

IV. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Εισαγωγή

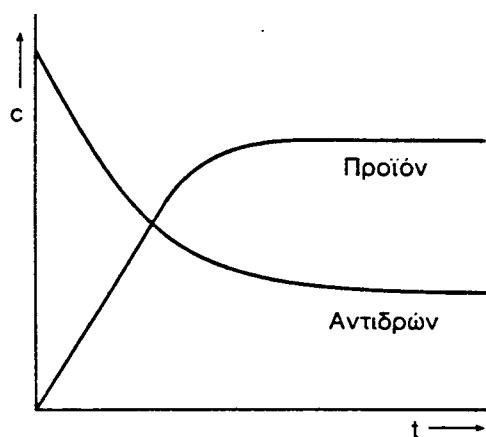
Η γέννηση της Χημικής Κινητικής συχνά θεωρείται ότι έγινε κατά το έτος 1850 όταν ο Γερμανός Χημικός Wilhelmy μελέτησε την ταχύτητα υβρετοποιήσεως του καλαμοσάκχαρου με μετρήσεις της γωνίας περιστροφής δέσμης επιπέδου πολωμένου φωτός μέσω διαλύματος σακχάρεως συναρτήσεις του χρόνου. Αυτή η πρωτοποριακή μελέτη είχε μεγάλη σπουδαιότητα καθώς ήταν η πρώτη φορά που έγινε ποσοτική αντιμετώπιση της ταχύτητας αντιδράσεως. Ο Wilhelmy ερμήνευσε επίσης την πορεία της αντιδράσεως με χρήση διαφορικής εξισώσεως και πρότεινε εμπειρική εξίσωση για την εξάρτηση της ταχύτητας από την θερμοκρασία.

Την εργασία του Wilhelmy ακολούθησαν οι Γάλλοι Χημικοί Berthelot και de Saint-Gilles, οι οποίοι το έτος 1862 δημοσίευσαν τα αποτελέσματα μελέτης της αντιδράσεως μεταξύ αιθυλικής αλκοόλης και οξεικού οξέος προς οξεικόν αιθυλεστέρα και νερό. Η εργασία αυτή αφορούσε κυρίως την ισορροπία που επήρχετο μετά πάροδο ικανοποιητικού χρονικού διαστήματος και έλαβαν κάποια αποτελέσματα σχετικά με την ταχύτητα αντιδράσεως της αιθανόλης και του οξεικού οξέος, η οποία βρέθηκε ότι είναι ανάλογη προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώσων ουσιών. Την ίδια περίοδο εποχή (1865-1867) ο Χημικός Harcouet επεξέτεινε τα πειράματα προγενεστέρων Χημικών και προέβη σε λεπτομερείς πειραματικές ανακαλύψεις όσον αφορά τις αντιδράσεις μεταξύ υπεροξειδίου του υδρογόνου αφενός και μεταξύ υπερμαγγανικού καλίου και οξαλικού οξέος αφετέρου. Αυτός εστίασε την προσοχή του στην επίδραση της ταχύτητας αντιδράσεως επί της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων συστατικών. Τα αποτελέσματα του υπέστησαν μαθηματική ανάλυση από τον Μαθηματικό Esson που χρησιμοποίησε ολοκληρωμένες μορφές διαφορικών εξισώσεων, δηλαδή διεργασίες ανάλογες με αυτές που χρησιμοποιούνται σήμερα. Οι εξισώσεις που προέκυψαν παρείχαν την ποσότητα του σχηματιζομένου προϊόντος συναρτήσει του χρόνου για αντιδράσεις "πρώτης τάξεως", στις οποίες η ταχύτητα είναι ανάλογη προς την συγκέντρωση μιας μόνης αντιδρώσας ουσίας, και για αντιδράσεις δευτέρας τάξεως, στις οποίες η ταχύτητα είναι ανάλογη προς το γινόμενο των δύο συγκεντρώσεων.

Αντικείμενο της Χημικής Κινητικής αποτελεί η μελέτη των ταχυτήτων των χημικών αντιδράσεων καθώς και των παραγόντων που τις επηρεάζουν, όπως θερμοκρασία, πίεση και συγκεντρώσεις των συστατικών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Τέτοιες μελέτες έχουν μεγάλη σπουδαιότητα προβλέποντας σημαντικές μαρτυρίες ως προς τους μηχανισμούς των χημικών διεργασιών. Πολύτιμα τεκμήρια όσον αφορά τους μηχανισμούς προβλέπονται επίσης από μη κινητικές έρευνες όπως η ανίχνευση ενδιαμέσων σταδίων αντιδράσεων και μελέτες ανταλλαγής ισοτόπων, η γνώση όμως του μηχανισμού αντιδράσεως μπορεί να πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά μόνον μετά από προσεκτική κινητική έρευνα. 'Όμως και τότε δεν μπορεί να εξαχθεί θετικό συμπέρασμα καθόσον κατοπινές διερευνήσεις είναι δυνατόν να αποκαλύψουν μη αναμενόμενες πολύπλοκες καταστάσεις. Η κινητική μελέτη μπορεί να αναιρέσει ένα μηχανισμό όχι όμως και να επιβεβαιώσει εντελώς έναν άλλον.

Μετρήσεις ταχυτήτων

Η παρακολούθηση της πορείας μιας αντιδράσεως γίνεται με πολλές μεθόδους, όπως μεταβολές πιέσεως, pH, δείκτου διαθλάσεως, όγκου, θερμικής αγωγιμότητας καθώς και μεταβολές στην απορρόφηση σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος. Εφόσον οι ταχύτητες των πλείστων χημικών αντιδράσεων είναι πολύ ευαίσθητες ως προς τη θερμοκρασία, το δοχείον αντιδράσεως πρέπει να φυλάσσεται εντός θερμοστάτου, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία του πειράματος σταθερά. Σε μερικές περιπτώσεις είναι απαραίτητο να ελέγχεται η πίεση. Δεν έχει σημασία ποιά ιδιότητα επιλέγεται προς μέτρηση, διότι τα δεδομένα μπορούν τελικώς να ερμηνευθούν ως μεταβολή της συγκεντρώσεως



Σχήμα 1. Μεταβολή της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου.

ενός αντιδρώντος συστατικού ή προϊόντος. Το σχήμα 1 δείχνει αυτή τη μεταβολή για ένα αντιδρών συστατικό αφενός και για ένα προϊόν αφετέρου. Η συγκέντρωση κάθε αντιδρώντος συσταστικού ελαττώνεται από την αρχική της τιμή προς αυτήν της ισορροπίας, ενώ η συγκέντρωση του προϊόντος αυξάνεται από την αρχική της τιμή (συνήθως μηδέν) στην τιμή της ισορροπίας. Πριν γίνει λεπτομερής περιγραφή των καμπυλών, περιγράφονται πρωταρχικά οι διάφοροι νόμοι ταχυτήτων που βρέθηκαν πειραματικά. Κατόπιν ερμηνεύονται αυτοί οι νόμοι με δρους των μοριακών διεργασιών που εμπλέκονται.

Έστω η ακόλουθη χημική εξίσωση στη γενική της μορφή:

$$\sum_{i=1}^r v_i X_i = 0 \quad (1)$$

όπου X_i είναι ο χημικός τύπος του χημικού είδους i που συμμετέχει στη χημική αντίδραση και v_i είναι ο αντίστοιχος στοιχειομετρικός συντελεστής. Στην περίπτωση αυτή συμβατικώς καθορίζεται το πρόσημο των συντελεστών ως αρνητικό για τα καταναλισκόμενα και ως θετικό για τα παραγόμενα κατά την αντίδραση είδη. Ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i, n_i , δίνεται από την εξίσωση,

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi \quad (2)$$

όπου ξ είναι η μεταβλητή προόδου της αντιδράσεως ή συντεταγμένη αντιδράσεως και ορίζεται δια της σχέσεως,

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn_r}{v_r} \quad (3)$$

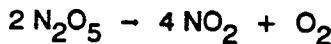
Η σχέση (2) αν παραγωγισθεί ως προς το χρόνο, προκύπτει ότι,

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{d\xi}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (4)$$

Ορίζεται ως ταχύτητα αντιδράσεως η ταχύτητα αυξήσεως της μεταβλητής προόδου της αντιδράσεως συναρτήσει του χρόνου,

$$\text{ταχύτητα αντιδράσεως} = \frac{d\xi}{dt} \quad (5)$$

Έστω η εξίσωση,



Δια χρήσεως της εξισώσεως (4) προκύπτει ο συσχετισμός της ταχύτητας αντιδράσεως με τις μεταβολές των αριθμών των γραμμομορίων,

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dn_{NO_2}}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dt} \quad (6)$$

καθόσον

$$-\frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = \text{ταχύτητα καταναλώσεως } N_2O_5$$

$$\frac{dn_{NO_2}}{dt} = \text{ταχύτητα σχηματισμού } NO_2$$

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \text{ταχύτητα σχηματισμού } O_2$$

Η ταχύτητα αντιδράσεως είναι ίση με το ήμισυ της ταχύτητας καταναλώσεως του N_2O_5 ή με το τέταρτον της ταχύτητας σχηματισμού του NO_2 ή με την ταχύτητα σχηματισμού του O_2 .

Τελικώς επιλέγεται μια ευκόλως μετρούμενη ιδιότητα του συστήματος Z , με γνωστή την εξάρτηση του αριθμού των moles ή των συγκεντρώσεων των διαφόρων ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλαδή, γνωρίζοντας την συνάρτηση,

$$Z = Z (n_1, n_2, n_3, \dots)$$

ισχύει τότε

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial n_1} \cdot \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial Z}{\partial n_2} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial t} + \dots \quad (7)$$

Η (7) λόγω της (4) γίνεται,

$$\frac{dZ}{dt} = \left(v_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} + \dots \right) \frac{d\xi}{dt} \quad (8)$$

ή

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\frac{dZ}{dt}}{v_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} + \dots} \quad (9)$$

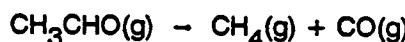
Αυτή είναι η απαιτούμενη σχέση μεταξύ της ταχύτητας αντιδράσεως, $d\xi/dt$, και της ταχύτητας μεταβολής της μετρούμενης ιδιότητας συναρτήσει του

χρόνου, dZ/dt . Εάν ο λόγος του συστήματος είναι σταθερός, τότε $n_i = c_i V$ και η σχέση (9) γίνεται,

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{\frac{dZ}{dt}}{v_1 \frac{\partial Z}{\partial \xi_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial \xi_2} + \dots} \quad (10)$$

Ως μονάδα όγκου επιλέγεται το λίτρο και ως μονάδα συγκεντρώσεως το mol/lit.

Παράδειγμα. Η ταχύτητα αποσυνθέσεως της ακεταλδεΰδης, μελετάται δια μετρήσεως της πιέσεως σε ένα σύστημα υπό σταθερόν όγκον και θερμοκρασία. Να εκφρασθεί η ταχύτητα αντιδράσεως δια μεταβολής αυτής συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η αντίδραση είναι,



οπότε οι αριθμοί των γραμμομορίων είναι ίση προς,

$$n_1 = n^0 - \xi, \quad n_2 = 0 + \xi, \quad n_3 = 0 + \xi$$

Η δε πίεση λαμβάνει την εξής μορφή,

$$P = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = (n^0 - \xi + \xi + \xi) \frac{RT}{V} = (n^0 + \xi) \frac{RT}{V}$$

Η αρχική πίεση, $P^0 = n^0 RT/V$, τότε

$$P = P^0 + \left(\frac{RT}{V} \right) \xi,$$

και εξαυτής,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dt}$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγει κανείς χρησιμοποιώντας την εξίσωση (8). Επειδή λοιπόν $\partial P / \partial n_i = RT/V$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \left(v_1 \frac{RT}{V} + v_2 \frac{RT}{V} + v_3 \frac{RT}{V} \right) \frac{d\xi}{dt} = \frac{\Delta v RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = \\ &= (-1 + 1 + 1) \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned}$$

Νόμοι ταχυτήτων

Η ταχύτητα αντιδράσεως είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας της πιέσεως και των συγκεντρώσεων c_i των διαφόρων χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση· επίσης είναι δυνατόν αυτή να εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις c_X χημικών ειδών, όπως καταλύτες ή παρεμποδιστές, οι οποίοι δεν εμφανίζονται στη συνολική αντίδραση. Εάν η αντίδραση είναι ομογενής (μονοφασική), η ταχύτητα είναι ανάλογη του όγκου V της φάσεως. Εάν η αντίδραση πραγματοποιείται επί ενεργού επιφανείας, η ταχύτητα είναι ανάλογη του εμβαδού αυτής. Έτσι η γενικευμένη μορφή της ταχύτητας αντιδράσεως θεωρείται ότι είναι το άθροισμα των ταχυτήτων της ομογενούς και επιφανειακής αντιδράσεως:

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, P, c_i, c_X) + AF(T, P, c_i, c_X) \quad (11)$$

όπου $f(T, P, c_i, c_X)$ και $F(T, P, c_i, c_X)$ είναι συναρτήσεις που προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα. Η εξίσωση (11) είναι ο νόμος της ταχύτητας αντιδράσεως.

Οι αντιδράσεις από κινητικής απόψεως ταξινομούνται σε ομογενείς και ετερογενείς. Η ομογενής αντίδραση πραγματοποιείται καθόλην την διάρκεια σε μια μόνο φάση, ενώ μια ετερογενής αντίδραση πραγματοποιείται τουλάχιστον κατά ένα μέρος της σε περισσότερες της μιας φάσεως. Στον συνήθη τύπο ετερογενούς αντιδράσεως η ταχύτητα εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφανείας του στερεού επί της οποίας λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Αυτή η επιφάνεια μπορεί να είναι το εσωτερικό τοίχωμα δοχείου αντιδράσεως ή η επιφάνεια στερεού καταλύτου. Σε οποιαδήποτε κινητική μελέτη είναι απαραίτητο σε κάθε στάδιο να ευρεθεί εάν η αντίδραση επηρεάζεται από τα τοιχώματα του δοχείου. Εάν το δοχείο είναι κατασκευασμένο από γυαλί, τότε καλύπτεται από υαλοβάμβακα ή σφαιρίδια ή πολλούς λεπτούς γυάλινους σωλήνες έτσι ώστε να αυξάνεται η εκτεθειμένη επιφάνεια. Εάν η αντίδραση είναι αυστηρώς ομογενής, η ταχύτητα δεν επηρεάζεται με την κατ' αυτόν τον τρόπον επικάλυψη του δοχείου. Για ομογενείς αντιδράσεις, ο δεύτερος όρος του δεξιού σκέλους της εξισώσεως (11) είναι αμελητέος και έτσι αυτή γίνεται,

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, P, c_i, c_X) \quad (12)$$

Δια διαιρέσεως και των δύο μελών της (12) δια V , τότε η (12) γίνεται,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = f(T, P, c_i, c_x) \quad (13)$$

Η (13) είναι ο κινητικός νόμος για ομογενείς αντιδράσεις.

Εάν η εξίσωση (4) διαιρεθεί δια V , τότε αυτή γίνεται,

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i V} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

εάν δε ο όγκος δεν μεταβάλλεται με το χρόνο, η εξίσωση παίρνει τη μορφή,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (14)$$

όπου c_i είναι η συγκέντρωση του χημικού είδους i ($c_i = n_i/V$).

Σε πολλές περιπτώσεις, ο νόμος της ταχύτητας έχει την απλή μορφή,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = K c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta} \cdot c_C^{\gamma} \dots, \quad (15)$$

όπου $c_A, c_B, c_C \dots$ δηλώνουν τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση και α, β, γ είναι σταθερές. Η σταθερά K ονομάζεται σταθερά ταχύτητας ή ειδική ταχύτητα αντιδράσεως, είναι δε ίση με την ταχύτητα αντιδράσεως όταν δλες οι συγκεντρώσεις είναι ίσες με την μονάδα και εξαρτάται από την θερμοκρασία και πίεση. Η σταθερά α είναι η τάξη αντιδράσεως ως προς το συστατικό A, η σταθερά β είναι η τάξη αντιδράσεως προς το συστατικό B και τέλος η σταθερά γ είναι η τάξη αντιδράσεως ως προς το συστατικό C. Η συνολική τάξη αντιδράσεως είναι το άθροισμα: $\alpha + \beta + \gamma$.

Η τάξη της αντιδράσεως ρυθμίζει την μαθηματική μορφή του κινητικού νόμου και επομένως την μεταβολή της συγκεντρώσεως δλων των ειδών συναρτήσει του χρόνου. Η τάξη της αντιδράσεως δσον αφορά τα διάφορα χημικά είδη πρέπει να ανακαλυφθεί από το πείραμα. Ο πειραματικός προσδιορισμός της τάξεως της αντιδράσεως δσον αφορά τις διάφορες ουσίες που λαμβάνουν μέρος είναι ένα από τα πρωταρχικά αντικείμενα της κινητικής έρευνας. Είναι πολύ σημαντικό να τονισθεί ότι η τάξη της αντιδράσεως, αναφορικά με μια δεδομένη ουσία, ουδεμία σχέση έχει με τον στοιχειομετρικό συντελεστή της ουσίας στη χημική εξίσωση. Για παράδειγμα, στην αντίδραση διασπάσεως του N_2O_5 προς NO_2 και O_2 που ο στοιχειομετρικός συντελεστής είναι 2 δεν συνάγεται συμπέρασμα από αυτό ότι η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως ως προς N_2O_5 . Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις εξαιρούνται.

Ανάλυση Κινητικών Αποτελεσμάτων

Σημαντικό πρόβλημα της Χημικής Κινητικής είναι ο προσδιορισμός της ταχύτητας αντιδράσεως από τις συγκεντρώσεις των αντιδρωσών ουσιών. Είναι επίσης σημαντικό να γνωρίζει κανείς το πώς οι ταχύτητες επηρεάζονται από τα προϊόντα της αντιδράσεως ή από πρόσθετες ουσίες που δρουν είτε σαν καταλύτες ή σαν παρεμποδιστές. Άλλο πρόβλημα πρόβλημα είναι η μελέτη της επιδράσεως της θερμοκρασίας επί της ταχύτητας αντιδράσεως. Κατά συνέπεια η ταχύτητα πρέπει να εκφρασθεί με μια εξίσωση, η οποία συνδέει αυτή με τις συγκεντρώσεις, και να καθορισθεί η τάξη και η σταθερά ταχύτητας.

Υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι προσδιορισμού της τάξεως και της σταθεράς ταχύτητας της αντιδράσεως.

1) Η διαφορική μέθοδος

2) Η μέθοδος της ολοκληρώσεως

Κατά τη διαφορική μέθοδο, οι ταχύτητες μετρούνται άμεσα, με προσδιορισμό των κλίσεων των καμπυλών "συγκέντρωση-χρόνος", και η ανάλυση γίνεται με τρόπο, κατά τον οποίον η κλίση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού. Κατά την μέθοδο της ολοκληρώσεως συνεπάγεται κατά πρώτον η πραγματοποίηση προσεγγιστικής δοκιμής με σκοπό να προσδιορισθεί ποιά πρέπει να είναι η τάξη αντιδράσεως. Η διαφορική εξίσωση που αντιστοιχεί στην πιθανή τάξη αντιδράσεως ολοκληρώνεται, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια συνάρτηση της συγκεντρώσεως ως προς το χρόνο. Γίνεται τότε δοκιμή κατά πόσον ταιριάζουν οι πειραματικές τιμές της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου στην ολοκληρωμένη εξίσωση. Εάν αυτό συμβαίνει, έχει επιλεγεί η σωστή τάξη και κατόπιν εύκολα υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας. Εάν τα αποτελέσματα δεν ικανοποιούν την τάξη αντιδράσεως, πρέπει να επιλεγεί άλλη τάξη. Οι δύο αυτές μέθοδοι θα αναπτυχθούν λεπτομερώς.

i. Διαφορική μέθοδος

Κατά τη διαφορική μέθοδο, η οποία προτάθηκε για πρώτη φορά από τον van't Hoff, η διαδικασία είναι ο προσδιορισμός των ταχυτήτων δια μετρήσεως των κλίσεων των καμπυλών "συγκέντρωση-χρόνος", η αντίδραση έχει τάξη η ως προς το συγκεκριμένο αντιδρών,

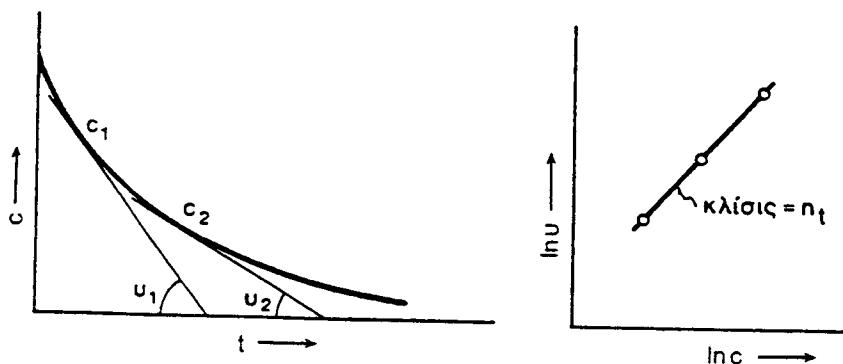
$$u = - \frac{dc}{dt} = kC^n \quad (16)$$

Λογαρίθμηση της εξισώσεως δίνει ευθεία γραμμή με κλίση n, δηλαδή,

$$\ln u = \ln k + n \ln C \quad (17)$$

Εάν δεν προκύψει ευθεία γραμμή, η ταχύτητα δεν αναπαρίσταται με την εξίσωση (16) που σημαίνει ότι η αντίδραση δεν έχει την τάξη n_c προς το συγκεκριμένο αντιδρών συστατικό.

Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί κατά δύο διαφορετικούς τρόπους:
 α) Στον ένα εξ αυτών που απεικονίζεται στο σχήμα 2, η ταχύτητα αντιδράσεως σε συγκεκριμένο πείραμα ευρίσκεται εκ της κλίσεως της καμπύλης $c = f(t)$ για διάφορους χρόνους t . Εάν τεθεί ο λογαρίθμος της ταχύτητας $\ln c$, έναντι του λογαρίθμου της αντιστοίχου συγκεντρώσεως προκύπτει βάσει της εξισώσεως (17), ευθεία με κλίση την τάξη της αντιδράσεως (Σχήματα (2) και (3)).



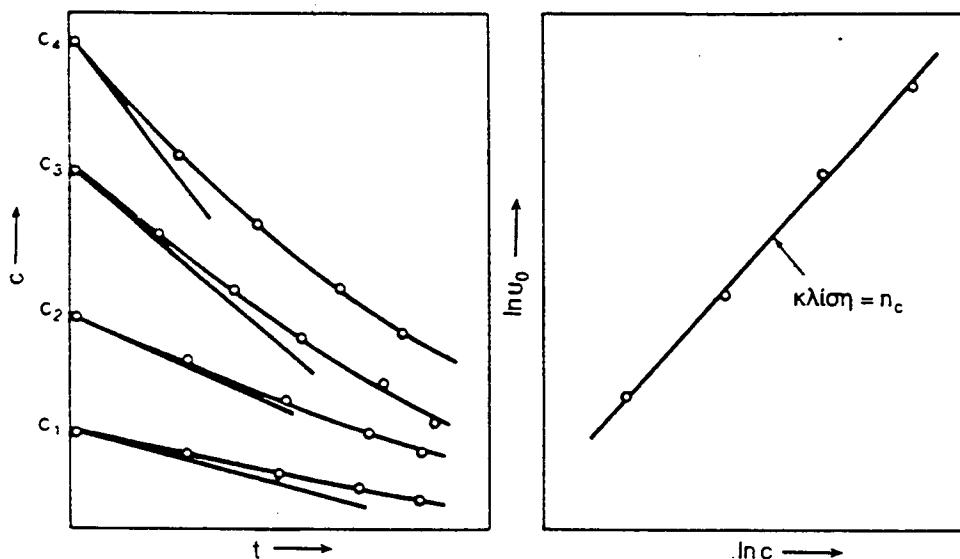
Σχήμα 2. Μεταβολή της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου.

Σχήμα 3. Διάγραμμα $\ln c$ συναρτήσει $\ln t$.

Κατά τον Letort, η τάξη αυτή αναφέρεται ως τάξη συναρτήσει του χρόνου, ή (χρονική τάξη).

β) Εάν θεωρηθεί μόνον η αρχική ταχύτητα ($-dc/dt$), δηλαδή η κλίση της καμπύλης $c = f(t)$, στην αρχή της αντιδράσεως, τότε για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις προκύπτουν διαφορετικές αρχικές ταχύτητες. Τούτο φαίνεται στα σχήματα 4 και 5.

Ο λογαρίθμος των αρχικών ταχυτήτων έναντι του λογαρίθμου των αρχικών συγκεντρώσεων, σε διάφορα πειράματα, δίνει βάσει της εξισώσεως (17), ευθεία με κλίση την τάξη n_c . Επειδή στην αρχή της αντιδράσεως δεν έχει σχηματισθεί υπολογίσιμη ποσότητα προϊόντων ή ενδιαμέσων, ο υπολογισμός της αρχικής ταχύτητας οδηγεί σε τάξη, η οποία χαρακτηρίζεται ως αληθής τάξη, n_c , ή τάξη συναρτήσεως, η οποία δεν είναι πάντοτε ίση με την χρονική τάξη ή για δεδομένη αντίδραση.



Σχήμα 4. Διάγραμμα συγκεντρώσεων αντιδρώντων συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Σχήμα 5. Διάγραμμα $\ln u_0$ συναριθμητικά σει $\ln c$.

ii. Μέθοδος ολοκληρώσεως

Η μέθοδος της ολοκληρώσεως χρησιμοποιήθηκε κατά πρώτον από τον Wilhelmy το 1850 και 15 περίπου χρόνια αργότερα επεξετάθη από τους Harcourt και Esson. Κατά την μέθοδο αυτή προτείνεται καταρχήν εξίσωση, η οποία θεωρείται ότι αποδίδει τις πειραματικές τιμές της συγκεντρώσεως συναρτήσει του χρόνου. Εάν π.χ. θεωρηθεί ότι ακολουθείται αντίδραση πρώτης τάξεως εκ της διαφορικής εξίσωσεως,

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (18)$$

όπου c η συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού, δι' ολοκληρώσεως προκύπτει η c ως συνάρτηση του t . Με αντικατάσταση των πειραματικών τιμών c και t στην ολοκληρωμένη εξίσωση, ευρίσκεται εκ της τιμής της σταθεράς ταχύτητας k εάν πράγματι η αντίδραση είναι αυτής της τάξεως. Εάν δεν υπάρχει σύμπτωση, ως προς τις τιμές k , τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται σε άλλη εξίσωση ταχύτητας (π.χ. δευτέρας τάξεως κ.λ.π.) μέχρις ότου υπάρξει ικανοποιητική σύμπτωση ως προς την τιμή k .

Αντιδράσεις πρώτης τάξεως

Έστω η αντίδραση,

$$A \rightarrow P$$

Υποτίθεται ότι σε χρόνο $t = 0$, η συγκέντρωση του A είναι a , του δε προϊόντος P είναι μηδέν. Μετά χρόνου t η συγκέντρωση του P είναι x και του A είναι $a-x$. Η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος P είναι dx/dt και συνεπώς για αντίδραση πρώτης τάξεως ισχύει:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (19)$$

Αν ολοκληρωθεί η διαφορική εξίσωση (19), λαμβάνεται η σχέση:

$$-\ln(a-x) = kt + C \quad (20)$$

όπου C η σταθερά ολοκληρώσεως. Η σταθερά αυτή υπολογίζεται εκ της οριακής συνθήκης ότι για $t = 0$, $x = 0$ και κατά συνέπεια, $C = -\ln a$. Επομένως,

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt \rightarrow \frac{a}{a-x} = e^{kt} \quad (21)$$

$$(a-x) = ae^{-kt}, \quad \text{είτε} \quad x = a(1-e^{-kt}) \quad (22)$$

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να εξακριβωθεί αν οι εξισώσεις αυτές συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα.

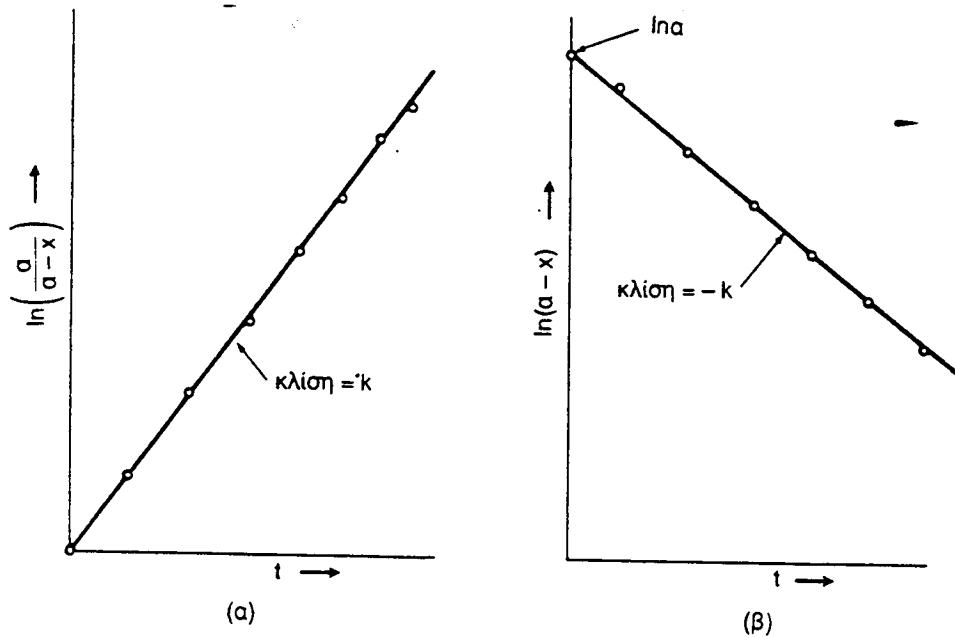
a. Γραφική μέθοδος. Αυτή απεικονίζεται στο σχήμα 6 (α και β). Σε διάγραμμα $\ln [a/(a-x)] = f(t)$, τα πειραματικά σημεία, βάσει της εξισώσεως

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt,$$

πρέπει να κείνται επ' ευθείας, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων και με κλίση ίση προς την σταθερά k. Εντελώς ανάλογα σε διάγραμμα $\ln (a-x) = f(t)$ βάσει της εξισώσεως

$$\ln (a-x) = \ln a - kt$$

λαμβάνεται ευθεία με κλίση -k.



Σχήμα 6. Μέθοδος ολοκληρώσεως και ανάλυση αποτελεσμάτων για αντίδραση πρώτης τάξεως.

- (α) Διάγραμμα $\ln [a/(a-x)]$ συναρτήσει t .
- (β) Διάγραμμα $\ln (a-x)$ συναρτήσει t .

β. Υπολογιστική μέθοδος. Κατά τη μέθοδο αυτή οι πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων τίθενται στην εξίσωση

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad (23)$$

για διαφόρους χρόνους. Εάν η τιμή k που ευρίσκεται κάθε φορά είναι σταθερή, τότε πράγματι η αντίδραση είναι πρώτης τάξεως, διαφορετικά πρέπει τα πειραματικά δεδομένα να αντικατασταθούν σε εξίσωση άλλης τάξεως.

γ. Άλλο κριτήριο αντιδράσεως πρώτης τάξεως είναι ο χρόνος υποδιπλασισμού της αντιδράσεως, ο οποίος ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται, ώστε η ποσότητα της αντιδρώσας ουσίας να ελαττωθεί στο ήμισυ της αρχικής της τιμής. Ο χρόνος αυτής ευρίσκεται εκ της εξισώσεως (4.7)

$$a-x = ae^{-kt}$$

Εάν τεθεί

$$a - x = \frac{a}{2} \quad \text{για } t = t_1 / 2, \text{ προκύπτει ότι,}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (24)$$

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού για αντιδράσεις πρώτης τάξεως είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκεντρώσεως του αντιδρώντος συστατικού και συνδέεται με τη σταθερά ταχύτητας με απλή σχέση. Η ραδιενεργός διάσπαση των πυρήνων ακολουθεί πάντοτε αντίδραση πρώτης τάξεως. Η ταχύτητα της ραδιενεργού διασπάσεως παρέχεται από τη σχέση,

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (25)$$

όπου N είναι ο αριθμός των πυρήνων σε χρόνο t και λ η σταθερά διασπάσεως. Έκ της (4.10) προκύπτει,

$$-\frac{dN}{N} = -d\ln N = \lambda dt \quad \text{ή} \quad \ln N = -\lambda t + C$$

όταν $t = 0$, τότε $C = \ln N_0$ (όπου N_0 ο αρχικός αριθμός των πυρήνων). Άρα,

$$\begin{aligned} \ln N &= -\lambda t + \ln N_0 = \\ N &= N_0 e^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (26)$$

Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως

Η ταχύτητα αντιδράσεως εδώ δεν επηρεάζεται από τις μεταβλητές των συγκεντρώσεων και η κινητική εξίσωση αυτών είναι

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k' c_A^0 = k \quad (27)$$

όπου x η συγκέντρωση του προϊόντος και c_A η συγκέντρωση της αντιδρώσας ουσίας. Εάν ολοκληρωθεί η (27) προκύπτει η σχέση,

$$x = kt + C \quad (28)$$

Για $t = 0$, τότε $x = 0$ και κατά συνέπεια $C = 0$. Άρα,

$$x = kt - c_A^0 \cdot c_A = kt \quad (29)$$

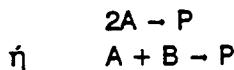
Για τον υπολογισμό του χρόνου υποδιπλασιασμού, $t_{1/2}$ εάν τεθεί $x = c_A^0/2$ τότε ισχύει η σχέση,

$$t_{1/2} = \frac{c_A^0}{2k} \quad (30)$$

Πράγμα που σημαίνει ότι σε αντιδράσεις μηδενικής τάξεως ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι ανάλογος της αρχικής συγκεντρώσεως.

Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως

Η πιο απλή περίπτωση αντιδράσεως δευτέρας τάξεως είναι εκείνη κατά την οποία υφίσταται ένα αντιδρών συστατικό A, και η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι ανάλογη του τετραγώνου της συγκεντρώσεως του συστατικού αυτού. Άλλη περίπτωση, παρόμοια της πρώτης είναι η αντίδραση μεταξύ δύο διαφορετικών συστατικών, υπό την προϋπόθεση ότι οι αρχικές τους συγκεντρώσεις είναι ίδιες. Τέλος, τρίτη περίπτωση είναι εκείνη κατά την οποίαν η ταχύτητα αντιδράσεως είναι ανάλογη του γινομένου δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων των συστατικών A και B. Έστω λοιπόν οι αντιδράσεις,



εφόσον οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B είναι ίσες, η κινητική εξίσωση είναι:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \quad (31)$$

όπου $c = a - x$, η συγκέντρωση σε χρόνο t, x η ελάττωση της συγκεντρώσεως των A και B σε χρόνο t και a η αρχική συγκέντρωση. Κατά συνέπεια,

$$\frac{dx}{(a - x)^2} = kdt \quad (32)$$

Αν ολοκληρωθεί η (32), τότε ισχύει η σχέση,

$$\frac{1}{a - x} = kt + C \quad (33)$$

Για $t = 0$, $x = 0$ και $C = 1/a$.

Κατά συνέπεια,

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (34)$$

είτε

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (35)$$

Για $t = \infty$, τότε προκύπτει ότι $x/a = 1$, δηλαδή η αντίδραση οδεύει ποσοτικώς προς την πλευρά των προϊόντων. Εάν εφαρμοσθεί η γραφική μέθοδος για τη σύγκριση των τιμών συγκεντρώσεως και χρόνου, προσδιορίζεται η σταθερά ταχύτητας. Έτσι διάγραμμα $x/a(a-x) = f(t)$ δίνει ευθεία, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων και έχει κλίση k . Η υπολογιστική μέθοδος περιλαμβάνει τον υπολογισμό της τιμής $x/a(a-x) \cdot 1/t$ σε διάφορους χρόνους. Εάν η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως, η τιμή είναι ίδια σε κάθε χρονική στιγμή. Αν τεθεί $a-x = a/2$, προκύπτει ότι,

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak} \quad (36)$$

Εάν κατά την αντίδραση δευτέρας τάξεως οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών A και B είναι διαφορετικές, τότε η ταχύτητα αντιδράσεως είναι,

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (37)$$

ή

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad (38)$$

Αν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος των μερικών κλασμάτων, η (38) μετασχηματίζεται στην εξής σχέση,

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{a-b} \left[\int -\frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right] = \\ &= \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] \end{aligned} \quad (39)$$

και

$$\frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{a-x}{b-x} \right) = \int kdt = kt + C \quad (40)$$

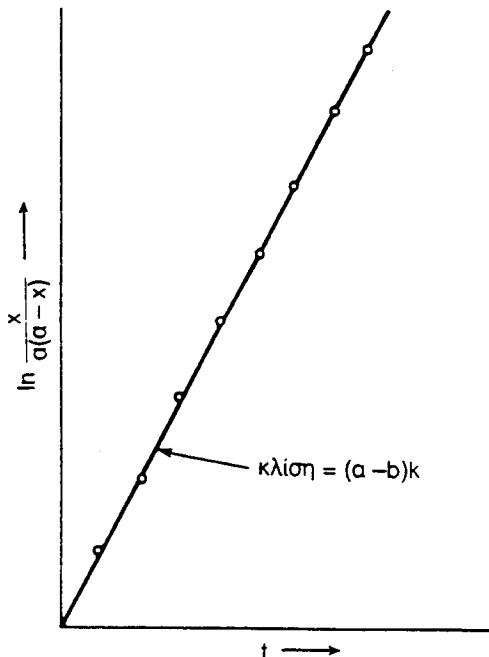
Όταν $t = 0, x = 0$, άρα

$$C = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} \quad (41)$$

Κατά συνέπεια

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (42)$$

Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, βάσει της εξισώσεως (42) γίνεται είτε με τη γραφική ή με την υπολογιστική μέθοδο. Αν τα δεδομένα τεθούν σε διάγραμμα $\ln [b(a-x)/a(b-x)] = f(t)$ λαμβάνεται ευθεία με κλίση $(a-b)k$. όπου $a>b$.



Σχήμα 7. Μέθοδος ολοκληρώσεως και ανάλυση αποτελεσμάτων για αντιδράσεις δευτέρας τάξεως. Διάγραμμα $\ln [b(a-x)/a(b-x)] = f(t)$

Η ένωση του χρόνου υποδιπλασιασμού στην περίπτωση αυτή δεν είναι χρήσιμη εφόσον οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι διαφορετικές.

Αντιδράσεις τρίτης τάξεως

Όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι ίσες τότε ισχύουν τα εξής.

$3A \rightarrow$ προϊόντα

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3 \quad (43)$$

και

$$\frac{1}{2(a - x)^2} = kt + C \quad (44)$$

όπου C η σταθερά ολοκληρώσεως.

Για $t = 0, x = 0$ και κατά συνέπεια,

$$C = \frac{1}{2a^2}$$

Στην περίπτωση κατά την οποία οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι διαφορετικές, ισχύουν τα εξής,

$$A + B + C \rightarrow$$
 προϊόντα

και η διαφορική εξίσωση της ταχύτητας είναι,

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x) \quad (45)$$

Αν η (45) ολοκληρωθεί, με τη βοήθεια της μεθόδου των μερικών κλασμάτων προκύπτει η ακόλουθη σχέση,

$$kt = \frac{1}{(a - b)(a - c)} \ln \frac{a}{a - x} + \frac{1}{(b - a)(b - c)} \ln \frac{b}{b - x} + \frac{1}{(c - a)(c - b)} \ln \frac{c}{c - x} \quad (46)$$

είτε

$$kt = \frac{-\ln \left[\left(\frac{a}{a - x} \right)^b - c \left(\frac{b}{b - x} \right)^c - a \left(\frac{c}{c - x} \right)^a \right]}{(a - b)(b - c)(c - a)} \quad (47)$$

Αντιδράσεις η τάξεως

Για αντιδράσεις η τάξεως, με ίσες αρχικές συγκεντρώσεις, η κινητική εξίσωση είναι,

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \quad (48)$$

Κατόπιν ολοκληρώσεως προκύπτει ότι,

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{(a-x)^{n-1}} = kt + C \quad (49)$$

Για $t = 0$ προκύπτει ότι $x = 0$, οπότε

$$C = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

Κατά συνέπεια

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \quad (50)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για κάθε $n \neq 1$. Εάν στην εξίσωση (50) τεθεί $x = a/2$ λαμβάνεται ο χρόνος υποδιπλασιασμού $t_{1/2}$, δηλαδή,

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (51)$$

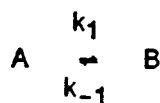
Σύγκριση των δύο μεθόδων

Η μέθοδος της ολοκληρώσεως χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η συνήθης διαδικασία για τον καθορισμό της τάξεως μιας αντιδράσεως είναι να συγκριθούν τα πειραματικά αποτελέσματα με τις ολοκληρωμένες εξισώσεις διαφόρων τάξεων. Μολονότι η μέθοδος αυτή είναι ικανοποιητική σε ιδανικές περιπτώσεις, δεν είναι δύνατος πάντοτε αξιόπιστη. Η μέθοδος της ολοκληρώσεως εφαρμόζεται σε ένα ορισμένο πείραμα και σχετίζεται με την τάξη n και όχι την τάξη n_c . Εάν η διεργασία επαναληφθεί και σε άλλες αρχικές συγκεντρώσεις και ευρεθεί διαφορετική σταθερά ταχύτητας, τούτο υποδηλώνει ότι η τάξη n_c είναι διαφορετική από την τάξη n . Η διαφορική μέθοδος είναι από θεωρητική άποψη προτιμώτερη, αλλά η κυριώτερη δυσκολία είναι ο ακριβής προσδιορισμός της κλίσεως της καμπύλης.

Αμφιδρομες αντιδράσεις

Κατά τη μελέτη αντιδράσεως πρώτης τάξεως $x = a(1-e^{-kt})$, προκύπτει ότι ο λόγος x/a τείνει προς τη μονάδα για $t \rightarrow \infty$, πράγμα που σημαίνει ότι οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν προϋποθέτουν η χημική αντίδραση να προχωρεί πρακτικώς μέχρι τέλους. Δηλαδή, η θέση της ισορροπίας είναι

αρκετά μετατοπισμένη προς την πλευρά των προϊόντων. Υπάρχουν όμως πάρα πολλές αντιδράσεις στις οποίες όταν αποκατασταθεί η ισορροπία υπάρχει σημαντική ποσότητα αντιδρώντων συστατικών. Έστω η περίπτωση κατά την οποίαν η ταχύτητα της αντιστρόφου αντιδράσεως είναι αμελητέα, είναι δε και οι δύο αντιδράσεις πρώτης τάξεως, δηλαδή,



Εάν στην αρχή του πειράματος υπάρχει μόνον το αντιδρών συστατικό A αρχικής συγκεντρώσεως a , τότε μετά χρονόν t η συγκέντρωση του προϊόντος B είναι x , του δε A ($a-x$). Η ταχύτητα της αρχικής αντιδράσεως είναι ίση προς $k_1(a-x)$, ενώ της αντιστρόφου αντιδράσεως είναι $k_{-1}x$. Η κινητική εξίσωση κατά συνέπεια είναι η εξής,

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_{-1} x \quad (52)$$

Εάν η συγκέντρωση του προϊόντος B στην κατάσταση ισορροπίας είναι x_e , τότε ισχύει η σχέση,

$$k_1 (a - x_e) = k_{-1} x_e \quad (53)$$

Οταν απαλειφθεί η σταθερά k_{-1} από τις σχέσεις (52) και (53) τότε προκύπτει ότι,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x) \quad (54)$$

Ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσεως (54), λαμβάνοντας υπόψιν ότι $x = 0$ όταν $t = 0$, δίνει

$$k_1 t = \frac{x_e}{a} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (55)$$

Αν χαραχθεί το διάγραμμα

$$\frac{x_e}{a} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = f(t),$$

δοθέντος ότι είναι δυνατόν να μετρηθεί η τιμή x_e , η τιμή της κλίσης της ευθείας δίνει την τιμή k_1 . Η σταθερά ταχύτητας k_{-1} της αντιστρόφου

αντιδράσεως υπολογίζεται με τη βοήθεια της σχέσεως $K = k_1/k_{-1}$ (όπου K είναι σταθερά ισορροπίας). Εάν η (53) μετασχηματισθεί στη σχέση,

$$\frac{x_e}{a} (k_1 + k_{-1}) = k_1 a \quad (56)$$

είτε

$$\frac{x_e}{a} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \quad (57)$$

Τότε η (55) μετασχηματίζεται στη σχέση,

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (58)$$

Η εξίσωση (58) είναι τυπικώς ανάλογη της εξισώσεως (23) για αντιδράσεις πρώτης τάξεως.

Στην κινητική εξίσωση (52) θεωρήθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση του προϊόντος B είναι μηδέν. Εάν όμως οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B είναι a και b αντιστοίχως, τότε η αντίστοιχη διαφορική εξίσωση είναι η εξής,

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_{-1} (b + x) \quad (59)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει η σχέση,

$$k_1 (a - x_e) - k_{-1} (b + x_e) = 0 \rightarrow x_e = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \quad (60)$$

Ολοκλήρωση της (59) δίνει τη σχέση,

$$(k_1 + k_{-1}) t = \ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1}) x} \quad (61)$$

και με τη βοήθεια της (60) προκύπτει ότι,

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (62)$$

που είναι ίδια με την εξίσωση (58).

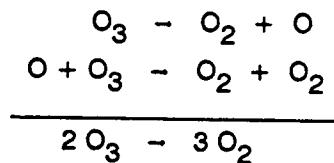
Αλυσωτές αντιδράσεις

Αντιδράσεις μεταξύ σταθερών μορίων που λαμβάνουν χώρα σε ένα στάδιο είναι σπάνιες, εφόσον η αντίδραση απαιτεί ανακατατάξεις στους

δεσμούς των μορίων. Δηλαδή οι αντιδράσεις μεταξύ των μορίων δεν είναι στοιχειώδεις, αλλά απαιτούν την ύπαρξη διαδοχικών ενδιαμέσων αντιδράσεων, των οποίων τα αντιδρώντα και προϊόντα είναι σε πολλές περιπτώσεις, λίαν ενεργά ενδιάμεσα συστατικά, τα οποία καλούνται και ενεργά κέντρα. Τα ενεργά κέντρα είναι διαφόρων μορφών, όπως ελεύθερες ρίζες, ιόντα, άτομα, σύμπλοκα σε ομογενή διαλύματα, σύμπλοκα επί της επιφάνειας, σύμπλοκα με ένζυμα κ.λ.π.

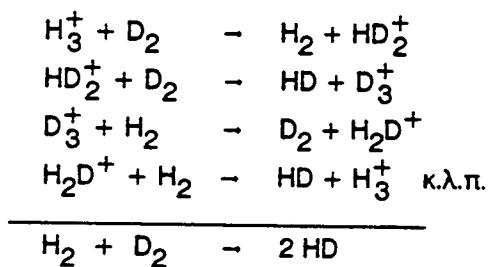
Εάν το ενεργό κέντρο αναπαράγεται (όχι κατ' ανάγκη το ίδιο) κατά τα διάφορα ενδιάμεσα στάδια της αντιδράσεως, προκύπτει, από ένα ενεργό κέντρο, ένας μεγάλος αριθμός μορίων του προϊόντος.

Είναι δυνατόν όμως το ενεργόν κέντρον να μη παράγεται κατά τα ενδιάμεσα στάδια. Παράδειγμα ενεργού κέντρου μη παραγομένου δίνει η αντίδραση, σε αέρια φάση.



Στο παράδειγμα αυτό το ενεργό κέντρο είναι το άτομο του οξυγόνου.

Παράδειγμα ενεργού κέντρου, το οποίο αναπαράγεται (όχι το ίδιο) δίνουν οι αντιδράσεις:



Τα ενεργά κέντρα είναι H_3^+ , HD_2^+ , H_2D^+ , D_3^+ . Αντιδράσεις του τύπου αυτού, κατά τις οποίες τα ενεργά κέντρα δημιουργούνται εντός του συστήματος και έχουν περιορισμένη ύπαρξη, καλούνται αλυσωτές αντιδράσεις. Η αλυσωτή αντίδραση διακόπτεται συνήθως όταν ένα ενεργό κέντρο συγκρούεται με άλλο άτομο ή ρίζα προς σχηματισμό ουδετέρου ατόμου.

Στις αλυσωτές αντιδράσεις υφίστανται τρεις βασικές διεργασίες:

- α). Εναρξη αντιδράσεως Σχηματίζονται ενεργά κέντρα (ρίζες, άτομα, ιόντα κ.λ.π.) δια χημικής αντιδράσεως, θερμικής διασπάσεως ή απορροφήσεως ακτινοβολίας.

β) Πρόδοση αντιδράσεως. Τα αντιδρώντα μόρια μετατρέπονται σε προϊόντα χωρίς μεταβολή στον αριθμό των ενεργών κέντρων. Απλώς έχουμε μεταβολή στο είδος τουών.

γ) Περάτωση αντιδράσεως. Τα ενεργά κέντρα συνενώνονται προς σχηματισμό κανονικών μορίων. Εκ πρώτης όψεως αναμένεται ότι το στάδιο αυτό πραγματοποιείται εύκολα, λόγω της τάσεως των ενεργών κέντρων προς σχηματισμό κανονικών μορίων. Τούτο δημοσ δεν συμβαίνει, καθόσον η αντίδρασή τους είναι λίαν εξώθερμη και κατά συνέπεια απαιτείται η παρουσία του τρίτου σώματος για την απομάκρυνση της ενέργειας αυτής.

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των αντιδράσεων

Η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων είναι πολύ ευαίσθητη σε μεταβολές της θερμοκρασίας. Την εξήγηση δύον αφορά την εξάρτηση της ταχύτητας των αντιδράσεων από την θερμοκρασία έδωσε ο Arrhenius, ο οποίος δέχθηκε ότι τα κανονικά μόρια δεν λαμβάνουν μέρος στην χημική αντίδραση. Μόνον τα μόρια τα οποία έχουν ενέργεια μεγαλύτερη μιας κρίσιμης τιμής, η οποία καλείται "ενέργεια ενεργοποιήσεως", είναι ικανά προς αντίδραση. Το ποσοστό των ενεργών μορίων είναι πολύ μικρό και είναι αποτέλεσμα των θερμικών συγκρούσεων μεταξύ των μορίων, οι οποίες μπορούν να δώσουν σε ένα μόριο ενέργεια μεγαλύτερη της μέσης τιμής.

Ο Arrhenius χρησιμοποίησε την έννοια της ενέργειας ενεργοποιήσεως και κατέληξε σε σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας της αντιδράσεως και της θερμοκρασίας ως εξής:

'Έστω η αντίδραση



Η σταθερά ισορροπίας αυτής είναι, κατά τα γνωστά,

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (64)$$

η μεταβολή δε της K συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (65)$$

Εκ των (64) και (65) προκύπτει η σχέση,

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2} \quad (66)$$

Κατά συνέπεια η μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας αντιδράσεως κ συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι γενικώς,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (67)$$

Αν υποτεθεί ότι το E δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία (και αυτό είναι μόνον κατά προσέγγιση ακριβές) εκ της (67) προκύπτει ότι,

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + C \quad (68)$$

Επομένως,

$$k = A e^{-E/RT} \quad (69)$$

όπου A ο παράγων συχνότητας της αντιδράσεως, E η ενέργεια ενεργοποιήσεως και αντιστοιχεί σε φράγμα δυναμικής ενέργειας, το οποίο πρέπει να υπερηφδήσουν τα ενεργά μέρια για να μεταπέσουν σε προϊόντα (Σχήμα 8). Ο δρος $e^{-E/RT}$ καλείται παράγων Boltzmann. Εκ των (64), (65), (66) και (69) προκύπτει ότι,

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} e^{-\Delta H/RT} \quad (70)$$

Είναι γνωστόν όμως ότι,

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (71)$$

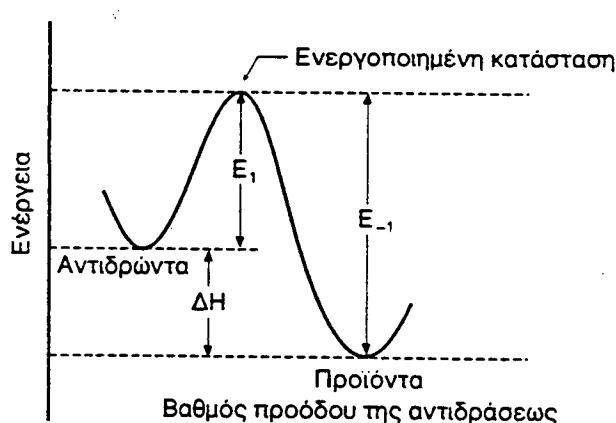
ή

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{\Delta S^\circ/R} \cdot e^{-\Delta H^\circ/RT} \quad (72)$$

Μια σύγκριση των (70) και (72) οδηγεί στην ακόλουθη σχέση,

$$\frac{A_1}{A_{-1}} = e^{\Delta S^\circ/R} \quad (73)$$

Αυτό σημαίνει ότι ο προεκθετικός δρος σχετίζεται με την εντροπία της αντιδράσεως, ενώ η ενέργεια ενεργοποιήσεως με την ενθαλπία αυτής.



Σχήμα 8. Μεταβολή της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού προόδου της αντιδράσεως.

Θεωρίες ταχύτητας αντιδράσεων

Υπάρχουν δύο θεωρητικές προσεγγίσεις στο πρόβλημα της ταχύτητας των αντιδράσεων. Η πρώτη ονομάζεται θεωρία συγκρούσεων και η δευτέρα θεωρία μεταβατικής καταστάσεως ή ενεργοποιημένου συμπλόκου.

Θεωρία συγκρούσεων

Κατά τη θεωρία αυτή την ταχύτητα μιας στοιχειώδους αντιδράσεως και κυρίως στην αέρια φάση καθορίζουν δύο παράγοντες, **η συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων** και η ενέργεια των συγκρουομένων μορίων. Η πρώτη έχει σχέση με τον παράγοντα συχνότητας A , ενώ η δεύτερη με την ενέργεια ενεργοποίησεως E_a .

Η μελέτη των αντιδράσεων από την άποψη της κινητικής θεωρίας συγκρούσεων με την προϋπόθεση ότι τα μόρια δρούν σαν σκληρές σφαίρες, έγινε από τους Trautz και Lewis. Οι εργασίες τους βασίσθηκαν στην διατύπωση δύον αφορά τον αριθμό συγκρούσεως Z , ο οποίος είναι ο ολικός αριθμός συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου. Για αέριο που περιλαμβάνει μόνον ένα τύπο μορίου, A ο αριθμός συγκρούσεως δίνεται από την απλή θεωρία συγκρούσεων, στην οποία τα μόρια συμπεριφέρονται ως σκληρές σφαίρες και είναι ίσος προς,

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi d^2 \bar{u} N_A^2 \quad (74)$$

όπου N_A είναι ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου, \bar{u} είναι η μοριακή διάμετρος (ίση προς την απόσταση μεταξύ των κέντρων όταν επέρχεται η

σύγκρουση), και ως είναι η μέση ταχύτητα του μορίου, η οποία κατά την κινητική θεωρία είναι ίση προς,

$$\bar{u} = \left(\frac{8K_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (74)$$

όπου m είναι η μάζα του μορίου. Εάν εισαχθεί η τιμή αυτής της ταχύτητας στη σχέση (73) προκύπτει η εξής σχέση για τον ορισμό συγκρούσεων,

$$Z_{AA} = 2d^2 N_A^2 \left(\frac{\pi K_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (75)$$

Μονάς μετρήσεως του Z_{AA} σε μονάδες SI είναι $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Η αντίστοιχη έκφραση του αριθμού συγκρούσεως Z_{AB} για δύο ανόμοια μόρια A και B, μαζών m_A και m_B είναι,

$$Z_{AB} = N_A N_B d^2 \left(8\pi K_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} \quad (76)$$

Η απόσταση d είναι τώρα η μέση τιμή των διαμέτρων συγκρούσεως, δηλαδή της αποστάσεως μεταξύ των κέντρων των δύο μορίων κατά την στιγμή της συγκρούσεως. Η ανηγμένη μάζα μ ορίζεται από την εξίσωση,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (77)$$

και η εξίσωση (76) μπορεί τότε να γραφεί,

$$Z_{AB} = N_A N_B d^2 \left(\frac{8\pi K_B T}{\mu} \right)^{1/2} \quad (78)$$

Συμφώνως λοιπόν προς την θεωρία συγκρούσεως σκληρών σφαιρών, όπως διατυπώθηκε από τους Lewis και Trautz, ο αριθμός συγκρούσεως πολλαπλασιάζόμενος επί τον παράγοντα Arrhenius $e^{-E/RT}$ δίνει την ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων της αντιδράσεως συναρτήσει του αριθμού των μορίων που σχηματίζονται στη μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα δύκου. Έτσι για την αντίδραση μεταξύ δύο μορίων A και B η ταχύτητα εκφράζεται ως εξής,

$$u = N_A N_B d^2 \left(\frac{8\pi K_B T}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E/RT} \quad (79)$$

Εάν διαιρεθεί η ταχύτητα δια του γινομένου $N_A N_B$, προκύπτει η σταθερά ταχύτητας σε μοριακές μονάδες (μονάδα SI: $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$). Εάν πρέπει αυτή να

εκφρασθεί σε γραμμομοριακές μονάδες (μονάδα SI: $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), τότε πολλαπλασιάζεται με τη σταθερά του Avogadro N:

$$k = N d^2 \left(\frac{8\pi K_B T}{\mu} \right) e^{-E/RT} \quad (80)$$

Ο προεκθετικός παράγων σ' αυτή την έκφραση ονομάζεται παράγων συχνότητας συγκρούσεων και συμβολίζεται ως Z_{AB} (ή Z_{AA} για δμοια μόρια):

$$Z_{AB} = N d^2 \left(\frac{8\pi K_B T}{\mu} \right)^{1/2} \quad (81)$$

Έτσι η σταθερά ταχύτητας γίνεται

$$k = Z_{AB} e^{-E/RT} \quad (82)$$

Όπως έχει ειπωθεί προηγουμένως, για να λάβει χώρα χημική αντίδραση πρέπει τα συγκρουόμενα μόρια να έχουν ενέργεια μεγαλύτερη μιας κρίσιμης τιμής. Ως προς το είδος της ενέργειας αυτής, η απλή θεωρία συγκρούσεων για τη χημική κινητική δέχεται ότι δεν είναι η ολική κινητική ενέργεια των δύο συγκρουόμενων μορίων, η οποία θα προκαλέσει την χημική αντίδραση ούτε ακόμη η σχετική κινητική ενέργεια, αλλά στις διαμοριακές συγκρούσεις, το τμήμα εκείνο της σχετικής κινητικής ενέργειας, το οποίο αντιστοιχεί στη συνιστώσα της σχετικής ταχύτητας των δύο μορίων κατά μήκος της ευθείας, η οποία συνδέει τα κέντρα των δύο μορίων κατά την στιγμή της συγκρούσεως. Με άλλα λόγια μόνον οι δύο βαθμοί ελευθερίας της μεταφορικής ενέργειας, δηλαδή μόνον δύο δευτεροβάθμιοι όροι, συνεισφέρουν στην ενέργεια ενεργοποιήσεως πράγμα που σημαίνει ότι μόνον οι συνιστώσες ταχύτητας κατά τη διεύθυνση των δύο κέντρων των μορίων είναι αποτελεσματικές για την αντίδραση.

Σε πολλές όμως περιπτώσεις αντιδράσεων, κυρίως σε αντιδράσεις με πολυπλοκώτερα μόρια, οι ευρισκόμενες τιμές είναι αισθητώς μικρότερες των υπολογιζόμενων εκ της θεωρίας συγκρούσεων. Τούτο σημαίνει ότι άλλοι παράγοντες, εκτός της συχνότητας συγκρούσεων και της ενέργειας ενεργοποίησεως, μπορούν να επηρεάζουν την ταχύτητα της αντιδράσεως. Έτσι εισάγεται ο παράγων πιθανότητας ή στερικός (steric) παράγων, P, ο οποίος σχετίζεται με τον προσανατολισμό των αντιδρώντων μορίων (πολλές φορές απαντάται ο όρος στερεοχημικός παράγων). Το γεγονός ότι απαιτείται για την αντίδραση ένας βαθμός προσανατολισμού (τάξεως) υποδηλώνει ότι πρέπει να εισέλθει, σε μια βαθύτερη αντιμετώπιση του προβλήματος της κινητικής των αντιδράσεων, η έννοια της εντροπίας. Στη θεωρία συγκρούσεων ο παράγων P αποτελεί μέτρον της αποκλίσεως μεταξύ των τιμών εκ της θεωρίας και του πειράματος. Η εξίσωση (82) γράφεται τότε ως εξής,

$$k = P_{Z_{AB}} e^{-E/RT} \quad (83)$$

Σε μερικές αντιδράσεις με απλά μόρια ευρέθη ότι η τιμή P είναι πλησίον της μονάδος, ενώ σε αντιδράσεις με πολύπλοκα μόρια η τιμή του P είναι μικροτέρα της μονάδος κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Αυτή η διαδικασία μερικές φορές είναι σωστή, δεν γίνεται όμως με ικανοποιητικό τρόπο ο υπολογισμός του P . Εκτός τούτου εμπλέκονται άλλοι παράγοντες πλην του προσανατολισμού των μορίων και προφανώς ο υπολογισμός δεν είναι εύκολος. Εκτός από αυτές τις δυσκολίες η πιο βασική αδυναμία της θεωρίας συγκρούσεων σκληρών σφαιρών, δύσον αφορά τη μελέτη της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων, είναι ότι δεν υπάρχει συνέπεια στην ισότητα του λόγου των σταθερών ταχυτήτων σε αμφίδρομες αντιδράσεις με την σταθερά ισορροπίας. Έτσι εάν οι σταθερές ταχυτήτων στις δύο διευθύνσεις είναι ίσες προς,

$$k_1 = Z_1 e^{-E_1/RT} \quad \text{και} \quad k_2 = Z_{-1} e^{-E_{-1}/RT} \quad (84)$$

ο λόγος είναι

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{Z_1}{Z_{-1}} e^{-(E_1 - E_{-1})/RT} \quad (85)$$

Αυτή η έκφραση δημιουργεί τον δρόμο της εντροπίας που πρέπει να εμφανίζεται στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας

$$K_C = e^{\Delta S^\circ/R} e^{-\Delta H^\circ/RT} \quad (86)$$

Το έτος 1933 ο La Mer προσπάθησε να διορθώσει αυτή την ατέλεια εισάγοντας τον δρόμο της εντροπίας στην έκφραση της κινητικής θεωρίας:

$$k = Ze^{\Delta^* S^\circ/R} e^{-\Delta^* H^\circ/RT} \quad (87)$$

όπου $\Delta^* S^\circ$ και $\Delta^* H^\circ$ είναι μεταβολές της κανονικής εντροπίας και της κανονικής ενθαλπίας στην ενεργοποιημένη κατάσταση. Αυτή η διεργασία δεν είναι καθ' ολοκληρώματα ικανοποιητική είναι όμως χρήσιμη στην προετοιμασία του εδάφους για την θεωρία της μεταβατικής καταστάσεως.

Θεωρία της μεταβατικής καταστάσεως

Η βάση της θεωρίας αυτής, η οποία χαρακτηρίζεται και ως θεωρία του ενεργού συμπλόκου ή των απολύτων ταχυτήτων είναι ότι δλες οι χημικές

αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα δια σχηματισμού ενός ενδιαμέσου ενεργού συμπλόκου, το οποίο θεωρείται ότι ευρίσκεται σε ισορροπία με τα αντιδρώντα, μολονότι η ολική χημική αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή, κατά το σχήμα:

$$A + B = C^{\#} \rightarrow \text{προϊόντα} \quad (88)$$

Κατά συνέπεια, ο σχηματισμός των προϊόντων δεν επηρεάζεται γενικά από την ισορροπία μεταξύ του ενεργού συμπλόκου $C^{\#}$ και των αντιδρώντων A και B.

Είναι γνωστόν ότι η μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη ενέργεια έναντι των αντιδρώντων και προϊόντων της αντιδράσεως, και δημιουργεί ένα φράγμα δυναμικής ενέργειας μεταξύ τελικής και αρχικής καταστάσεως. Πρέπει να τονισθεί ότι το ενεργό σύμπλοκο (ή μεταβατική κατάσταση) δεν είναι ενδιάμεσο προϊόν, αλλά αντιστοιχεί σε μια ιδιαίτερη απεικόνιση του συστήματος κατά τη μετάβασή του από την αρχική στην τελική κατάσταση. Η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του ενεργού συμπλόκου και των αντιδρώντων για εξώθερμη αντίδραση, είναι το φράγμα ενεργοποιήσεως, το οποίο ταυτίζεται στην περίπτωση αυτή με την ενέργεια ενεργοποιήσεως για το σχηματισμό του ενεργού συμπλόκου.

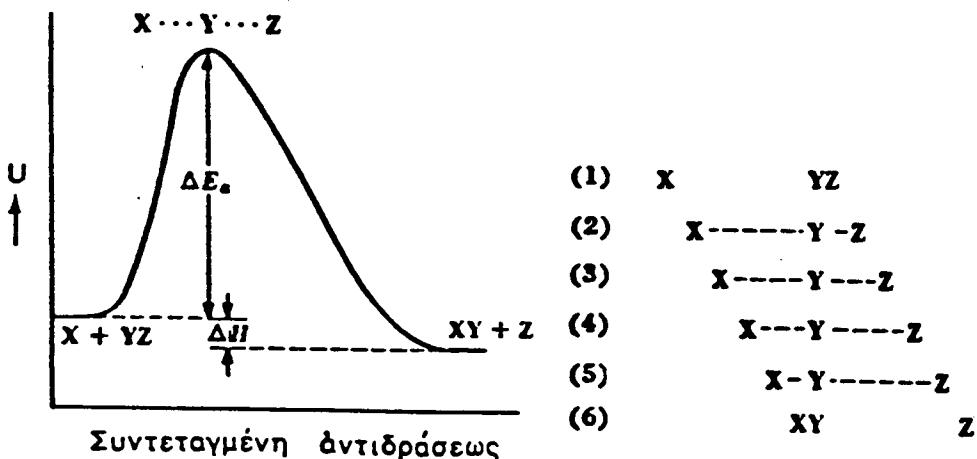
Η διαφορά μεταξύ της ενέργειας των προϊόντων και αντιδρώντων αποτελεί τη θερμότητα της αντιδράσεως, μια καθαρώς θερμοδυναμική ίδιότητα. Για ενδόθερμη αντίδραση η ενέργεια ενεργοποιήσεως είναι το άθροισμα του φράγματος δυναμικής ενέργειας και της θερμότητας αντιδράσεως (Σχήμα 9). Κατά τη μετάβαση από την αρχική στην τελική κατάσταση, η δυναμική ενέργεια κατ' αρχήν αυξάνει, φθάνει σε ένα μέγιστο και κατόπιν ελαττώνεται. Η απόσταση ΔE_a αποτελεί το μέτρο της ενέργειας ενεργοποιήσεως.

Για την κατανόηση της μορφής του φράγματος της δυναμικής ενέργειας θεωρείται η αντίδραση μεταξύ ενός ατόμου X και του μορίου YZ προς σχηματισμό του μορίου XY και του ατόμου Z, δηλαδή:

$$X + YZ = XY + Z \quad (89)$$

Το άτομο X πρέπει να προσεγγίσει το μόριο YZ, να πραγματοποιηθεί αντίδραση μεταξύ τους και να αποσπασθεί το Z. Η πορεία φαίνεται στο σχήμα 10. Στο ενδιάμεσο στάδιο (μεταξύ 2 και 5) σχηματίζεται ενεργό σύμπλοκο.

Γενικώς η πρόδιος μιας τέτοιας αντιδράσεως μπορεί να μελετηθεί δια συσχετισμού προς ένα διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, στο οποίο η δυναμική ενέργεια του τριατομικού τούτου συστήματος καθορίζεται συναρτήσει της σχετικής αποστάσεως των τριών ατόμων. Για τη γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος συναρτήσει των τριών τούτων μεταβλητών, απαιτείται χώρος τεσσάρων διαστάσεων. Μία τέτοια απεικόνιση είναι



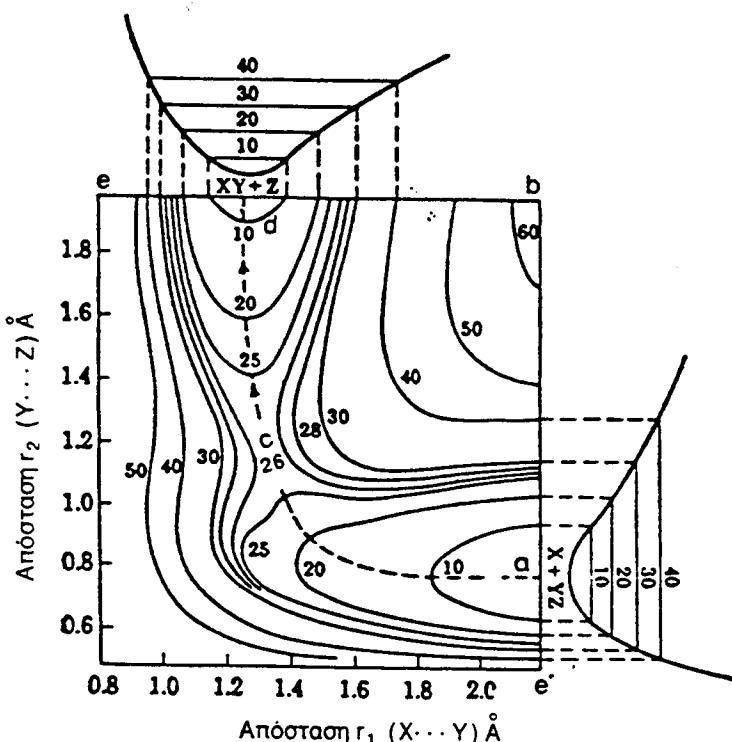
Σχήμα 9. Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας συναρτήσει συντεταγμένης της αντίδρασεως.

- | | | |
|-----|------------|----|
| (1) | X | YZ |
| (2) | X-----Y-Z | |
| (3) | X---Y---Z | |
| (4) | X---Y----Z | |
| (5) | X-Y-----Z | |
| (6) | XY | Z |

Σχήμα 10. Στάδια αντίδρασεως:
 $X + YZ = XY + Z$.

δυσχερής και ως εκ τούτου γίνεται περιορισμός σε δύο συντεταγμένες, αν υποτεθεί ότι τα άτομα ευρίσκονται επί ευθείας γραμμής. Αυτή η επιλογή, όπως έχει δειχθεί υπό του London αντιστοιχεί στη μικρότερη ενέργεια ενεργοποιήσεως και συνεπώς στην πλέον ευνοϊκή συνθήκη για την αντίδραση. Υπό τον περιορισμό αυτόν οι δύο συντεταγμένες δύνανται να είναι οι αποστάσεις R_{X-Y} και R_{Y-Z} . Αυτή η παράσταση επί τριών διαστάσεων αντικαθίσταται με απεικόνιση της δυναμικής ενέργειας με ισοενεργειακές καμπύλες στο επίπεδο των δύο αποστάσεων (Σχήμα 11).

Υποτίθεται ότι μέχρις ότου το X προσεγγίσει το Y, σε απόσταση ίση περίπου προς την απόσταση του ενεργού συμπλόκου, δεν υπάρχει αντίδραση μεταξύ X και YZ. Κάτω από αυτές τις συνθήκες αναμένεται ότι η ενέργεια και των δύο, του X-Y, του Z που ευρίσκεται σε άπειρη απόσταση, και του Y-Z, του X που ευρίσκεται επίσης σε άπειρη απόσταση, αντιστοιχεί στη συνάρτηση Morse. Δηλαδή όταν το εισερχόμενο ή απερχόμενο είδος ευρίσκεται σε άπειρη απόσταση, το σύστημα συμπεριφέρεται σαν απλό XY ή YZ μόριο. Σε ενδιάμεση απόσταση, κατά την οποίαν ούτε το X ούτε το Z ευρίσκονται σε άπειρη απόσταση, ενέργεια του συστήματος πρέπει να παρίσταται δια συνδυασμού των δύο συναρτήσεων Morse, ώστε η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (ισοενεργειακή) να έχει τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά.



Σχήμα 11. Δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση της αποστάσεως μεταξύ των πυρήνων των ατόμων X, Y και Z όταν αυτά παραμένουν πάντοτε σε ευθεία γραμμή.

Το τμήμα στο κάτω δεξιό μέρος του σχήματος παριστάνει την ενέργεια των αντιδρώντων X+YZ, εφόσον τα Y και Z ευρίσκονται στην κανονική τους απόσταση (απόσταση ισορροπίας) ενώ το X ευρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από το Y, δηλαδή το r_2 είναι μικρό και το r_1 είναι μεγάλο.

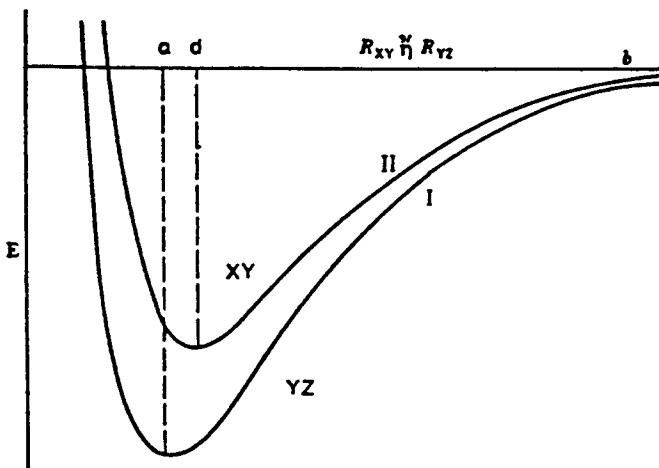


Η κατάσταση αυτή χημικώς γράφεται ως εξής: X + YZ (σημείον a) και η δυναμική ενέργεια αυτής είναι ελαχίστη.

Η τελική κατάσταση, με r_1 μικρό και r_2 μεγάλο, δηλαδή,

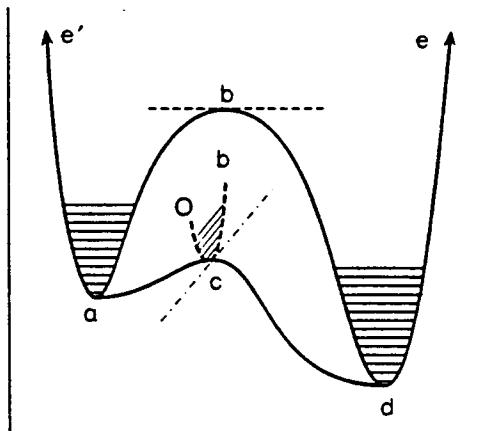
$$X - \overset{r_1}{Y} \dots \overset{r_2}{Z} \quad (91)$$

η οποία αντιστοιχεί, χημικώς, στη βασική κατάσταση των προϊόντων $XY + Z$, παρίσταται στο άνω αριστερό μέρος του διαγράμματος (σημείο d). Το σημείο b παριστάνει κατάσταση της πλήρους διασπάσεως του συστήματος $X+Y+Z$ σε άτομα. Η περιοχή περί το b είναι επίπεδη, καθόσον η ενέργεια του συστήματος των τριών ατόμων είναι ανεξάρτητη της θέσεώς τους, διότι αυτά ευρίσκονται αρκετά απομακρυσμένα μεταξύ τους. Τομή κάθετη στο επίπεδο του χαρτιού, η οποία διέρχεται μέσω της ευθείας a-b δίνει την καμπύλη I της δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου YZ , στο σχήμα 12, καθόσον το X ευρίσκεται μακριά από το YZ και επομένως η ενέργεια εξαρτάται, από την απόσταση R_{YZ} . Εντελώς ανάλογα η αντίστοιχη τομή, η οποία διέρχεται μέσω της ευθείας d-b, δίνει αντιστοίχως την καμπύλη της δυναμικής ενέργειας του μορίου XY , καθόσον το Z ευρίσκεται μακριά του XY , και συνεπώς η ενέργεια εξαρτάται από την απόσταση R_{XY} . Στο σχήμα υπετέθη ότι η ενέργεια διασπάσεως του XY είναι μεγαλύτερα της αντίστοιχου του YZ . Η ενέργεια δεν θα μεταβληθεί ταχέως με την απόσταση R_{XY} σε γειτονικές θέσεις της a-b ούτε με την απόσταση R_{YZ} σε γειτονικές θέσεις της b-d, καθόσον οι μεταβο-



Σχήμα 12. Δυναμική ενέργεια συναρτήσει της αποστάσεως. Καμπύλη Morse I: Δυναμική ενέργεια του διατομικού μορίου YZ συναρτήσει της αποστάσεως R_{YZ} . Καμπύλη Morse II: Δυναμική ενέργεια του διατομικού μορίου XY συναρτήσει της αποστάσεως R_{XY} .

λές αυτές αντιστοιχούν σε κίνηση των ατόμων Z ή X, τα οποία ήδη ευρίσκονται μακριά του μορίου. Συνεπώς θα υπάρχουν στο άνω αριστερό και κάτω δεξιό τμήμα των ισοενεργειακών καμπυλών "κοιλάδες" δυναμικής ενέργειας και στην περιοχή b "οροπέδιο" μεγάλης ενέργειας. Οι δύο αυτές καμπύλες Morse αποδίδονται στο σχήμα 13.



Σχήμα 13. Δυναμική ενέργεια συναρτήσει αποστάσεως acd: ατραπός της ελαχίστης δυναμικής ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων.

Είναι προφανές ότι, κατά την πορείαν της αντιδράσεως $X+YZ=XY+Z$, πρέπει το σύστημα να διέλθει από το άνω αριστερό στο κάτω δεξιό μέρος του σχήματος. Η ατραπός, η οποία απαιτεί την ελαχίστη ενέργεια παρίσταται με διακεκομμένη γραμμή. Παρακολούθηση της ατραπού της αντιδράσεως δείχνει μια ενδειξη της σχετικής θέσεως τριών ατόμων κατά την πορεία της αντιδράσεως. Κατά την προσέγγιση του X στο μόριο YZ, η απόσταση μεταξύ Y και Z δεν επηρεάζεται αισθητά. Το X κατά την προσέγγιση υφίσταται άπωση και επιβραδύνεται. Επομένως η δυναμική ενέργεια του συστήματος αυξάνει. Η άπωση αυτή είναι υπεύθυνη για την ενέργεια ενεργοποιήσεως. Χωρίς αυτήν δλες οι εξώθερμες αντιδράσεις θα είχαν μηδενική ή μικρή ενέργεια ενεργοποιήσεως και θα ήσαν ταχείες μη δυνάμενες να μετρηθούν. Η άπωση προκαλείται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονιακών στιβάδων και την άπωση των πυρήνων κατά την προσέγγιση. Όσον δύως το άτομον X προσεγγίζει περισσότερο το μόριο YZ, η απόσταση μεταξύ των Y και Z αυξάνει μέχρις ότου σχηματισθεί το ενεργόν σύμπλοκο X...Y...Z στο σημείο c, το οποίο αντιστοιχεί στην μεγίστη δυναμική ενέργεια της ατραπού, οπότε η απόσταση μεταξύ X και Y είναι συγκρίσιμη προς την απόσταση μεταξύ Y και Z, ούτως ώστε το Y μπορεί να συνενωθεί είτε με το X είτε με το Z. Αν συνενωθεί με το X πραγματοποιείται η αντίδραση. Η καμπύλη acd παριστάνει

την ατραπό της ελαχίστης δυναμικής ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Το σημείο c κείμενο στο μέγιστο της ατραπού μεταξύ των δύο κοιλάδων, αποτελεί την μεταβατική κατάσταση. Είναι η πλέον πιθανή απεικόνιση αλλά και όχι η μοναδική. Το σχήμα δείχνει πόσο ευκολώτερα οδεύει η αντίδραση μέσω του ενεργού συμπλόκου c ή μέσω του b, το οποίο αντιστοιχεί σε πλήρη διάσπαση σε άτομα. Η καμπύλη acb δείχνει ότι το c αντιστοιχεί, ταυτοχρόνως, και σε ελάχιστο δυναμικής ενέργειας καθέτως προς την συντεταγμένη αντιδράσεως.

Κύριος σκοπός της κατασκευής επιφανειών δυναμικής ενέργειας είναι ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποιήσεως δεδομένης αντιδράσεως, πράγμα που είναι πολύ δύσκολο και αδύνατο για αντιδράσεις με περισσότερα των τριών ατόμων. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις είναι δυνατή μια προσεγγιστική λύση, αν θεωρηθεί μέρος ή μέρη του αντιδρώντος μορίου ως απλό άτομο, το οποίο δεν μεταβάλλεται κατά την αντίδραση.

Βιβλιογραφία

1. "Physical Chemistry", G.W. Castellan, Benjamin Publ. Co., 3rd ed., 1983.
2. "Chemical Kinetics", K.J. Laidler, Harper Collins Pub., 3rd ed., 1987.
3. "Χημική Κινητική", Α. Φαβρικάνου, Αθήνα, 1976.