

## Η εξίσωση Arrhenius

Εμπειρικά ανακαλύφθηκε ότι:  $k = Ae^{-B/T}$ , και  $\rightarrow k = Ae^{-E/RT}$   
όπου  $A$  και  $B$  σταθερές. όπου  $R$  η σταθερά των αερίων  
και  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης

Ο van't Hoff υποστήριξε ότι **όπως η  $K$  μεταβάλλεται με την  $T$** , κάτι **ανάλογο** πρέπει να συμβαίνει και με την  $k$ , δηλ.:

για αντίδραση:  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Y + Z$  ισχύει ότι:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ και } \frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \text{ (Gibbs-Helmholtz),}$$

$$\text{οπότε: } \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \text{ (θέτω } \Delta U^\circ = E_1 - E_{-1} \text{)}$$

$$\text{και με διαχωρισμό σε δύο: } \frac{d \ln k_1}{dT} = ct + \frac{E_1}{RT^2} \text{ και } \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = ct + \frac{E_{-1}}{RT^2}$$

Πειραματικά αποδεικνύεται ότι  $ct = 0$ ,

$$\text{οπότε } k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \text{ και } k_{-1} = A_{-1} e^{-\frac{E_{-1}}{RT}},$$

με  $A_1$  και  $A_{-1}$  οι προεκθετικοί παράγοντες και  
 $E_1$  και  $E_{-1}$  οι ενέργειες ενεργοποίησης.

Arrhenius: Οι περισσότερες συγκρούσεις μεταξύ των αντιδρώντων είναι αναποτελεσματικές (λόγω ενέργειας)! Όμως, ένα μικρό ποσοστό τους οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων.

Boltzmann: Το κλάσμα των συγκρούσεων σε μία αντίδραση με ενέργεια μεγαλύτερη μίας τιμής  $E$  είναι:  $e^{-E/RT}$ . Το κλάσμα αυτό αυξάνεται με την αύξηση της  $T$  και τη μείωση της  $E$ . Άρα, η σταθερά ταχύτητας,  $k$ , οφείλει να είναι ανάλογη αυτού του κλάσματος!

Γράφουμε την εξίσωση Arrhenius ως:  $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$  και

κάνουμε το διάγραμμα του  $\ln k$  ως προς  $1/T$  με κλίση  $-E/R$

**Παράδειγμα:** Έστω αντίδραση 2<sup>ης</sup> τάξης με τιμές σταθεράς ταχύτητας  $5,7 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  στους  $25^\circ\text{C}$  και  $1,64 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  στους  $40^\circ\text{C}$ . Υπολογίστε την  $E$  και τον  $A$ .

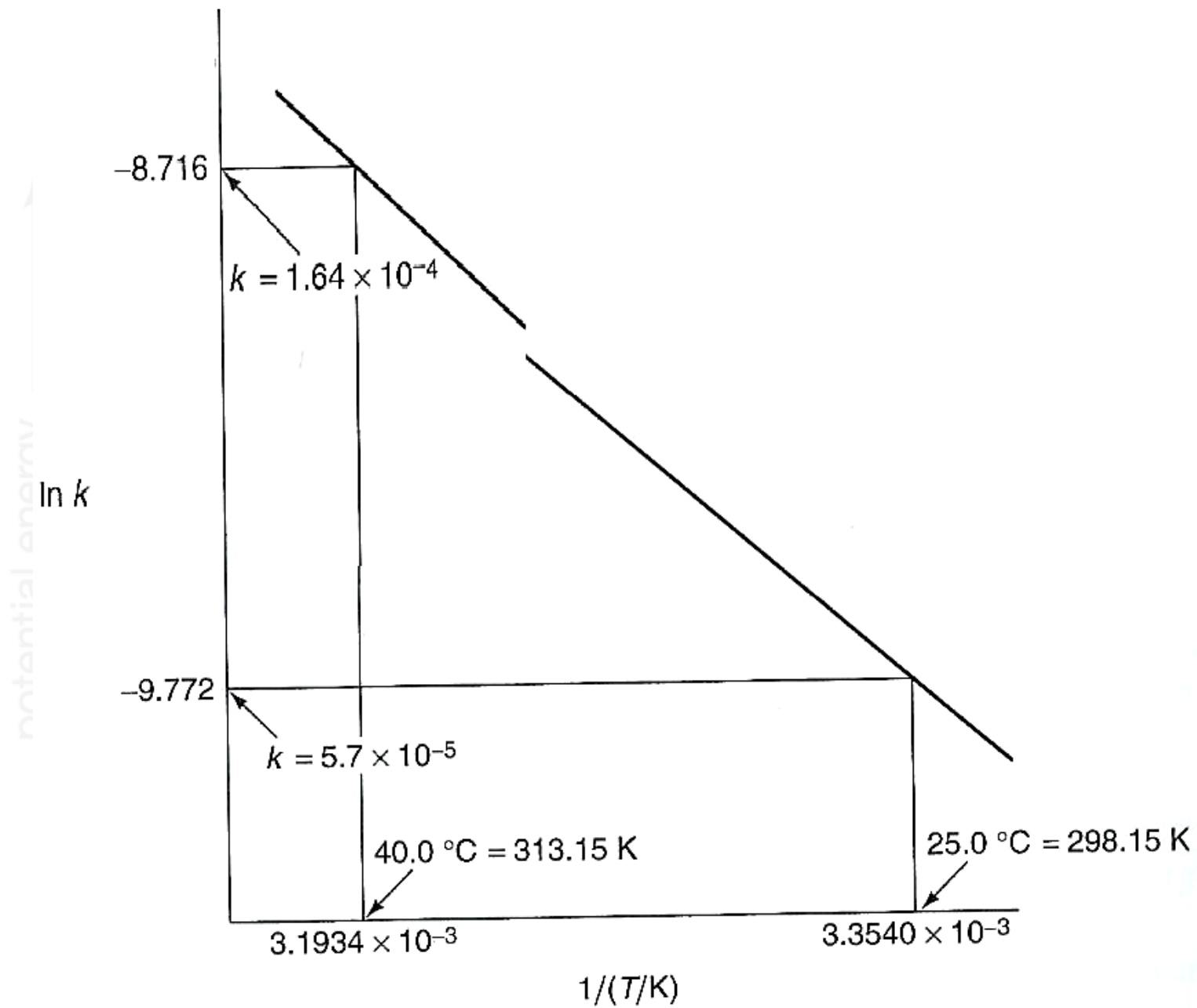
---

$$\text{Κλίση της ευθείας: } \frac{-9,772 - (-8,716)}{(3,3540 - 3,1934) \times 10^{-3}} = -6,576 \times 10^3 \text{ K}$$

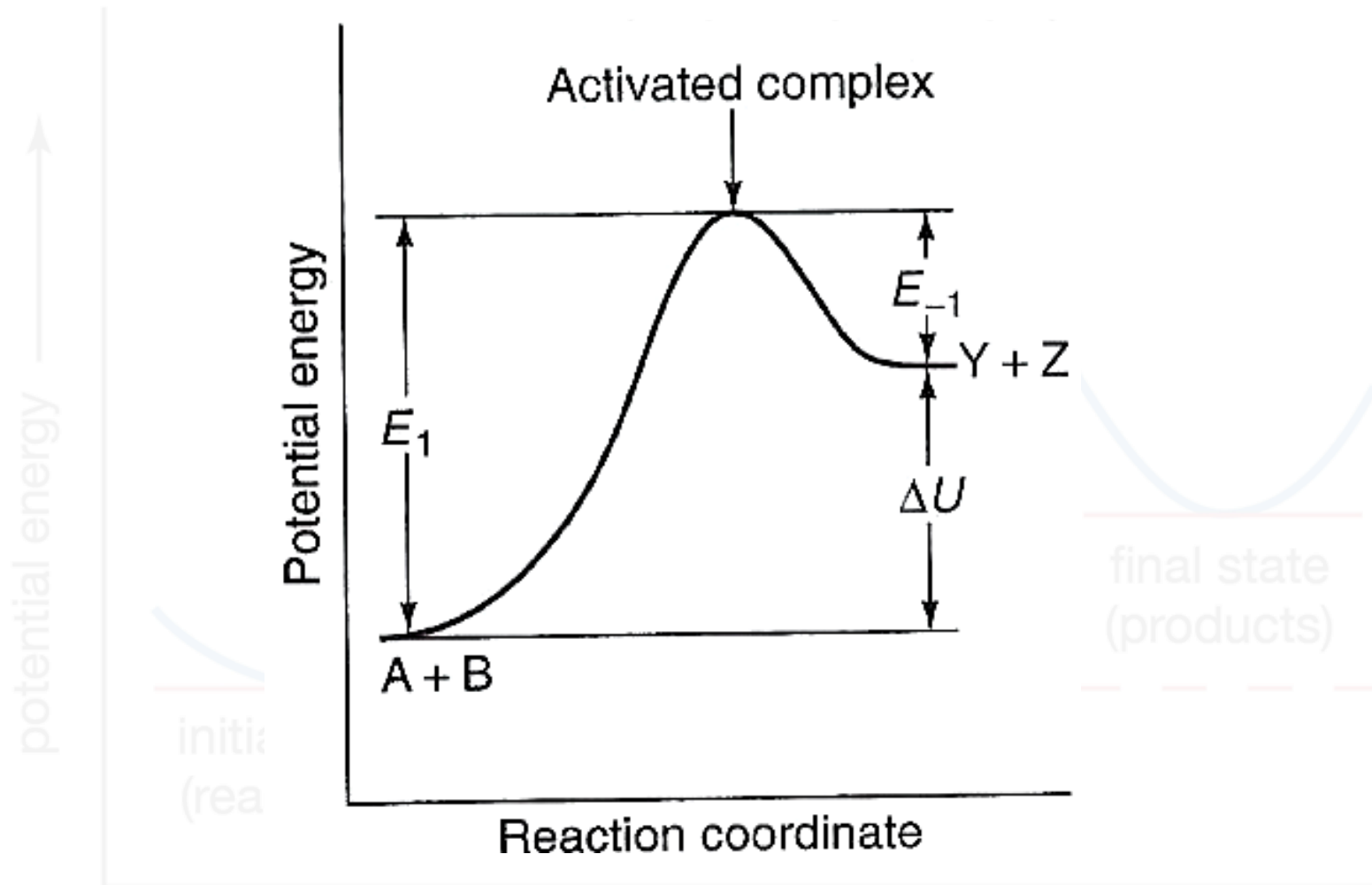
$$E_a = \text{κλίση} \times (-8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 54,68 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{Αξιοποιώντας τα δεδομένα των } 25^\circ\text{C: } -9,772 = \ln A - \frac{54.680}{8,3145 \times 298,15} \Leftrightarrow$$

$$A = 2,17 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$



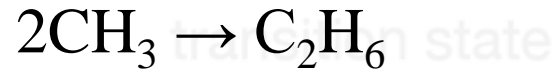
# Ενέργεια Ενεργοποίησης



**Ενεργοποιημένο Σύμπλοκο** ↔ **Μεταβατική Κατάσταση (‡)**  
(είδος μορίου) (κατάσταση)

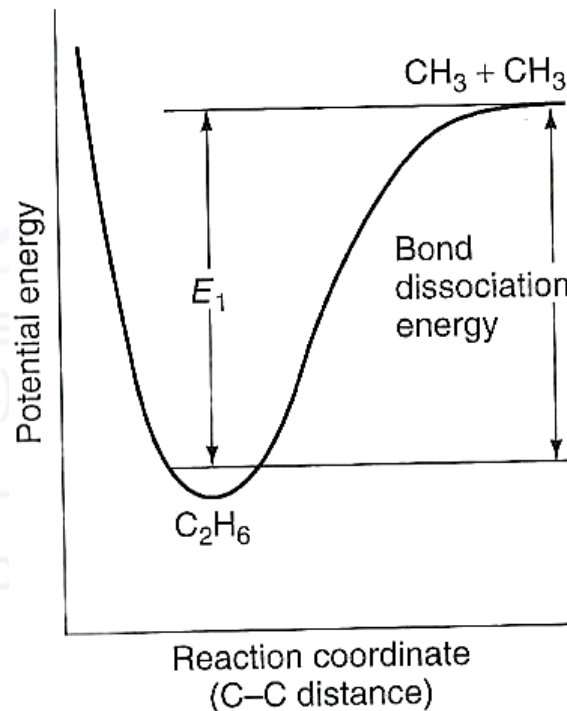
$$E_1 - E_{-1} = \Delta U$$

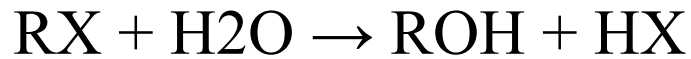
# Barrierless Reactions



Αντιδράσεις ηλεκτρονιακής αντιστοίχισης, αντιδράσεις μεταξύ ιόντων, αντιδράσεις προσάρτησης ηλεκτρονίων σε μόρια

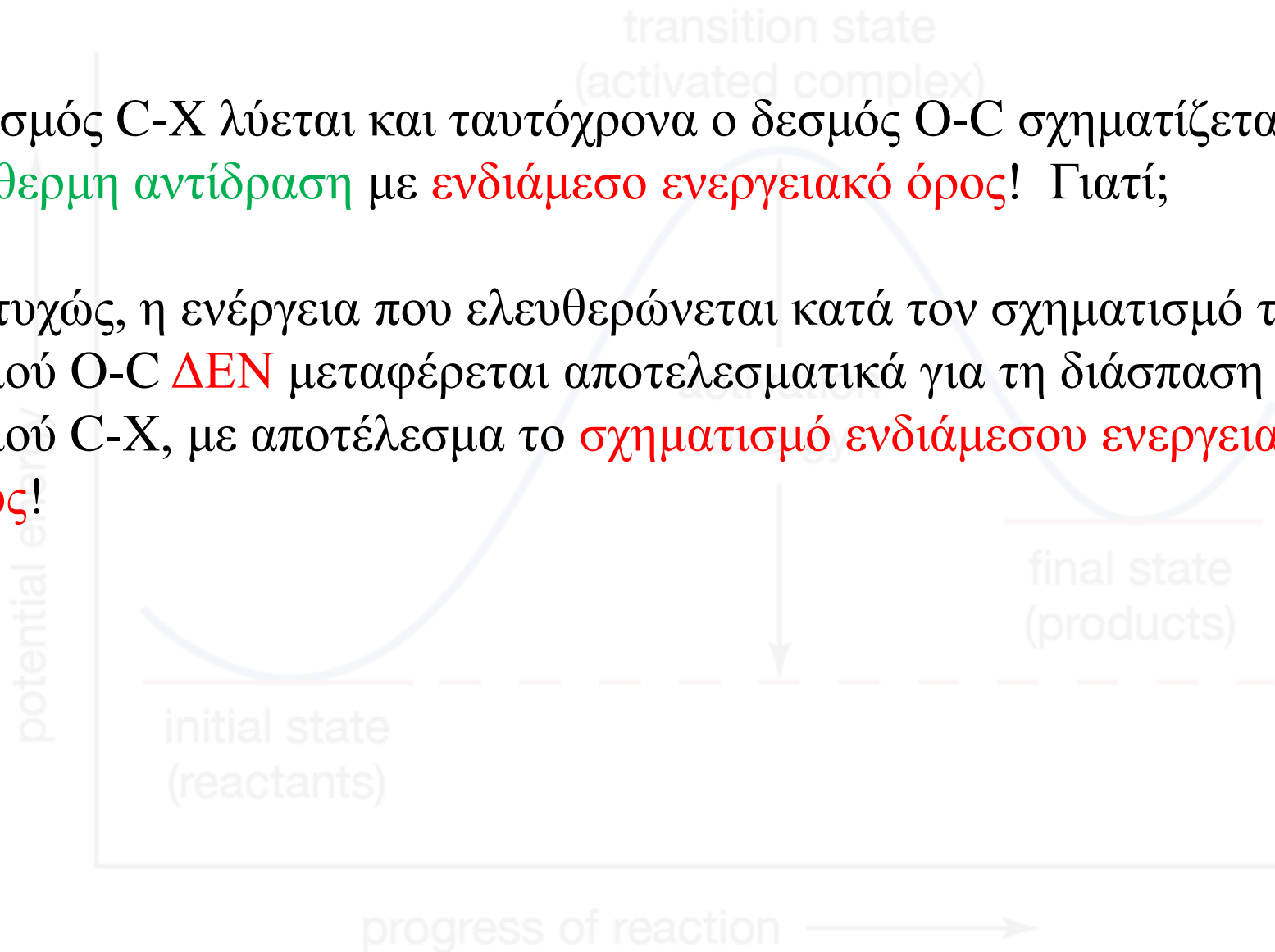
Παρόλα αυτά, οι αντιδράσεις **χωρίς ενδιάμεσο σχηματισμό μεταβατικής κατάστασης** συχνά **χαρακτηρίζονται από μία σημαντική σταθερά ταχύτητας,  $k$ , λόγω της θερμοκρασιακής εξάρτησης του προεκθετικού παράγοντα,  $A$ !!!**



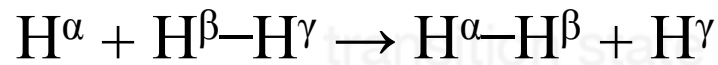


Ο δεσμός C-X λύεται και ταυτόχρονα ο δεσμός O-C σχηματίζεται...  
Εξώθερμη αντίδραση με ενδιάμεσο ενεργειακό όρος! Γιατί;

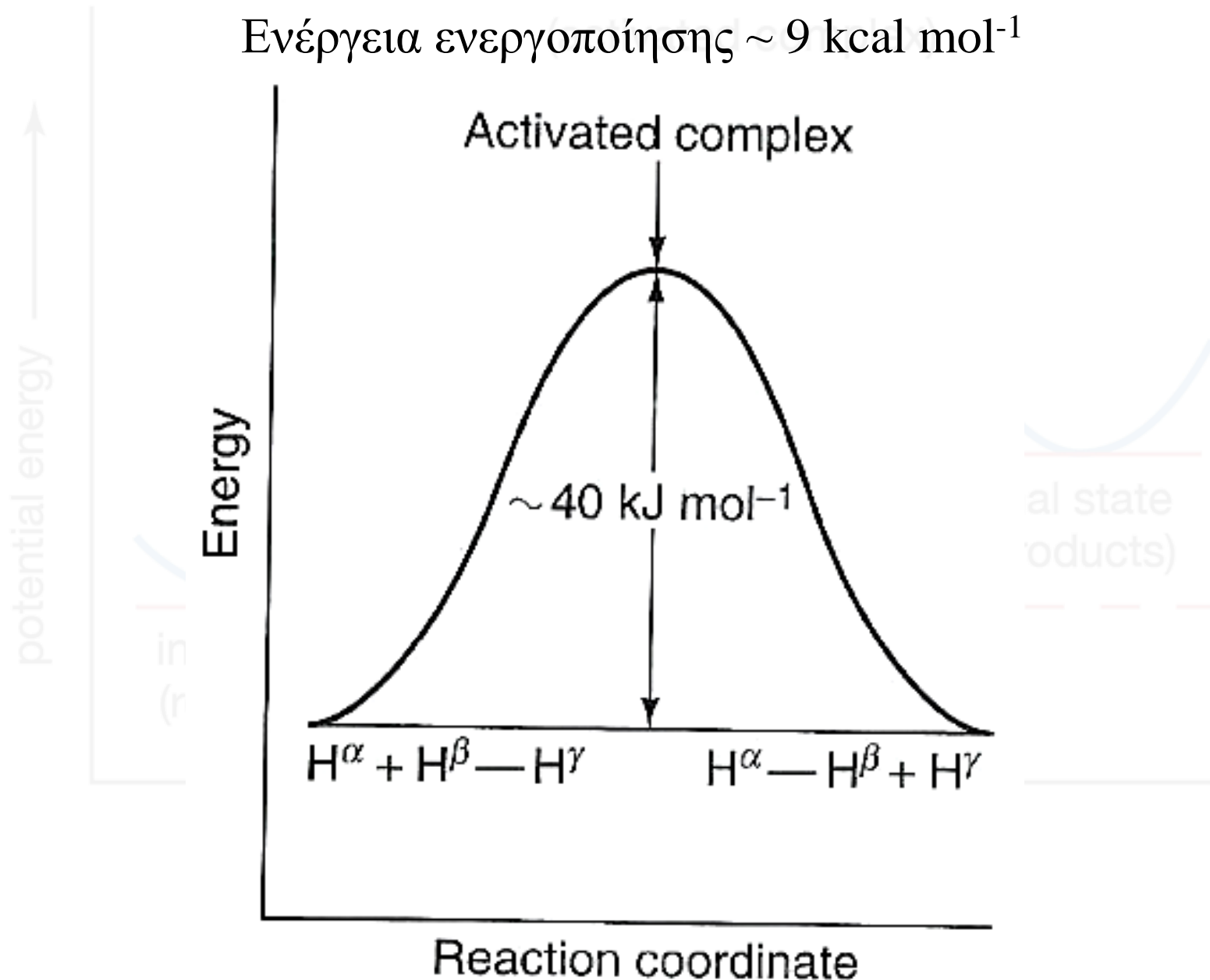
Δυστυχώς, η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά τον σχηματισμό του δεσμού O-C  $\Delta\text{EN}$  μεταφέρεται αποτελεσματικά για τη διάσπαση του δεσμού C-X, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενδιάμεσου ενεργειακού όρους!



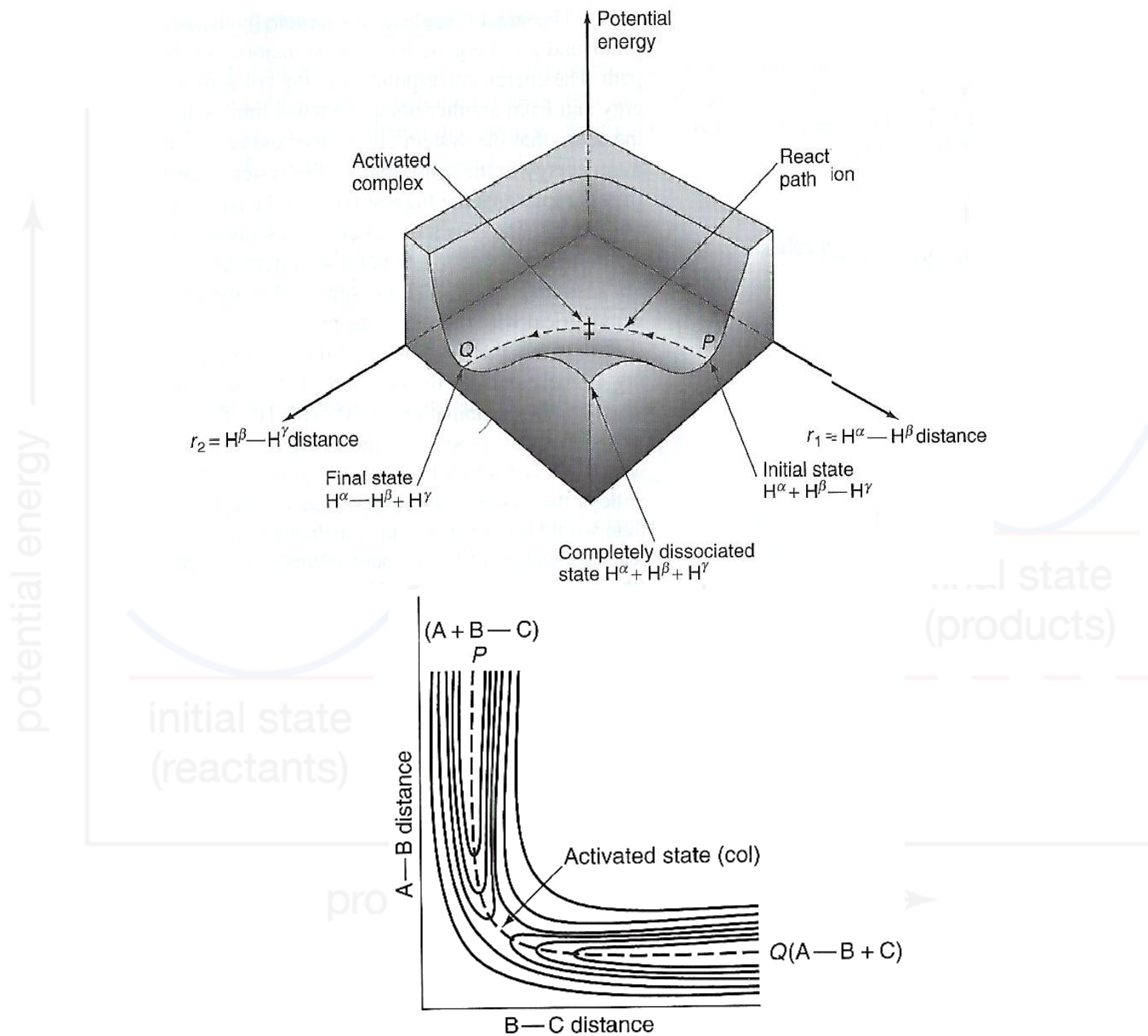
## Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας



Ενέργεια ενεργοποίησης  $\sim 9 \text{ kcal mol}^{-1}$





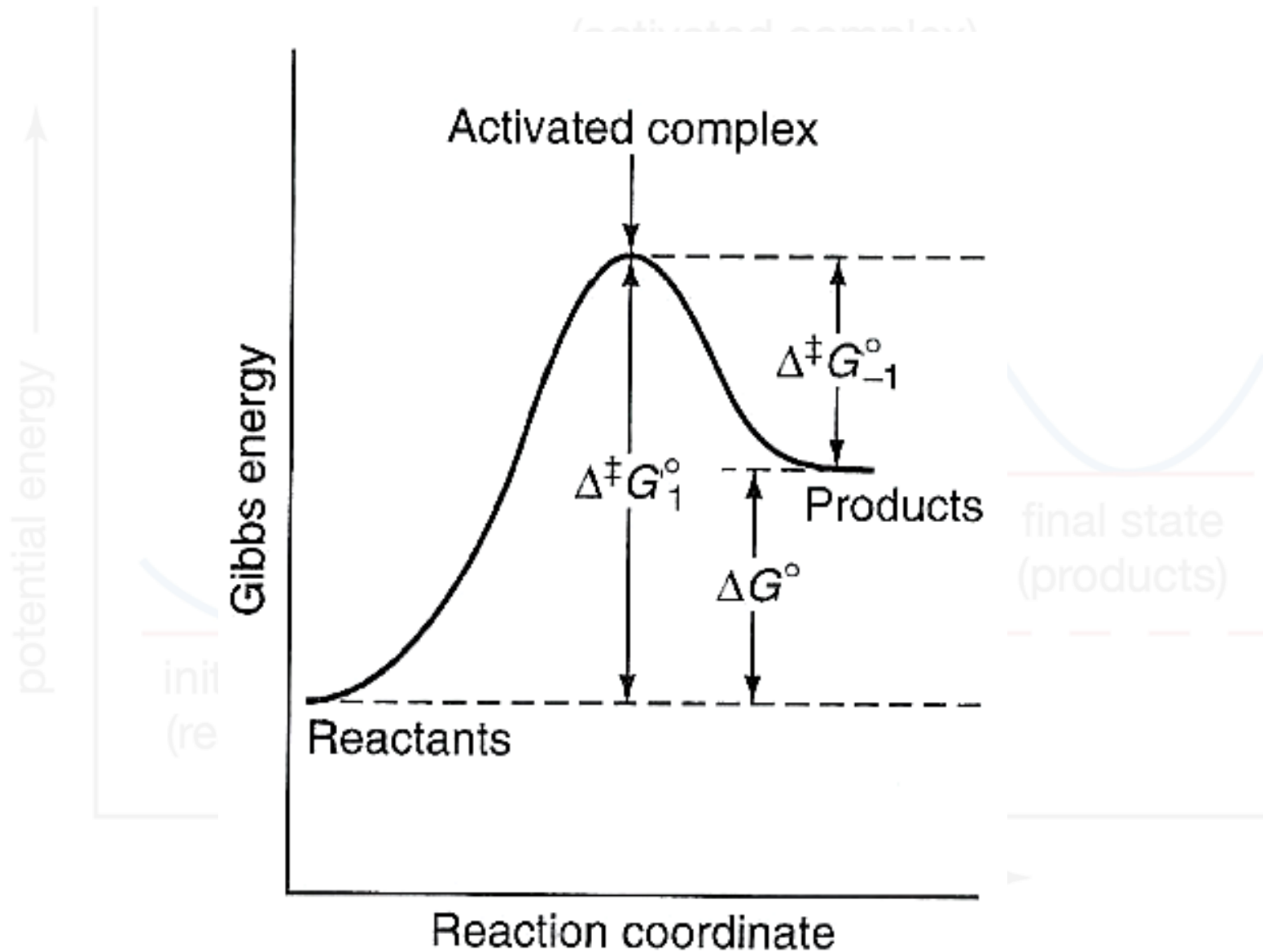


**Προσοχή:** ο προηγούμενος μηχανισμός είναι **εντελώς διαφορετικός** από τον μηχανισμό πλήρους διάσπασης του δεσμού του μορίου  $\text{H}^\beta\text{--H}^\gamma$  ακολουθούμενου από τον σχηματισμό δεσμού μεταξύ του  $\text{H}^\alpha$  και του  $\text{H}^\beta$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης ενός τέτοιου μηχανισμού απαιτεί την ενέργεια διάσπασης του μορίου του υδρογόνου ( $103,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ )!

**Εξήγηση:** η ενέργεια που **εκλύεται** κατά τον σχηματισμό του δεσμού  $\text{H}^\alpha\text{--H}^\beta$  συνεχώς **συνεισφέρει** στις ενεργειακές απαιτήσεις για τη διάσπαση του δεσμού  $\text{H}^\beta\text{--H}^\gamma$ .



# Ο προεκθετικός παράγοντας Θεωρία μεταβατικού σταδίου



Με ανάλογο τρόπο της προσέγγισης van't Hoff:

$$\ln K_c^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \text{ (Gibbs)} \Leftrightarrow \ln \frac{k_1}{k_{-1}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Leftrightarrow$$

$$\ln k_1 - \ln k_{-1} = -\frac{\Delta^\ddagger G_1^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger G_{-1}^\circ}{RT} \text{ (διαχωρισμός σε 2 εξισώσεις)}$$

$$\ln k_1 = \ln \nu - \frac{\Delta^\ddagger G_1^\circ}{RT} \text{ και } \ln k_{-1} = \ln \nu - \frac{\Delta^\ddagger G_{-1}^\circ}{RT}$$

$$\text{οπότε: } k_1 = \nu e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_1^\circ}{RT}} \text{ και } k_{-1} = \nu e^{-\frac{\Delta^\ddagger G_{-1}^\circ}{RT}}$$

Τέλος, με εφαρμογή της  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  καταλήγουμε:

$$k_1 = \nu e^{\frac{\Delta^\ddagger S_1^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H_1^\circ}{RT}} \text{ και } k_{-1} = \nu e^{\frac{\Delta^\ddagger S_{-1}^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H_{-1}^\circ}{RT}}$$

Με  $\nu = k_B T/h$ , όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $h$  η σταθερά Planck:

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S_1^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H_1^\circ}{RT}} \text{ και } k_{-1} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S_{-1}^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H_{-1}^\circ}{RT}}$$

Για την αντίδραση:  $A + B \rightarrow X^\ddagger$

μπορούμε να γράψουμε:  $k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$

Ορθή προσέγγιση... αλλά όχι για **υπερβολικά** γρήγορες αντιδράσεις!

Μπορούμε να γράψουμε την παραπάνω σχέση χρησιμοποιώντας την πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ , αντί της θερμότητας ενεργοποίησης,  $\Delta^\ddagger H^\circ$ ;

Με παραγωγή της προηγούμενης σχέσης:  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT}$

και γνωρίζουμε ότι:  $\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger U^\circ}{RT^2}$  (Gibbs-Helmholtz)

οπότε παίρνουμε:  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger U^\circ}{RT^2} = \frac{RT + \Delta^\ddagger U^\circ}{RT^2}$ .

Με χρήση της εξίσωσης Arrhenius προκύπτει:  $E_a = RT + \Delta^\ddagger U^\circ$

Γνωρίζουμε επίσης ότι:  $\Delta^\ddagger H^\circ = \Delta^\ddagger U^\circ + P\Delta^\ddagger V^\circ$

και με αντικατάσταση:  $E_a = \Delta^\ddagger H^\circ - P\Delta^\ddagger V^\circ + RT$

## Μονομοριακές αντιδράσεις

Η  $\Delta^\ddagger V^\circ$  είναι ίση με μηδέν (δεν έχουμε αλλαγή στον αριθμό των μορίων κατά τον σχηματισμό της  $\ddagger$ )! Επίσης, η  $\Delta^\ddagger V^\circ$  είναι ασήμαντη στις αντιδράσεις σε διάλυμα! Οπότε:

$$E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + RT$$

και η σταθερά ταχύτητας:  $k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} e^{-(E_a - RT) / RT} \Leftrightarrow$

$$k = e \left( \frac{k_B T}{h} \right) e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} e^{-E_a / RT}$$

Οπότε για αντιδράσεις σε διαλύματα, καθώς και μονομοριακές, ο προεκθετικός παράγοντας  $A$  είναι:

$$A = e \left( \frac{k_B T}{h} \right) e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R}$$

Για αντιδράσεις αερίων ισχύει γενικότερα:

$$P\Delta^\ddagger V^\circ = \sum \nu RT$$

όπου  $\sum \nu$  η διαφορά των μορίων μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και αντιδρώντων, π.χ. για μία διαμοριακή αντίδραση  $\sum \nu = -1$  και

η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται από:

$$E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + 2RT$$

Οπότε και η σταθερά ταχύτητας:

$$k = e^2 \left( \frac{k_B T}{h} \right) e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} e^{-E_a / RT}$$

potential energy

initial state  
(reactants)

final state  
(products)

progress of reaction →

Αντίδραση 2<sup>ης</sup> τάξης σε διάλυμα χαρακτηρίζεται από ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ , ίση με  $54,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , και προεκθετικό παράγοντα,  $A$ , ίσο με  $2,17 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $\ln A = 12,287$ ). Υπολογίστε την ελεύθερη (Gibbs) ενέργεια ενεργοποίησης στους  $25^\circ\text{C}$ , την εντροπία ενεργοποίησης και την ενθαλπία ενεργοποίησης, γνωρίζοντας ότι η σταθερά ταχύτητας,  $k$ , στην ίδια θερμοκρασία είναι ίση με  $5,7 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $\ln k = -9,772$ ).

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta^\ddagger G^\circ / \text{J mol}^{-1}}{8,3145 T / \text{K}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{k_B T}{h} = 6,214 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$-9,772 = \ln(6,214 \times 10^{12}) - \frac{\Delta^\ddagger G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}}{8,3145 \times 298,15} \quad \Leftrightarrow$$

$$\Delta^\ddagger G^\circ = 97,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Από τη σχέση του προεκθετικού παράγοντα:

$$\ln A = \ln e + \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \quad \Leftrightarrow$$

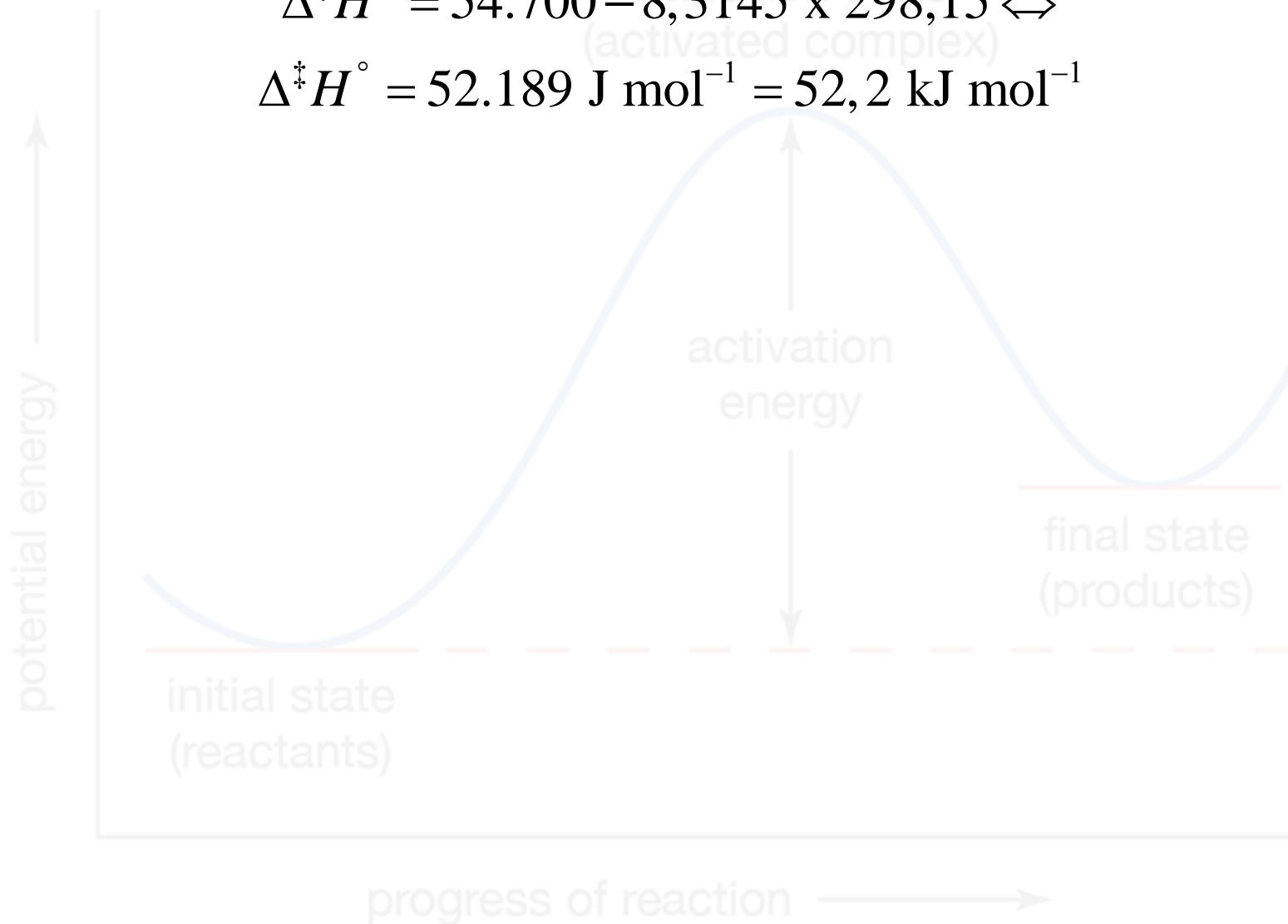
$$\Delta^\ddagger S^\circ = -151,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Επίσης:  $E_a = \Delta^\ddagger H^\circ - RT \Leftrightarrow \Delta^\ddagger H^\circ = E_a + RT \Leftrightarrow$

$\Delta^\ddagger H^\circ = 54.700 - 8,3145 \times 298,15 \Leftrightarrow$

$\Delta^\ddagger H^\circ = 52.189 \text{ J mol}^{-1} = 52,2 \text{ kJ mol}^{-1}$



# Αντιδράσεις σε διάλυμα

Ενέργεια ενεργοποίησης

Εντροπία ενεργοποίησης  
(Προεκθετικός παράγοντας)

↓  
Συμπεράσματα για τη φύση της  
αντίδρασης γνωρίζοντας τιμές της  
εντροπίας ενεργοποίησης

Είδη αντιδράσεων σε διάλυμα

α) αντιδράσεις μεταξύ **MH** πολικών μορίων, όπου ο διαλύτης διαδραματίζει υποδεέστερο ρόλο (αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντιδρώντων και μορίων διαλύτη  **$\Delta EN$**  θεωρούνται σημαντικές) και οι τιμές του προεκθετικού παράγοντα κυμαίνονται μεταξύ  $10^9$  και  $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  για διαμοριακές αντιδράσεις, και

β) αντιδράσεις με αντιδρώντα ιόντα ή ουδέτερα (**αλλά πολικά!**) μόρια σε πολικό διαλύτη (σημαντικά τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα και οι τιμές του προεκθετικού παράγοντα εξαρτώνται από τα ιονικά φορτία)

## Εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα

Αύξηση

Αντιδράσεις μεταξύ ιόντων **ιδίου είδους φορτίου**

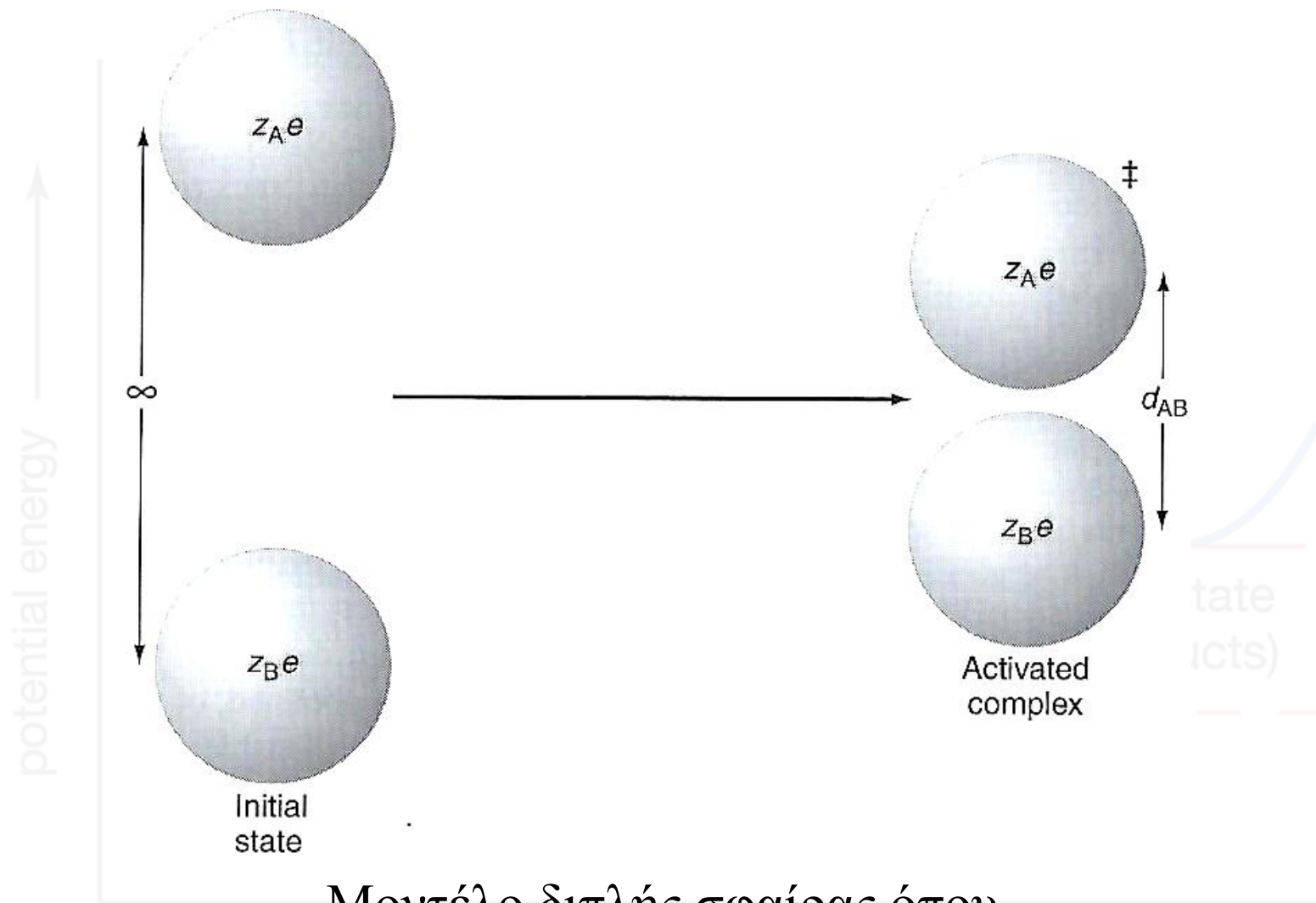
Αντιδράσεις μεταξύ μορίων με ουδέτερο φορτίο

Αντιδράσεις μεταξύ ιόντων **αντιθέτου φορτίου**

### Επίδραση της διηλεκτρικής σταθεράς

Εκτίμηση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας κατά τον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου και εφαρμογή της θεωρίας του μεταβατικού σταδίου!

Οπότε, τα **ιόντα** τα θεωρούμε **ηλεκτρικά αγώγιμες σφαίρες** και ο **διαλύτης** ένα **συνεχές διηλεκτρικό μέσο**, με σταθερή τιμή  $\epsilon$ .



Μοντέλο διπλής σφαίρας όπου

η δύναμη που επιδρά ανάμεσα στα ιόντα:  $f = z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon x^2$  και το έργο για να έρθουν κοντύτερα κατά απόσταση  $dx$ :  $dw = -(z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon x^2) dx$  (το αρνητικό πρόσημο καταδεικνύει τη **μείωση** του  $dx$ )

$$\text{Οπότε: } w = \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon x} dx = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB}}$$

**Ομόσημα** ιόντα  $\rightarrow$  το έργο είναι **θετικό**

**Ετερόσημα** ιόντα  $\rightarrow$  το έργο είναι **αρνητικό**

και υπολογίσαμε την ηλεκτροστατική συνεισφορά στην ενέργεια Gibbs καθώς τα ιόντα πλησιάζουν το ένα το άλλο!

$$\text{Μη ηλεκτροστατικός όρος } \Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger G_{\text{nes}}^\circ + \frac{N_{\text{Avo}} z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB}}$$

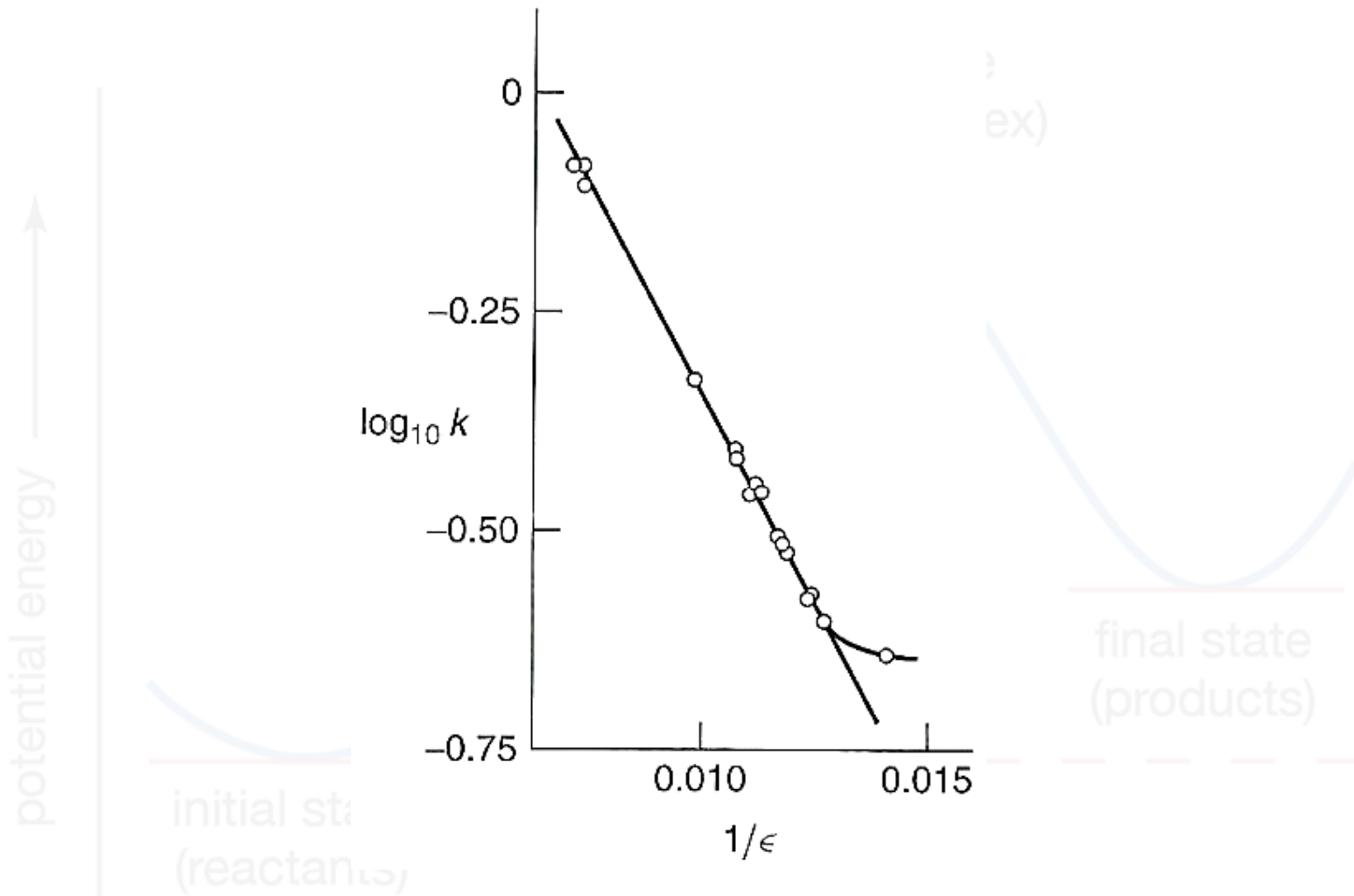
Με εισαγωγή του όρου στην εξίσωση Eyring:

$$k = \frac{R/N_{\text{Avo}} = k_B}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_{\text{nes}}^\circ}{RT}\right) \exp\left(-\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} k_B T}\right)$$

και με λογαρίθμηση:

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta^\ddagger G_{\text{nes}}^\circ}{RT} - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} k_B T} = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} k_B T}$$

όπου  $k_0$  η τιμή του  $k$  σε μέσο άπειρης διηλεκτικής σταθεράς.



Η κλίση της ευθείας είναι ίση με τον όρο  $z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 d_{AB} k_B T$ , από όπου μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση  $d_{AB}$  με χρήση της πειραματικής τιμής της κλίσης ( $d_{AB} = 0,51 \text{ nm}$ )!

Γνωρίζουμε ότι:  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ ,

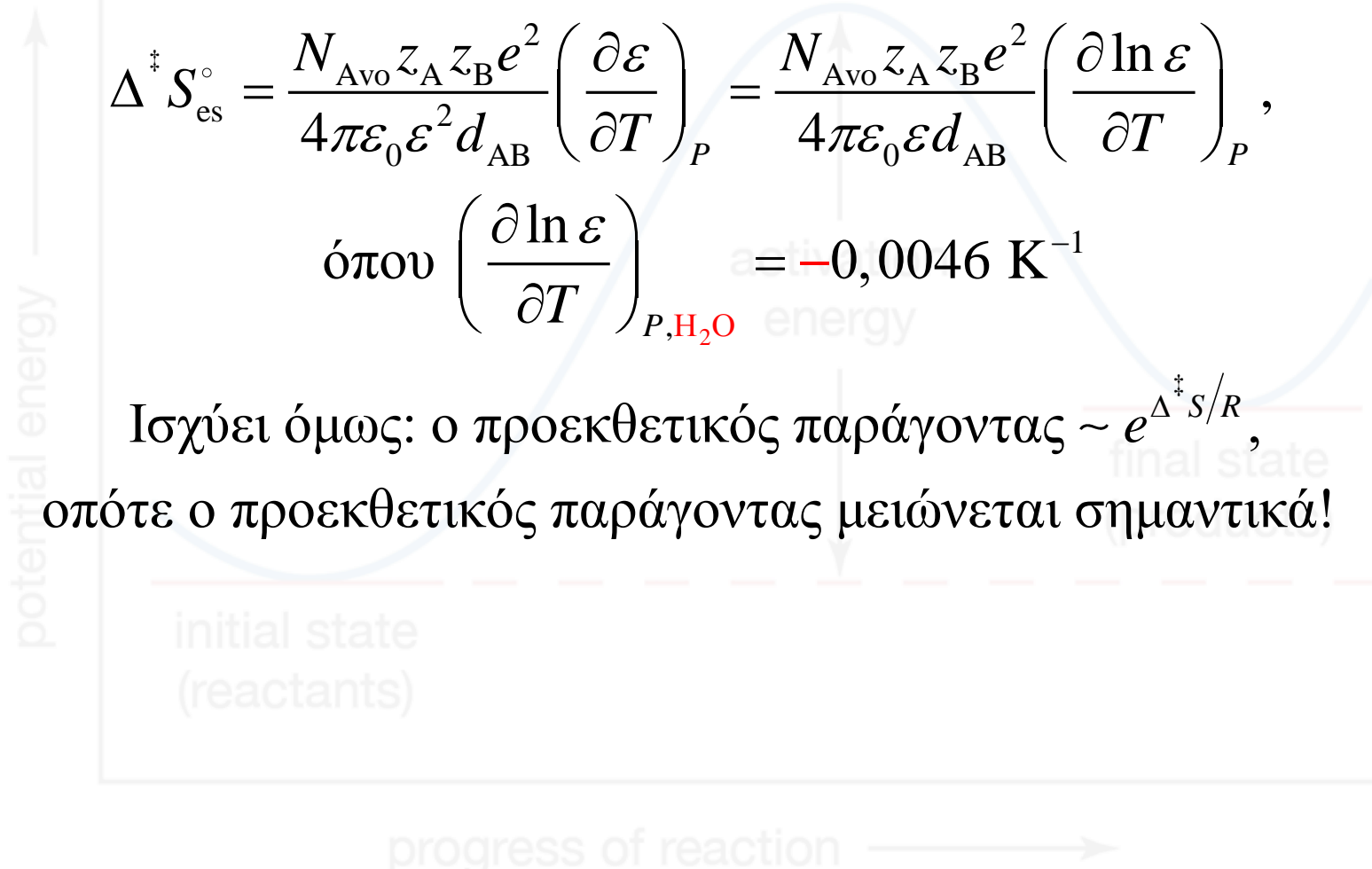
οπότε η ηλεκτροστατική συνεισφορά της εντροπίας ενεργοποίησης είναι:

$$\Delta^\ddagger S_{\text{es}}^\circ = \frac{N_{\text{Avo}} z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon^2 d_{\text{AB}}} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_P = \frac{N_{\text{Avo}} z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{\text{AB}}} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P,$$

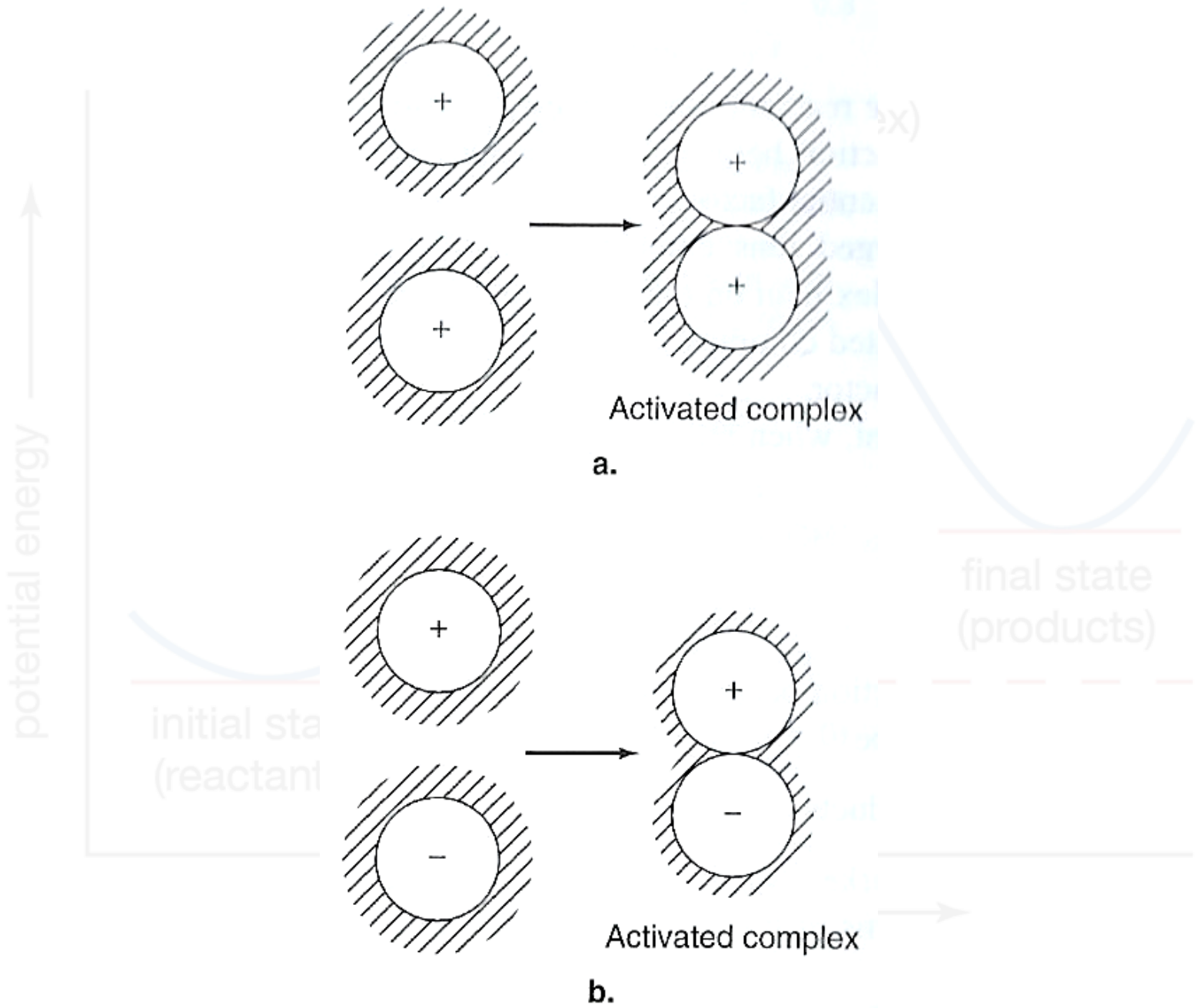
$$\text{όπου } \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_{P, \text{H}_2\text{O}} = -0,0046 \text{ K}^{-1}$$

Ισχύει όμως: ο προεκθετικός παράγοντας  $\sim e^{\Delta^\ddagger S/R}$ ,

οπότε ο προεκθετικός παράγοντας μειώνεται σημαντικά!

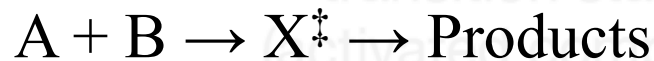


# Ηλεκτροσσωμάτωση μορίων H<sub>2</sub>O!





# Επίδραση της ιονικής ισχύος



Η ταχύτητα μίας αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του  $X^\ddagger$  και **όχι** της ενεργότητάς του, δηλ.:

$$v = k' [X^\ddagger]$$

Η σταθερά ισορροπίας ανάμεσα στα αντιδρώντα A και B και το ενεργοποιημένο σύμπλοκο δίνεται από:

$$K^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$$

όπου τα  $a$ 's είναι ενεργότητες και τα  $\gamma$ 's συντελεστές ενεργότητας.

Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από:

$$v = k [A][B] = k_0 [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}, \text{ όπου } k_0 = k' K^\ddagger.$$

$$\text{Με λογαρίθμηση: } \log_{10} k = \log_{10} k_0 + \log_{10} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

Σύμφωνα με τον οριακό νόμο των Debye-Hückel, ο συντελεστής ενεργότητας ενός ιόντος συνδέεται με το σθένος του και την ιονική ισχύ του ως ακολούθως:

$$\log_{10} \gamma = -Bz^2 \sqrt{I}.$$

Με εισαγωγή της ανωτέρω σχέσης στην εξίσωση ταχύτητας:

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + \log_{10} \gamma_A + \log_{10} \gamma_B - \log_{10} \gamma^\ddagger$$

$$= \log_{10} k_0 - B \left[ z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right] \sqrt{I}$$

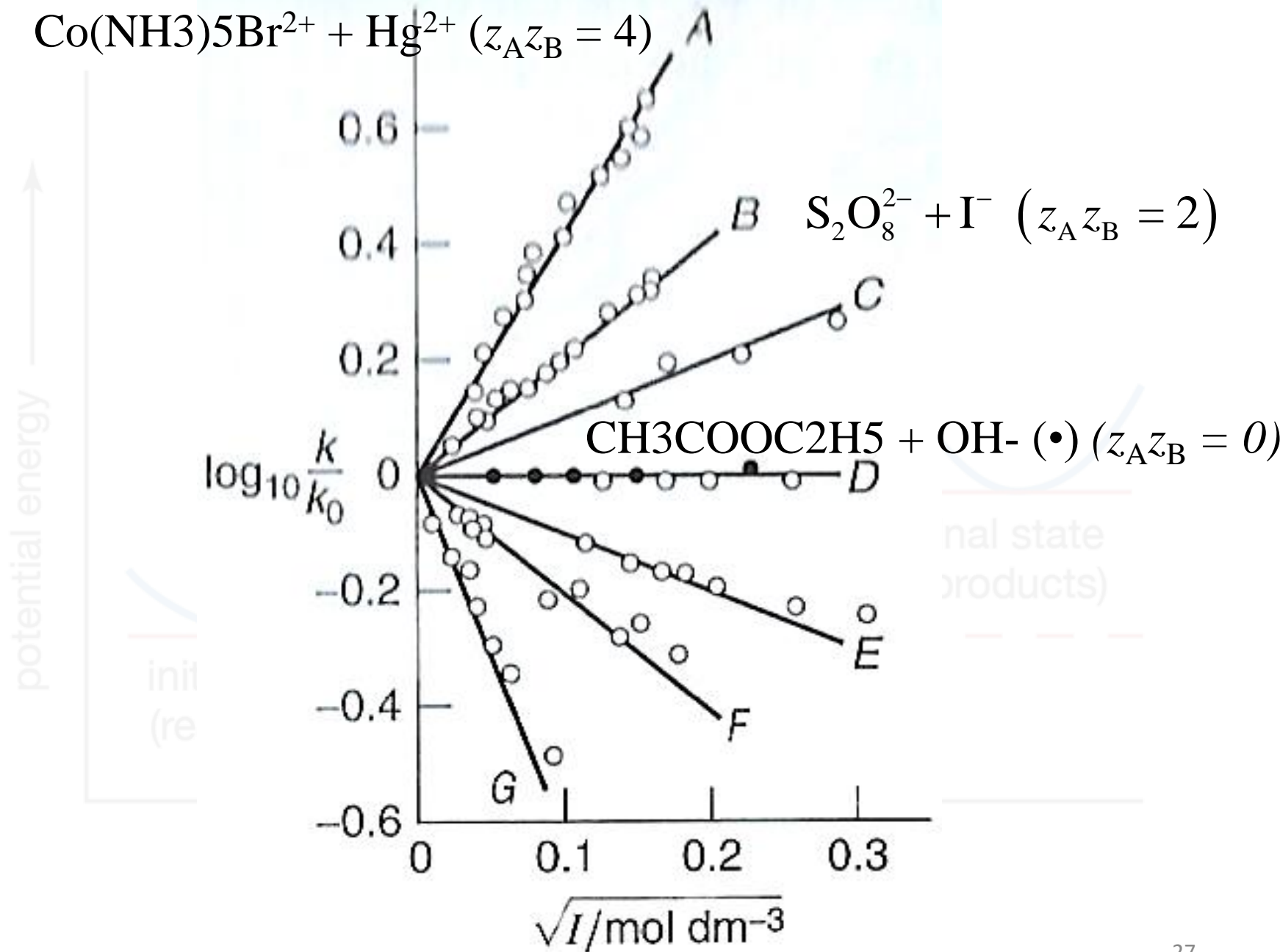
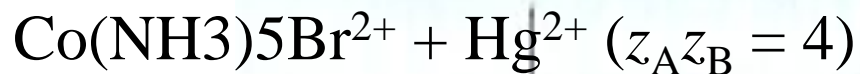
$$= \log_{10} k_0 + 2Bz_A z_B \sqrt{I}$$

$$B \approx 0,51 \text{ dm}^{-3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

aqueous sols, 25°C

$$= \log_{10} k_0 + 1,02 z_A z_B \sqrt{I / \text{mol dm}^{-3}}$$

**Διάγραμμα!**



Εύρεση του μιονίου (muonium) το 1960 και επιβεβαίωση της έλλειψης φορτίου με κινητικές μελέτες διαφορετικών τιμών ιοντικής ισχύος!

Παράδειγμα: Ιόν αγνώστου φορτίου συμμετέχει σε αντίδραση 2<sup>ης</sup> τάξης με ιόν B<sup>+</sup> και φορτίου +1. Οι σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης στους 25°C και σε δύο διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος έχουν ως εξής:

$I/\text{mol dm}^{-3}$	$k/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,1	$1,224 \times 10^{-1}$
0,2	$7,21 \times 10^{-2}$

Υποθέστε την ισχύ του οριακού νόμου των Debye-Hückel και εκτιμήστε το σθένος του A.

Διάγραμμα του  $\log_{10}k$  ως προς  $\sqrt{I}$  δίνει ευθεία με κλίση -2,04 και αυτή η κλίση είναι ίση με  $1,02z_A z_B$ . Οπότε, το μέγεθος  $z_A z_B$  είναι ίσο με -2, και επειδή  $z_B$  είναι ίσο με +1, το  $z_A$  είναι -2.

# Επίδραση της υδροστατικής πίεσης

Γνωρίζουμε ότι:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P}\right)_T = \Delta V^\circ \stackrel{\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ}{\Leftrightarrow} \left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\circ}{RT} \Leftrightarrow$$
$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta^\ddagger V^\circ}{RT},$$

όπου  $\Delta^\ddagger V^\circ$  η αλλαγή του όγκου από τα αντιδρώντα A και B στη μεταβατική κατάσταση  $X^\ddagger$ .

$$\text{Ανάλογα: } \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta^\ddagger V^\circ}{RT}$$

Η  $k$  αυξάνει με αύξηση της πίεσης εφόσον η  $\Delta^\ddagger V^\circ$  είναι αρνητική. Τιμές των  $\Delta^\ddagger V^\circ$  εξάγονται από πειραματικές μετρήσεις ταχυτήτων σε διάφορες πιέσεις (1–100 bar).

Σε διάγραμμα  $\ln k$  ως προς την πίεση, η εφαπτομένη σε κάθε τιμή της πίεσης είναι ίση με  $-\Delta^\ddagger V^\circ/RT$ . Όταν το διάγραμμα είναι **ευθεία**, τότε η  $\Delta^\ddagger V^\circ$  είναι **ανεξάρτητη** της πίεσης και:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta^\ddagger V^\circ}{RT} P$$

όπου  $k_0$  είναι η σταθερά ταχύτητας σε **μηδενική** πίεση!

Παράδειγμα: Με τη βοήθεια του επισυναπτόμενου σχήματος, υπολογίστε μια προσεγγιστική τιμή του  $\Delta^\ddagger V^\circ$  για την περίπτωση της υδρόλυσης του ακεταμιδίου στους  $25^\circ\text{C}$ .

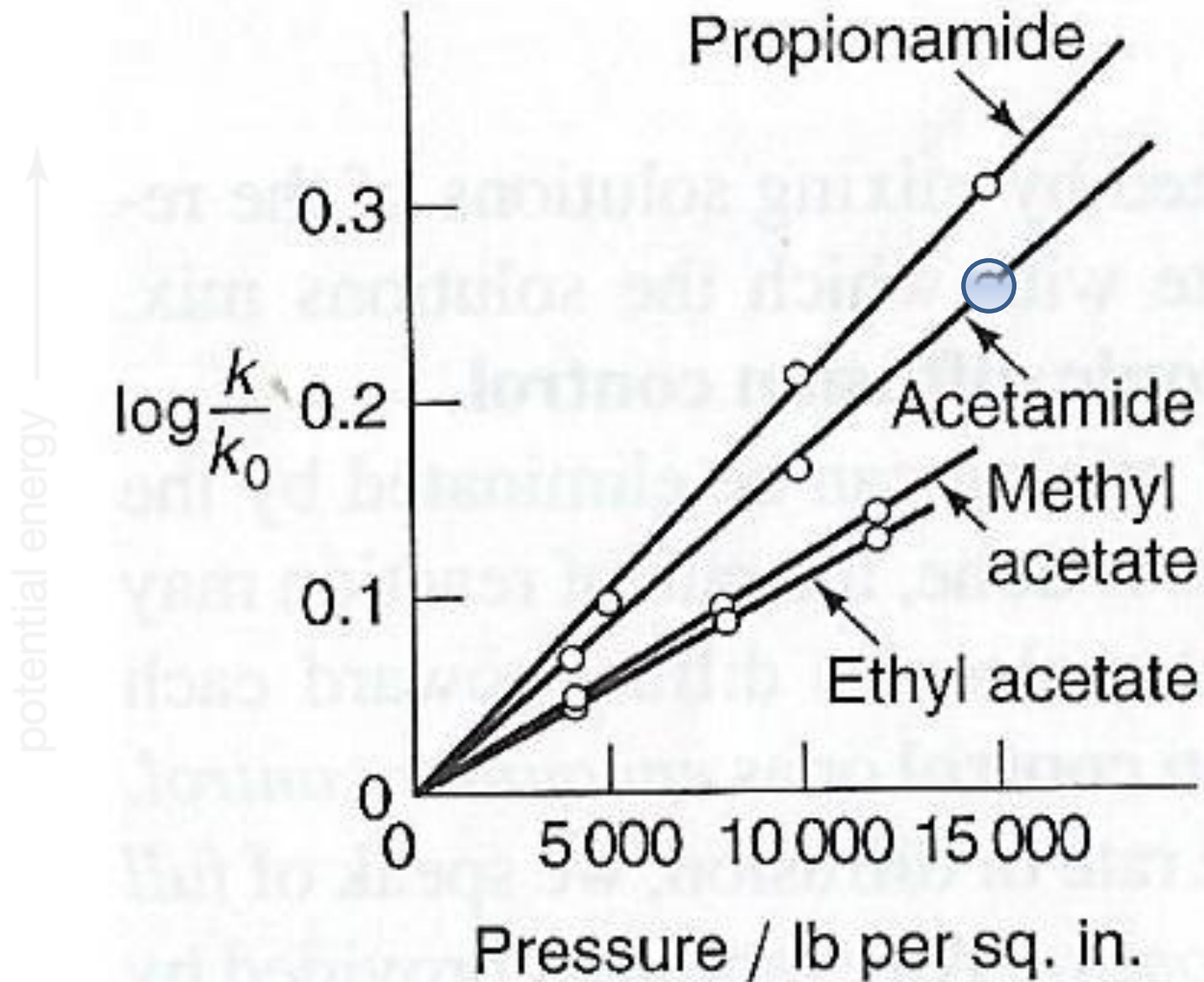
Η τιμή του  $\log_{10}(k/k_0)$  για πίεση ίση με 15.000 pounds/sq. in. είναι περίπου 0,25. Η εφαπτομένη στο διάγραμμα με **φυσικούς** λογάριθμους:

$$\frac{2,303 \times 0,25}{15.000 \text{ psi}} = \frac{2,303 \times 0,25}{15.000 \times 6,89 \times 10^3 \text{ Pa}} = 5,57 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\text{Οπότε: } \Delta^\ddagger V^\circ = RT \times 5,57 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} =$$

$$8,3145 \times 298,15 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} \times 5,57 \times 10^{-9} \text{ (Pa}^{-1}\text{)} \quad \text{J x Pa}^{-1} = \text{m}^3$$

$$1,38 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$



Ηλεκτροσυσσωμάτωση: αντίδραση μεταξύ ιόντων με **όμοια** φορτία προκαλεί μεγαλύτερη συγκέντρωση μορίων διαλύτη ( $\text{H}_2\text{O}$ ) γύρω από το ενεργοποιημένο σύμπλοκο, οπότε τα συγκεκριμένα μόρια του διαλύτη ( $\text{H}_2\text{O}$ ) καταλαμβάνουν λιγότερο όγκο στο διάλυμα (μείωση της εντροπίας) σε σχέση με τα υπόλοιπα, με συνέπεια αρνητικές τιμές του  $\Delta^\ddagger V^\circ$  αλλά και του  $\Delta^\ddagger S$ . Το αντίθετο θα συμβεί σε αντιδράσεις με **αντίθετα** φορτία!

### Αντιδράσεις ελεγχόμενες από διάχυση

Γρήγορη διμοριακή αντίδραση σε διάλυμα εκκινεί με ανάμιξη διαλυμάτων των αντιδρώντων και η παρατηρούμενη ταχύτητα μπορεί να εξαρτάται από την ταχύτητα ανάμιξης των διαλυμάτων → **μακροσκοπικός έλεγχος μέσω διάχυσης!**

Μέθοδοι χαλάρωσης (relaxation methods) για αποφυγή του φαινομένου. Ακόμη και τότε μπορεί η ταχύτητα της αντίδρασης να επηρεάζεται από την ταχύτητα διάχυσης των μορίων του ενός αντιδρώντος στα άλλα → **μικροσκοπικός έλεγχος μέσω διάχυσης!**



Αν η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ακριβώς ίση με την ταχύτητα διάχυσης των αντιδρώντων μεταξύ τους, τότε → **πλήρης μικροσκοπικός έλεγχος μέσω διάχυσης!** ( $\text{H}^+ + \text{OH}^-$  με σταθερά ταχύτητας  $1,3 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Σε περίπτωση που η ταχύτητα της αντίδρασης και η ταχύτητα διάχυσης των αντιδρώντων είναι παρόμοιες, τότε → **μερικός μικροσκοπικός έλεγχος μέσω διάχυσης!**

### Γραμμικές σχέσεις ενέργειας Gibbs-εξίσωση Hammett

Συσχετίζει σταθερές ισορροπίας και ταχύτητας αντιδράσεων **μέτα-** και **πάρα-** υποκατεστημένων παραγώγων του βενζολίου με αυτές των **μη-**υποκατεστημένων παραγώγων του βενζολίου! Πώς; Με χρήση δύο παραμέτρων  $\rho$  και  $\sigma$ .

$\sigma$ : εξαρτάται από τη φύση του υποκαταστάτη,

$\rho$ : αποτελεί σταθερά της αντίδρασης.

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + \sigma\rho,$$

όπου  $k_0$  η σταθερά ταχύτητας του μητρικού συστατικού και

$$\log_{10} K = \log_{10} K_0 + \sigma\rho,$$

όπου  $K_0$  η σταθερά ισορροπίας του μητρικού συστατικού.

$\rho = 1$  για τη σταθερά ισορροπίας ιονισμού του βενζοϊκού οξέος σε υδατικό διάλυμα, καθώς και για τα υποκατεστημένα βενζοϊκά οξέα! Άρα, η σταθερά  $\sigma$  είναι ίση με τον λογάριθμο του λόγου της σταθεράς διάσπασης ενός υποκατεστημένου βενζοϊκού οξέος προς αυτή του μη-υποκατεστημένου.

$$\text{Γνωρίζουμε ότι: } k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger G^\circ / RT} \Leftrightarrow \log_{10} k = \log_{10} \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{2,303RT}$$

$$\text{Οπότε η αρχική σχέση γίνεται: } \Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger G_0^\circ - 2,303RT \rho \sigma$$

και για άλλη σειρά ομόλογων αντιδράσεων:  $\Delta^\ddagger G'^\circ = \Delta^\ddagger G_0'^\circ - 2,303RT \rho' \sigma$

Διαιρώντας τις δύο εξισώσεις με  $\rho$  και  $\rho'$ , αντίστοιχα:

$$\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{\rho} = \frac{\Delta^\ddagger G_0^\circ}{\rho} - 2,303RT \sigma \quad \text{και} \quad \frac{\Delta^\ddagger G'^\circ}{\rho'} = \frac{\Delta^\ddagger G_0'^\circ}{\rho'} - 2,303RT \sigma$$

$$\text{Με αφαίρεση κατά μέλη: } \frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{\rho} - \frac{\Delta^\ddagger G'^\circ}{\rho'} = \frac{\Delta^\ddagger G_0^\circ}{\rho} - \frac{\Delta^\ddagger G_0'^\circ}{\rho'} \Leftrightarrow$$

$$\Delta^\ddagger G^\circ - (\rho/\rho') \Delta^\ddagger G'^\circ = ct$$

## Δυναμική Αντιδράσεων

*fine structure*: λεπτομέρειες πως «βαδίζει» η αντίδραση στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας και πως η ενέργεια «απελευθερώνεται» στα προϊόντα!

**Διασταυρούμενες Μοριακές Δέσμες και Χημειοφωταύγεια** προσφέρουν πολύτιμες λύσεις για την κατανομή της ενέργειας στα προϊόντα! Απαραίτητη προϋπόθεση η διεξαγωγή θεωρητικών υπολογισμών σχετικά με τη διέλευση του υπό μελέτη συστήματος πάνω από την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. → **Ορισμός της Δυναμικής Αντιδράσεων**

### **Μοριακές δέσμες**

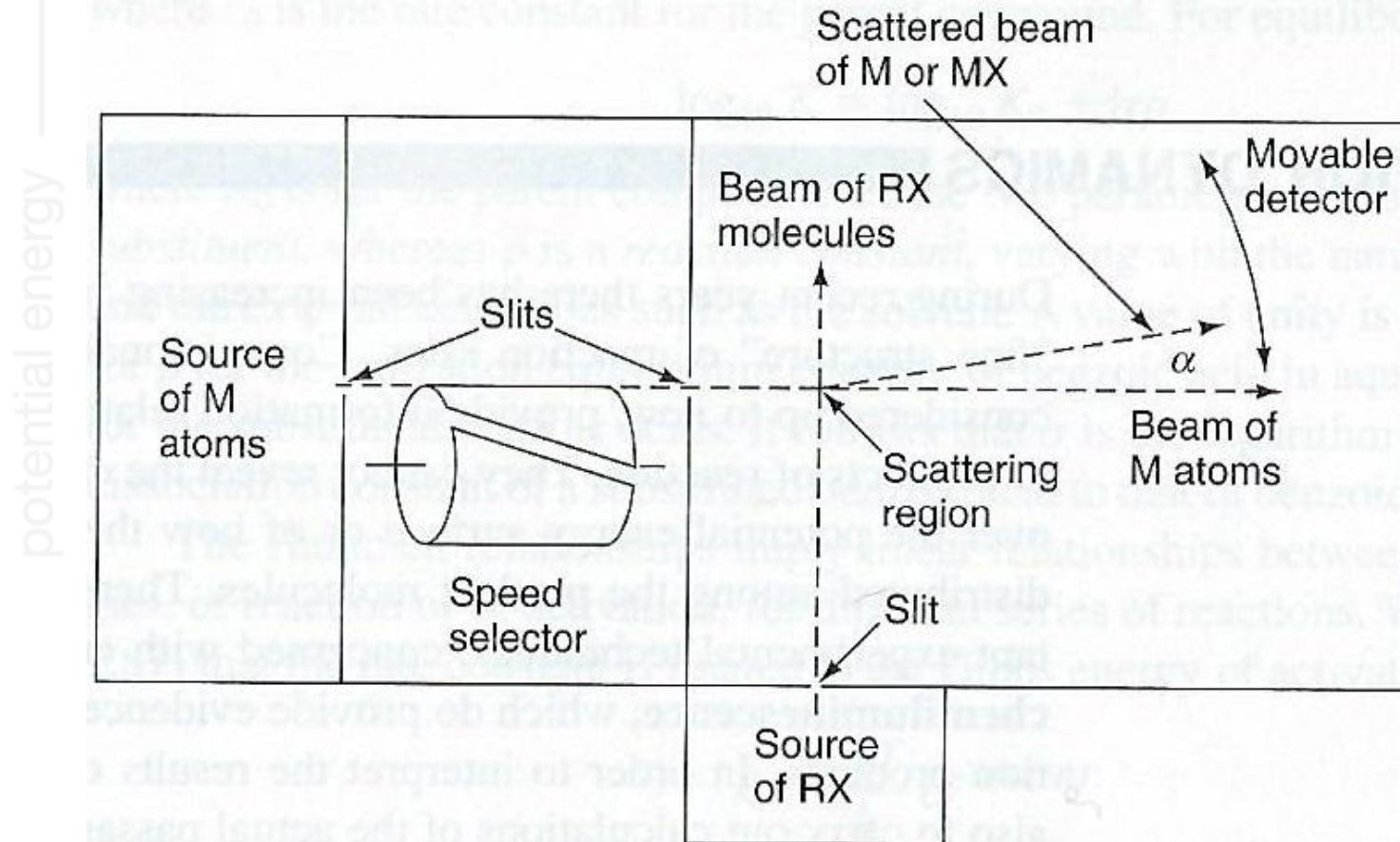
Ιδιαίτερα λεπτές δέσμες ατόμων ή μορίων διασταυρώνονται μεταξύ τους! Κινούμενοι ανιχνευτές εντοπίζουν την κατεύθυνση των προϊόντων και των αντιδρώντων που δεν αντέδρασαν. Ανάλυση των αποτελεσμάτων προσφέρει πληροφορίες για την κατανομή της ενέργειας και της στροφορμής στα προϊόντα, την εξάρτηση της ολικής πιθανότητας της αντίδρασης από τις ενέργειες των μορίων, τον χρόνο ζωής του ενεργοποιημένου συμπλόκου, τις κβαντικές καταστάσεις των προϊόντων..

**state-to-state dynamics:** αντιδρώντα σε συγκεκριμένες δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις!

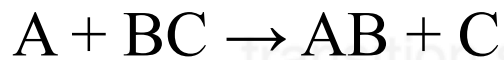
Διαθέσιμοι μηχανισμοί

Stripping mechanisms

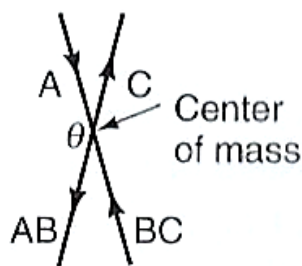
Rebound mechanisms



## Stripping mechanism

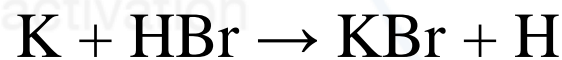


Path of center of mass

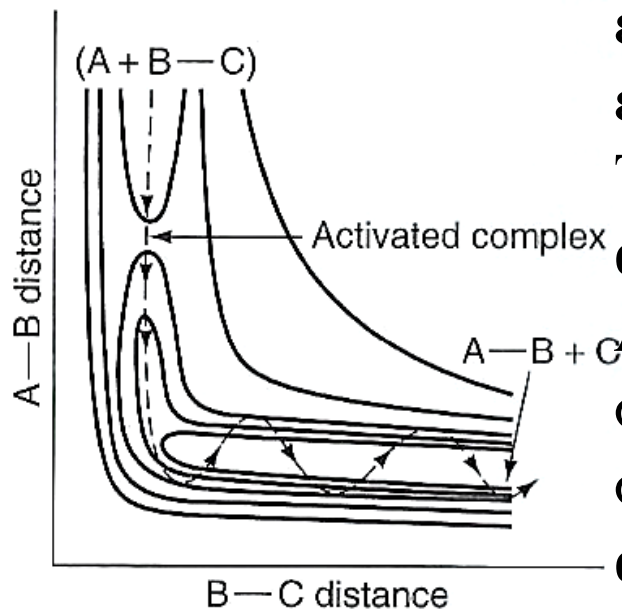


a.

Το άτομο A αντιδρά με το B και συνεχίζει την πορεία του στην ίδια περίπου κατεύθυνση, καθώς και η πορεία του C δεν διαφοροποιείται σημαντικά (λειτουργεί ως θεατής-spectator stripping).



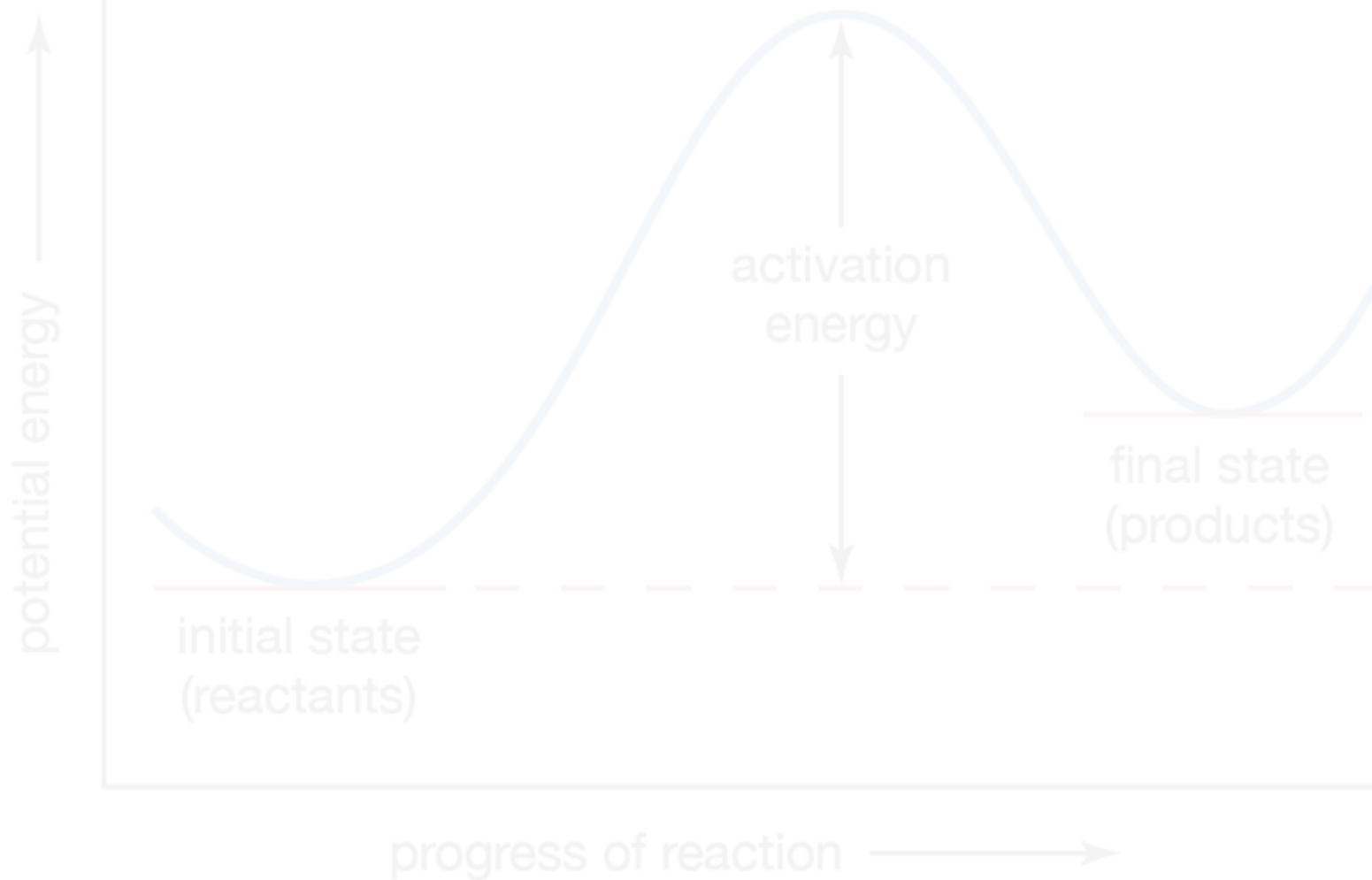
Το K «καμακώνει» (harpoon) το Br πετώντας του ένα  $e^-$ . Ποια είναι η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας;



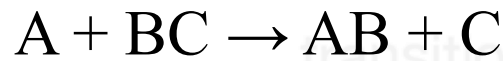
b.

Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο χαρακτηρίζεται από μεγάλη απόσταση ανάμεσα στα A και B, A—B (μεγάλη ενεργό διατομή). Μετά τον σχηματισμό του ενεργού συμπλόκου, το A συνεχίζει να πλησιάζει το B με μικρή αρχικά αλλαγή στην απόσταση B—C. Μετά το σχηματισμό του συμπλόκου, η δυναμική ενέργεια

μειώνεται και εμφανίζεται έλξη μεταξύ των A και BC (ελκτική επιφάνεια ή επιφάνεια απότομης κατωφέρειας). Πλευρική κίνηση του συμπλόκου! Δονητική ενέργεια στο προϊόν A—B!!!

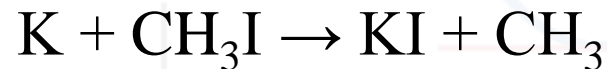


## Rebound mechanism



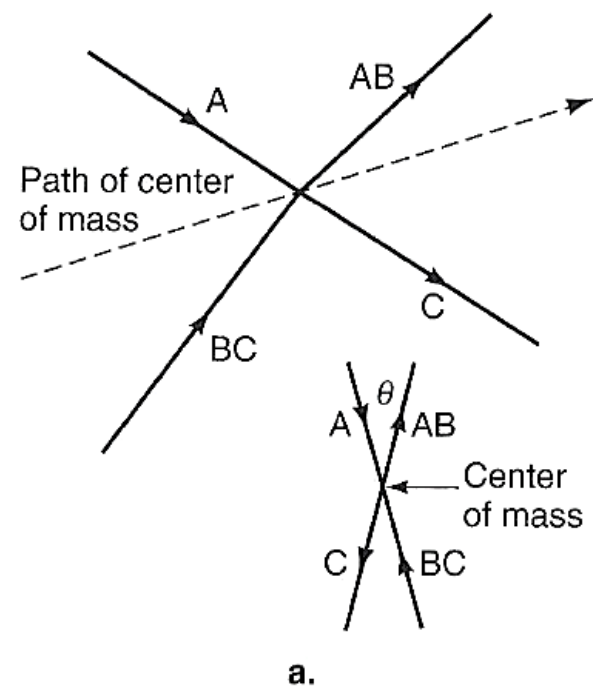
Το αντιδρών A, αφού πάρει το B από το B—C, δεν συνεχίζει τη διαδρομή του αλλά αναπηδά και παραμένει στην ίδια πλευρά του κέντρου μάζας!

Οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται από μικρές ενεργές διατομές και μικρή ποσότητα της ενέργειας διοχετεύεται στη δόνηση του προϊόντος.

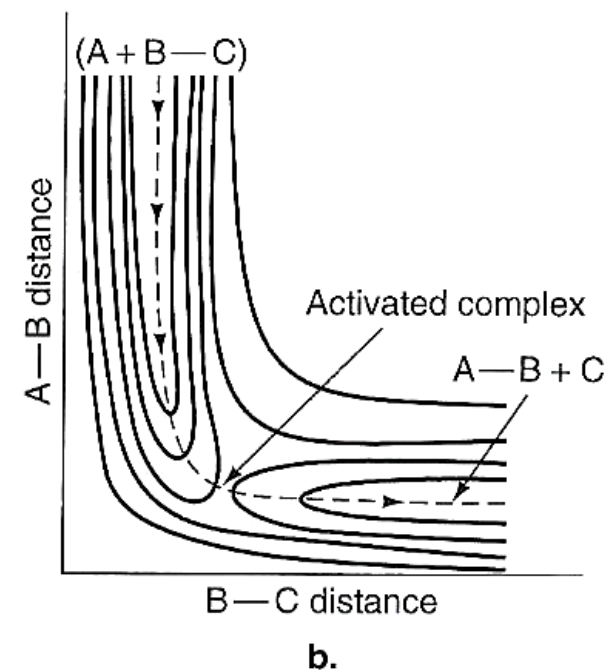


Ενεργή διατομή:  $0,10 \text{ nm}^2$ , άρα απόσταση προσέγγισης των αντιδρώντων περίπου  $0,3 \text{ nm}$ .

*Απωθητική επιφάνεια.* Το σύστημα φτάνει στο σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου μετά από σημαντική επιμήκυνση του δεσμού B—C. Μια σφαίρα σε παρόμοια επιφάνεια θα βγει στην έξοδο χωρίς πλευρική κίνηση, οπότε και χωρίς δονητική ενέργεια στο A—B!



a.



b.