

Χημικές Διεργασίες:

Χημική Ισορροπία
Χημική Κινητική

Μέρος II

Τα μυστήρια των μηχανισμών!...

- Τι είναι **μηχανισμός**;

Σενάριο με διαδοχικά επεισόδια, τα **βήματα** του μηχανισμού.

- Τι συμβαίνει σε κάθε βήμα;

Μία ή περισσότερες στοιχειώδεις αντιδράσεις (διαδοχικές, παράλληλες).

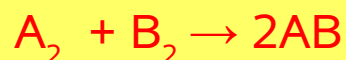
- Ποιοι είναι οι ρόλοι στο σενάριο;

Τα αντιδρώντα, τα **ενδιάμεσα προϊόντα**, τα τελικά προϊόντα.

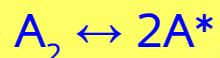
Ενδιάμεσα προϊόντα = οι αφανείς πρωταγωνιστές.
(καταναλώνονται τόσο γρήγορα ώστε δεν παρατηρούνται).

Παράδειγμα

Έστω αντίδραση (μη στοιχειομετρική):



Πιθανός μηχανισμός:



(αστερίσκος * συμβολίζει τα ενδιάμεσα).

Πώς ξέρουμε αν ισχύει;

Πρόβλεψη συνολικού ρυθμού και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.

Δυσκολίες:

- συνύπαρξη διαφορετικών μηχανισμών
- διαφορετικοί μηχανισμοί μπορεί να ανταποκρίνονται στα δεδομένα

Σημαντική παρένθεση

Ορισμένες επισημάνσεις για τις στοιχειώδεις αντιδράσεις

Έστω η στοιχειώδης αντίδραση $2A \rightarrow 2B$.

Ερώτηση: μπορεί να γραφεί και ως $A \rightarrow B$;

Απάντηση: από την άποψη του μηχανισμού **όχι**.

Ο συντελεστής 2 υποδηλώνει μηχανισμό **με συμμετοχή δύο μορίων A**.

Ο συντελεστής 1 υποδηλώνει ότι ένα μόριο A απέκτησε αρκετή ενέργεια για να υποστεί μια εσωτερική ανακατάταξη και μετατροπή σε B.

Άρα, όταν γράφουμε ή διαβάζουμε ένα μηχανισμό με όρους στοιχειωδών αντιδράσεων θυμόμαστε:

συντελεστές = δηλωτικοί του μηχανισμού

(και όχι μόνο της στοιχειομετρίας)

Γνωριμία με τα Ενδιάμεσα Προϊόντα...

Ποιοι ηθοποιοί παίζουν σε ρόλους ενδιάμεσων προϊόντων;

- * Ελεύθερες ρίζες (ορισμός;)
- * Ιόντα
- * Μόρια που καταναλώνονται πολύ γρήγορα
- * Μεταβατικά σύμπλοκα

Είδη και παραδείγματα μηχανισμών

Βασική διάκριση μηχανισμών:

► Μη αλυσσωτοί:

Αντιδρώντα $\rightarrow$ Ενδιάμεσα*

Ενδιάμεσα* $\rightarrow$ Προϊόντα

► Αλυσσωτοί:

- Έναρξη: Αντιδρόν $\rightarrow$ Ενδιάμεσο*

- Διάδοση: Αντιδρόν + Ενδιάμεσο* $\rightarrow$ Προϊόν + Ενδιάμεσο*

- Τερματισμός: Ενδιάμεσο* $\rightarrow$ Προϊόν

Στάδιο διάδοσης: πολλές φορές!

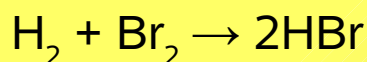
Παραδείγματα: φωτοχημικές, πολυμερισμός, πυρηνικές

Άλλη κατάταξη με βάση τους πρωταγωνιστές: ιοντικοί, ελευθέρων ριζών κλπ.

Παραδείγματα

Αλυσσώτος μηχανισμός ελευθέρων ριζών

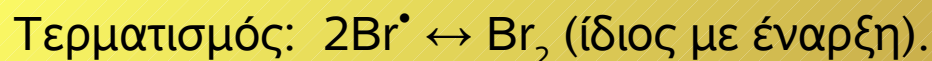
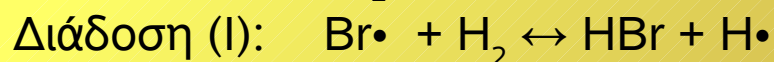
Αντίδραση: σχηματισμός υδροβρωμίου:



Ρυθμός:

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

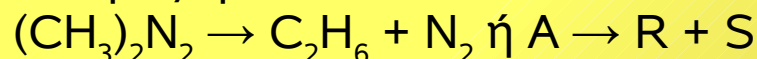
Μηχανισμός:



Παραδείγματα

Μη αλυσσωτός μηχανισμός μεταβατικού σταδίου

Αντίδραση: διάσπαση αζωμεθανίου

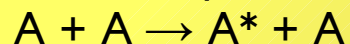


Ρυθμός:

παρατηρείται κινητική **πρώτης**, **δεύτερης** ή **ενδιάμεσης** τάξης ανάλογα με τις συνθήκες.

Εξήγηση: ασταθές ενεργοποιημένο μεταβατικό σύμπλοκο.

Μηχανισμός (A = αζωμεθάνιο):



σχηματισμός ενεργοπ. συμπλόκου

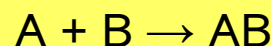
απενεργοποίηση συμπλόκου

αυθόρμητη διάσπαση σε προϊόντα

δηλαδή το σύμπλοκο μπορεί να “επανέλθει” ή να διασπαστεί.

Παράδειγμα εύρεσης μηχανισμού

Έστω η αντίδραση:

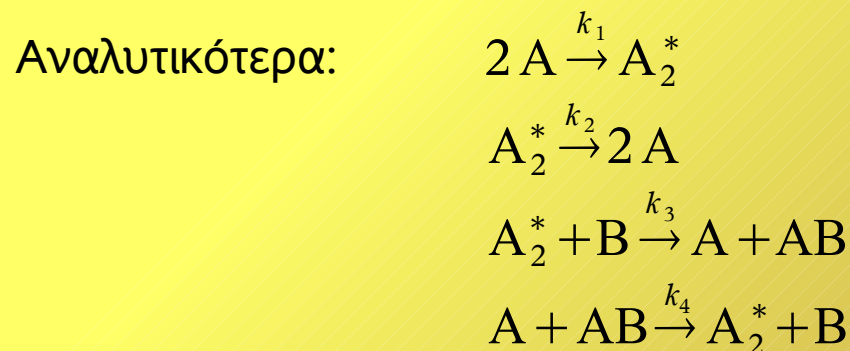
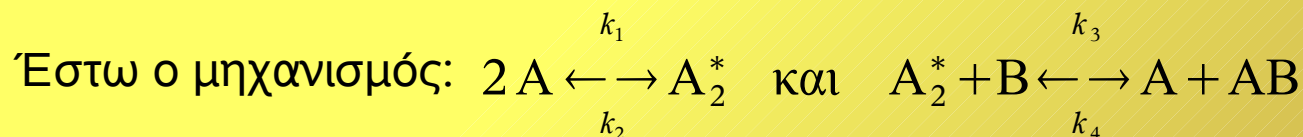


με παρατηρούμενο ρυθμό:

$$r_{AB} = k[A]^2 \quad (\text{ανεξάρτητο της } [B])$$

Σκεπτικό:

$[A]^2 \Rightarrow$ στάδιο με συμμετοχή δύο μορίων A
απουσία $[B] \Rightarrow$ καθορίζει και το ρυθμό.



(οι σταθερές ρυθμού αναφέρονται στο καταναλισκόμενο υλικό)

Παράδειγμα εύρεσης μηχανισμού

Ολικός ρυθμός παραγωγής $AB = \{\text{σχηματισμός}\} - \{\text{κατανάλωση}\}$

Σχηματισμός: $A_2^* + B \xrightarrow{k_3} A + AB$

Κατανάλωση: $A + AB \xrightarrow{k_4} A_2^* + B$

Άρα: $r_{AB} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A][AB]$

Συγκέντρωση του A_2^* **μη ελέγξιμη πειραματικά** => πρέπει να **απαλειφθεί**

Από παρόμοιο ισοζύγιο:

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2} k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A][AB]$$

(συντελεστής $\frac{1}{2}$ λόγω στοιχειομετρίας)

Αλλά, $[A_2^*] \approx 0 = \text{σταθ.} \Rightarrow r_{A_2^*} \approx 0$ (**προσέγγιση μόνιμης κατάστασης**),

άρα:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2} k_1[A]^2 + k_4[A][AB]}{k_2 + k_3[B]}$$

Παράδειγμα εύρεσης μηχανισμού

Ρυθμός σχηματισμού AB *βάσει παρατηρήσιμων ποσοτήτων*:

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A] [AB]}{k_2 + k_3 [B]}$$

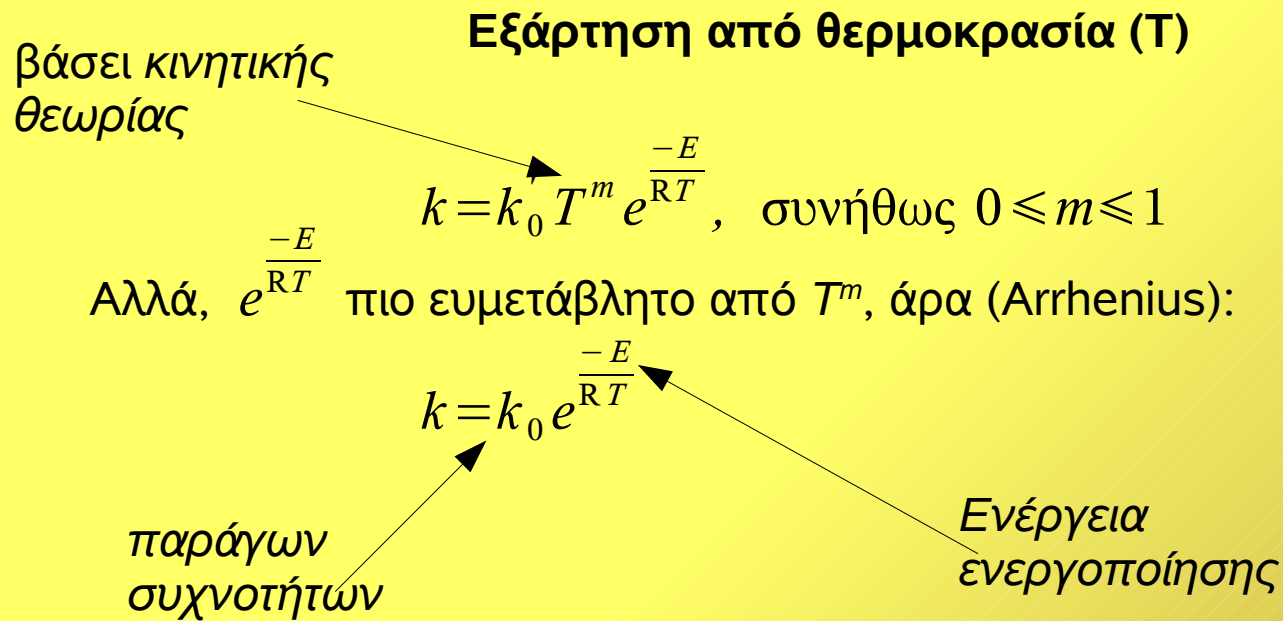
αλλά:

$$\text{Αν } k_3 \gg k_2 \Rightarrow r_{AB} \approx \frac{1}{2} k_1 [A]^2$$

Σενάριο: το σύμπλοκο εμφανίζεται ως αντιδρόν σε δύο παράλληλες, ανταγωνιστικές αντιδράσεις εκ των οποίων η μία *πολύ ταχύτερη*

Γενικά:

- ▶ υποθέτουμε μη παρατηρούμενο ενδιάμεσο X^*
- ▶ $[X^*] \approx 0$
- ▶ $d[X^*]/dt \approx 0$ (*μόνιμη κατάσταση*)



Συμπεράσματα:

- ▶ Γράφημα $\ln k$ έναντι $1/T$ = **ευθεία** με κλίση $-E/RT$
- ▶ Μεγάλο $E \Rightarrow$ ευαισθησία στη θερμοκρασία και αντίστροφα
- ▶ Μεγαλύτερη επίδραση μεταβολής της T σε χαμηλές T

Πίεση: πολύ μικρότερη εξάρτηση!

Αναζήτηση Μηχανισμού - γενικά

- ▶ Μία ή πολλές αντιδράσεις;
πολύπλοκη στοιχειομετρία = πολλές
- ▶ Μία αντίδραση: στοιχειώδης ή μη;
 - Στοιχειομετρικό επιχείρημα: μοριακότητα > 3 => μη στοιχειώδης (γιατί;;;)
 - Επίσης, σύγκριση με πειραματική κινητική.
 - Συχνά (όχι πάντα!) χαμηλός παράγων συχνότητων => μη στοιχειώδης
- ▶ Αρχή μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας: αν προτιμάται η μία κατεύθυνση μιας αμφίδρομης δράσης, τότε προτιμάται και η άλλη (ισοπύθανες στην ισορροπία). Π.χ. σύνθεση αμμωνίας
$$2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$$
μη στοιχειώδης γιατί η αντίστροφη κατεύθυνση έχει μοριακότητα 4.
- ▶ Θραύσεις δεσμών, συνθέσεις, σχάσεις κλπ συμβαίνουν σε ξεχωριστά βήματα (απίθανο – όχι αδύνατο! - να συμπίσουν σε ένα βήμα).
- ▶ Μεταβολή ενέργειας ενεργοποίησης με θερμοκρασία (κλίση γραφήματος k έναντι $1/T$) δηλώνει αλλαγή μηχανισμού.
 - Αύξηση => παράλληλες αντιδράσεις
 - Μείωση => διαδοχικές αντιδράσειςΓιατί;;;