζώτου, παρουσία ηλιακού φωτός, συντελείται η ακόλουθη κυκλική διεργασία αντιδράσεων, η οποία ταχέως φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας:

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} NO + O$$

$$O_2 + O \xrightarrow{k_2} O_3$$

$$NO + O_3 \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης, εκφράσατε τη συγκέντρωση του όζοντος συναρτήσει των συγκεντρώσεων NO_2 και NO.

ΆΣΚΗΣΗ 6

Ⓐ Υποθέτοντας ότι τα μόρια του H_2 συμπεριφέρονται σαν σκληρές σφαίρες διαμέτρου 2.7 Å και μοριακής μάζας 2 m_u, υπολογίστε τις πιέσεις στις οποίες το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των μορίων του H_2 θα είναι 100 *pm*, 10 *mm*, 1 *m* και 10 *km*, στους 25 °C και στη συνέχεια προσδιορίστε το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο κρούσεων.

Ⓑ Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται και αποθηκεύεται συγκεκριμένη ποσότητα αερίου. Τι επίδραση αναμένεται να έχουν στην ελεύθερη διαδρομή των μορίων

a) Η αύξηση της θερμοκρασίας του δοχείου (**Δεν** προκαλείται θερμική διάσπαση)

b) Η προσθήκη περαιτέρω ποσότητας αερίου (αύξηση της πίεσης)

Ⓒ Η εφαρμογή της Θεωρίας των Κρούσεων δεν μπορεί να προβλέψει σωστά το συντελεστή ταχύτητας διμοριακών αντιδράσεων.

a) Που οφείλεται η αποτυχία της;

b) Με ποιους τρόπους μπορεί κανείς να αυξήσει την ταχύτητα μίας διμοριακής αντίδρασης; Εξηγείστε.

ΆΣΚΗΣΗ 7

Για την αντίδραση:

$$^{1}H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$$

a) Σχεδιάστε τη δομή του ενεργοποιημένου συμπλόκου που σχηματίζεται.

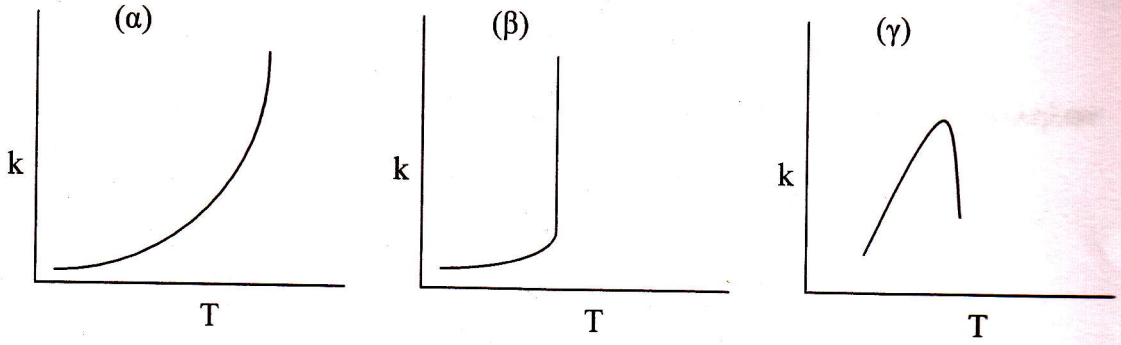
b) Σχεδιάστε την κάτοψη της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας της και χαρακτηρίσατε το είδος της ευθείας και της αντίστροφης διεργασίας. Αναλύστε.

c) Πώς θα μπορούσε να επιταχυνθεί η ευθεία διαδικασία;

d) Τι επίδραση θα είχε στο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αν χρησιμοποιούνταν το ισότοπο ^{2}H. Εξηγείστε.

ΆΣΚΗΣΗ 8

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι η εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης από την θερμοκρασία μπορεί να ακολουθεί τις παρακάτω καμπύλες:

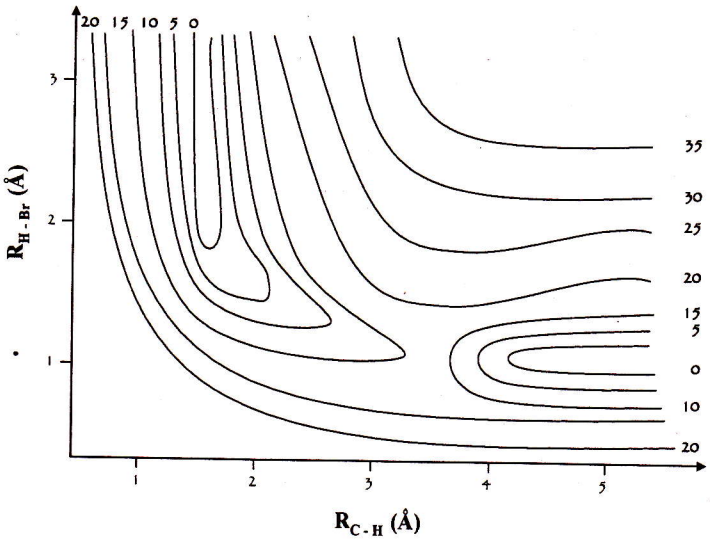


1. Σε τι είδους αντιδράσεις αντιστοιχούν οι παραπάνω τρεις καμπύλες;
2. Δώστε από ένα παράδειγμα αντίδρασης για κάθε περίπτωση.

ΆΣΚΗΣΗ 9

Στο σχήμα φαίνεται το διάγραμμα ισοϋψών καμπυλών της **δυναμικής** ενεργειακής επιφάνειας για τη θερμοουδέτερη αντίδραση

$$Br + CH_4 \longrightarrow HBr + CH_3.$$



Η κλίμακα της ενέργειας είναι προσεγγιστική σε μονάδες kJ mol^{-1}

i) Αναφέρατε αν πρόκειται για ελκτική ή απωστική επιφάνεια. Εξηγείστε.

ii) Σχεδιάστε τη δομή του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

iii) Πώς εξαρτάται η πιθανότητα της αντίδρασης από τη δονητική ενέργεια του δεσμού C – H και πώς από την κινητική ενέργεια του ατόμου Br;

iv) Πώς θα επιταχύνατε την αντίστροφη αντίδραση;

ΆΣΚΗΣΗ 10

Η θερμική διάσπαση του CH_2DCH_2Br συμβαίνει μέσω των παράλληλων αντιδράσεων:

$$CH_2DCH_2Br \rightarrow CHD{=}CH_2 + HBr \quad (1)$$

$$CH_2DCH_2Br \rightarrow CH_2{=}CH_2 + DBr \quad (2)$$

1) Σχεδιάστε τις συντεταγμένες των αντιδράσεων και τις δομές των ενεργοποιημένων συμπλόκων για τα δύο μονοπάτια της αντίδρασης.
2) Ποιο εκ των δύο μονοπατιών της αντίδρασης είναι ταχύτερο και γιατί;
3) Πως σχετίζεται ο μέσος χρόνος των αντιδράσεων με την ενέργεια ενεργοποίησης τους;

Ηράκλειο, 28/05/2009

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ "ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ IV"

ΘΕΜΑ 1 (Σύνολο 25 %)

a. (5 %)

i) Περιγράψτε τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η συχνότητα κρούσεων.

ii) Ορίσατε ποιοτικά την Ενεργό Διατομή Κρούσης και την Ελεύθερη Διαδρομή. (Αναφέρατε τις μονάδες μέτρησής τους)

b. (5 %)

i) Ορίσατε τη διαφορά Τάξης και Μοριακότητας μιας αντίδρασης.

ii) Τι πληροφορίες λαμβάνονται από την Τάξη μίας αντίδρασης και τι από τη Μοριακότητα.

c. (5 %)

Περιγράψτε με παραδείγματα τα χαρακτηριστικά στάδια μίας Αλυσιδωτής αντίδρασης και αναφέρατε παραδείγματα αλυσιδωτών αντιδράσεων.

d. (10 %)

Περιγράψτε σχηματικά την επίδραση καταλύτη στη συντεταγμένη της αντίδρασης και στον τρόπο εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία (k(T)).

ΘΕΜΑ 2 (Σύνολο 25 %)

Το ακόλουθο μηχανιστικό σχήμα περιγράφει τα στοιχειώδη στάδια της διάσπασης του διίωδο-αιθανίου προς σχηματισμό μοριακού ιωδίου.

1. $ICH_2CH_2I \xrightarrow{k_1} \dot{C}H_2CH_2I + \dot{I}$

2. $ICH_2CH_2I + \dot{I} \xrightarrow{k_2} I_2 + \dot{C}H_2CH_2I$

3. $\dot{C}H_2CH_2I \xrightarrow{k_3} H_2C{=}CH_2 + \dot{I}$

4. $\dot{I} + \dot{I} \xrightarrow[{[N_2]}]{k_4} I_2$

a. **(5 %)**

i) Αναφέρατε το είδος συσχέτισης των αντιδράσεων 1, 3 και 2, 4.

ii) Περιγράψτε σχηματικά την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της στοιχειωδούς αντίδρασης (2) από τη θερμοκρασία ($k_2(T)$) για τις περιπτώσεις θετικής και αρνητικής ενέργειας ενεργοποίησης.

b. **(5 %)**

Ποιος ο ρόλος του αζώτου στο στάδιο 4. Περιγράψτε σχηματικά τον τρόπο δράσης του και εκτιμήστε την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία και την πίεση.

c. **(5 %)**

Αναφέρατε τα δομικά στοιχεία της Προσέγγισης Στάσιμης Κατάστασης και περιγράψτε τα χημικά ενδιάμεσα στο δοθέν σχήμα αντιδράσεων.

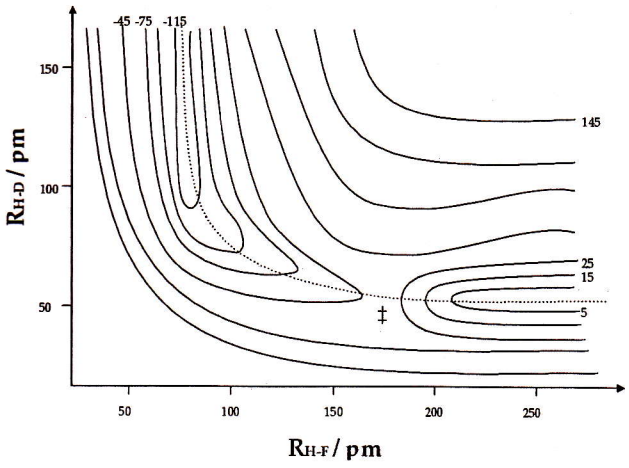
d. **(10 %)**

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης, αποδείξατε ότι η ταχύτητα σχηματισμού μοριακού ιωδίου (I_2) είναι πρώτης τάξης ως προς το διίωδο-αιθάνιο (ICH_2CH_2I).

ΘΕΜΑ 3 **(Σύνολο 25 %)**

Στο σχήμα φαίνεται το διάγραμμα ισοϋψών καμπυλών της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας για την εξώθερμη αντίδραση (α):

$$F + HD \rightarrow HF + D \quad (a)$$
$$F + HD \rightarrow DF + H \quad (b)$$



Η κλίμακα της ενέργειας είναι προσεγγιστική σε μονάδες kJ mol^{-1}

a. **(5 %)** Αναφέρατε το είδος της ενεργειακής επιφάνειας της ευθείας αντίδρασης (α) και ερμηνεύσετε ποιοτικά.

b. **(5 %)** Σχεδιάστε τις δομές των ενεργοποιημένων συμπλόκων και τις συντεταγμένες των αντιδράσεων (a) και (b).

c. **(5 %)** Τι επίπτωση θα έχει στην αντίστροφη αντίδραση (α) η δονητική διέγερση του H-F και τι, η μεταφορική διέγερση των ατόμων δευτερίου; Εξηγήστε.

d. **(10 %)** Ποιο από τα δύο αντίστροφα μονοπάτια της αντίδρασης (α,β) αναμένετε να είναι ταχύτερο και γιατί; Ποια η επίδραση της παρουσίας του ισοτοπικά επισημασμένου μοριακού υδρογόνου (HD) στους συντελεστές ταχύτητας των καναλιών α και β της ευθείας αντίδρασης;

ΘΕΜΑ 4 **(Σύνολο 25 %)**

A. **(15 %)**

Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης:

$$SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

είναι $k = 2.24 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ σε θερμοκρασία 320 °C.

a. **(5 %)** Κατασκευάστε ποιοτικό διάγραμμα της συγκέντρωσης του αντιδρώντος και του χρόνου ημιζωής του συναρτήσει του χρόνου.

b. **(10 %)** Τι κλάσμα της ποσότητας $SO_2Cl_2(g)$ απομένει κατόπιν θέρμανσης του αρχικού δείγματος επί 5 ώρες, στους 320 °C;

B. (10 %)

Η ετερογενής χημεία αποτελεί πεδίο με εξαιρετικό ενδιαφέρον που εκτείνεται από τη Χημεία Κατάλυσης μέχρι την Ατμοσφαιρική Χημεία. Αναφέρατε τα δύο διαφορετικά είδη προσρόφησης αερίων σε επιφάνειες και αναλύστε τις διαφορές τους.