

Χημειοφωταύγεια

Μελέτη των δονητικών καταστάσεων των προϊόντων της αντίδρασης μέσω μετρήσεων της ακτινοβολίας που εκπέμπουν! Η εκλύομενη χημειοφωταύγεια μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες περιοχές του φάσματος, συμπεριλαμβανομένου του ορατού! Πληθώρα μελετών υπέρυθρης χημειοφωταύγειας, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες τόσο για τις δονητικές, όσο και τις περιστροφικές, καταστάσεις των προϊόντων!



ανακάλυψε ότι: 1) σημαντικό μέρος της ενέργειας που εκλύεται στην παραπάνω αντίδραση παραμένει ως δονητική ενέργεια στο μόριο του NaCl,

2) σε επόμενη σύγκρουση του NaCl με άτομο Na δημιουργεί το ηλεκτρονικά διεγερμένο άτομο Na και

3) αποδιέγερση του Na δίνει τη χαρακτηριστική κίτρινη D γραμμή.

Πληθώρα αντιδράσεων μελετήθηκε μέσω των εκπομπών στο υπεριώδες των προϊόντων τους από τον John Polanyi, ο οποίος με τη χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους μελέτησε τις δονητικές καταστάσεις αντιδρώντων και προϊόντων. Οι μελέτες του κατέδειξαν τη σχέση που συνδέει τον τρόπο μεταφοράς ενέργειας σε μια αντίδραση και την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που την χαρακτηρίζει!

Δυναμικοί Υπολογισμοί

Η ισχύς της Θεωρίας της Μεταβατικής Κατάστασης, η οποία βασίζεται στην υπόθεση της ισορροπίας μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου, ελέγχεται με τη διενέργεια υπολογισμών εξέλιξης διαφόρων αντιδράσεων σε επιφάνειες δυναμικής ενέργειας!!! Απαραίτητοι οι υπολογισμοί για τον χαρακτηρισμό:

- 1) των δονητικών καταστάσεων των προϊόντων,
- 2) του μηχανισμού διενέργειας της αντίδρασης (stripping ή rebound).

Συνήθως, η αντίδραση ΔEN παραμένει εκτελώντας δονήσεις στη μεταβατική κατάσταση, αλλά μερικές φορές...

Σύνθετες αντιδράσεις

Σύνθετες (**composite** ή **complex**) ή **σταδιακές (stepwise)** αντιδράσεις υπάρχουν πολλών τύπων και μπορούν να περιέχουν:

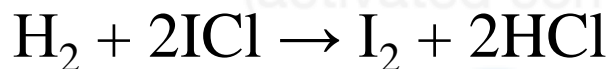
- 1) **ταυτόχρονες στοιχειώδεις (simultaneous elementary)** και
- 2) **διαδοχικές στοιχειώδεις (consecutive elementary)** αντιδράσεις!!!

Πως αντιμετωπίζεται η κινητική τους μελέτη;
Εφαρμογή της μεθόδου **σταθερής κατάστασης (steady state treatment)**.

Δυστυχώς, η πλειονότητα των αντιδράσεων ΔE_N είναι στοιχειώδεις, αλλά **σύνθετες!**



Σε κάποιες από αυτές, σχετικώς σταθερά μόρια εμφανίζονται ως ενδιάμεσα στάδια, όπως:



Εάν επρόκειτο για μια στοιχειώδη αντίδραση, τότε θα ήταν 3^{ης} τάξης (1^{ης} τάξης ως προς το H₂ και 2^{ης} τάξης ως προς το ICl—σχηματισμός μεταβατικού συμπλόκου από 3 μόρια). Αλλά, πειραματικά καταδεικνύεται ότι: $v = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$ και το οποίο εξηγείται:

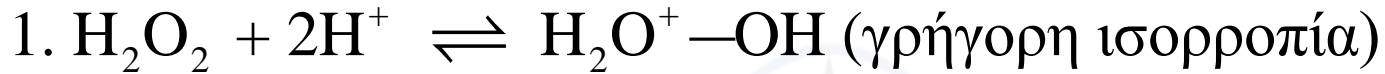
1. $\text{H}_2 + \text{ICl} \rightarrow \text{HI} + \text{HCl}$ (αργή)
2. $\text{HI} + \text{ICl} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}_2$ (γρήγορη)

όπου το HI του 1^{ου} σταδίου αντιδρά άμεσα με άλλο μόριο ICl. Η ταχύτητα του 2^{ου} σταδίου δεν έχει ουδεμία επίδραση στη συνολική ταχύτητα της αντίδρασης! Το 1^ο στάδιο χαρακτηρίζεται ως το *βήμα ελέγχου* (*rate-determining* ή *rate-controlling step*) της αντίδρασης!



όπου η πειραματική ταχύτητα $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$

διότι η αντίδραση προχωρά μέσω των ακόλουθων σταδίων:



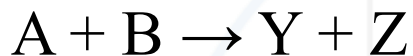
Η $[\text{H}_2\text{O}^+ - \text{OH}]$ είναι ανάλογη του γινομένου των $[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]$ και η ταχύτητα της αντίδρασης 2. είναι ανάλογη της $[\text{H}_2\text{O}^+ - \text{OH}]$, οπότε και ανάλογη του γινομένου των $[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$. Άρα, η εξίσωση της ταχύτητας εξηγείται εφόσον η στοιχειώδης αντίδραση 2. αποτελεί το αργό βήμα ελέγχου της σύνθετης αντίδρασης!

Η εξήγηση της αντίδρασης υποστηρίζεται και από το γεγονός ότι εφόσον διαλύματα HOBr και Br^- αναμιχθούν και το διάλυμα οξινοσθεί, τότε το Br_2 σχηματίζεται πολύ γρήγορα (γρήγορη η 3.)!!!

Με παρόμοια επιχειρήματα εξάγουμε συμπεράσματα για τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που συμμετέχουν στους σύνθετους μηχανισμούς.

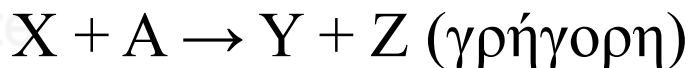
Οποιοδήποτε κινητικό ή άλλο δεδομένο ΔE_N μπορεί να αποδείξει την ορθότητα ενός μηχανισμού αντιδράσεων, αλλά μπορεί να ανασκευάσει τον προτεινόμενο μηχανισμό!

Παράδειγμα: Έστω αντίδραση



0^{ης} τάξης ως προς το αντιδρών A και 1^{ης} τάξης ως προς το B. Προτείνετε μηχανισμό συμβατό με τα υπάρχοντα δεδομένα!

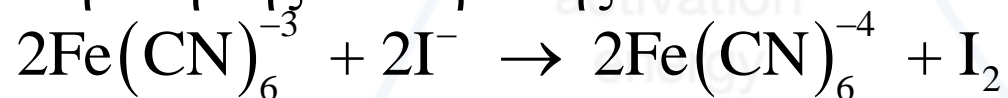
Λύση: Η φανερή πρόταση είναι ότι το αντιδρών B σχηματίζει κάποιο ενδιάμεσο X μέσω ενός αργού βήματος και μετά το X αντιδρά γρήγορα με το A:



Υποθέτουμε ότι η πρώτη αντίδραση είναι εξαιρετικά εξώεργη (η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά) ώστε να μην ανησυχούμε για την αντίθετη αντίδραση (... και η οποία θα δυσκόλευε αφάνταστα την επίλυση της σύνθετης αντίδρασης).

Μόλις σχηματισθεί το ενδιάμεσο προϊόν X, αυτό αντιδρά με το A και η ποσότητα του A ΔE_N επηρεάζει την ταχύτητα της σύνθετης αντίδρασης! Προϋπόθεση λειτουργίας του μηχανισμού αποτελεί η ύπαρξη ικανοποιητικής ποσότητας του A, μιας και μικρή ποσότητα του A θα «ρυθμίζει» την ταχύτητα της σύνθετης αντίδρασης!

Παράδειγμα: Η κινητική της αντίδρασης:

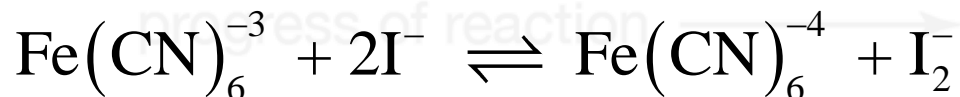


μελετήθηκε και η ταχύτητα της αντίδρασης προσδιορίστηκε ως:

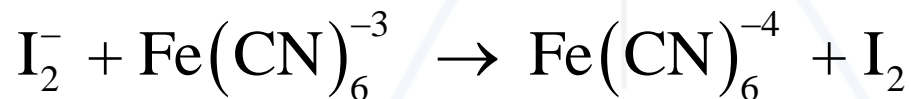
$$v = k [\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}]^2 [\text{I}^-]^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}]^{-1} [\text{I}_2]^0$$

Προτείνετε πιθανό μηχανισμό.

Λύση: Εφόσον η συγκέντρωση ενός προϊόντος συμμετέχει στη σχέση της ταχύτητας, τότε προφανώς το αντίστοιχο προϊόν συμμετέχει σε κάποια προ-ισορροπία! Πιθανά:



Το προτεινόμενο βήμα μπορεί να συμβαίνει γρήγορα και το γεγονός ότι η συγκέντρωση του $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ συμμετέχει υψωμένη στη 2^η δύναμη στον υπολογισμό της ταχύτητας του μηχανισμού προϋποθέτει ότι η προ-ισορροπία ακολουθείται από μια αργή αντίδραση του I_2^- με άλλο μόριο $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$:



Η εξίσωση της προ-ισορροπίας, η οποία παραμένει ανεπηρέαστη από τη μεταγενέστερη αντίδραση, είναι:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}][\text{I}_2^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}][\text{I}^-]^2}$$

Η ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων είναι:

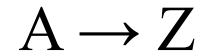
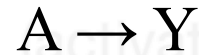
$$v = k_2 [\text{I}_2^-][\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}]$$

και με χρήση της εξίσωσης ισορροπίας έχουμε:

$$v = k_2 K [\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}]^2 [\text{I}^-]^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}]^{-1}$$

Τύποι σύνθετων αντιδράσεων

Ταυτόχρονες (simultaneous) αντιδράσεις

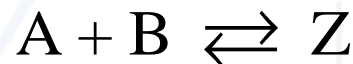


Ταυτόχρονες αντιδράσεις με συναγωνισμό (competition)

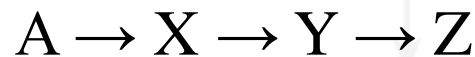


όπου τα B και C ανταγωνίζονται για το A.

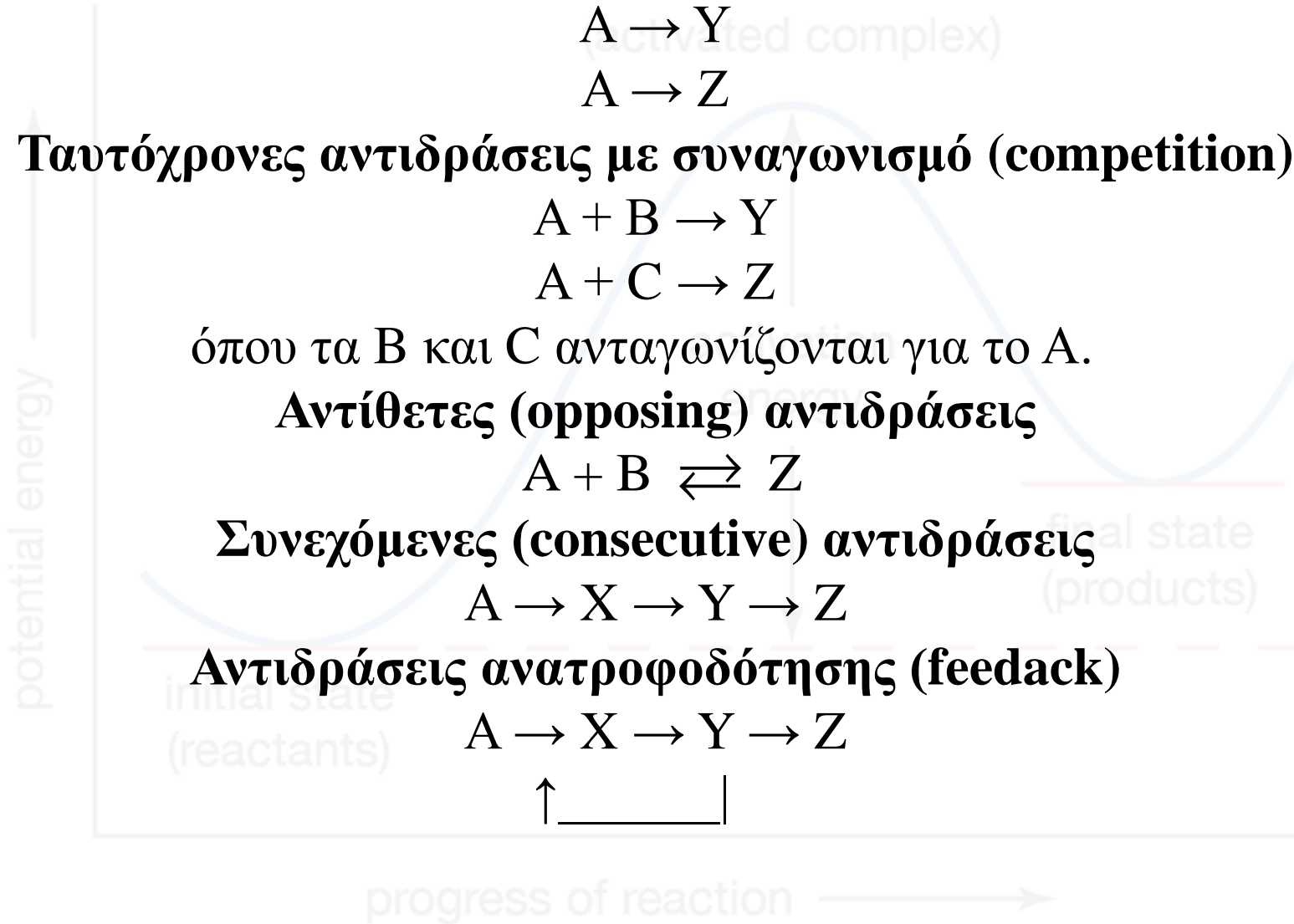
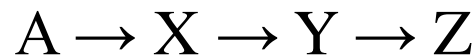
Αντίθετες (opposing) αντιδράσεις



Συνεχόμενες (consecutive) αντιδράσεις

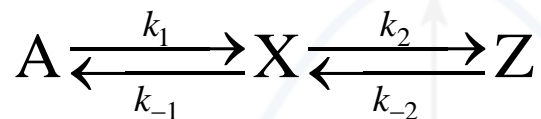


Αντιδράσεις ανατροφοδότησης (feedback)



Εξισώσεις ταχυτήτων για σύνθετες αντιδράσεις

Στην περίπτωση των σύνθετων αντιδράσεων είναι απαραίτητο να χειρισθούμε τις ταχύτητες των στοιχειωδών αντιδράσεων σαν να λειτουργούν σε απομόνωση και προς μία κατεύθυνση, δηλ.:



συμμετέχουν 4 στοιχειώδεις αντιδράσεις. Η ταχύτητα της αντίδρασης 1 συμβολίζεται v_1 και αποτελεί την ταχύτητα της αντίδρασης $A \rightarrow X$ εάν δεν συνέβαινε οποιαδήποτε άλλη αντίδραση, δηλ.:

$$v_1 = k_1[A]$$

$$v_{-1} = k_{-1}[X]$$

$$v_2 = k_2[X]$$

$$v_{-2} = k_{-2}[Z]$$

Η συνολική ταχύτητα παραγωγής του X, Σv_X , είναι το άθροισμα των ταχυτήτων όλων των αντιδράσεων που παράγουν X. Η συνολική ταχύτητα κατανάλωσης του X, Σv_{-X} , είναι το άθροισμα των ταχυτήτων όλων των αντιδράσεων που καταναλώνουν X. Οπότε:

$$\Sigma v_X = v_1 + v_{-2} = k_1[A] + k_{-2}[Z] \text{ και } \Sigma v_{-X} = v_{-1} + v_2 = (k_{-1} + k_2)[X]_{10}$$

... και σε απόλυτη ισορροπία: $\Sigma v_X = \Sigma v_{-X}$

Συνεχόμενες αντιδράσεις



με αρχική συγκέντρωση του A ίση με $[A]_0$ και σε δεδομένη στιγμή t ίση με $[A]$. Η εξίσωση ταχύτητας του A είναι:

$$v_1 = \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

Ολοκληρώνοντας και γνωρίζοντας ότι για $t = 0$ το A είναι $[A]_0$:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

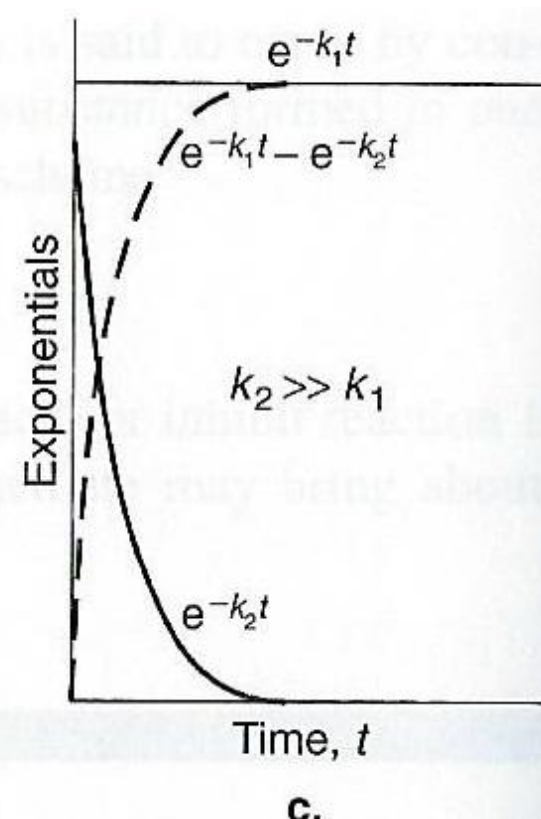
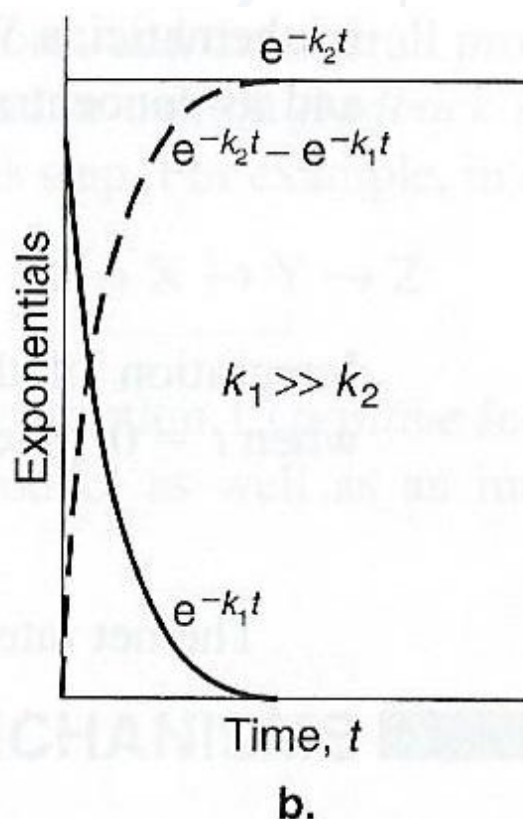
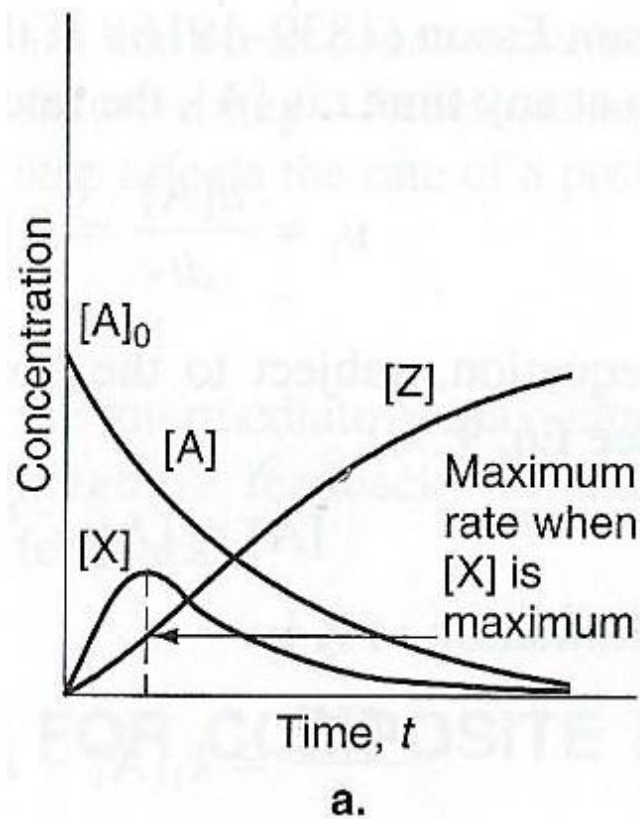
Παρομοίως: $\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X]$ και με αντικατάσταση του $[A]$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[X]$$

Με ολοκλήρωση: $[X] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

Αντίστοιχα για την $[Z]$: $[A] + [X] + [Z] = [A]_0$ και $[Z] = [A]_0 - [A] - [X]$
 Γνωρίζοντας και αντικαθιστώντας τις εκφράσεις για $[A]$ και $[X]$ έχουμε:

$$[Z] = \frac{[A]_0}{k_2 - k_1} \left[k_2 \left(1 - e^{-k_1 t} \right) - k_1 \left(1 - e^{-k_2 t} \right) \right]$$



Παρατηρούμε ότι στο **a.** την εξέλιξη των συγκεντρώσεων των A, X και Z με το χρόνο. Η [A] «πέφτει» εκθετικά ενώ η [X] περνά από ένα μέγιστο. Η [Z] είναι ανάλογη της [X], αρχικά ίση με μηδέν και λαμβάνει μια μέγιστη τιμή για τη μέγιστη τιμή της [X]. Αρχικά δεν ανιχνεύεται το Z και η αντίδραση χαρακτηρίζεται από μια *περίοδο επαγωγής (induction period)*, σύνηθες φαινόμενο στις σύνθετες αντιδράσεις.

Κινητικές αντιδράσεις ραδιενεργής διάσπασης νουκλειϊδίων συνήθως ακολουθούν τις εξισώσεις συγκεντρώσεων των X και Z, αλλά λίγες χημικές αντιδράσεις επιδεικνύουν συνεχή συμπεριφορά 1^{ης} τάξης (η θερμική ισομερίωση των 1, 1-δικυκλοπρολυνίου και 1-κυκλοπροπυλκυκλοπεντανίου)!

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν δύο οριακές περιπτώσεις:

1) η k_1 είναι πολύ μεγάλη και η k_2 πολύ μικρή! Το αντιδρών A ταχύτατα μετατρέπεται στο ενδιάμεσο X, ενώ το X σιγά-σιγά σχηματίζει το Z.

Το σχήμα **.b** απεικονίζει τα $e^{-k_1 t}$ και $e^{-k_2 t}$, καθώς και τη διαφορά τους!

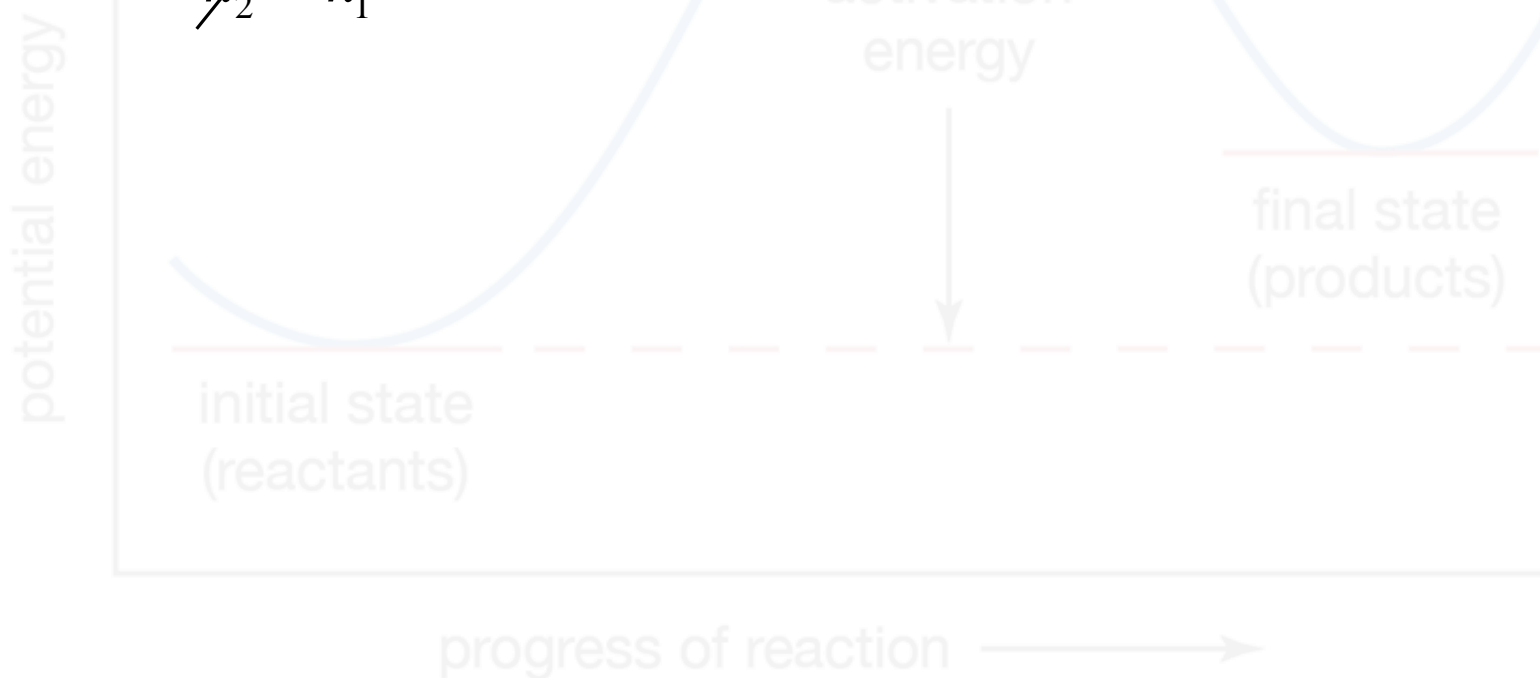
Το εκθετικό $e^{-k_2 t}$ δείχνει πολύ αργή απόσβεση, ενώ το $e^{-k_1 t}$ πολύ γρήγορη! Η διακεκομμένη καμπύλη δείχνει τη διαφορά τους.

Η $[X]$ πλέον μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$[X] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = [A]_0 (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

οπότε γρήγορα αυξάνεται στην τιμή $[A]_0$ και μετά σιγά-σιγά μειώνεται. Η αύξηση της $[Z]$ ακολουθεί προσεγγιστικά τους όρους αντίδρασης 1^{ης} τάξης.

$$[Z] = \frac{[A]_0}{k_2 - k_1} \left[k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t}) \right] = [A]_0 (1 - e^{-k_2 t})$$



Steady-state treatment (2^η οριακή περίπτωση)

Διαχείριση σταθερής κατάστασης

Το σχήμα .c καταδεικνύει την περίπτωση όπου $k_2 \gg k_1$. Τώρα, η $[X]$ δίνεται από:

$$[X] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = [A]_0 \frac{k_1}{k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Στην αρχή, η $[X]$ είναι μηδενική αλλά σύντομα (σχετικά με την εξέλιξη της αντίδρασης) η ποσότητα: $e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}$ προσεγγίζει τη μονάδα και η $[X]$ γίνεται $[A]_0 k_1 / k_2$, πολύ μικρότερη της $[A]_0$. Μετά από αυτή τη σύντομη περίοδο επαγωγής θεωρούμε τη $[X]$ σταθερή και:

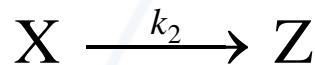
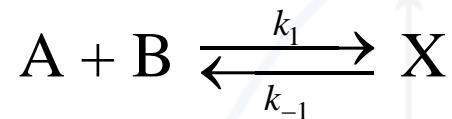
$$\frac{d[X]}{dt} = 0 \text{ (ορισμός της σταθερής κατάστασης)}$$

Εφόσον λοιπόν *στην περίπτωση δύο συνεχόμενων αντιδράσεων οι συνθήκες επιβάλλουν η συγκέντρωση του ενδιάμεσου X να είναι σημαντικά μικρότερη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος, τότε η $[X]$ γρήγορα αγγίζει μια σταθερή τιμή για όλη τη διάρκεια της αντίδρασης!*

Αδύνατο να δώσουμε απόδειξη της υπόθεσης για κάθε μηχανισμό μίας αντίδρασης ... γιατί οι εξισώσεις των ταχυτήτων είναι συχνά **αδύνατο** να επιλυθούν!

Steady-state treatment: $d(X)/dt = \sum \nu_X - \sum \nu_{-X} = 0$

Παράδειγμα:



Οι διαφορικές εξισώσεις ταχύτητας τότε είναι:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[X]$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[X] - k_2[X]$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2[X]$$

Σκοπός μας η απαλοιφή του $[X]$ και η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης ως προς $[Z]$ σαν συνάρτηση του t . *Αδύνατη...*

$$\text{Steady-state: } k_1[A][B] - k_{-1}[X] - k_2[X] = 0$$

Οπότε:

$$[X] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2}$$

και με αντικατάσταση στον ρυθμό μεταβολής της [Z]:

$$v = v_Z = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2}$$

Στάδια ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης

Νωρίτερα αναφέραμε ότι αργές αντιδράσεις ακολουθούμενες από ταχείες καθορίζουν την ταχύτητα της σύνθετης (συνολικής) αντίδρασης, όπου η ταχύτητα της σύνθετης αντίδρασης είναι η ίδια με αυτή της αρχικής. Ως στάδιο ελέγχου της ταχύτητας μίας αντίδρασης μπορεί να ορισθεί οποιοδήποτε στάδιό της με ισχυρή επίδραση στην ολική ταχύτητα της αντίδρασης. Μία στοιχειώδης αντίδραση συχνά θεωρείται στάδιο ελέγχου της ταχύτητας μίας αντίδρασης εφόσον μεσολαβεί μια γρήγορη προ-ισορροπία ακολουθούμενη από μια αργή στοιχειώδη αντίδραση.

Ας υποθέσουμε ότι το ενδιαμέσο προϊόν X μετατρέπεται πολύ γρήγορα σε Z , πολύ γρηγορότερα από ότι θα μπορούσε να επιστρέψει σε $A + B$. Τότε η ταχύτητα της όλης αντίδρασης είναι ίση με την ταχύτητα σχηματισμού του X από $A + B$, δηλ.:

$$v = k_1[A][B]$$

διότι μόλις σχηματισθεί το X , αμέσως μετατρέπεται σε Z . Η αρχική αντίδραση αποτελεί λοιπόν το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της σύνθετης αντίδρασης και η ακριβής συνθήκη υλοποίησης αυτού του μηχανισμού είναι:

$$k_2 \gg k_{-1}$$

Εναλλακτικά, ας υποθέσουμε ότι η σταθερά ταχύτητας για τη δεύτερη αντίδραση, $X \rightarrow Z$, είναι πολύ μικρή σε σχέση με αυτή της αντίστροφης κατεύθυνσης της πρώτης αντίδρασης, δηλ.:

$$k_2 \ll k_{-1}.$$

Τότε, η ταχύτητα της σύνθετης αντίδρασης δίνεται από:

$$v = k_2[X]$$

και επειδή η δεύτερη στοιχειώδης αντίδραση είναι πολύ αργή για να επηρεάσει την ισορροπία $A + B \rightleftharpoons X$, έχουμε:

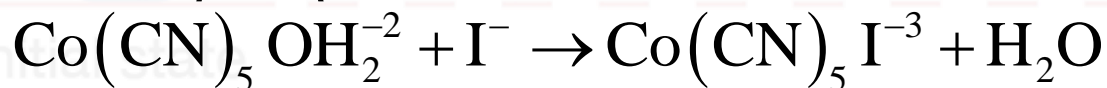
$$[X] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B].$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση της συγκέντρωσης του X στην εξίσωση της ταχύτητας:

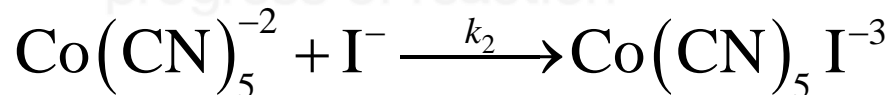
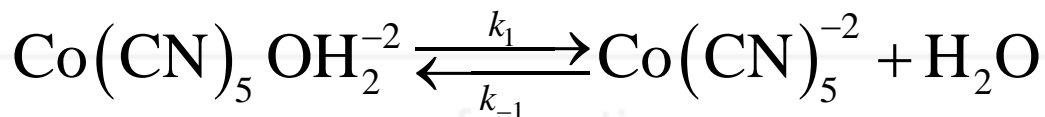
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B] = k_2 K_1 [A][B], \text{ όπου } K = k_1/k_{-1}.$$

Επειδή η σταθερά ταχύτητας $k_1 k_2 / k_{-1}$ είναι το γινόμενο k_2 και K_1 , η 2^η στοιχειώδης αντίδραση αποτελεί το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της σύνθετης αντίδρασης (τόσο η σταθερά ταχύτητας k_1 όσο και k_2 έχουν την ίδια βαρύτητα στον υπολογισμό της ταχύτητας της σύνθετης αντίδρασης).

Παράδειγμα: Η αντίδραση:



πιστεύεται ότι ακολουθεί τον μηχανισμό:



Υποθέστε ότι το ενδιαμέσο προϊόν βρίσκεται σε **σταθερή κατάσταση** και βρείτε την γενική εξίσωση της ταχύτητας. Γράψτε την εξίσωση της ταχύτητας για τις ειδικές περιπτώσεις χαμηλής και υψηλής συγκέντρωσης ιόντων ιωδίου και δείξτε ποιο είναι το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης σε κάθε περίπτωση.

Λύση: Η εξίσωση σταθερής κατάστασης για το $\text{Co}(\text{CN})_5^{-2}$ είναι:

$$k_1 [\text{Co}(\text{CN})_5 \text{OH}_2^{-2}] - k_{-1} [\text{Co}(\text{CN})_5^{-2}] - k_2 [\text{Co}(\text{CN})_5^{-2}] [\text{I}^-] = 0$$

Παρατηρείστε ότι η $[\text{H}_2\text{O}]$ συμπεριλαμβάνεται στην τιμή της k_{-1} διότι σαν διαλύτης, η τιμή του είναι ουσιαστικά σταθερή. Οπότε:

$$[\text{Co}(\text{CN})_5^{-2}] = \frac{k_1 [\text{Co}(\text{CN})_5 \text{OH}_2^{-2}]}{k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]}$$

και η γενική έκφραση της ταχύτητας είναι:

$$v = k_2 [\text{I}^-] [\text{Co}(\text{CN})_5^{-2}] = \frac{k_1 k_2 [\text{Co}(\text{CN})_5 \text{OH}_2^{-2}] [\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]}$$

Εφόσον η συγκέντρωση ιόντων ιωδίου είναι ικανοποιητικά χαμηλή, η συνθήκη $k_{-1} \gg k_2[I^-]$ θα ισχύσει και η ταχύτητα της αντίδρασης θα δίνεται:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{Co}(\text{CN})_5 \text{OH}_2^{-2}] [I^-]$$

Η ταχύτητα είναι λοιπόν ανάλογη της σταθεράς ταχύτητας k_2 της 2^{ου} βήματος, καθώς και της σταθεράς ισορροπίας k_1/k_{-1} της προ-ισορροπίας. Σε ανάλογες περιπτώσεις, η στοιχειώδης αντίδραση 2, με σταθερά ταχύτητας k_2 , καλείται το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης.

Αντίθετα, εάν η $[I^-]$ είναι αρκετά υψηλή, ο όρος k_{-1} στην εξίσωση της ταχύτητας μπορεί να παραβλεφθεί συγκριτικά με τον όρο $k_2[I^-]$ και η εξίσωση της ταχύτητας γίνεται:

$$v = k_1 [\text{Co}(\text{CN})_5 \text{OH}_2^{-2}]$$

Η εξίσωση της ταχύτητας είναι τώρα η ταχύτητα του 1^{ου} βήματος, το οποίο αποτελεί και το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης.

Προσοχή στην **ταυτοποίηση** των σταδίων ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης!!! Αποφύγετέ το!!! **Προσοχή** στα ακόλουθα σημεία:

1) Είναι **ΛΑΘΟΣ** να δηλώνετε ως το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας μίας αντίδρασης το πιο αργό βήμα της αντίδρασης! Μπορεί να συμβαίνει, συχνά όμως ΔΕΝ είναι! Εφόσον η αντίδραση προχωρά με μηχανισμό αλυσίδας, τότε τα βήματα της αλυσιδωτής διάδοσης προχωρούν με την ίδια ταχύτητα αλλά ένα από αυτά μπορεί να αποτελεί το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης.

2) Είναι **αδύνατο** να αποφασίσεις για το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης εφόσον δεν γνωρίζεις τις σχετικές τιμές των σταθερών ταχύτητας της αντίδρασης. Συχνά πολλοί θεωρούν ότι μπορούν να αποφασίσουν για το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης προτού επεξεργαστούν μια έκφραση της ταχύτητας της αντίδρασης στη βάση της υπόθεσης της σταθερής κατάστασης (steady-state). Μόνο μετά την ανάλυση των κινητικών δεδομένων αποφασίζουμε σχετικά με το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης.

3. Γενικά, το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης εξαρτάται από τις **συγκεντρώσεις των αντιδρώντων**.

Κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα

Η ιδέα προσδιορισμού του σταδίου ελέγχου της ταχύτητας μίας αντίδρασης σε συνδυασμό με το αποτέλεσμα μίας ισοτοπικής υποκατάστασης στην ταχύτητα της αντίδρασης είναι ιδιαιτέρως χρήσιμες. Τα ισοτοπικά φαινόμενα εξαρτώνται από την επίδραση των ατομικών μαζών στον προσδιορισμό των ενεργειών μηδενικού σημείου. Σε στοιχειώδεις αντιδράσεις τα ελαφρύτερα ισότοπα δίνουν υψηλότερες τιμές ταχυτήτων, αλλά στην περίπτωση σύνθετων μηχανισμών ... μπορεί συναντήσουμε υψηλότερες ταχύτητες με βαρύτερα άτομα (προ-ισορροπία)!

Εφόσον ένα συγκεκριμένο βήμα μίας αντίδρασης αποτελεί στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης και μια ισοτοπική υποκατάσταση συμβεί σε δεσμό που δημιουργείται ή διασπάται σε εκείνο το βήμα, τότε η αλλαγή της ταχύτητας εκείνου του βήματος θα εκφρασθεί με αλλαγή στην τιμή της ταχύτητας όλης της αντίδρασης. Διαφορετικά, εφόσον η ισοτοπική υποκατάσταση συμβεί σε κάποιο βήμα της αντίδρασης που **δεν** αποτελεί στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης, τότε το αποτέλεσμα στην ταχύτητα όλης της αντίδρασης θα είναι μικρότερο έως και ασήμαντο.

Τονίζεται ότι το ισοτοπικό φαινόμενο **δεν μπορεί να αναδείξει από μόνο του** ότι ένα συγκεκριμένο βήμα της αντίδρασης αποτελεί το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης!!! Το περισσότερο που μπορούμε να *εκμαιεύσουμε* από μια ισοτοπική μελέτη είναι ότι το φαινόμενο **ΔEN είναι** ασύμβατο με ένα βήμα της αντίδρασης που ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης! Τελικά, το ισοτοπικό φαινόμενο **μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στον χαρακτηρισμό ενός βήματος της αντίδρασης ως σταδίου που ΔEN ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης!**

Μετρήσεις μπορούν να εκτελεσθούν σε διαφορετικά πειράματα κινητικής (π.χ. με αντικατάσταση του H από D και T), οπότε συζητάμε για *απόλυτα ισοτοπικά φαινόμενα*. Το ίδιο δεν μπορεί να συμβεί με υποκατεστημένα ισότοπα του άνθρακα, όπου η επίδραση του φαινομένου είναι μικρή (~ 1–3 %). Τότε αναμιγνύουμε διάφορα ισοτοπικά υποκατάστατα των αντιδρώντων και αναφερόμαστε σε *ανταγωνιστικά ισοτοπικά φαινόμενα!*

progress of reaction →

Σταθερές ταχύτητας και σταθερές ισορροπίας

Για μία διαδικασία: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Y + Z$

με στοιχειώδεις τις αντιδράσεις προς τις δύο κατευθύνσεις, τότε οι ταχύτητες τους εκφράζονται ως:

$$v_1 = k_1[A][B]$$

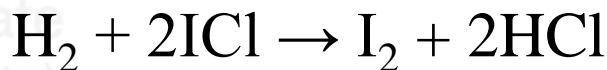
$$v_{-1} = k_{-1}[Y][Z].$$

Εφόσον το σύστημα βρίσκεται σε *ισορροπία* έχουμε:

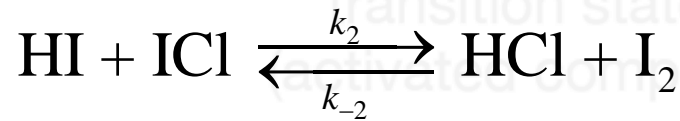
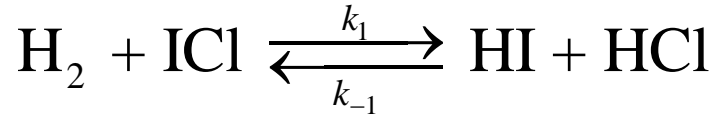
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \left(\frac{[Y][Z]}{[A][B]} \right)_{\text{eq}} = K_c$$

όπου K_c η σταθερά ισορροπίας.

Το ίδιο επιχείρημα μπορεί να επεκταθεί σε μία αντίδραση δύο ή περισσότερων σταδίων, π.χ.:



η οποία έχουμε δείξει ότι λειτουργεί σε δύο στάδια και τα οποία σε ισορροπία λειτουργούν αμφίδρομα, σύμφωνα με τον μηχανισμό:



Σε ισορροπία, η ταχύτητα κάθε στοιχειώδους αντίδρασης και της αντίθετης της πρέπει να είναι ίσες:

$$k_1 [\text{H}_2][\text{ICl}] = k_{-1} [\text{HI}][\text{HCl}]$$

$$k_2 [\text{HI}][\text{ICl}] = k_{-2} [\text{HCl}][\text{I}_2]$$

και η σταθερά ισορροπίας για κάθε αντίδραση:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \left(\frac{[\text{HI}][\text{HCl}]}{[\text{H}_2][\text{ICl}]} \right)_{\text{eq}}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \left(\frac{[\text{HCl}][\text{I}_2]}{[\text{HI}][\text{ICl}]} \right)_{\text{eq}}$$

και το γινόμενο τους είναι:

$$K_1 K_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \left(\frac{[\text{I}_2][\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{ICl}]^2} \right) = K_c$$

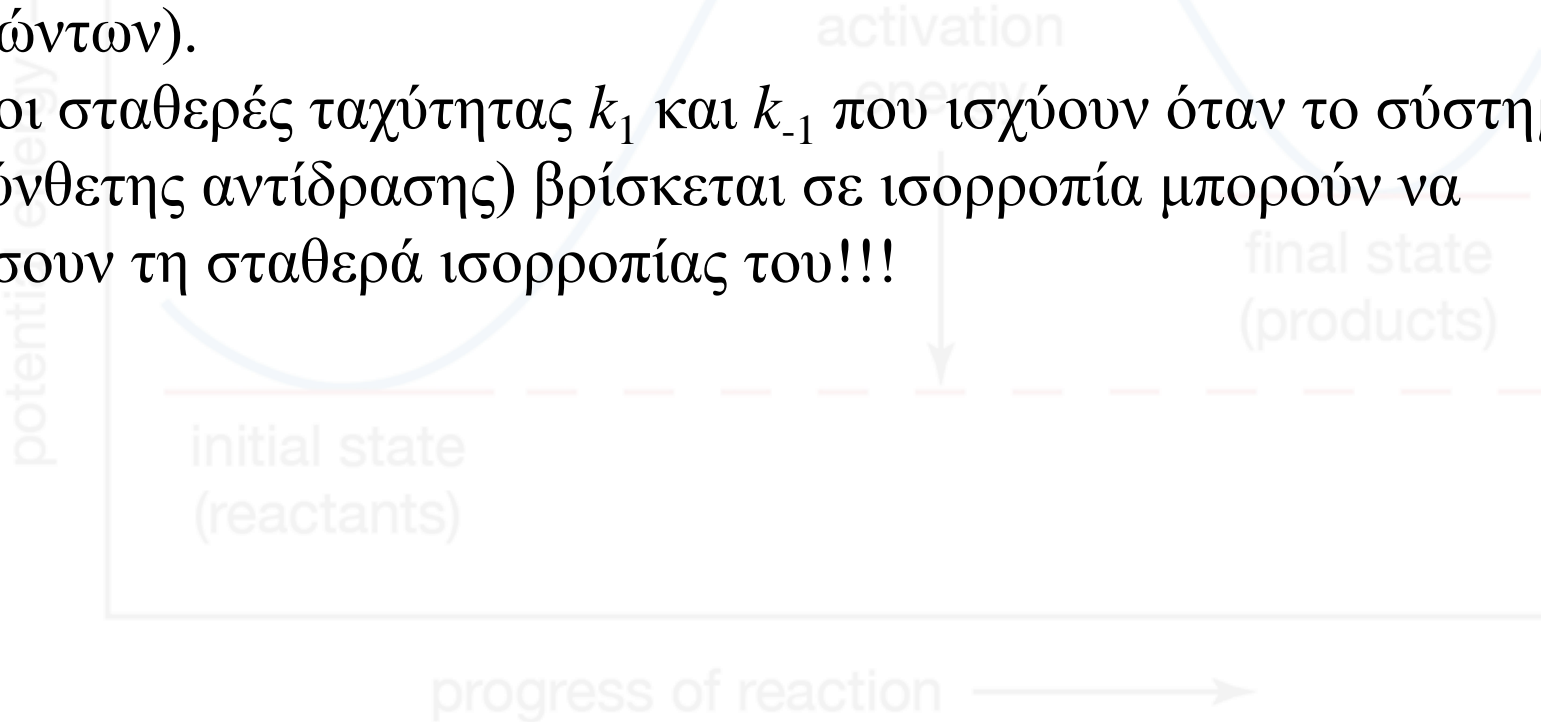
όπου K_c η σταθερά ισορροπίας όλης της αντίδρασης. Είναι εύκολο να αποδείξουμε ότι ανεξάρτητα του αριθμού των στοιχειωδών αντιδράσεων η συνολική σταθερά ισορροπίας μίας σύνθετης αντίδρασης δίνεται από:

$$K_c = K_1 K_2 K_3 \dots = \frac{k_1 k_2 k_3 \dots}{k_{-1} k_{-2} k_{-3} \dots}$$

Η ανωτέρω σχέση συνδέεται με **την αρχή της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας**, η οποία εκφράζει ότι «σε σύστημα σε ισορροπία, κάθε μοριακή διεργασία και η αντίστροφή της, κατά μέσο όρο, λειτουργούν με την ίδια ταχύτητα» ή «σε σύστημα σε ισορροπία, κάθε σύγκρουση αντιστοιχεί σε μία ανάλογη σύγκρουση προς την αντίθετη κατεύθυνση, έτσι ώστε κάθε χημική διεργασία ισορροπείται ακριβώς από την αντίστροφη διεργασία».

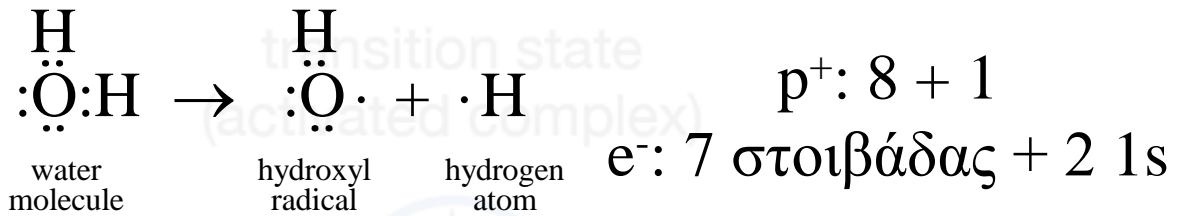
Προσοχή: Σε σύνθετη αντίδραση με πειραματική σταθερά ταχύτητας k_1 και κατεύθυνση από αριστερά προς τα δεξιά, και πειραματική σταθερά ταχύτητας k_{-1} και κατεύθυνση από δεξιά προς τα αριστερά, στην ίδια θερμοκρασία, ο λόγος k_1/k_{-1} ΔΕΝ αποτελεί υποχρεωτικά την σταθερά ισορροπίας της σύνθετης αντίδρασης!!! Γιατί;;; (οι εξισώσεις ταχυτήτων των σύνθετων αντιδράσεων, καθώς και οι σταθερές ταχύτητας τους, τροποποιούνται με τις πειραματικές συνθήκες, π.χ. οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων).

Μόνο οι σταθερές ταχύτητας k_1 και k_{-1} που ισχύουν όταν το σύστημα (της σύνθετης αντίδρασης) βρίσκεται σε ισορροπία μπορούν να εκφράσουν τη σταθερά ισορροπίας του!!!



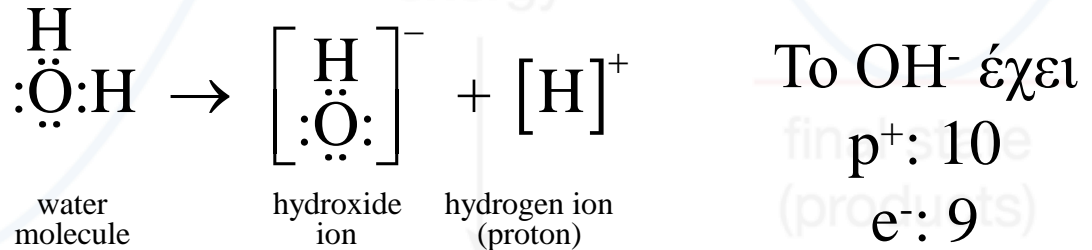
Αντιδράσεις Ελευθέρων Ριζών

Ομολυτική διάσπαση
του μορίου του νερού



Τόσο το άτομο υδρογόνου όσο και η ρίζα υδροξυλίου είναι ελλιπή κατά 1 e^- από τη δομή των ευγενών αερίων και ιδιαίτερα δραστικά!

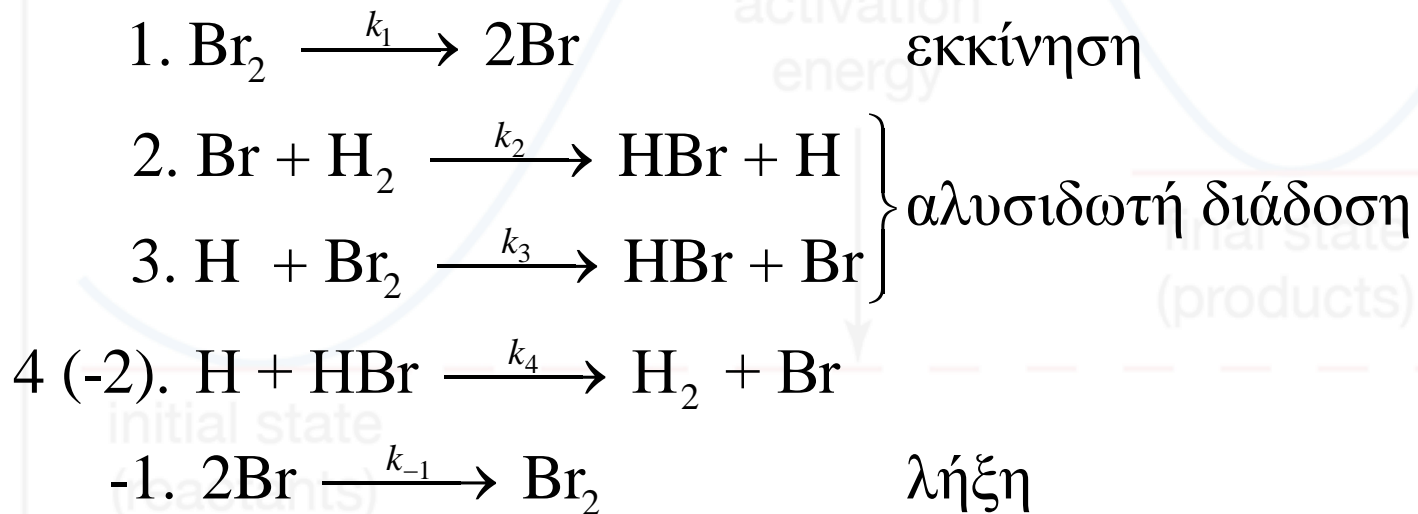
Ετερολυτική διάσπαση
του μορίου του νερού



Το OH^- είναι αρνητικά φορτισμένο, έχει την ίδια δομή με το ευγενές αέριο Ne , και είναι ιδιαίτερα σταθερό και ΜΗ δραστικό!

Αλυσιδωτές αντιδράσεις

Τα ιόντα έχουν πολύ μικρή συμμετοχή σε αντιδράσεις αέριας φάσης, λόγω της δυσκολίας σχηματισμού τους με την απουσία ιοντικού διαλύτη. Συμμετέχουν σε ραδιολυτικές αντιδράσεις υψηλών ενεργειών. Άτομα και ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται ευκολότερα στην αέρια φάση και λόγω υψηλής τους δραστηριότητας αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα αντιδράσεων, π.χ. η αντίδραση $\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$:



Βασικό χαρακτηριστικό: κύκλος αντιδράσεων όπου συγκεκριμένα ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα καταναλώνονται σε ένα βήμα και δημιουργούνται σε κάποιο άλλο (άτομα, ελεύθερες ρίζες, ιόντα).

Ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του HBr:

$$v_{\text{HBr}} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}].$$

Η συγκέντρωση των ατόμων βρωμίου λαμβάνεται με τη βοήθεια της μεθόδου **σταθερής κατάστασης (steady-state)**, η οποία εφαρμόζεται για τα δύο ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα H και Br:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - k_{-1}[\text{Br}]^2 = 0$$

Με πρόσθεση των δύο ανωτέρω εξισώσεων:

$$k_1[\text{Br}_2] - k_{-1}[\text{Br}]^2 = 0 \Leftrightarrow [\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \text{ συγκέντρωση ισορροπίας}$$

Με εισαγωγή της τελευταίας σε μία από τις προηγούμενες εξισώσεις:

$$k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0 \Leftrightarrow$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(k_1/k_{-1}\right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

Με αφαίρεση της steady-state εξίσωσης για την $[H]$ από την εξίσωση της ταχύτητας για το HBr έχουμε: $v = 2k_3 [H][Br_2]$
και με αντικατάσταση της έκφρασης της συγκέντρωσης του H :

$$v = \frac{2k_2k_3 (k_1/k_{-1})^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} = \frac{2k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + (k_4/k_3)([HBr]/[Br_2])}$$

Ο λόγος εμφάνισης του όρου $[HBr]/[Br_2]$ στον παρονομαστή της εξίσωσης της ταχύτητας οφείλεται στον ανασταλτικό ρόλο του HBr στη λειτουργία της αντίδρασης μέσω της αντίδρασης 4 και στο ότι η εμφάνιση του Br_2 μειώνει την αναστολή της αντίδρασης λόγω του μεταξύ τους συναγωνισμού των Br_2 και HBr για άτομα H .

initial state
(reactants)

progress of reaction →

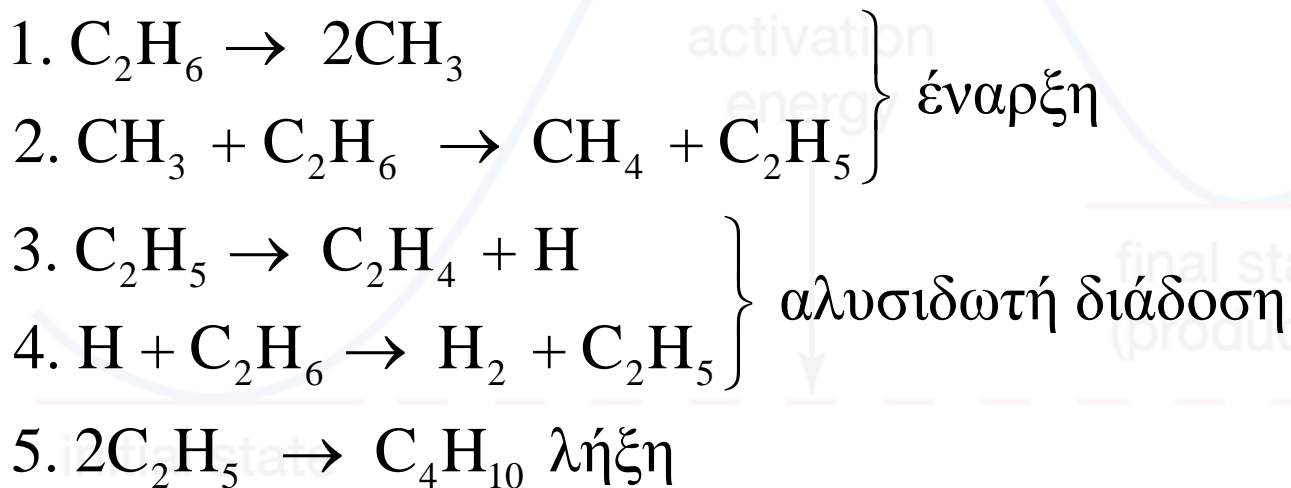
Αντιδράσεις οργανικής διάσπασης

Τυπική οργανική αλυσιδωτή αντίδραση ελευθέρων ριζών:



Κάτω από τις περισσότερες συνθήκες είναι μία απλή 1^{ης} τάξης αντίδραση που θεωρείτο ότι συμβαίνει σε ένα στάδιο μέσω διάσπασης δύο δεσμών C–H και σχηματισμού ενός μορίου υδρογόνου...

Αντίθετα, το πείραμα καταδεικνύει τον ακόλουθο μηχανισμό αλυσίδας:



Βήματα: διάσπαση δεσμού C–C (ο ασθενέστερος δεσμός) στο 1^ο στάδιο, μετατροπή του CH₃ σε C₂H₅, το οποίο συμμετέχει στη διάδοση της αντίδρασης (2^ο στάδιο), το C₂H₅ εξαφανίζεται στο 3^ο στάδιο και επανεμφανίζεται στο 4^ο, και στο τελικό στάδιο εμφανίζεται το βουτάνιο.

Παράδειγμα: Βρείτε την έκφραση ταχύτητας για τη διάσπαση του αιθανίου, σύμφωνα με τον προηγούμενο μηχανισμό, υιοθέτοντας την μέθοδο σταθερής κατάστασης (**steady-state**) για τις ελεύθερες ρίζες CH_3 , C_2H_5 και H .

Λύση: Οι εξισώσεις που προκύπτουν για τις 3 ελεύθερες ρίζες είναι:

$$\text{CH}_3: k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_2[\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$\text{C}_2\text{H}_5: k_2[\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5] + k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5]^2 = 0$$

$$\text{H}: k_3[\text{C}_2\text{H}_5] - k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

και με πρόσθεση και των τριών:

$$k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5]^2 = 0 \text{ και}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5] = (k_1/k_5)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

Η ταχύτητα σχηματισμού του αιθυλενίου στο 3^ο στάδιο από τη ρίζα είναι:

$$v = k_3[\text{C}_2\text{H}_5] = k_3 (k_1/k_5)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

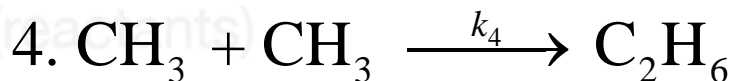
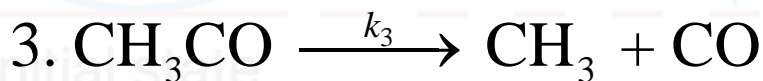
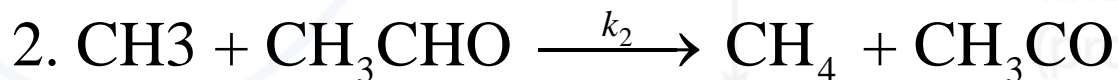
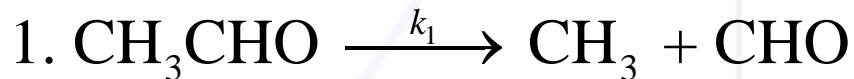
Θα μπορούσαμε να λάβουμε ως ταχύτητα της αντίδρασης την ταχύτητα σχηματισμού του H_2 , έχοντας όμως περισσότερη άλγεβρα να αντιμετωπίσουμε για την εξαγωγή του τελικού αποτελέσματος.

Ναι, αλλά στην αρχή δηλώσαμε ότι πρόκειται για αντίδραση 1^{ης} τάξης... Το 3^ο στάδιο, μια μονομοριακή αντίδραση, ΔΕΝ είναι υποχρεωτικά 1^{ης} τάξης, αλλά:

$$v = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5][\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

κάτω από τις συνθήκες που συνήθως μελετάται! Με αυτή τη διόρθωση, ο μηχανισμός σωστά οδηγεί σε 1^{ης} τάξης αντίδραση (C. P. Quinn).

Παράδειγμα: Θερμική διάσπαση ακεταλδεΐδης δίνει μεθάνιο και CO. Κάτω από κανονικές συνθήκες η τάξη της αντίδρασης είναι 1,5. Ο προτεινόμενος πειραματικός μηχανισμός είναι:



Για απλοποίηση της εφαρμογής της σταθερής κατάστασης (*steady-state*) θα παραλείψουμε τις μεταγενέστερες αντιδράσεις του CHO και η *steady-state* κατάσταση για το CH₃ είναι:

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3]^2 = 0$$

και για την περίπτωση του CH_3CO είναι:

$$k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}] = 0$$

Άθροιση των δύο ανωτέρω εξισώσεων:

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4[\text{CH}_3]^2 = 0.$$

Οπότε:

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}.$$

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του μεθανίου, ο οποίος είναι κατά προσέγγιση ίδιος με τον ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης της ακεταλδεΐδης, είναι: $v = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$

και με αντικατάσταση της συγκέντρωσης της ρίζας του μεθυλίου:

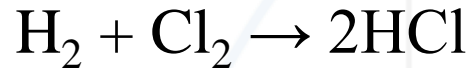
$$v = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Το αποτέλεσμα συμφωνεί πλήρως με το γεγονός ότι η πειραματική διάσπαση της ακεταλδεΐδης είναι αντίδραση τάξης $3/2$.

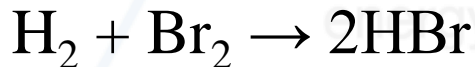
Φωτοχημικές αντιδράσεις

Θερμικές αντιδράσεις: η απαιτούμενη ενέργεια για την υπέρβαση των ενεργειών ενεργοποίησης προσφέρεται από τις θερμικές κινήσεις των μορίων και των ελευθέρων ριζών.

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία:



Ακτινοβολήση με φως στο ορατό και η αντίδραση συμβαίνει με εκρηκτική βία! Το ίδιο για την αντίδραση:



Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

υπέρυθρη ακτινοβολία

ορατό φως

υπεριώδης ακτινοβολία

ακτίνες X

ακτίνες γ

Σωματιδιακή ακτινοβολία

σωματίδια α (πυρήνες He)

σωματίδια β (e^-)

ακτίνες καθόδου (e^-)

Δέσμες e^- , p^+

δευτερόνια, κλπ., παραγόμενα

σε επιταχυντή

progress of reaction \longrightarrow

Φωτοχημικές αντιδράσεις Αντιδράσεις ακτινοβολίας

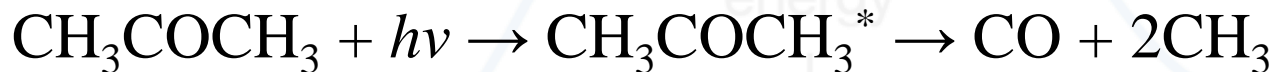
Κοντά Υπεριώδες
Near Ultraviolet

Υπεριώδες
Ultraviolet

Μέσο Υπεριώδες
Mid-Ultraviolet

Παραδείγματα: φωτόλυση, φωτοϊσομερισμός, συχνότητα κατωφλίου, κλπ.

Συνήθως: απορρόφηση ενός φωτονίου από μόριο \rightarrow κατάληξη σε διεγερμένη κατάσταση \rightarrow διάσπαση σε δύο ή περισσότερα μόρια



όπου η ταχύτητα σχηματισμού των ριζών CH_3 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) είναι διπλάσια της ταχύτητας απορρόφησης των φωτονίων ($1 \text{ einstein dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) (νόμος της φωτοχημικής ισοδυναμίας)!

Λόγοι αδυναμίας τήρησης του νόμου:

1) ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται αρχικά επανασυνδέονται ΠΡΟΤΟΥ αντιδράσουν (ιδιαίτερα σε διαλύματα) και οδηγούν σε μικρότερες ταχύτητες αντιδράσεων και

2) οι αρχικά σχηματιζόμενες ρίζες εκκινούν αλυσιδωτές αντιδράσεις, και οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες από τις αναμενόμενες!

Η αναλογία του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν σε μία αντίδραση σε δεδομένο χρόνο προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφήθηκαν είναι γνωστή ως **κβαντική απόδοση** και συμβολίζεται ως Φ .

Παράδειγμα: Λάμπα 60W, η οποία λειτουργεί με 100 % αποτελεσματικότητα, εκπέμπει ακτινοβολία μόνο σε μήκος κύματος 313 nm (μονοχρωματικός λαμπτήρας). Πόσα φωτόνια εκπέμπει ανά sec; Υποθέστε ότι όλη η εκπεμπόμενη ακτινοβολία απορροφάται από επταν-4-όνη και το προϊόν είναι αιθυλένιο, το οποίο παράγεται με κβαντική απόδοση 0,25. Πόσο αιθυλένιο παράγεται σε 1 sec.;

Λύση: $\nu = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} / 313 \times 10^{-9} \text{ m} = 9,578 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (συχνότητα)
 $E = 9,578 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1} = 6,346 \times 10^{-19} \text{ J}$ (ενέργεια φωτονίου)

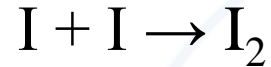
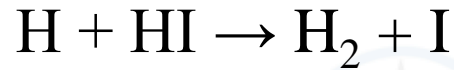
Η λάμπα εκπέμπει 60 J το s και σε 1 s εκπέμπει:

$$60 \text{ J} / 6,346 \times 10^{-19} \text{ J} = 9,45 \times 10^{19} \text{ φωτόνια}$$

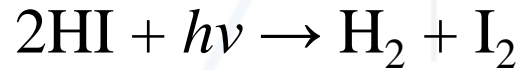
και εφόσον η κβαντική απόδοση είναι 0,25, τα μόρια αιθυλενίου ανά s είναι: $0,25 \times 9,45 \times 10^{19} = 2,36 \times 10^{19}$ μόρια = $3,92 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Φωτόλυση HI

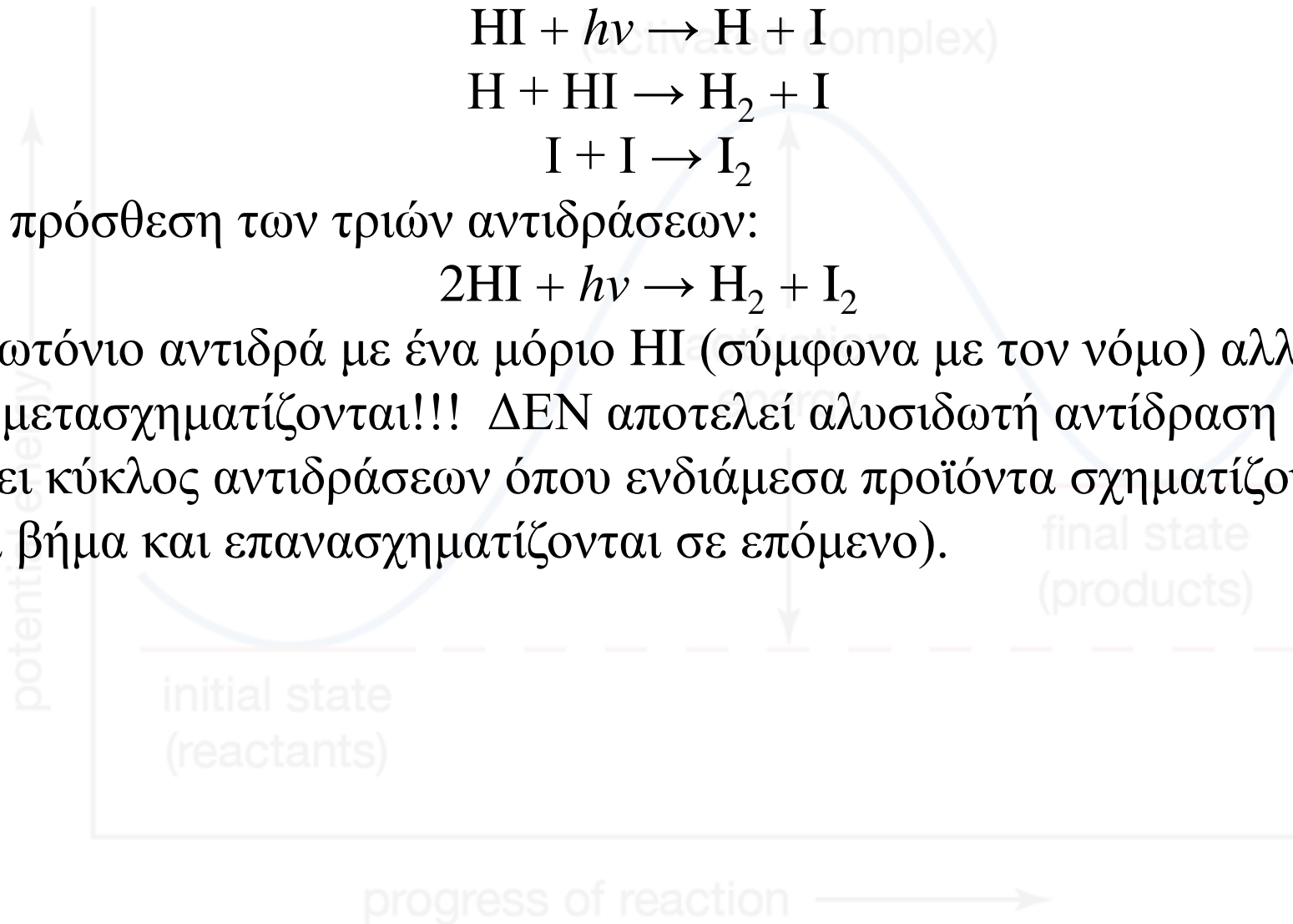
με κβαντική απόδοση μεγαλύτερη της μονάδος ($\Phi = 2$)!!! Γιατί;;;



και με πρόσθεση των τριών αντιδράσεων:

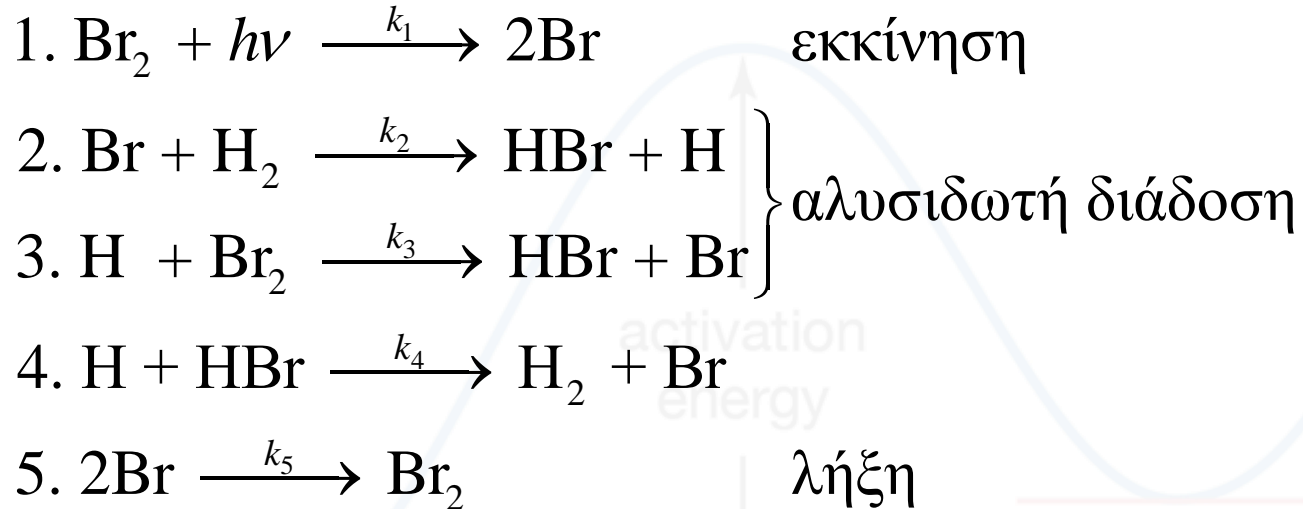


Ένα φωτόνιο αντιδρά με ένα μόριο HI (σύμφωνα με τον νόμο) αλλά δύο μόρια μετασχηματίζονται!!! ΔΕΝ αποτελεί αλυσιδωτή αντίδραση (δεν υπάρχει κύκλος αντιδράσεων όπου ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται σε ένα βήμα και επανασχηματίζονται σε επόμενο).



Η φωτοχημική αντίδραση υδρογόνου-βρωμίου

Η μόνη διαφορά με την θερμική αντίδραση έγκειται στο βήμα εκκίνησης της αντίδρασης, όπου χρειάζεται υψηλότερη θερμοκρασία.



Εφόσον I_a είναι η ένταση του απορροφούμενου φωτός σε $\text{einstein dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, τότε η ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης των ατόμων Br λόγω της αντίδρασης 1 θα είναι $2I_a$. Η προσέγγιση σταθερής κατάστασης (steady-state) για τα άτομα Br θα δώσει:

$$2I_a - k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}][\text{HBr}] - k_5 [\text{Br}]^2 = 0$$

και για τα άτομα H:

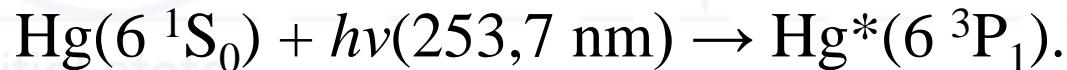
$$k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

Και η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης γίνεται:

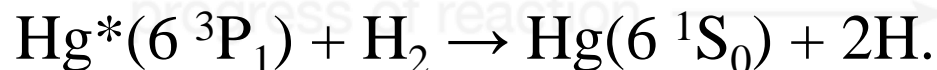
$$v_{\text{HBr}} = \frac{2k_2 (2/k_5)^{1/2} [\text{H}_2] I_a^{1/2}}{1 + (k_4/k_3)([\text{HBr}]/[\text{Br}_2])}$$

Φωτοευαισθητοποίηση

Η παραγωγή ατόμων υδρογόνου από μόρια υδρογόνου απαιτεί $431,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $277,6 \text{ nm}$. Παρόλα αυτά το αέριο υδρογόνο ΔEN απορροφά σε αυτό το μήκος κύματος και πρέπει να χρησιμοποιήσουμε πολύ χαμηλότερο μήκος κύματος για να επιτύχουμε τη διάσπασή του! Με τη χρήση ατμών υδραργύρου (6^1S_0), οι οποίοι απορροφούν στα $253,7 \text{ nm}$ και δίνουν τη διεγερμένη 6^3P_1 , η οποία βρίσκεται $468,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ψηλότερα της βασικής:



Ο διεγερμένος υδράργυρος (που χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής) εκλύει πολύ μεγαλύτερη από τη ζητούμενη ενέργεια για τη διάσπαση ενός μορίου υδρογόνου, κάνοντας με μεγάλη επιτυχία:



Flash photolysis (Φωτόλυση λάμψης)

Η συγκεκριμένη τεχνική περιλαμβάνει τη δημιουργία λάμψης υψηλής έντασης και μικρής διάρκειας, η οποία προκαλεί τον σχηματισμό μορίων και ατόμων, των οποίων η δομή και οι αντιδράσεις μελετώνται φασματοσκοπικά. Εννοείται ότι ανήκει στις μεθόδους παλμού (*pulse*). Επινοήθηκε από τους Porter και Norrish το 1950. Παρόμοιες μέθοδοι αναφέρονται πλέον ως μέθοδοι παλμού & ανίχνευσης (*pulse & probe*). Στην αρχή εφαρμογής της μεθόδου η διάρκεια του παλμού ήταν 10^{-3} s και τώρα πλέον έχει κατέβει στα 10^{-14} s! Άρα, η μέθοδος μπορεί πλέον να μελετήσει και τις πιο γρήγορες αντιδράσεις (η μόνη).

1950: μελέτη δομής ελευθέρων ριζών, κινητική μελέτη αντιδράσεων ατόμων και ελεύθερων ριζών, αποδιέγερση τριπλών διεγερμένων καταστάσεων.

1966: laser flash system στα 10^{-9} s. Μελέτη αποδιέγερσης απλών καταστάσεων!

1970: μελέτη καταστάσεων ενεργειακής αναδιανομής και αναδιάταξης του διαλύτη (physical processes) από τους Rentzepis και Shank.

1980: παλμοί λίγων femtoseconds (10^{-15} s). Αρχή της αβεβαιότητας!!!

Κάτω όριο τα λίγα femtoseconds! (Shank).

Κατάλυση

Οι ταχύτητες πολλών αντιδράσεων επηρεάζονται από την παρουσία ουσίας, η οποία παραμένει αμετάβλητη στο τέλος της διαδικασίας.

Παραδείγματα αποτελούν οι: 1) η μετατροπή αμύλου σε ζάχαρα, η οποία επηρεάζεται από οξέα, 2) η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία επηρεάζεται από την παρουσία ιόντων σιδήρου και 3) και η σύνθεση της αμμωνίας, η οποία επηρεάζεται από την παρουσία σπογγώδους πλατίνας.

Καταλύτης: ουσία που αυξάνει την ταχύτητα αντίδρασης χωρίς να μεταβάλλει τη συνολική διαφορά της ενέργειας Gibbs στην αντίδραση. Σύμφωνα με τον ορισμό η ποσότητα του καταλύτη πρέπει να παραμένει αμετάβλητη στο τέλος της αντίδρασης, κατά κανόνα όμως συμμετέχει στη χημική διαδικασία. Στην περίπτωση μίας μοναδικής αντιδρώσας ουσίας, ένα σύμπλοκο σχηματίζεται ανάμεσα στο υπόστρωμα (αντιδρώσα ουσία) και τον καταλύτη. Τα συγκεκριμένα σύμπλοκα σχηματίζονται αποκλειστικά ως ενδιάμεσα προϊόντα και διασπώνται για να δώσουν τα προϊόντα της αντίδρασης και το μόριο του καταλύτη.

Π.χ. κατάλυση της αντίδρασης με ιόντα υδρογόνου σχηματίζει ενδιάμεσο προϊόν με το υπόστρωμα και ένα ιόν υδρογόνου, το οποίο διασπάται στα τελικά προϊόντα με ταυτόχρονη απελευθέρωση του ιόντος.

Ο καταλύτης παραμένει αμετάβλητος στο τέλος της αντίδρασης και δεν παρέχει ενέργεια στο σύστημα, με συνέπεια να ΜΗΝ επηρεάζει τη θέση ισορροπίας! Άρα, μιας και η σταθερά ισορροπίας K_c δίνεται, σε κατάσταση ισορροπίας, από το λόγο των σταθερών ταχύτητας προς τις δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης, ο καταλύτης πρέπει να επηρεάζει ισόποσα τόσο την εμπρόσθια όσο και την οπίσθια ταχύτητα της αντίδρασης (πειραματικά αποδεδειγμένο σε πληθώρα περιπτώσεων).

Η ταχύτητα μίας καταλυόμενης αντίδρασης είναι συχνά ανάλογη της συγκέντρωσης του καταλύτη:

$$v = k[\text{C}], \quad (\text{products})$$

όπου $[\text{C}]$ η συγκέντρωση του καταλύτη και k συνάρτηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος. Απαραίτητος ένας επιπλέον όρος της συγκέντρωσης του καταλύτη:

$$v = k[\text{C}] + v_0,$$

όπου σε μηδενική συγκέντρωση του καταλύτη η αντίδραση προχωρά με ταχύτητα v_0 .

Η ενέργεια ενεργοποίησης μίας καταλυόμενης αντίδρασης είναι πάντα χαμηλότερη της ίδιας μη καταλυόμενης αντίδρασης! Ο καταλύτης επιτρέπει στην αντίδραση να συμβεί μέσω ενός εναλλακτικού μονοπατιού ελάχιστης ενέργειας με χαμηλότερο ενεργειακό όρος. Οι αναστολές δεν λειτουργούν εισάγοντας μια διαδρομή υψηλότερης ενέργειας (μιας και η αντίδραση θα συνέχιζε να λειτουργεί μέσω της εναλλακτικής διαδρομής), αλλά καταστρέφοντας τον καταλύτη ή απομακρύνοντας ενδιάμεσα προϊόντα, όπως αυτά των ελευθέρων ριζών.

Σχέσεις Brønsted

Επειδή η οξεοβασική κατάλυση πάντα περιέχει τη μεταφορά ενός πρωτονίου από έναν οξικό καταλύτη ή σε έναν βασικό καταλύτη, θα προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε την αποτελεσματικότητα ενός καταλύτη με την ικανότητά του ως οξέος ή βάσης, δηλ. την ικανότητα με την οποία ένας καταλύτης μεταφέρει ένα πρωτόνιο προς ή από ένα μόριο νερού. Η πλέον ικανοποιητική σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας k_a και της σταθεράς διάσπασης K_a ενός μονοπρωτικού οξέος είναι η:

$$k_a = G_a K_a^\alpha$$

όπου G_a και α σταθερές και α πάντα μικρότερη της μονάδας.

Η ανάλογη εξίσωση για τη βασική κατάλυση είναι:

$$k_b = G_b K_b^\beta$$

Αντίστοιχα, η σχέση μεταξύ της καταλυτικής σταθεράς μίας βάσης και της οξειδωτικής ικανότητας ενός συζυγούς οξέος γράφεται ως:

$$k_b = G'_b (1/K_a)^\beta$$

όπου β και πάλι μικρότερο της μονάδας. Οι ανωτέρω αποκαλούνται σχέσεις *Brønsted*.

Σε περίπτωση εφαρμογής των ανωτέρω σχέσεων σε οξέα με άνω του ενός πρωτόνια με δυνατότητα ιονισμού ή βάση που μπορεί να δεχθεί επιπλέον του ενός πρωτόνια, οι σχέσεις γίνονται:

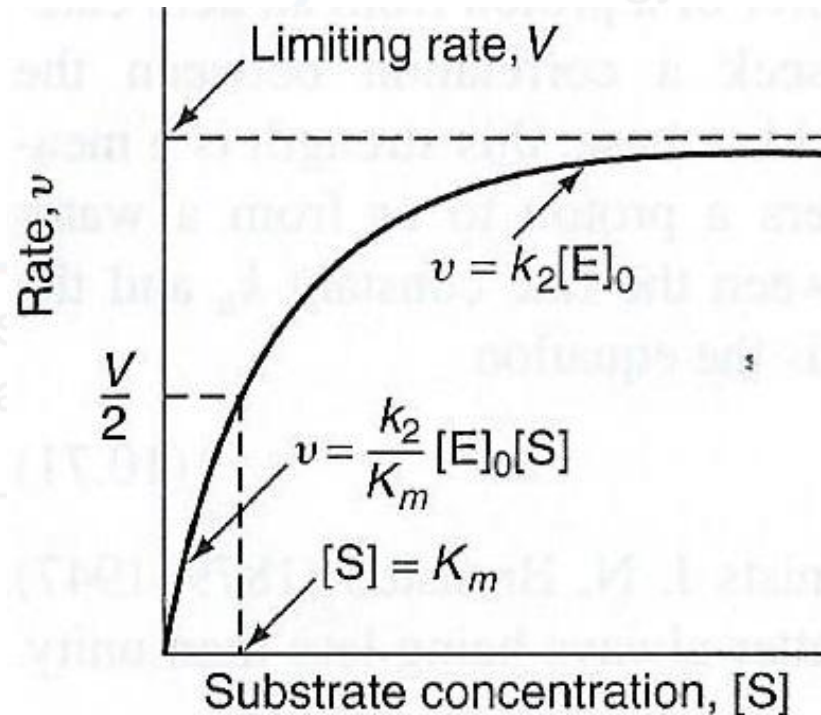
$$k_a/p = G_a (qK_a/p)^\alpha \quad \text{και} \quad k_b/q = G_b (p/qK_b)^\beta.$$

Στην πρώτη από τις ανωτέρω εξισώσεις, p είναι ο αριθμός των με δυνατότητα διάστασης πρωτονίων που είναι ομοιόμορφα συνδεδεμένα στο οξύ και q ο αριθμός των ισοδύναμων θέσεων στη συζυγή βάση, όπου ένα πρωτόνιο μπορεί να προσδεθεί. Αντίστοιχα, στη δεύτερη εξίσωση q είναι ο αριθμός θέσεων της βάσης-καταλύτη όπου ένα πρωτόνιο μπορεί να προσδεθεί και p ο αριθμός των ισοδύναμων προς διάσταση πρωτονίων στο συζυγές οξύ. Πολύ καλή συμφωνία σε κάθε εφαρμογή των σχέσεων.

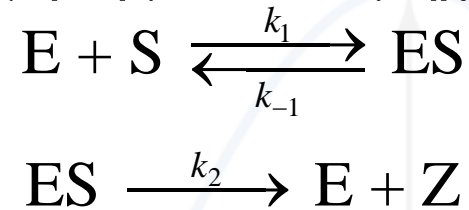
Ειδικές περιπτώσεις των γραμμικών σχέσεων ενέργειας Gibbs και γι' αυτό αποκαλούνται «γραμμικές σχέσεις ελεύθερης ενέργειας».

Ενζυμική κατάλυση

Τα ένζυμα, δηλ. πρωτεΐνες, αποτελούν βιολογικούς καταλύτες. Πολυπλοκότερη διαδικασία αυτής των οξέων-βάσεων. Απλούστερη περίπτωση αυτή της ενζυμικής κατάλυσης με ένα μόνο υπόστρωμα. Η εξάρτηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος σε αυτές τις περιπτώσεις δίνεται από το σχήμα:



Η ταχύτητα μεταβάλλεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του υποστρώματος σε χαμηλές συγκεντρώσεις (1^{ης} τάξης) και γίνεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του υποστρώματος (0^{ης} τάξης) σε υψηλές συγκεντρώσεις αυτού. Εξήγηση μέσω του μηχανισμού:



όπου E και S είναι τα ένζυμο και υπόστρωμα, Z το προϊόν και ES το ενδιάμεσο σύμπλοκο.

Συνήθως η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής του ενζύμου, και μπορούμε να εφαρμόσουμε την προσέγγιση σταθερής κατάστασης (*steady-state*) για τον υπολογισμό της ταχύτητας. Ο λόγος που προχωρούμε με αυτόν τον τρόπο είναι ότι κάτω από τις ανωτέρω συνθήκες, η συγκέντρωση του ενδιάμεσου συμπλόκου ES πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη αυτής του υποστρώματος. Οπότε και ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσής του θα είναι πολύ μικρότερος του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης του υποστρώματος και:

$$d[\text{ES}]/dt = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] = 0$$

Η συγκέντρωση E στην εξίσωση αποτελεί τη συγκέντρωση του ελεύθερου ενζύμου, και μπορεί να είναι ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ μικρότερη της ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ συγκέντρωσης $[E]_0$ του ενζύμου, μιας και η μεγαλύτερη ποσότητα το ενζύμου θα βρίσκεται στη μορφή ES. Η συνολική συγκέντρωση το ενζύμου δίνεται από: $[E]_0 = [E] + [ES]$.

Με αντικατάσταση στη σχέση σταθερής κατάστασης έχουμε:

$$[E]_0 = [ES] \left[\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1 [S]} + 1 \right] \text{ και}$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}.$$

Οπότε η ταχύτητα είναι:

$$v = k_2 [S] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\left[\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \right] + [S]}$$

Η εξίσωση γράφεται:

$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]}$$

και $V = k_2[E]_0$ και η **σταθερά Michaelis** $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

Δύο οριακές καταστάσεις είναι οι εξής:

1) $[S] \gg K_m$, όπου η ταχύτητα $v = V = k_2[E]$ και η κινητική της αντίδρασης γίνεται 0^{ης} τάξης ως προς το υπόστρωμα. Η ταχύτητα V συνήθως αποκαλείται *οριακή ταχύτητα* και κάτω από αυτές τις συνθήκες η διάσπαση του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος αποτελεί το βήμα ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης.

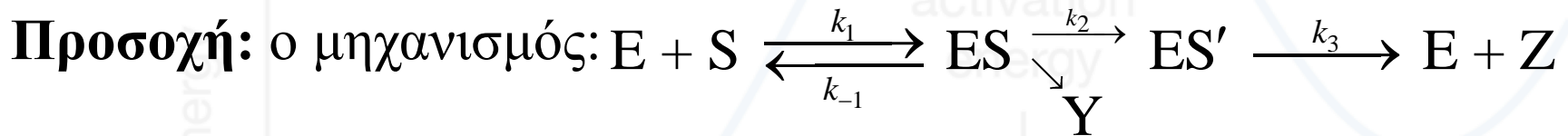
2) $[S] \ll K_m$ και:
$$v = \frac{V[S]}{K_m} = \frac{k_2}{K_m}[E]_0[S] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[E]_0[S]$$

και η κινητική της αντίδρασης είναι 1^{ης} τάξης ως προς το υπόστρωμα. Ενίοτε λέγεται ότι η αντίδραση 1, δηλ. ο σχηματισμός του συμπλόκου, αποτελεί τώρα το βήμα ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης, αλλά παρατηρούμε πως τόσο η k_1 όσο και η k_2 ασκούν εξίσου ισχυρή επίδραση στη συνολική ταχύτητα (μη διαθέσιμο βήμα ελέγχου της ταχύτητας)!!!₁

Επίσης, όταν $[S] = K_m$, η εξίσωση της ταχύτητας παίρνει τη μορφή:

$$v = \frac{V[S]}{[S] + [S]} = \frac{V}{2}$$

Το ενδιαφέρον τώρα είναι ότι για συγκέντρωση υποστρώματος ίση με τη σταθερά Michaelis, η ταχύτητα της αντίδρασης γίνεται ίση με το μισό της οριακής ταχύτητας!



επίσης δίνει τον ίδιο τύπο ταχύτητας της αντίδρασης (ακόμη και με οποιοδήποτε αριθμό ενδιάμεσων προϊόντων ES, ES', ES'', \dots) και η ίδια εξάρτηση της v από την $[S]$ συνεχίζει να υφίσταται.

Οπότε, αν ο μηχανισμός ΔΕΝ είναι γνωστός, τότε:

$$v = \frac{k_c [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

όπου k_c είναι γνωστή ως η καταλυτική σταθερά.

**ΠΡΟΣΟΧΗ, ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ
ΔΕΝ ΕΙΝΑΙ ΑΠΛΟΙ!**