
27

Dynamika molekularna reakcji chemicznych

Zderzenia reaktywne

- 27.1 Teoria zderzeń
- 27.2 Reakcje kontrolowane przez dyfuzję
- 27.3 Równanie bilansu materiałowego

Teoria kompleksu aktywnego

- 27.4 Współrzędna reakcji i stan przejściowy
- 27.5 Równanie Eyringa
- 27.6 Aspekty termodynamiczne

Dynamika zderzeń molekularnych

- 27.7 Zderzenia reaktywne
- 27.8 Powierzchnie energii potencjalnej
- 27.9 Wybrane wyniki doświadczeń i obliczeń

Lista pojęć kluczowych

Literatura uzupełniająca

Najprostsze ilościowe ujęcie szybkości reakcji opiera się na teorii zderzeń, którą można się posługiwać jedynie do opisu reakcji pomiędzy prostymi cząsteczkami w fazie gazowej. Reakcje w fazie ciekłej można podzielić na dwie grupy: kontrolowane przez dyfuzję reagentów oraz kontrolowane przez energię aktywacji. Szybkość tych pierwszych można opisać ilościowo, korzystając z równania dyfuzji. W teorii stanu przejściowego zakładamy, że reagujące cząsteczki tworzą kompleks aktywny, który można scharakteryzować poprzez podanie obsadzenia jego poziomów energetycznych. Teoria stanu przejściowego stała się inspiracją do termodynamicznego ujęcia szybkości reakcji, w którym stałe szybkości wyraża się poprzez pewne wielkości termodynamiczne. Metoda ta jest całkiem użytecznym sposobem parametryzacji szybkości reakcji w roztworach. Najwyższy poziom zaawansowania opisu reakcji wiąże się z powierzchniami energii potencjalnej i analizą ruchu reagujących cząsteczek po tych powierzchniach. Jak to zobaczymy, takie podejście dostarcza bardzo szczegółowego obrazu zdarzeń zachodzących w trakcie reakcji, który można weryfikować doświadczalnie.

Zajmiemy się teraz istotą chemii, albowiem rozważać będziemy, co dzieje się z cząsteczkami w kulminacyjnym punkcie reakcji. Dochodzi tutaj bowiem do rozległych zmian w strukturze i redystrybucji energii (porównywalnych z energiami dysocjacji) na różne wiązania: stare wiązania ulegają rozerwaniu, a w ich miejsce tworzą się nowe.

Jak można to sobie wyobrazić, obliczenia szybkości takich procesów na podstawie pierwszych zasad, są bardzo skomplikowane. Jednakże, podobnie jak w przypadku wielu zawitych problemów, ich ogólne cechy można ująć stosunkowo prosto, komplikacje zaś rodzą się dopiero wtedy, gdy wnikamy głębiej w istotę zjawiska. W niniejszym rozdziale przyjrzymy się trzem poziomom obliczeń statycznych szybkości elementarnych reakcji dwucząsteczkowych. Chociaż badanie reakcji w fazie gazowej może dostarczyć wielu użytecznych informacji, większość interesujących reakcji przebiega w roztworach, przeto zobaczymy, w jakim stopniu można przewidywać ich szybkości.

Zderzenia reaktywne

W niniejszym podrozdziale rozważymy dwa podstawowe podejścia do obliczeń szybkości reakcji. Jedno z nich dotyczy reakcji w fazie gazowej, drugie zaś reakcji w roztworze. Obydwie metody opierają się na założeniu, że cząsteczki reagentów muszą się spotkać oraz że reakcja zachodzi tylko wtedy, gdy mają one pewną minimalną energię. W **teorii zderzeń** dla dwucząsteczkowej reakcji w fazie gazowej, którą wstępnie omówiliśmy w p. 25.5b, produkty powstają wówczas, gdy zderzenie zachodzi z dostateczną energią. W przeciwnym przypadku zderzające się cząsteczki reagentów rozdzielają się. Z drugiej strony, w roztworach reagujące cząsteczki mogą razem dyfundować, uzyskując jednocześnie niezbędną energię ze swego bezpośredniego otoczenia.

27.1 Teoria zderzeń

Rozważmy dwucząsteczkową reakcję elementarną



gdzie P oznacza produkt końcowy. Naszym zadaniem będzie obliczenie stałej szybkości reakcji drugiego rzędu k_2 .

Ogólną postać wyrażenia na k_2 można przewidzieć, rozważając fizyczne wymogi, jakie musi spełniać reakcja. Można zatem oczekiwać, że szybkość v będzie proporcjonalna do szybkości zderzeń, a zatem do średniej szybkości cząsteczek ($\bar{c} \propto (T/M)^{1/2}$, gdzie M jest masą molową cząsteczek), przekroju czynnego na zderzenie σ oraz gęstości liczbowej cząsteczek A i B

$$v \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} N_A N_B \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} [A][B]$$

Jednakże zderzenie będzie skuteczne jedynie wtedy, gdy jego energia kinetyczna przekroczy minimalną wartość energii aktywacji E_a dla tej reakcji. Wymóg ten sugeruje, że stała szybkości powinna być proporcjonalna również do czynnika Boltzmanna w postaci $e^{-E_a/RT}$. Zapisując szybkość reakcji jak w równaniu (27.1), możemy oczekiwać, że

$$k_2 \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

Jednakże nie każde zderzenie prowadzi do reakcji, nawet jeśli odznacza się odpowiednio dużą energią. Może okazać się bowiem, że cząsteczki substratów muszą zderzyć się przy określonej względnej orientacji. Takie „ograniczenie steryczne” sugeruje, iż do powyższego wyrażenia należy wprowadzić dodatkowy czynnik steryczny P

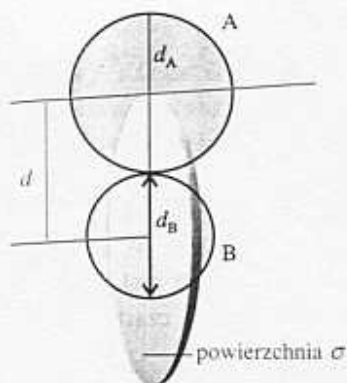
$$k_2 \propto P \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (27.2)$$

Jak to poniżej omówimy w sposób bardziej szczegółowy, wyrażenie to ma postać wynikającą z teorii zderzeń. Odzwierciedla ono trzy aspekty zderzenia reaktywnego

$$k_2 \propto \text{wymagania steryczne} \times \text{szybkość zderzeń} \times \text{warunek energii minimalnej}$$

a) Szybkość zderzeń w gazach

Przewidywaliśmy, że szybkość reakcji, a zatem i stała k_2 , zależą od częstości, z jaką zderzają się cząsteczki. Liczbę zderzeń (pomiędzy A i B) na jednostkę objętości w jednostce czasu nazywamy **gęstością zderzeń** Z_{AB} . Częstość zderzeń pojedynczej



27.1 Przekrój czynny na zderzenie dwóch cząsteczek można traktować jako powierzchnię, w obrębie której musi znajdować się środek poruszającej się cząsteczki A, aby mogło dojść do zderzenia z cząsteczką B. Jeżeli średnice cząsteczek wynoszą d_A i d_B , to promień tego obszaru wynosi $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$, a pole powierzchni jest równe πd^2 .

cząsteczki gazu obliczyliśmy w p. 1.3b. Jak to pokazano w uzasadnieniu 27.1, otrzymany wynik można zaadaptować w wyprowadzeniu następującego wzoru na gęstość zderzeń:

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B] \quad (27.3)$$

W powyższym wyrażeniu σ oznacza **przekrój czynny na zderzenie** (rys. 27.1)

$$\sigma = \pi d^2 \quad d = \frac{1}{2}(d_A + d_B) \quad (27.4)$$

a μ jest masą zredukowaną

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (27.5)$$

Podobnie gęstość zderzeń cząsteczek tego samego rodzaju, których stężenie molowe wynosi $[A]$, dana jest wzorem

$$Z_{AA} = \sigma \left(\frac{4kT}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2 \quad (27.6)$$

Gęstość zderzeń może przyjmować bardzo duże wartości. Na przykład dla azotu ($d = 280$ pm) w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym $Z = 5 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Uzasadnienie 27.1

Z równania (1.30) wynika, że częstość zderzeń z cząsteczki A o masie m_A z innymi cząsteczkami A w gazie wynosi

$$z = \sigma \bar{c}_{wzg} N_A \quad (27.7)$$

gdzie N_A oznacza gęstość liczbową cząsteczek A, a \bar{c}_{wzg} oznacza ich względną szybkość średnią. Z punktu 1.3 wiemy, że

$$\bar{c}_{wzg} = 2^{1/2} \bar{c} \quad \bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (27.8)$$

Przyjmijmy dla wygody $\mu = \frac{1}{2}m$ (dla cząsteczek tego samego rodzaju o masie m), zatem

$$\bar{c}_{wzg} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (27.9)$$

Jeżeli μ jest masą zredukowaną (równ. (27.5)), wyrażenie to będzie opisywać również względną średnią szybkość różnych cząsteczek.

Całkowita gęstość zderzeń jest równa iloczynowi częstości zderzeń i gęstości liczbowej cząsteczek A

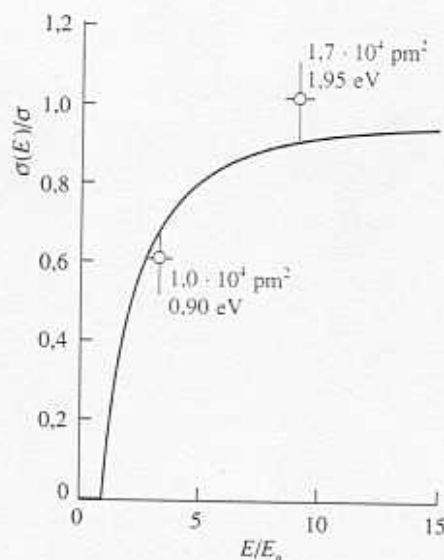
$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z N_A = \frac{1}{2} \sigma \bar{c}_{wzg} N_A^2 \quad (27.10)$$

Czynnik $\frac{1}{2}$ wprowadzamy w celu uniknięcia podwójnego liczenia zderzeń (zderzenie jednej cząsteczki A z drugą cząsteczką A jest liczone jako zderzenie pojedyncze, bez względu na ich nierozróżnialność). W przypadku zderzeń między cząsteczkami A i B, których gęstości liczbowe wynoszą N_A i N_B , gęstość zderzeń wynosi

$$Z_{AB} = \sigma \bar{c}_{wzg} N_A N_B \quad (27.11)$$

Zwróćmy uwagę, że w powyższym wzorze czynnik $\frac{1}{2}$ nie występuje, ponieważ w tym przypadku zderzenie cząsteczki A z dowolną cząsteczką B traktujemy jako pojedyncze zderzenie.

Gęstość liczbowa cząsteczek J wynosi $N_J = N_A [J]$, gdzie $[J]$ jest stężeniem molowym J, N_A zaś stałą Avogadra. Wynikają stąd równania (27.3) i (27.6).



27.2 Zależność reaktywnego przekroju czynnego od energii dana równaniem (27.15). Punkty doświadczalne dotyczą reakcji $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$ (K. Tsukiyama, B. Katz, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1934 (1986))

b) Warunek energetyczny

Zgodnie z teorią zderzeń, szybkość zmian stężenia molowego składnika A w jednostce czasu jest iloczynem gęstości zderzeń i prawdopodobieństwa, że energia zderzenia jest wystarczająco duża. Ostatni warunek można uwzględnić, traktując przekrój czynny na zderzenie jako funkcję energii kinetycznej zbliżających się cząsteczek, które ulegają zderzeniu. Gdy energia kinetyczna jest mniejsza od pewnej wartości progowej ε_a , wówczas przyjmujemy, że przekrój czynny $\sigma(\varepsilon)$ jest równy zero. W dalszej części rozważań iloczyn $N_A \varepsilon_a$ utożsamimy z molową energią aktywacji reakcji E_a . Wobec tego dla zderzeń zachodzących ze względną szybkością zbliżania cząsteczek v_{wzg} (na tym etapie nie jest to średnia szybkość)

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{wzg}N_A[A][B] \quad (27.12)$$

Względna energia kinetyczna ε oraz średnia szybkość powiązane są wzorem $\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{wzg}^2$, zatem $v_{wzg} = (2\varepsilon/\mu)^{1/2}$. Ponieważ w rzeczywistości mamy do czynienia z szerokim zakresem energii, z jakimi zbliżają się cząsteczki w próbce, zatem musimy uśrednić powyżej wyprowadzone wyrażenie, stosując funkcję rozkładu Boltzmann

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left\{ \int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{wzg} f(\varepsilon) d\varepsilon \right\} N_A[A][B] \quad (27.13)$$

Stałą szybkości reakcji rozpoznajemy przeto w wyrażeniu

$$k_2 = N_A \int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{wzg} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (27.14)$$

Załóżmy teraz, że przekrój czynny na reakcję poniżej wartości ε_a jest równy zero, a powyżej tej energii zmienia się jak

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) \sigma \quad (27.15)$$

Taka zależność od energii w ogólnych zarysach zgadza się z danymi doświadczalnymi dla reakcji pomiędzy H i D_2 (rys. 27.2), badanej metodą wiązek molekularnych, którą opiszemy w dalszej części rozdziału. W uzasadnieniu 27.2 wykazemy, że

$$k_2 = N_A \sigma \bar{v}_{wzg} e^{-E_a/RT} \quad (27.16)$$

Uzasadnienie 27.2

W punkcie 1.3a podano rozkład Boltzmanna szybkości cząsteczek. Podstawiając $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, możemy wyrazić go jako funkcję energii kinetycznej. Wówczas $dv = d\varepsilon/(2m\varepsilon)^{1/2}$, zatem równanie (1.22) przekształca się w

$$\begin{aligned} f(v) dv &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right) e^{-\varepsilon/kT} \frac{d\varepsilon}{(2m\varepsilon)^{1/2}} \\ &= 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \\ &= f(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (27.17)$$

Stąd całka, którą mamy obliczyć, przybiera postać

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{wzg} f(\varepsilon) d\varepsilon &= 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) \left(\frac{2\varepsilon}{\mu}\right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \\ &= \left(\frac{8}{\pi\mu kT}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{kT}\right) \int_0^\infty \varepsilon \sigma(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \end{aligned}$$

Stosując przybliżone wyrażenie na $\sigma(\varepsilon)$ (równ. (27.15)), otrzymujemy

$$\int_0^{\infty} \varepsilon \sigma(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \sigma \int_{\varepsilon_a}^{\infty} \varepsilon \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = (kT)^2 \sigma e^{-\varepsilon_a/kT}$$

Skorzystaliśmy z tego, że $\sigma = 0$, gdy $\varepsilon < \varepsilon_a$. Wynika stąd, że

$$\int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{wz\dot{z}} f(\varepsilon) d\varepsilon = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon_a/kT}$$

Po podstawieniu $\varepsilon_a/kT = E_a/RT$ wyrażenie to jest równoważne z równaniem (27.16).

Równanie (27.16) ma postać równania Arrheniusa $k_2 = Ae^{-E_a/RT}$ pod warunkiem, że wykładnicza zależność od temperatury dominuje nad słabą zależnością czynnika przedwykładniczego od pierwiastka z temperatury¹. Z równania wynika, że energię aktywacji E_a można zinterpretować jako minimalną energię kinetyczną, wzdłuż linii zbliżania, niezbędną do zajścia reakcji. Czynniki przedwykładnicze są miarą szybkości, z jaką zachodzą zderzenia w gazie.

Tabela 27.1* Parametry Arrheniusa dla reakcji w fazie gazowej

	$A/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	P
	Doświadczenie	Teoria		
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	$9,4 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^{10}$	102,0	0,16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{10}$	0,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,24 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^{11}$	180,0	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	0,0	4,8

*Więcej wartości zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

c) Ograniczenia steryczne

Najprostsza metoda obliczania wartości stałej k_2 polega na podstawieniu za σ wartości wyznaczonych dla zderzeń niereaktywnych (zwykle otrzymywanych z pomiarów wiskozymetrycznych) lub z tabeli promieni cząsteczkowych. W tabeli 27.1 porównano niektóre wartości czynnika przedwykładniczego wyznaczone w ten sposób z wartościami otrzymanymi z wykresu Arrheniusa (p. 25.5a). Jak wynika z tabeli, jedna z reakcji wykazuje dość dobrą zgodność teorii z doświadczeniem, jednakże dla innych reakcji odchylenia są znaczne. W niektórych przypadkach wartości doświadczalne są kilka rzędów mniejsze od obliczonych, co sugeruje, że energia zderzenia nie stanowi wyłącznego kryterium zachodzenia reakcji oraz że inne czynniki, takie jak względna orientacja zderzających się cząsteczek, odgrywają również istotną rolę. Co więcej, dla jednej z reakcji doświadczalny czynnik przedwykładniczy jest większy niż czynnik obliczony teoretycznie. Wynikałoby stąd, że reakcja zachodzi szybciej, niż zderzają się cząsteczki!

¹Na podstawie ogólnej definicji energii aktywacji (równ. (25.25)) i z równania (27.18) otrzymujemy

$$RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = E_a + \frac{1}{2} RT$$

zatem energia aktywacji wykazuje słabą zależność od temperatury. Zazwyczaj $E_a \gg RT$, więc człon $\frac{1}{2} RT$ można zaniedbać.



27.3 Przekrój czynny na zderzenie odpowiada obszarowi, w którym dochodzi do zwykłego odchylenia toru cząsteczki, natomiast reaktywny przekrój czynny odpowiada obszarowi, w którym zderzeniem towarzyszy przemiana chemiczna

Niezgodność pomiędzy doświadczeniem a teorią możemy zniwelować, wprowadzając **czynnik steryczny** P i zastępując przekrój czynny **reaktywnym przekrojem czynnym** $\sigma^* = P\sigma$ (rys. 27.3). Wówczas wyrażenie na stałą szybkości przybiera postać

$$k_2 = P\sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} \quad (27.18)$$

Wyrażenie to ma postać przewidywaną wcześniej w równaniu (27.2). Czynnik steryczny jest zazwyczaj o kilka rzędów wielkości mniejszy od 1.

Przykład 27.1 Oszacowanie wartości czynnika sterycznego (1)

Oszacuj wartość czynnika sterycznego dla reakcji $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ przebiegającej w temperaturze 628 K, wiedząc, że czynnik przedwykładniczy wynosi $1,24 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Metoda Aby obliczyć wartość P , należy na podstawie równania (27.16) obliczyć czynnik przedwykładniczy A , a następnie wynik porównać z wartością doświadczalną. Stosunek tych wielkości równy jest P . Przekroje czynne dla zderzeń niereaktywnych podano w tabeli 1.3. Najlepszym sposobem oszacowania przekroju czynnego na zderzenie dla różnych cząsteczek kulistych jest obliczenie średnicy zderzenia dla każdej z nich (z zależności $\sigma = \pi d^2$), następnie obliczenie średnicy średniej i na jej podstawie przekroju czynnego. Jednakże, ponieważ żadna z cząsteczek nie jest kulista, prostszy, lecz bardziej przybliżony, sposób polega na obliczeniu średniej wartości z dwóch przekrojów czynnych na zderzenie.

Odpowiedź Masa zredukowana zderzającej się pary cząsteczek wynosi

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = 3,15 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

ponieważ $m_1 = 2,016 \text{ u}$ dla H_2 i $m_2 = 28,05 \text{ u}$ dla C_2H_4 (jednostkę masy atomowej 1 u zdefiniowano na wewnętrznej stronie okładki). Zatem

$$\left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = 2,65 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Z tabeli 1.3 odczytujemy $\sigma(\text{H}_2) = 0,27 \text{ nm}^2$, a $\sigma(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,64 \text{ nm}^2$, przeto średni przekrój czynny na zderzenie wynosi $\sigma = 0,46 \text{ nm}^2$. Stąd

$$A = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A = 7,33 \cdot 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Doświadczalnie wyznaczona wartość $A = 1,24 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, z czego wynika, że $P = 1,7 \cdot 10^{-6}$.

Komentarz Bardzo mała wartość P jest jedną z przyczyn konieczności zastosowania katalizatora, by reakcja ta zachodziła z odpowiednią szybkością. Ogólnie, im bardziej złożone są cząsteczki, tym mniejsza jest wartość P .

Zadanie 27.1 Stwierdzono, że w temperaturze 298 K dla reakcji $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$ wartość A wynosi $4,0 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Wiedząc, że $\sigma(\text{NO}) = 0,42 \text{ nm}^2$, oraz $\sigma(\text{Cl}_2) = 0,93 \text{ nm}^2$, oblicz wartość czynnika P dla tej reakcji.

[0,018]

Przykładem reakcji, dla której możliwe jest obliczenie czynnika sterycznego, jest reakcja $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$. Wartość doświadczalna P wynosi tu 4,8. Odległość między cząsteczkami reagentów, przy której reakcja ta zachodzi, jest znacznie większa niż odległość potrzebna do odchylenia trajektorii zbliżającej się cząsteczki w zderzeniu niereaktywnym. Uważa się przeto, że reakcja ta zachodzi zgodnie z **mechanizmem harpunowym**. Ten trafny termin wywodzi się z modelu, w którym atom K zbliża się do cząsteczki Br_2 i w pewnej odległości pomiędzy nimi następuje przeskok elektronu (harpun) od K do Br_2 . Wówczas w miejsce obojętnego atomu i cząsteczki powstają dwa jony, pojawia się zatem między nimi przyciąganie kulombowskie (odpowiednik liny harpuna). Pod wpływem tego oddziaływania jony zbliżają się do siebie (zwijanie liny) i następuje reakcja, w wyniku której powstaje KBr i Br . Ponieważ mechanizm harpunowy powoduje zwiększenie przekroju czynnego na zderzenia reaktywne, szybkość tej reakcji obliczona na podstawie przekrojów czynnych dla zwykłego kontaktu mechanicznego pomiędzy K i Br_2 prowadzi do znacznie zaniżonych wartości.

Przykład 27.2 Oszacowanie wartości czynnika sterycznego (2)

Oszacuj wartość P dla mechanizmu harpunowego, obliczając odległość, przy której przeskok elektronu z K do Br_2 jest uprzywilejowany energetycznie.

Metoda Należy rozpocząć od ustalenia wszystkich wkładów do energii oddziaływania pomiędzy zderzającymi się reagentami. Dla reakcji $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$ istnieją trzy wkłady do energii. Pierwszym z nich jest energia jonizacji I atomu K , drugim powinowactwo elektronowe $E_{p.e.}$ cząsteczki Br_2 . Trzeci wkład pochodzi od energii przyciągania kulombowskiego pomiędzy utworzonymi jonami. Dla odległości R pomiędzy jonami energia ta wynosi $-e^2/4\pi\epsilon_0 R$. Przeskok elektronu następuje, gdy suma tych trzech wkładów zmienia wartość z dodatniej na ujemną (czyli gdy jest ona równa zeru).

Odpowiedź Gdy przeskok następuje w odległości R , wypadkowa zmiana energii wynosi

$$E = I - E_{p.e.} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Energia jonizacji I jest większa od $E_{p.e.}$, zatem energia E staje się ujemna, gdy R zmniejszy się poniżej wartości krytycznej R^* danej równaniem

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^*} = I - E_{p.e.}$$

Gdy reagenty znajdują się w tej odległości, następuje przeskok elektronu z K na Br_2 , przeto reaktywny przekrój czynny wynosi $\sigma^* = \pi R^{*2}$. Taka wartość σ^* oznacza, że czynnik steryczny P jest równy

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^{*2}}{d^2} = \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d(I - E_{p.e.})} \right\}^2$$

gdzie $d = R(K) + R(Br_2)$. Podstawiając $I = 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (czyli $7,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), $E_{p.e.} \approx 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (czyli $4,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) oraz $d = 400 \text{ pm}$, otrzymujemy $P = 4,2$, co dobrze zgadza się z wartością doświadczalną (4,8).

Zadanie 27.2 Oszacuj wartość P dla reakcji harpunowej pomiędzy Na i Cl_2 . W obliczeniach przyjmij $d \approx 350 \text{ pm}$, $E_{p.e.} \approx 230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Przykład 27.2 ilustruje dwa istotne aspekty dotyczące czynnika sterycznego. Po pierwsze, koncepcja czynnika sterycznego nie jest tylko kwestią czysto formalną, albowiem w niektórych przypadkach wartość liczbowa P można oszacować teoretycznie. Po drugie (niestety) większość reakcji jest znacznie bardziej skomplikowana niż $K + Br_2$, zatem P nie można obliczyć w tak prosty sposób. Niezbędna jest przeto teoria bardziej zaawansowana, która pozwoli nam obliczyć, a nie jedynie szacować, wartość tego parametru. Wprowadzimy ją sukcesywnie w p. 27.4 i następnych.

27.2 Reakcje kontrolowane przez dyfuzję

Zderzenia pomiędzy reagentami w roztworach zachodzą w sposób odmienny niż w fazie gazowej. W roztworze cząsteczki reagentów muszą bowiem torować sobie drogę pomiędzy rozpuszczalnikiem, w wyniku czego częstość zderzeń w porównaniu z gazem znacznie maleje. Jednakże, ponieważ migrują one wolniej, dwie zderzające się cząsteczki pozostają blisko siebie znacznie dłużej niż w fazie gazowej. Takie przyleganie jednej cząsteczki do drugiej spowodowane obecnością spowalniających je cząsteczek rozpuszczalnika nosi nazwę **efektu klatkowego**. Para kontaktowa może zgromadzić dostateczną ilość energii, by zaszła reakcja, nawet jeśli w chwili powstawania para energii tej nie miała. W roztworze energia aktywacji jest wielkością bardziej złożoną niż w fazie gazowej, ponieważ para kontaktowa otoczona jest rozpuszczalnikiem. Należy więc rozważyć energię całości, tj. pary i otaczającego ją zespołu cząsteczek rozpuszczalnika.

a) Rodzaje reakcji

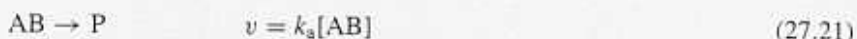
Złożony proces wypadkowy można rozłożyć na etapy składowe, przyjmując prosty schemat kinetyczny. Załóżmy, że szybkość tworzenia pary kontaktowej AB jest reakcją pierwszego rzędu względem każdego z reagentów A i B



Jak to wykażemy, wartość stałej k_d (gdzie indeks d odnosi się do dyfuzji) określona jest przez dyfuzję A i B. Para kontaktowa może rozpaść się przed zajściem reakcji lub przereagować z utworzeniem produktu P. Zakładając, że obydwie z tych procesów są reakcjami pseudopierwszego rzędu (gdzie rozpuszczalnik może odgrywać pewną rolę), możemy zapisać



oraz



Stężenie AB (w stanie stacjonarnym) można więc wyznaczyć z równania na wypadkową szybkość zmiany stężenia AB

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k'_d[AB] - k_a[AB] \approx 0 \quad (27.22)$$

Rozwiązaniem tego równania jest

$$[AB] \approx \frac{k_d[A][B]}{k_a + k'_d} \quad (27.23)$$

Wypadkowe równanie na szybkość tworzenia produktów ma zatem postać

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[AB] = k_2[A][B] \quad k_2 = \frac{k_a k_d}{k_a + k'_d} \quad (27.24)$$

Wyróżnia się dwa graniczne przypadki tego równania. Gdy szybkość rozpadu pary

kontaktowej, która nie przereagowała, jest dużo mniejsza niż szybkość tworzenia produktu, czyli $k'_d \ll k_a$, wówczas efektywna stała szybkości reakcji wynosi

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d \quad (27.25)$$

W takim przypadku, który nosi nazwę **reakcji ograniczonej dyfuzją**, szybkość reakcji jest kontrolowana przez szybkość dyfuzji cząsteczek reagentów poprzez ośrodek. Wskaźnikiem, że reakcja zachodzi w obszarze dyfuzyjnym, jest wartość stałej szybkości rzędu $10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lub większa. Ponieważ rekombinacja rodników odznacza się bardzo małą energią aktywacji, reakcje te zachodzą często w obszarze dyfuzyjnym.

Jeśli energia aktywacji reakcji tworzenia AB jest znaczna, to mówimy, że zachodzi **reakcja ograniczona aktywacją** (kontrolowana przez energię aktywacji reakcji). Wówczas $k_a \ll k'_d$, zatem

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k'_d} = k_a K \quad (27.26)$$

gdzie K jest stałą równowagi reakcji $A + B \rightleftharpoons AB$. W tym przypadku granicznym reakcja przebiega z szybkością, z jaką energia z otaczającego rozpuszczalnika ulega akumulacji w parze kontaktowej. Przykładowe wartości doświadczalne parametrów reakcji podano w tabeli 27.2.

Tabela 27.2* Parametry Arrheniusa dla reakcji w roztworze

	Rozpuszczalnik	$A/(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ solwoliza	woda	$7,1 \cdot 10^{16}$	100
	etanol	$3,0 \cdot 10^{13}$	112
	chloroform	$1,4 \cdot 10^4$	45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{OH}^-$	etanol	$4,3 \cdot 10^{11}$	89,5

*Więcej wartości zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

b) Reakcja ograniczona dyfuzją

Szybkość reakcji ograniczonej dyfuzją można obliczyć, rozważając szybkość dyfuzji substratów. Jak to pokażemy w uzasadnieniu 27.3, stała szybkości reakcji, w której dwie cząsteczki reagują, gdy znajdują się w odległości R^* od siebie, dana jest wzorem

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \quad (27.27)$$

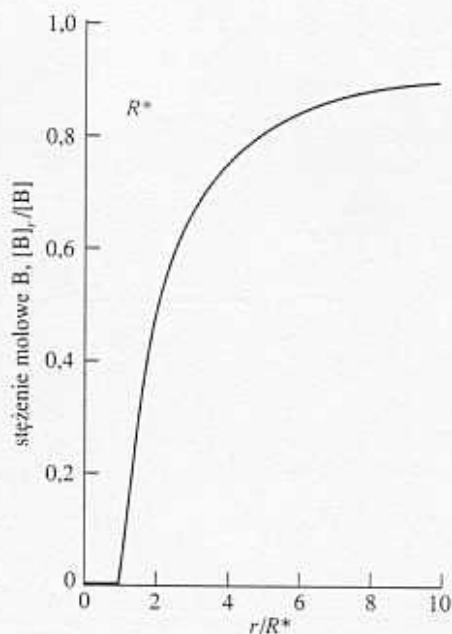
gdzie D jest sumą współczynników dyfuzji obydwu substratów w roztworze.

Uzasadnienie 27.3

Zgodnie z równaniem dyfuzji ($D_B \nabla^2[B] = \partial[B]/\partial t$, p. 24.11), gdy układ osiągnął stan stacjonarny ($\partial[B]/\partial t = 0$), stężenie B spełnia warunek $\nabla^2[B]_r = 0$, gdzie indeks r oznacza wielkość zmieniającą się z odległością r . Dla układu o symetrii sferycznej ∇^2 można zastąpić pochodną radialną (patrz tab. 11.1), zatem równanie spełnione przez $[B]_r$ przybiera postać

$$\frac{d^2[B]_r}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d[B]_r}{dr} = 0 \quad (27.28)$$

Ogólne rozwiązanie tego równania jest następujące:



27.4 Profil stężenia dla reakcji w roztworze. Cząsteczka B dyfunduje w kierunku cząsteczki innego substratu i po osiągnięciu odległości R^* reaguje z nią

$$[B]_r = a + \frac{b}{r} \quad (27.29)$$

Aby określić wartości obu stałych, musimy rozważyć dwa warunki brzegowe. Pierwszy, gdy $r \rightarrow \infty$, wówczas $[B]_r$ jest równe stężeniu w głębi roztworu $[B]$, drugi zaś, gdy $r = R^*$ (odległość, przy której zachodzi reakcja), stężenie B jest równe zero. Wynika stąd, że $a = [B]$ i $b = -R^*[B]$, a stąd (dla $r \geq R^*$)

$$[B]_r = \left(1 - \frac{R^*}{r}\right) [B] \quad (27.30)$$

Zależność stężenia od odległości wyrażoną tym równaniem przedstawiono na rysunku 27.4.

Szybkość reakcji jest równa strumieniowi (molowemu) J substratów B w kierunku A pomnożonemu przez powierzchnię kuli o promieniu R^*

$$\text{szybkość reakcji} = 4\pi R^{*2} J \quad (27.31)$$

Z pierwszego prawa Ficka (równ. (24.8)) wynika, że strumień w kierunku A jest proporcjonalny do gradientu stężenia, zatem dla promienia R^*

$$J = D_B \left(\frac{d[B]_r}{dr} \right)_{r=R^*} = \frac{D_B [B]}{R^*}$$

(Ponieważ interesuje nas strumień w kierunku malejącej wartości r , dokonano zmiany znaku). Wprowadzając ten warunek do poprzedniego wyrażenia, otrzymujemy

$$\text{szybkość reakcji} = 4\pi R^* D_B [B] \quad (27.32)$$

Szybkość reakcji ograniczonej dyfuzją jest równa średniemu przepływowi cząsteczek B w kierunku wszystkich cząsteczek A w układzie. Jeśli stężenie substancji A w głębi roztworu wynosi $[A]$, to liczba cząsteczek A w objętości V układu jest równa $N_A [A] V$. Przeważa całkowity napływ wszystkich cząsteczek B w kierunku wszystkich cząsteczek A wynosi $4\pi R^* D_B N_A [A] [B] V$. Ponieważ założenie, że wszystkie cząsteczki A są stacjonarne, jest mało realistyczne, w miejsce współczynnika D_B należy wprowadzić sumę współczynników dyfuzji obu substratów $D = D_A + D_B$. Wówczas szybkość zmiany stężenia AB dana jest wzorem

$$\frac{d[AB]}{dt} = 4\pi R^* D N_A [A] [B] \quad (27.33)$$

Zatem stała szybkości reakcji ograniczonej dyfuzją jest zgodna z równaniem (27.27).

Równanie (27.27) można dalej rozwinąć, korzystając z równania Stokesa-Einsteina (24.73), wiążącego stałą dyfuzji z wartościami promieni hydrodynamicznych R_A i R_B każdej z cząsteczek w ośrodku o lepkości η

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta R_A} \quad D_B = \frac{kT}{6\pi\eta R_B} \quad (27.34)$$

Ponieważ równania te mają charakter przybliżony, niewiele większy błąd popełnimy, przyjmując, że $R_A = R_B = \frac{1}{2} R^*$, co prowadzi do zależności

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad (27.35)$$

(R oznacza tutaj stałą gazową). Brak zależności od promieni (ulegają one skróceniu) oznacza, że gdy promienie cząsteczek są duże, stałe dyfuzji są małe, lecz większy

promień reaktywnego zderzenia powoduje, że cząsteczki, aby się spotkać, pokonują mniejsze odległości. W takim przybliżeniu stała szybkości nie zależy od rodzaju reagentów, a jedynie od temperatury i lepkości rozpuszczalnika.

Przykład objaśniający

W temperaturze 298 K stała szybkości rekombinacji atomów I w heksanie, którego lepkość wynosi 0,326 cP (1 cP = 10^{-1} kg · m⁻¹ · s⁻¹), jest równa

$$k_d = \frac{8 \cdot (8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (298 \text{ K})}{3 \cdot (3,26 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})} = 2,0 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ponieważ $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ l}$, wartość ta odpowiada $2,0 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Doświadczalna wartość jest równa $1,3 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, zatem biorąc pod uwagę zastosowane przybliżenia, uzyskujemy zgodność bardzo dobrą.

27.3 Równanie bilansu materiałowego

Dyfuzja substratów odgrywa ważną rolę w wielu procesach chemicznych. Przykładowo wymieńmy dyfuzję cząsteczek O₂ do czerwonych ciałek krwi lub cząsteczek gazu do powierzchni katalizatora. Z zarysem stosownych obliczeń możemy się zapoznać, rozważając równanie dyfuzji (p. 24.11) uogólnione tak, aby uwzględnić dodatkowo, że dyfundujące i przepływające cząsteczki mogą również reagować.

a) Sformułowanie równania

Rozważmy niewielki element objętości reaktora chemicznego (lub komórki biologicznej). Wypadkowa szybkość, z jaką cząsteczki J wchodzi do rozważanego elementu objętości na drodze dyfuzji i konwekcji (przepływu), dana jest równaniem (24.78)

$$\frac{\partial[J]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[J]}{\partial x^2} - v \frac{\partial[J]}{\partial x} \quad (27.36)$$

Przy założeniu, że J zanika zgodnie z reakcją pseudopierwszego rzędu, wypadkowa szybkość zmian stężenia molowego spowodowana reakcją chemiczną wynosi

$$\frac{\partial[J]}{\partial t} = -k[J] \quad (27.37)$$

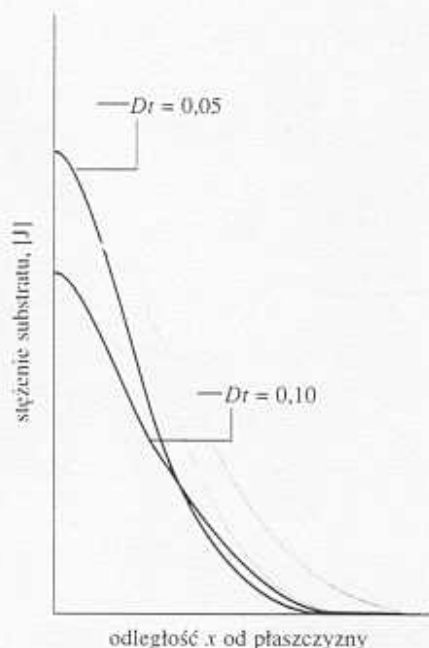
Zatem wypadkowa szybkość zmian stężenia J dana jest równaniem

$$\frac{\partial[J]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[J]}{\partial x^2} - v \frac{\partial[J]}{\partial x} - k[J] \quad (27.38)$$

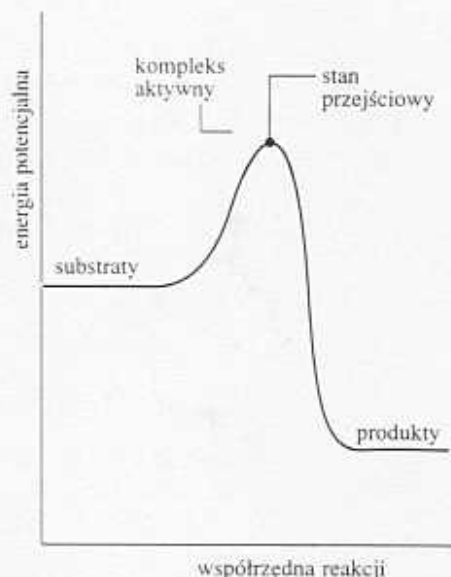
Równanie (27.38) nosi nazwę **równania bilansu materiałowego**. Gdy stała szybkości jest duża, wówczas [J] maleje gwałtownie. Natomiast gdy współczynnik dyfuzji jest duży, spadek stężenia J jest kompensowany przez szybką dyfuzję do danego obszaru. Człon konwekcyjny, który może reprezentować wpływ mieszania, w zależności od znaku v związany jest z dopływem lub wypływem reagentów z rozważanego obszaru reakcji.

b) Rozwiązanie równania

Równanie bilansu materiałowego jest cząstkowym równaniem różniczkowym drugiego rzędu. W ogólności równania tego typu nie są łatwe do rozwiązania. Pewien zarys



27.5 Profile stężenia dla układu, w którym zachodzi dyfuzja i reakcja (np. słup roztworu w probówce), a jeden z substratów początkowo znajduje się w warstwie przy $x = 0$. Gdy reakcja nie zachodzi (linie szare), profile stężeń są takie same jak na rys. 24.24 (wartości D i k przyjęto dowolnie)



27.6 Przykładowy profil reakcji chemicznej. Oś odciętych odpowiada współrzędnej reakcji, oś rzędnych zaś energii potencjalnej. Kompleks aktywny jest związany z obszarem w pobliżu maksimum potencjału, a stan przejściowy odpowiada samemu maksimum

rozwiązania można jednak uchwycić, rozważając np. szczególny przypadek, w którym zaniedbuje się przepływ konwekcyjny (np. reakcja bez mieszania w zlewce)

$$\frac{\partial [J]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [J]}{\partial x^2} - k[J] \quad (27.39)$$

Jeśli $[J]$ jest rozwiązaniem równania w nieobecności reakcji (czyli gdy $k = 0$), to gdy zachodzi reakcja ($k > 0$), rozwiązaniem tego równania jest

$$[J]^* = k \int_0^t [J] e^{-kt} dt + [J] e^{-kt} \quad (27.40)$$

Z jednym z rozwiązań równania dyfuzji spotkaliśmy się wcześniej (równ. (24.79)). Jest ono rozwiązaniem dla układu, w którym początkowo $n_0 N_A$ cząsteczek pokrywa powierzchnię A

$$[J] = \frac{n_0 e^{-x^2/4Dt}}{A(\pi Dt)^{1/2}} \quad (27.41)$$

Podstawiając powyższe równanie do równania (27.40) i po scałkowaniu, otrzymujemy zależność stężenia J od odległości od powierzchni warstwy początkowej w trakcie dyfuzji i przebiegu reakcji w znajdującym się nad tą powierzchnią roztworze (rys. 27.5).

Nawet taki względnie prosty przykład jest trudny do rozwiązania i jedynie w pewnych szczególnych przypadkach pełne równanie bilansu materiałowego można rozwiązać analitycznie. W większości współczesnych prac dotyczących projektowania i modelowania kinetycznego reaktorów wykorzystuje się metody numeryczne, co pozwala na stosunkowo łatwe rozwiązanie równania dla układów bardziej rzeczywistych. Jedne z ciekawszych zastosowań dotyczyły badań nad periodycznymi zmianami reakcji oscylujących w przestrzeni, o których wzmiankowano w p. 26.8.

Teoria kompleksu aktywnego

Obecnie zajmiemy się bardziej szczegółowymi obliczeniami stałych szybkości reakcji, korzystając z koncepcji termodynamiki statystycznej rozwiniętych w rozdziale 20. Podejście, które tutaj przedstawimy, nosi nazwę **teorii kompleksu aktywnego**. Zaleta tej teorii polega na tym, że wielkość odpowiadająca czynnikowi sterycznemu pojawia się w równaniu niejako w sposób automatyczny, przeto P nie musi być wprowadzane do równania *post factum*. Teoria kompleksu aktywnego jest próbą określenia głównych czynników wpływających na wartość stałej szybkości reakcji na podstawie modelu zdarzeń elementarnych zachodzących w trakcie reakcji.

27.4 Współrzędna reakcji i stan przejściowy

Ogólny profil zmian energii potencjalnej substratów A i B w trakcie dwucząsteczkowej reakcji elementarnej przedstawiono na rysunku 27.6. Początkowo w układzie obecne są jedynie substraty A i B. W miarę postępu reakcji reagenty zbliżają się do siebie, ulegają odkształcaniu, zaczynają wymieniać lub uwalniać atomy. Energia potencjalna układu rośnie do maksimum, a klaster atomów odpowiadający obszarowi w pobliżu maksimum potencjału nosi nazwę **kompleksu aktywnego**. Po przejściu przez maksimum, w wyniku przegrupowania atomów, energia potencjalna spada, osiągając w końcu wartość charakterystyczną dla produktów. Punkt kulminacyjny reakcji odpowiada maksymalnej wartości energii potencjalnej. W tym bowiem punkcie dwie reagujące cząsteczki znajdują się na tyle blisko siebie i są tak odkształcone, że niewielka dalsza dystorsja powoduje ich przejście w kierunku produktów. Taka

szczególna konfiguracja nosi nazwę **stanu przejściowego** reakcji. Chociaż niektóre cząsteczki osiągają stan przejściowy, mogą one jednak z powrotem przekształcić się w substraty. Jeśli jednak cząsteczki przejdą przez konfigurację stanu przejściowego, to nieuchronnie z takiego zderzenia powstaną produkty².

27.5 Równanie Eyringa

Teoria kompleksu aktywnego przedstawia reakcję pomiędzy A i B jako zachodzącą poprzez utworzenie aktywnego kompleksu C^\ddagger , który rozpada się w reakcji jednocząsteczkowej do produktów P ze stałą szybkości k^\ddagger



Stężenie kompleksu aktywnego jest proporcjonalne do stężenia substratów i niebawem wykażemy, że³

$$[C^\ddagger] = K^\ddagger[A][B] \quad (27.43)$$

gdzie K^\ddagger jest stałą proporcjonalności (o wymiarze 1/stężenie). Wynika stąd, że

$$v = k_2[A][B] \quad k_2 = k^\ddagger K^\ddagger \quad (27.44)$$

Naszym zadaniem jest obliczenie stałej szybkości k^\ddagger oraz stałej proporcjonalności K^\ddagger .

a) Szybkość rozpadu kompleksu aktywnego

Z kompleksu aktywnego, jeśli przejdzie on przez stan przejściowy, mogą powstać produkty. Jeżeli kwazioscylacyjny ruch kompleksu aktywnego wzdłuż współrzędnej reakcji zachodzi z częstością ν , to częstość, z jaką klaster atomów tworzących ten kompleks zbliża się do stanu przejściowego, jest również równa ν . Jednakże może się zdarzyć, że nie każda oscylacja wzdłuż współrzędnej reakcji przeprowadza kompleks przez stan przejściowy. Na przykład siła odśrodkowa związana z rotacją może wносить również ważny wkład do rozpadu kompleksu aktywnego. W niektórych przypadkach kompleks może obracać się zbyt wolno lub obracać się szybko, lecz wokół złej osi. Zatem zakładamy, że szybkość przechodzenia kompleksu aktywnego przez stan przejściowy jest proporcjonalna do częstości oscylacji wzdłuż współrzędnej reakcji

$$k^\ddagger = \kappa \nu \quad (27.45)$$

gdzie κ jest **współczynnikiem przejścia**. Gdy brak jest stosownej informacji, zakłada się, że κ wynosi około 1.

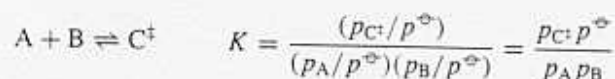
b) Stężenie kompleksu aktywnego

Najprostszą metodą wyznaczenia stężenia kompleksu aktywnego jest założenie, że pomiędzy substratami a kompleksem ustala się stan równowagi wstępnej⁴

²Nazwy kompleks aktywny i stan przejściowy uważane są często za synonimy, jednakże należy je rozróżniać. Teoria kompleksu aktywnego często nosi nazwę **teorii stanu przejściowego**.

³W bieżącym rozdziale pojawia się duże zapotrzebowanie na literę K. Różne jej znaczenia podsumowano w tabeli 27.3 zamieszczonej na końcu rozdziału.

⁴We wcześniejszych wydaniach podręcznika posłużono się odmienną argumentacją. Ponieważ nic nie wiadomo o obsadzeniu poziomów kompleksu aktywnego, jedynym uzasadnionym założeniem było przyjęcie, że obsadzenie zależy tylko od energii, a nie od rodzaju poziomu (czy należy on do A, B lub C^\ddagger). Takie założenie jednakowego prawdopodobieństwa *a priori* prowadzi do tego samego co tutaj wyniku, ma jednak tę zaletę, że unika się założenia istnienia równowagi pomiędzy substratami a kompleksem aktywnym. Natomiast wadą takiego podejścia jest to, że jest nieco mniej bezpośrednie. Bardziej szczegółowy opis tego zagadnienia można znaleźć w drugim wydaniu podręcznika.



Ciśnienie cząstkowe p_j można wyrazić za pomocą stężeń molowych, korzystając z zależności $p_j = RT[J]$, stąd

$$[C^\ddagger] = K \frac{RT}{p^\ominus} [A][B] \quad (27.46)$$

z czego wynika, że

$$K^\ddagger = K \frac{RT}{p^\ominus} \quad (27.47)$$

Pozostaje nam jedynie obliczyć wartość stałej równowagi K .

W punkcie 20.7 pokazaliśmy, jak na podstawie danych dotyczących struktury można obliczać stałe równowagi. Równanie (20.56) można zastosować tutaj bezpośrednio

$$K = \frac{N_A q_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (27.48)$$

gdzie

$$\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B) \quad (27.49)$$

a q_j^\ominus są standardowymi molowymi funkcjami rozdziału zdefiniowanymi w p. 20.2. Zauważmy, że jednostką N_A i q_j jest mol^{-1} , przeto K jest wielkością bezwymiarową (jak każda stała równowagi).

W końcowym etapie tej części obliczeń uwagę naszą skoncentrujemy na funkcji rozdziału kompleksu aktywnego. Założyliśmy uprzednio, że jedno z drgań kompleksu C^\ddagger wzdłuż współrzędnej reakcji przeprowadza go przez stan przejściowy. Funkcja rozdziału dla tego drgania ma postać

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (27.50)$$

gdzie ν jest jego częstością (ta sama częstość określa k^\ddagger). Drganie to odznacza się znacznie mniejszą częstością niż zwykłe drgania w cząsteczkach, ponieważ odnosi się ono do kompleksu, który się rozpada (rys. 27.7), przeto stała siłowa jest bardzo mała⁵. Zatem, ponieważ $h\nu/kT \ll 1$, funkcję wykładniczą można rozwinąć w szereg, wówczas funkcja rozdziału redukuje się do

$$q = \frac{1}{1 - (1 - \frac{h\nu}{kT} + \dots)} \approx \frac{kT}{h\nu} \quad (27.51)$$

Stąd możemy zapisać

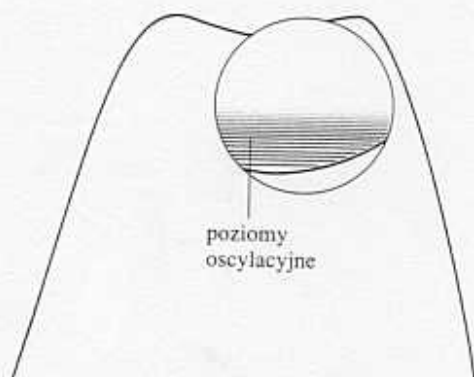
$$q_{C^\ddagger} \approx \frac{kT}{h\nu} \bar{q}_{C^\ddagger} \quad (27.52)$$

gdzie \bar{q} oznacza funkcję rozdziału dla wszystkich pozostałych rodzajów ruchu kompleksu aktywnego. Wyrażenie na stałą K^\ddagger przybiera przeto postać

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu} \bar{K} \quad \bar{K} = \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} \right) e^{-\Delta E_0/RT} \quad (27.53)$$

gdzie $(p^\ominus/RT)\bar{K}$ jest pewnym rodzajem stałej równowagi, w której pominięto jedno z drgań normalnych kompleksu C^\ddagger .

⁵Pojawia się tutaj prawdziwy problem. Rysunek 27.7 jest prawdopodobnie zbyt uproszczeniem, gdyż w wielu przypadkach na szczycie bariery nie pojawia się wgłębienie, a krzywizna energii potencjalnej, a zatem i stała siłowa są ujemne. Formalnie odpowiada to urojonej częstości drgań. Problem ten tutaj zignorujemy, polecając literaturę uzupełniającą.



współrzędna reakcji

27.7 W prostym opisie kompleksu aktywnego w pobliżu stanu przejściowego pojawia się szerokie, płytkie wgłębienie na powierzchni energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej reakcji. W takiej studni potencjału drgania kompleksu aktywnego są harmoniczne i niemalże klasyczne (patrz przypis 5)

c) Stała szybkości

Połączmy teraz wszystkie obliczenia cząstkowe w jedno równanie

$$k_2 = k^\ddagger K^\ddagger = \kappa v \frac{kT}{hv} \bar{K} \quad (27.54)$$

Na tym etapie nieznaną wartość częstości v skraca się i w wyniku otrzymujemy równanie Eyringa

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \bar{K} \quad (27.55)$$

Stałą \bar{K} można obliczyć z równania (27.53) na podstawie funkcji rozdziału reagentów A, B i C^\ddagger . Zatem w zasadzie dysponujemy bezpośrednim wyrażeniem do obliczania stałej szybkości reakcji dwucząsteczkowej drugiego rzędu na podstawie parametrów molekularnych reagentów i kompleksu aktywnego oraz wielkości κ .

Funkcje rozdziału dla substratów można łatwo obliczyć, korzystając z danych spektroskopowych dotyczących struktury ich poziomów energetycznych lub na podstawie przybliżonych wzorów zamieszczonych w tabeli 20.2. Trudność w stosowaniu równania Eyringa polega na obliczeniu funkcji rozdziału dla kompleksu aktywnego C^\ddagger , albowiem w zasadzie nie można tutaj dokonać odpowiednich pomiarów spektroskopowych, przeto zmuszeni jesteśmy czynić założenia co do jego rozmiarów, kształtu i struktury. Problem ten zilustrujemy na dwóch prostych przykładach.

d) Zderzenia cząsteczek bez uwzględniania ich wewnętrznej struktury

Jako pierwszy przykład rozważmy dwie modelowe cząsteczki A i B (ich wewnętrzną strukturę na razie zaniedbujemy), które, zderzając się, tworzą kompleks aktywny przypominający cząsteczkę dwuatomową. Substraty $J = A, B$ możemy potraktować jako „atomy”, jedyny wkład do ich funkcji rozdziału wnoszą człony translacyjne

$$q_J^\ominus = \frac{V_m^\ominus}{\Lambda_J^3} \quad \Lambda_J = \frac{h}{(2\pi m_J kT)^{1/2}} \quad V_m^\ominus = \frac{RT}{p^\ominus} \quad (27.56)$$

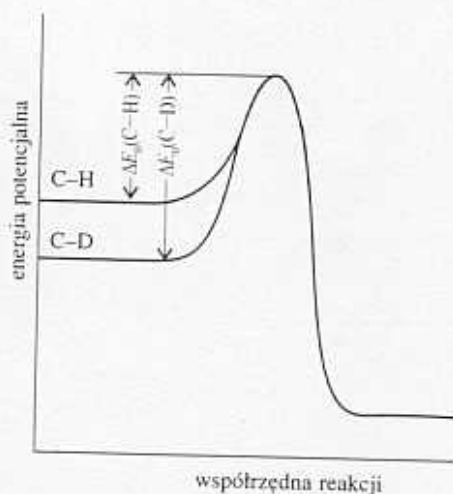
Kompleks aktywny jest klasterem „dwuatomowym” o masie $m_C = m_A + m_B$ i momencie bezwładności I . Ponadto ma on jedno drganie normalne, które odpowiada ruchowi wzdłuż współrzędnej reakcji, przeto drganie to nie pojawia się we wzorze na \bar{q}_{C^\ddagger} . Wynika stąd, że standardowa molowa funkcja rozdziału kompleksu aktywnego ma postać

$$\bar{q}_{C^\ddagger} = \left(\frac{2IkT}{\hbar^2} \right) \frac{V_m^\ominus}{\Lambda_{C^\ddagger}^3} \quad (27.57)$$

Moment bezwładności dwuatomowej cząsteczki o długości wiązania r wynosi μr^2 , gdzie $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ jest masą zredukowaną. W rezultacie otrzymujemy następujące wyrażenie na stałą szybkości:

$$\begin{aligned} k_2 &= \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \left(\frac{N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3}{\Lambda_{C^\ddagger}^3 V_m^\ominus} \right) \left(\frac{2IkT}{\hbar^2} \right) e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \kappa \frac{kT}{h} N_A \left(\frac{\Lambda_A \Lambda_B}{\Lambda_{C^\ddagger}} \right)^3 \left(\frac{2IkT}{\hbar^2} \right) e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \kappa N_A \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \pi r^2 e^{-\Delta E_0/RT} \end{aligned} \quad (27.58)$$

Na koniec, przyrównując reaktywny przekrój czynny σ^* do $\kappa \pi r^2$, dochodzimy dokładnie do takiego samego wyrażenia, jakie otrzymaliśmy wcześniej na podstawie prostej teorii zderzeń (równ. (27.16)).



27.8 Zmiany profilu energetycznego reakcji spowodowane deuterowaniem rozrywanego wiązania C—H. Jedyną znaczącą zmianą dotyczy energii punktu zerowego reagentów, która dla C—D jest niższa niż dla C—H; w rezultacie energia aktywacji rozerwania wiązania C—D jest wyższa niż C—H

e) Kinetyczny efekt izotopowy

Jako drugi przykład rozważmy wpływ deuterowania na reakcję, której etapem limitującym szybkość jest zerwanie wiązania C—H. Obserwowanym faktem doświadczalnym, który chcemy wyjaśnić, jest **kinetyczny efekt izotopowy**, czyli spadek szybkości reakcji spowodowany deuterowaniem. Wykażemy, że różnica związana jest z niższą energią aktywacji zrywania wiązania C—H w porównaniu z wiązaniem C—D, co spowodowane jest wyższą energią punktu zerowego w pierwszym przypadku.

Współrzędna reakcji odpowiada rozciąganiu wiązania C—H, a na rysunku 27.8 przedstawiono profil energii potencjalnej dla tego przypadku. Po zdeuterowaniu największa zmiana dotyczy obniżenia energii punktu zerowego tego wiązania (ponieważ atom deuteru jest cięższy). Jednakże całkowity profil reakcji nie obniża się, albowiem stała siłowa odpowiedniego drgania w stanie przejściowym jest bardzo mała, zatem ze współrzędną reakcji związana jest niewielka energia punktu zerowego niezależnie od tego, czy kompleks ten tworzy proton, czy też deuteron.

Zakładamy, że deuterowanie wpływa jedynie na współrzędną reakcji, przeto funkcje rozdziału wszystkich innych ruchów wewnętrznych pozostają takie same. Choć w zasadzie translacyjne funkcje rozdziału zmieniają się przy deuterowaniu, to jednak masa pozostałej części cząsteczki jest zazwyczaj na tyle duża, że zmiana ta praktycznie jest bez znaczenia. Wartość ΔE_0 zmienia się ze względu na zmianę energii punktu zerowego

$$\begin{aligned} \Delta E_0(\text{C—D}) - \Delta E_0(\text{C—H}) &= N_A \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega(\text{C—H}) - \frac{1}{2} \hbar \omega(\text{C—D}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} N_A \hbar k_f^{1/2} \left(\frac{1}{\mu_{\text{CH}}^{1/2}} - \frac{1}{\mu_{\text{CD}}^{1/2}} \right) \end{aligned} \quad (27.59)$$

gdzie k_f oznacza stałą siłową wiązania, μ zaś masę zredukowaną (p. 16.9). Ponieważ wszystkie funkcje rozdziału są takie same (z założenia), stosunek stałych szybkości dla dwóch procesów wynosi

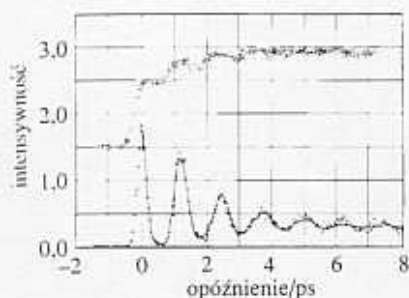
$$\frac{k(\text{C—D})}{k(\text{C—H})} = e^{-\lambda} \quad \lambda = \frac{\hbar k_f^{1/2}}{2kT} \left(\frac{1}{\mu_{\text{CH}}^{1/2}} - \frac{1}{\mu_{\text{CD}}^{1/2}} \right) \quad (27.60)$$

Zauważmy, że ponieważ $\mu_{\text{CD}} > \mu_{\text{CH}}$, zatem $\lambda > 0$. Z równania tego wynika, że w temperaturze pokojowej rozerwanie wiązania C—H powinno być siedem razy szybsze niż wiązania C—D, gdy pozostałe warunki są takie same.

f) Doświadczalna obserwacja kompleksu aktywnego

Jeszcze do niedawna bezpośrednia spektroskopowa obserwacja kompleksu aktywnego nie była możliwa ze względu na niezwykle krótki czas jego istnienia, który często jest rzędu pikosekund. Jednakże rozwój techniki laserowej o impulsach femtosekundowych oraz ich zastosowanie w chemii, które doprowadziło do powstania **femtochemii**, umożliwiły obserwację tworów chemicznych o tak krótkich czasach życia, że pod wieloma względami przypominają one kompleksy aktywne.

W typowym doświadczeniu pierwszy impuls femtosekundowy wykorzystuje się do wzbudzenia cząsteczki do stanu dysocjacyjnego, następnie na układ działa się w różnych odstępach czasu drugim opóźnionym impulsem. Częstotliwość drugiego impulsu dobieramy tak, by odpowiadała absorpcji jednego z produktów fragmentacji, zatem dokonując pomiaru absorpcji, można określić ilość tego produktu. Przykładowo, gdy dysocjacji pod wpływem pierwszego impulsu ulega cząsteczka ICN, pojawianie się fragmentu CN można śledzić, obserwując wzrost absorpcji wolnej grupy CN (lub części indukowaną impulsem lasera fluorescencją). W taki właśnie sposób stwierdzono,



27.9 Przykładowy wynik uzyskany za pomocą spektroskopii femtosekundowej dla reakcji, w której NaI rozpada się na Na + I. Kropkami zaznaczono absorpcję światła laserowego kompleksu, a kwadratami absorpcję związaną z wolnymi atomami Na (A. H. Zewail, *Science*, **242**, 1645 (1988))

że zanim fragmenty nie oddalą się o około 600 pm od siebie, na co potrzeba ok. 205 fs, sygnał od grupy CN pozostaje zerowy.

Pewien obraz postępu, jaki dokonał się w badaniach molekularnego mechanizmu reakcji chemicznych, można sobie wyrobić, analizując przebieg reakcji analogicznej do reakcji o mechanizmie harpunowym (p. 27.1c). Zanik pary jonowej Na^+X^- , gdzie X jest halogenem, badano, wzbudzając ją impulsem femtosekundowym do stanu wzbudzonego, który odpowiada cząsteczce NaX o wiązaniu kowalencyjnym. Drugi impuls sonduje układ przy częstotliwości absorpcyjnej wolnego atomu Na lub atomu Na w dysocjacyjnym kompleksie. Ponieważ ta druga częstota zależy od odległości Na–X, zatem absorpcja (w praktyce wywołana laserem fluorescencja) pojawia się za każdym razem, gdy atomy pokonują wybraną w doświadczeniu odległość.

Na rysunku 27.9 przedstawiono typowe wyniki dla cząsteczki NaI. Intensywność absorpcji związanego atomu Na wykazuje szereg maksimów odległych o około 1 ps, a związanych z okresem drgań kompleksu. Zanik intensywności wskazuje na szybkość, z jaką kompleks dysocjuje, podczas gdy jego atomy oscylują względem siebie. Jednakże nie dysocjuje on za każdym razem, gdy atomy w trakcie drgania oddalają się od siebie, albowiem może się zdarzyć, że atom I na zasadzie mechanizmu harpunowego zostanie z powrotem związany. Absorpcja wolnego Na również rośnie w sposób oscylujący w czasie, odzwierciedlając okresowość drgań kompleksu, w każdym okresie oscylacji rodzi się szansa na jego dysocjację. Dokładnie wyznaczony okres drgań kompleksu NaI wynosi 1,25 ps, co odpowiada oscylacyjnej liczbie falowej 27 cm^{-1} (zwróćmy uwagę, że w teorii kompleksu aktywnego zakłada się, że takie oscylacje wykazują bardzo małą częstotliwość). Kompleks NaI żyje przez okres czasu odpowiadający dziesięciu oscylacjom. Dla porównania, choć częstota drgania w NaBr jest podobna, kompleks NaBr przeżywa zaledwie jedną oscylację. (Autor dla uproszczenia utożsamia tutaj stan wzbudzony cząsteczki NaI z kompleksem aktywnym reakcji dysocjacji. Częstota oscylacji wzbudzonej cząsteczki wpływa na szybkość jej rozpadu, jednakże czynnikiem decydującym jest prawdopodobieństwo pokonania odległości, na których przecinają się funkcje energii potencjalnej stanu podstawowego (jonowego) i stanu wzbudzonego (kowalencyjnego). Opis zachodzącego na tych odległościach procesu harponowania i procesu do niego odwrotnego wymaga zastosowania metod mechaniki kwantowej — *przyp. redaktora naukowego*).

Spektroskopię femtosekundową zastosowano również w badaniach stanów przejściowych reakcji dwucząsteczkowych. Tak więc, stosując wiązki molekularne, można wytworzyć cząsteczki van der Waalsa (p. 22.5c), takie jak $\text{IH}\cdots\text{OCO}$. Dysocjację wiązania HI można wywołać impulsem femtosekundowym, atom H zostaje wówczas odepchnięty w kierunku atomu O sąsiedniej cząsteczki CO_2 , co prowadzi do powstania HOCO. Zatem cząsteczka van der Waalsa jest prekursorem kompleksu aktywnego w następującej reakcji:



Drugi impuls laserowy dostarcza się do pomiaru rodnika OH, co umożliwia śledzenie ewolucji $[\text{HOCO}]^\ddagger$ w czasie rzeczywistym.

27.6 Aspekty termodynamiczne

Statystyczne ujęcie teorii kompleksu aktywnego napotyka natychmiast trudności, ponieważ o strukturze stanu przejściowego wiemy niewiele i to tylko w rzadkich przypadkach. Jednakże koncepcje, jakie są z nim związane, a przede wszystkim stan

równowagi pomiędzy substratami a kompleksem aktywnym przyczyniły się do rozwinięcia bardziej ogólnej metody empirycznej, w której proces aktywacji opisujemy za pomocą funkcji termodynamicznych.

a) Parametry aktywacji

Jeśli założymy, że $(p^\ominus/RT)K$ jest stałą równowagi (mimo że jeden rodzaj oscylacji kompleksu C^\ddagger został pominięty), możemy ją wyrazić za pomocą entalpii swobodnej aktywacji $\Delta^\ddagger G$ ⁶

$$\Delta^\ddagger G = -RT \ln(p^\ominus/RT)K \quad [27.61]$$

Wówczas stała szybkości reakcji wyraża się wzorem

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} e^{-\Delta^\ddagger G/RT} \quad (27.62)$$

Ponieważ $G = H - TS$, entalpię swobodną aktywacji można podzielić na entropię aktywacji $\Delta^\ddagger S$ oraz entalpię aktywacji $\Delta^\ddagger H$

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S \quad [27.63]$$

Podstawiając równanie (27.63) do równania (27.62) oraz włączając κ do członu entropowego, otrzymujemy

$$k_2 = B e^{\Delta^\ddagger S/R} e^{-\Delta^\ddagger H/RT} \quad B = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \quad (27.64)$$

Korzystając z formalnej definicji energii aktywacji $E_a = RT^2(\partial \ln k/\partial T)$, otrzymujemy $E_a = \Delta^\ddagger H + 2RT$ ⁷, zatem

$$k_2 = e^{-2} B e^{\Delta^\ddagger S/R} e^{-E_a/RT} \quad (27.65)$$

Wynika stąd, że czynnik przedwykładniczy A w równaniu Arrheniusa jest równy

$$A = e^{-2} B e^{\Delta^\ddagger S/R} \quad (27.66)$$

Entropia aktywacji przyjmuje wartości ujemne, ponieważ cząsteczki dwóch reagentów łączą się, tworząc jedną cząsteczkę. Jednakże, gdy wartość entropii spada poniżej oczekiwanej wartości dla prostego zderzenia pomiędzy cząsteczkami A i B, wówczas wartość czynnika A będzie mniejsza niż obliczona na podstawie prostej teorii zderzeń. Rzeczywiście dodatkowe obniżenie entropii $\Delta^\ddagger S_{ster}$ możemy utożsamić z czynnikiem sterycznym w teorii zderzeń

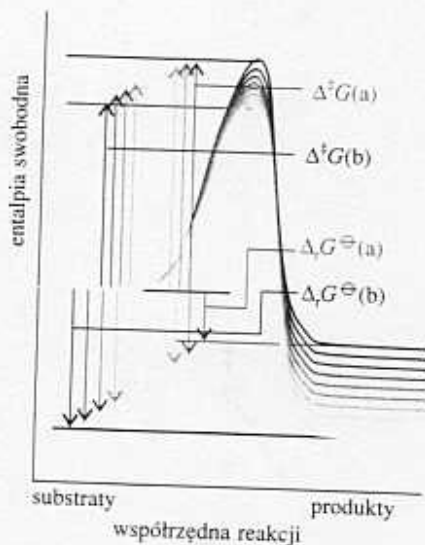
$$P = e^{\Delta^\ddagger S_{ster}/R} \quad (27.67)$$

Zatem im większe są wymogi steryczne zderzenia, tym bardziej ujemna jest wartość $\Delta^\ddagger S_{ster}$ oraz mniejsza wartość P .

Entalpia swobodna, entalpia, i entropia aktywacji są szeroko stosowanymi parametrami opisu doświadczalnych szybkości reakcji, zwłaszcza reakcji organicznych w roztworach. Wielkościami tymi posługujemy się na przykład, badając związki pomiędzy stałą równowagi a szybkością reakcji za pomocą analizy korelacyjnej. W metodzie tej wykreśla się zależność $\ln K$ (równie $-\Delta_r G^\ominus/RT$) od $\ln k$ (proporcjonalne do $-\Delta^\ddagger G/RT$). W wielu przypadkach zależność ta jest liniowa, co oznacza, że gdy reakcja staje się termodynamicznie bardziej dozwolona, jej stała szybkości rośnie

⁶W tym punkcie wszystkie wielkości w rodzaju $\Delta^\ddagger X$ są standardowymi wielkościami termodynamicznymi $\Delta^\ddagger X^\ominus$, lecz w celu uproszczenia notacji znak stanu standardowego będziemy pomijać.

⁷Dla reakcji w roztworze $E_a = \Delta^\ddagger H + RT$.



27.10 Dla szeregu podobnych reakcji ze wzrostem standardowej entalpii swobodnej reakcji bariera aktywacji maleje. Przybliżona korelacja pomiędzy $\Delta^\ddagger G$ i $\Delta_r G^\ominus$ stanowi podstawę liniowej zależności entalpii swobodnych. Zauważmy, że duża wartość $\Delta^\ddagger G$ dla reakcji a odpowiada mniejszej wartości $|\Delta_r G^\ominus|$ (linia zielona), natomiast mniejsza wartość $\Delta^\ddagger G$ dla reakcji b (linia czarna) odpowiada większej wartości $|\Delta_r G^\ominus|$.

(rys. 27.10). Ze względu na istnienie takiej liniowej korelacji metoda ta znana jest również pod nazwą **liniowej zależności energii swobodnych** (patrz literatura uzupełniająca).

b) Reakcje pomiędzy jonami

Termodynamiczna wersja teorii kompleksu aktywnego sprawia, że dyskusja reakcji w roztworach staje się względnie prosta. Teoria statystyczna jest zbyt skomplikowana, by ją tutaj stosować, albowiem rozpuszczalnik uczestniczy w tworzeniu kompleksu aktywnego. W opisie termodynamicznym łączymy równanie kinetyczne

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger [C^\ddagger] \quad (27.68)$$

z wyrażeniem na stałą równowagi termodynamicznej

$$K = \frac{a_{C^\ddagger}}{a_A a_B} = K_\gamma \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} \quad K_\gamma = \frac{\gamma_{C^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (27.69)$$

Stąd

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [A][B] \quad k_2 = \frac{k^\ddagger K}{K_\gamma} \quad (27.70)$$

Jeśli k_2° jest stałą szybkości, to gdy współczynniki aktywności są równe 1 (czyli gdy $k_2^\circ = k^\ddagger K$), możemy zapisać

$$k_2 = \frac{k_2^\circ}{K_\gamma} \quad (27.71)$$

Przy małych stężeniach współczynniki aktywności można wyrazić za pomocą siły jonowej I roztworu, stosując graniczne prawo Debye'a-Hückla (p. 10.2c, a w szczególności równanie (10.19)) w postaci

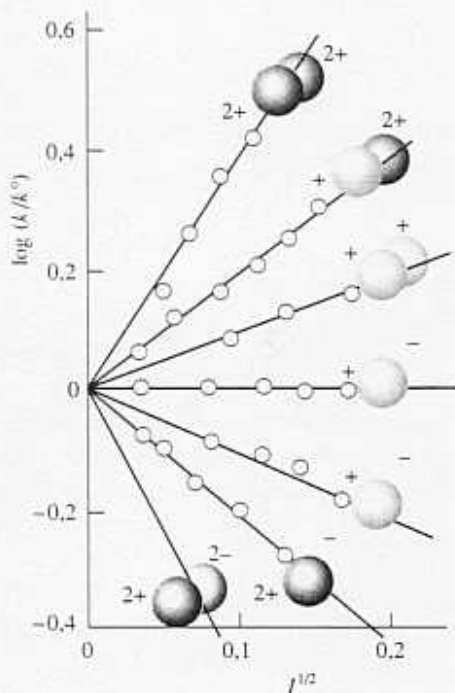
$$\log \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} \quad (27.72)$$

gdzie w temperaturze 298 K dla roztworów wodnych $A = 0,509$. Stąd

$$\begin{aligned} \log k_2 &= \log k_2^\circ - A \{z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\} I^{1/2} \\ &= \log k_2^\circ + 2A z_A z_B I^{1/2} \end{aligned} \quad (27.73)$$

Ładunki A i B wynoszą z_A i z_B , zatem ładunek kompleksu aktywnego jest równy $z_A + z_B$, wartość z_I dla kationów jest dodatnia, dla anionów zaś ujemna.

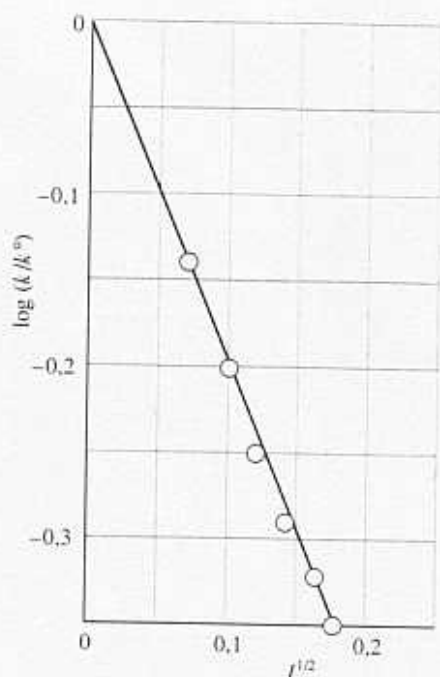
Równanie (27.73) opisuje **kinetyczny efekt solny**, czyli zmianę stałej szybkości reakcji pomiędzy jonami w zależności od zmiany siły jonowej roztworu (rys. 27.11). Jeżeli reagujące jony mają taki sam znak (jak w reakcji pomiędzy kationami lub między anionami), to wzrost siły jonowej roztworu, przez dodatek jonów nie biorących udziału w reakcji, powoduje wzrost stałej szybkości reakcji. Tworzeniu z dwóch mniej naładowanych jonów pojedynczych kompleksów jonowych o dużym ładunku sprzyja duża siła jonowa roztworu, ponieważ nowo powstały jon ma gęstszą chmurę jonową i silniej z nią oddziałuje. Odwrotnie, jony o przeciwnych ładunkach w roztworze o dużej sile jonowej reagują wolniej, gdyż ładunki jonów znoszą się, oddziaływanie zaś powstałego kompleksu z otaczającą go chmurą jest słabsze niż w przypadku rozdzielonych jonów.



27.11 Doświadczalne sprawdzenie kinetycznego efektu solnego dla reakcji w wodzie w temperaturze 298 K. Rodzaje jonów przedstawiono za pomocą różnych kulek, nachylenie linii obliczono na podstawie granicznego prawa Debye'a-Hückla oraz równania (27.73)

Przykład 27.3 Analiza kinetycznego efektu solnego

Stała szybkości zasadowej hydrolizy $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ zmienia się z siłą jonową roztworu w następujący sposób:



27.12 Doświadczalna zależność stałej szybkości reakcji hydrolizy od siły jonowej roztworu. Z wartości współczynnika nachylenia otrzymujemy informację odnośnie do ładunku kompleksu aktywnego w etapie limitującym szybkość reakcji (patrz przykład 27.3)

I	0,0050	0,0100	0,0150	0,0200	0,0250	0,0300
k/k°	0,718	0,631	0,562	0,515	0,475	0,447

Co na tej podstawie można powiedzieć o ładunku kompleksu aktywnego w etapie limitującym szybkość reakcji?

Metoda Zgodnie z równaniem (27.73) należy sporządzić wykres $\log(k/k^\circ)$ względem $I^{1/2}$. Współczynnik nachylenia tego wykresu wynosi $1,02 z_A z_B$. Na tej podstawie możemy wnioskować o ładunkach jonów tworzących kompleks aktywny.

Odpowiedź Sporządzamy następującą tabelę:

I	0,0050	0,0100	0,0150	0,0200	0,0250	0,0300
$I^{1/2}$	0,071	0,100	0,122	0,141	0,158	0,173
$\log(k/k^\circ)$	-0,14	-0,20	-0,25	-0,29	-0,32	-0,35

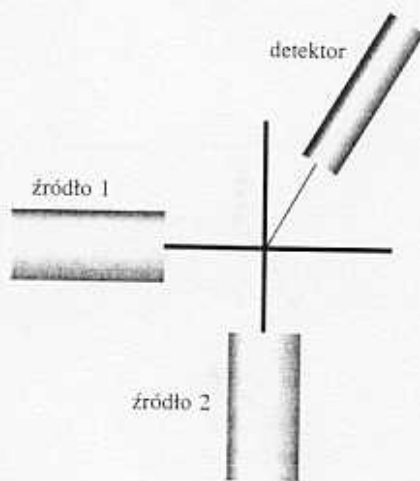
na podstawie której wykreślamy prostą (rys. 27.12). Współczynnik nachylenia prostej (obliczony metodą najmniejszych kwadratów) wynosi $-2,04$, co wskazuje, że $z_A z_B = -2$. Dla jonu OH^- $z_A = -1$, zatem jeśli bierze on udział w tworzeniu kompleksu aktywnego, ładunek drugiego jonu wynosi $+2$. Wyniki te sugerują, że w tworzeniu kompleksu zaangażowany jest kation pentaaminabromokobaltu(III).

Komentarz Stała szybkości zależy również od względnej przenikalności elektrycznej ośrodka.

Zadanie 27.3 Stwierdzono, że w pewnej reakcji w tworzeniu kompleksu aktywnego bierze udział jon o ładunku $+1$. Na podstawie następujących danych określ ładunek drugiego jonu.

I	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
k/k°	0,930	0,902	0,884	0,867	0,853	0,841

[–1]



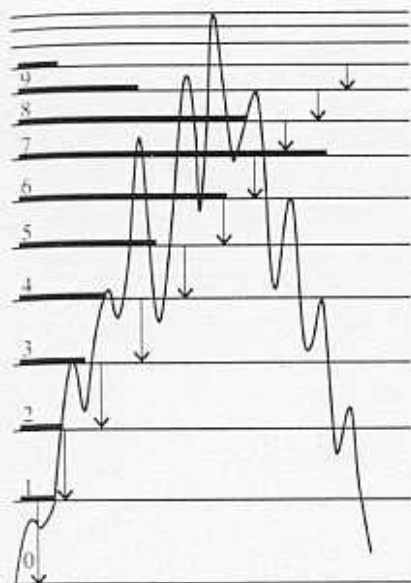
27.13 W metodzie skrzyżowanych wiązek molekularnych w dwóch niezależnych źródłach wytwarza się wiązki cząsteczek o określonych stanach, które kierujemy pod kątem prostym względem siebie. Ruchomy detektor wykrywa cząsteczki rozproszone (np. produktów, jeśli zachodzi reakcja chemiczna) w wybranym kierunku

Dynamika zderzeń molekularnych

W ten oto sposób dotarliśmy do trzeciego, najbardziej szczegółowego poziomu naszych rozważań nad czynnikami rządzącymi szybkością reakcji chemicznych. Za pomocą techniki wiązek molekularnych możemy badać zderzenia pomiędzy cząsteczkami znajdującymi się w wybranych stanach energetycznych oraz określać stany produktów powstających w zderzeniach reaktywnych. Jeżeli chcemy uzyskać pełny obraz zachodzącej reakcji, informacje tego rodzaju są najwyższej rangi. Stała szybkości reakcji jest bowiem średnią po wszystkich aktach elementarnych, w których substraty o różnych stanach początkowych przechodzą w produkty w różnych stanach końcowych.

27.7 Zderzenia reaktywne

Szczegółowych informacji doświadczalnych dostarczają tutaj badania przy użyciu techniki **skrzyżowanych wiązek molekularnych** (rys. 27.13). W doświadczeniach tego typu detektor wykrywający produkty zderzenia dwóch wiązek molekularnych można ustawiać pod różnym kątem i wyznaczyć rozkłady kątowe produktów. Ponieważ



27.14 Chemiluminescencja w podczerwieni, pochodząca od cząsteczek CO wytwarzanych w reakcji $O + CS \rightarrow CO + S$, wynika z nierównowagowego obsadzenia stanów oscylacyjnych CO i promienistej relaksacji do stanu równowagi

w kontrolowany sposób możemy zmieniać energię cząsteczek w padających wiązkach (np. energię translacyjną za pomocą selektora szybkości lub dysz naddźwiękowych, energię oscylacyjną, stosując selektywne wzbudzenie przy użyciu lasera) oraz ich orientację (stosując odpowiednie pola elektryczne), jesteśmy w stanie badać zależność skuteczności zderzeń od tych zmiennych i obserwować, jak wpływają one na właściwości cząsteczek produktów.

Jedną z metod badania rozkładu energii produktów jest **chemiluminescencja w podczerwieni**, w której oscylacyjnie wzbudzone cząsteczki, wracając do stanu podstawowego, emitują promieniowanie podczerwone. Na podstawie intensywności widma emisji można wyznaczyć obsadzenia stanów oscylacyjnych (rys. 27.14). W innej metodzie wykorzystuje się **fluorescencję indukowaną laserowo**. W metodzie tej do wzbudzenia cząsteczek produktów z określonego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego używa się lasera. Mierzona intensywność fluorescencji ze stanu górnego zawiera informację o obsadzeniu stanu początkowego.

W punkcie 27.1, omawiając teorię zderzeń, wprowadziliśmy pojęcie przekroju czynnego na zderzenie. Stałą szybkości reakcji drugiego rzędu k_2 można wyrazić jako uśredniony, zgodnie z rozkładem Boltzmanna, iloczyn reaktywnego przekroju czynnego oraz względnej szybkości zbliżania. Równanie (27.14) możemy zatem zapisać jako

$$k_2 = \langle \sigma v_{wzg} \rangle N_A \quad (27.74)$$

gdzie nawias kątowny oznacza wartość uśrednioną zgodnie z rozkładem Boltzmanna. Badania za pomocą wiązek molekularnych dostarczają bardziej ścisłej odmiany tego parametru, jakim jest **przekrój czynny na przejście między określonymi stanami** $\sigma_{nn'}$, z którym związana jest stała szybkości reakcji między określonymi stanami $k_{nn'}$.

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{wzg} \rangle N_A \quad (27.75)$$

Stała szybkości k_2 jest sumą stałych $k_{nn'}$ po wszystkich stanach końcowych (ponieważ, gdy reakcja zaszła, stan końcowy produktu przestaje być istotny) oraz po stanach początkowych, których wagę określa rozkład Boltzmanna (ponieważ w danej temperaturze T początkowo substraty wykazują charakterystyczny rozkład obsadzeń)

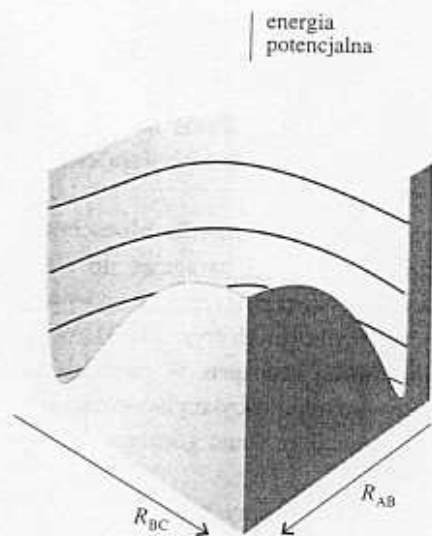
$$k_2 = \sum_{n,n'} k_{nn'}(T) f_n(T) \quad (27.76)$$

gdzie $f_n(T)$ jest czynnikiem Boltzmanna w temperaturze T .

Jeżeli zatem potrafimy wyznaczyć lub obliczyć wartość przekroju czynnego na przejście między określonymi stanami dla szerokiego zakresu szybkości zbliżania oraz stanów początkowych i końcowych, to droga do obliczenia stałej szybkości reakcji jest otwarta.

27.8 Powierzchnie energii potencjalnej

Jedną z najbardziej istotnych koncepcji stosowanych do dyskusji wyników otrzymywanych za pomocą wiązek molekularnych oraz obliczania przekroju czynnego na przejście między określonymi stanami jest **powierzchnia energii potencjalnej** reakcji, czyli zależność energii potencjalnej od względnych położenia wszystkich atomów biorących udział w reakcji. Na przykład w przypadku zderzenia pomiędzy atomem H i cząsteczką H_2 powierzchnia energii potencjalnej jest wykresem energii potencjalnej dla wszystkich względnych położenia trzech jąder wodoru. Ze szczegółowych obliczeń wynika, że zbliżanie się atomu H wzdłuż osi wiązania H—H do zajęcia reakcji wymaga mniejszego nakładu energii niż atak z każdego innego kierunku, przeto na początek naszą uwagę skierujemy właśnie na zbliżenie współliniowe (kolinearne).



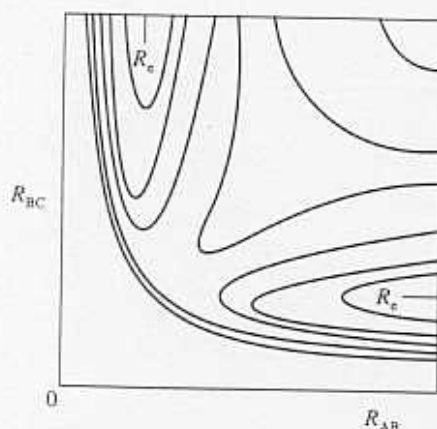
27.15 Powierzchnia energii potencjalnej w reakcji $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ dla współliniowej (kolinearnej) geometrii zbliżania

Aby zdefiniować odległości międzyjądrowe, potrzebujemy dwóch parametrów: jednym z nich jest odległość $H_A - H_B$, którą oznaczymy R_{AB} , drugi zaś stanowi odległość $H_B - H_C$, oznaczona przez R_{BC} .

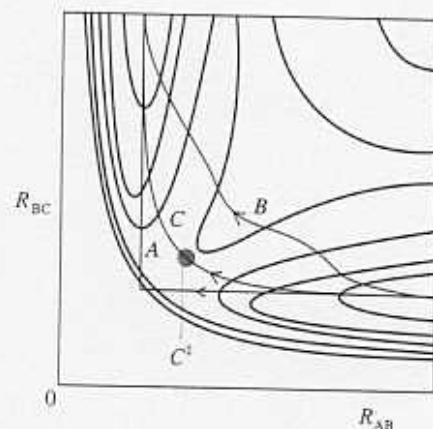
Na początku odległość R_{AB} jest nieskończona, natomiast R_{BC} jest równowagową długością wiązania w cząsteczce H_2 . Po zakończeniu reaktywnego zderzenia R_{AB} jest równe równowagowej długości wiązania, a R_{BC} przyjmuje wartość nieskończoną. Całkowita energia układu trzech atomów zależy od ich wzajemnej odległości i można ją wyliczyć, przeprowadzając obliczenia kwantomechaniczne. Wykres całkowitej energii takiego układu względem R_{AB} i R_{BC} jest powierzchnią energii potencjalnej dla zderzenia kolinearnego (rys. 27.15). Zazwyczaj obraz takiej powierzchni przedstawia się w postaci diagramu konturowego (rys. 27.16).

Gdy wartość R_{AB} jest bardzo duża, wówczas zmiany energii potencjalnej reprezentowanej przez powierzchnię wywołane zmianami R_{BC} odpowiadają zmianom energii izolowanej cząsteczki H_2 w trakcie zmian długości jej wiązania. Zatem przekrój przez powierzchnię przy $R_{AB} = \infty$ jest krzywą energii potencjalnej cząsteczki H_2 z rys. 14.18. Na krawędzi diagramu, gdzie wartość R_{BC} jest bardzo duża, przekrój przez powierzchnię odpowiada krzywej molekularnej energii potencjalnej dla izolowanej cząsteczki $H_A - H_B$.

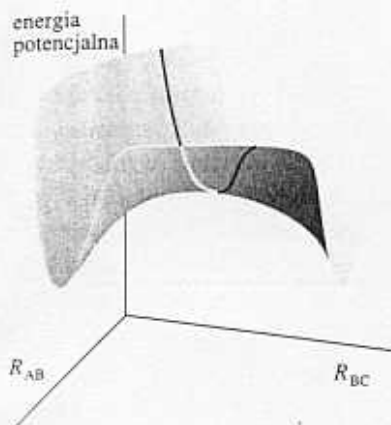
Rzeczywista droga przemieszczania się atomów w trakcie zderzenia zależy od ich całkowitej energii, czyli od sumy energii potencjalnej i kinetycznej. Jednakże na podstawie ścieżki odpowiadającej najniższej energii potencjalnej możemy wstępnie wnioskować o przebiegu reakcji w układzie. Przykładowo rozważmy zmiany energii potencjalnej, gdy H_A zbliża się do $H_B - H_C$. Jeżeli długość wiązania $H_B - H_C$ na początku zbliżania się H_A jest stała, to energia potencjalna klasteru H_3 rośnie wzdłuż ścieżki oznaczonej literą *A* na rys. 27.17. Jak to wynika z rysunku, gdy atom H_A napiera na cząsteczkę wodoru, energia potencjalna rośnie do dużej wartości, a następnie gwałtownie maleje, gdy atom H_C zostaje oderwany i oddala się na dużą odległość. Można wyobrazić sobie alternatywną ścieżkę reakcji (*B*), w której długość wiązania $H_B - H_C$ rośnie, gdy H_A jest jeszcze daleko. Obydwie ścieżki reakcji, choć możliwe, jeśli cząsteczki mają dostatecznie dużą początkową energię



27.16 Diagram konturowy (poziomice reprezentują linie ekwipotencjalne) odpowiadający powierzchni z rys. 27.15. Symbol R_e oznacza równowagową długość wiązania w cząsteczce H_2 (ściśle odnosi się on do sytuacji, gdy trzeci atom znajduje się w nieskończonej odległości)



27.17 Różne trajektorie reakcji na powierzchni energii potencjalnej z rys. 27.16. Ścieżka *A* odpowiada trajektorii, dla której w trakcie zbliżania H_A odległość R_{BC} jest stała. Ścieżka *B* odpowiada trajektorii, dla której w początkowej fazie zbliżania H_A następuje wydłużenie R_{BC} . Natomiast ścieżka *C* reprezentuje trajektorię wzdłuż dna doliny energii potencjalnej



27.18 Stan przejściowy jest zbiorem konfiguracji (zaznaczonych na rysunku za pomocą linii przebiegającej przez punkt siodłowy), przez które muszą przechodzić wszystkie trajektorie odpowiadające reakcji

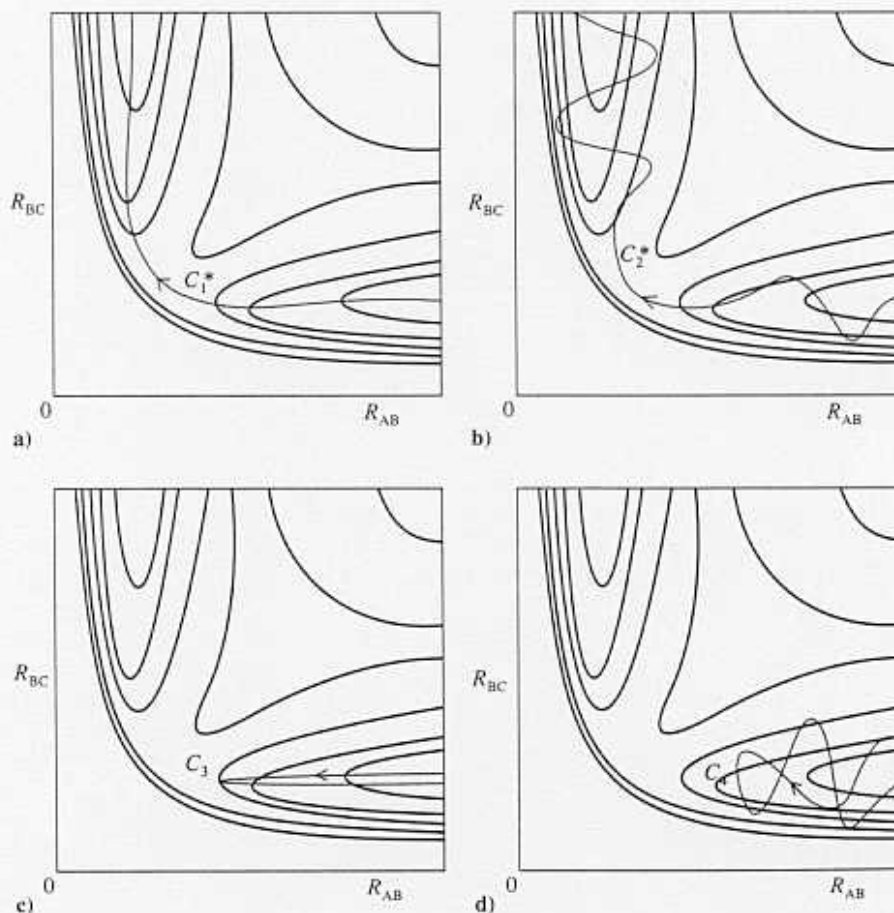
kinetyczną, podczas zderzenia przenoszą układ trzech atomów do obszarów o dużej energii potencjalnej.

Ścieżkę o najniższej energii potencjalnej zaznaczono literą C . Odpowiada ona rozciągnięciu wiązania R_{BC} pod wpływem zbliżającego się i tworzącego wiązanie z H_B atomu H_A . Wiązanie H_B-H_C ulega rozluźnieniu pod wpływem zbliżającego się atomu wodoru i choć energia potencjalna rośnie, to sięga ona jedynie przełęczy, czyli punktu C^\ddagger zwanego **punktem siodłowym**. Reakcja o najniższej energii potencjalnej odpowiada ścieżce C , gdzie atomy z podnóża doliny przez punkt siodłowy przechodzą do drugiej doliny, gdzie atom HC oddala się, a nowo powstałe wiązanie H_A-H_B osiąga swą długość równowagową. Ścieżka ta jest współrzędną reakcji, którą spotkaliśmy już w p. 27.4.

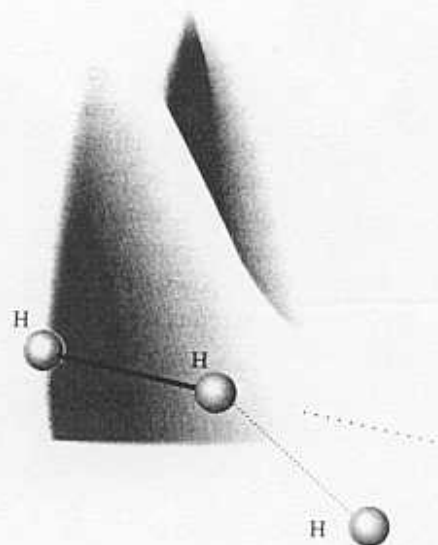
Nawiążmy teraz do teorii kompleksu aktywnego szybkości reakcji. Korzystając z pojęcia trajektorii na powierzchni energii potencjalnej, stan przejściowy można przypisać pewnej geometrii krytycznej. Jeśli w dowolnej trajektorii układ osiągnie tę geometrię, to reakcja nastąpi (rys. 27.18).

27.9 Wybrane wyniki doświadczeń i obliczeń

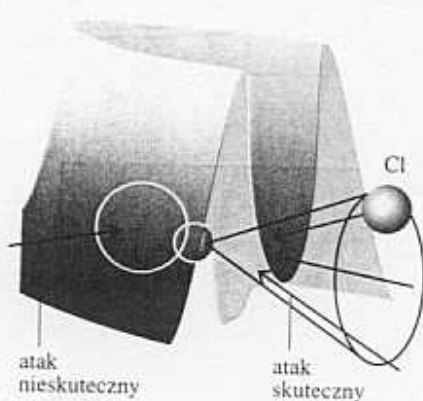
Aby skutecznie przewędrować od substratów do produktów, nadchodzące cząsteczki muszą mieć dostateczną ilość energii kinetycznej, by wspiąć się do punktu siodłowego powierzchni energii potencjalnej. Kształt tej powierzchni można badać doświadczalnie, zmieniając względne szybkości zderzających się cząsteczek (przez odpowiedni



27.19 Przykłady zderzeń skutecznych (*) i nieskutecznych. a) C_1^* odpowiada ścieżce wzdłuż dna doliny energii potencjalnej. b) C_2^* odpowiada zbliżaniu się H_A do wzbudzonej oscylacyjnie cząsteczki H_BH_C i utworzeniu drgającej cząsteczki H_AH_B po odszczepieniu H_C . c) C_3 odpowiada zbliżeniu atomu H_A z niedostateczną energią kinetyczną do nie wzbudzonej oscylacyjnie cząsteczki H_BH_C . d) C_4 odpowiada zbliżeniu H_A do pobudzonej oscylacyjnie cząsteczki H_BH_C , lecz zarówno energia, jak i faza oscylacji nie wystarczają do zajęcia reakcji



27.20. Anizotropia zmian energii potencjalnej, gdy atom H atakuje cząsteczkę H_2 pod różnymi kątami. Zbliżenie kolinearne odpowiada najniższej barierze energii potencjalnej reakcji. Pokazana powierzchnia reprezentuje profil energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej reakcji dla każdej konfiguracji substratów



27.21 Bariera energii potencjalnej zderzenia atomu Cl z cząsteczką HI. W tym przypadku zderzenia są skuteczne jedynie wówczas, gdy Cl zbliża się do atomu H z obszaru określonego przez zaznaczony stożek

dobór ich szybkości w wiązce) oraz stopień wzbudzenia oscylacyjnego, obserwując, czy reakcja zachodzi i czy powstające produkty znajdują się we wzbudzonych stanach oscylacyjnych (rys. 27.19). Na przykład jedno z pytań, na które można udzielić odpowiedzi, dotyczy problemu, czy lepiej jest zderzać substraty przy dużej translacyjnej energii kinetycznej, czy też prowadzić zderzenia substratów w silnie wzbudzonych stanach oscylacyjnych. Innymi słowami, czy trajektoria C_2^* , gdzie cząsteczka H_B-H_C jest początkowo wzbudzona oscylacyjnie, skuteczniej prowadzi do reakcji niż trajektoria C_1^* , której odpowiada taka sama energia całkowita, lecz energia translacyjna substratów jest większa.

a) Kierunek ataku i rozpadu

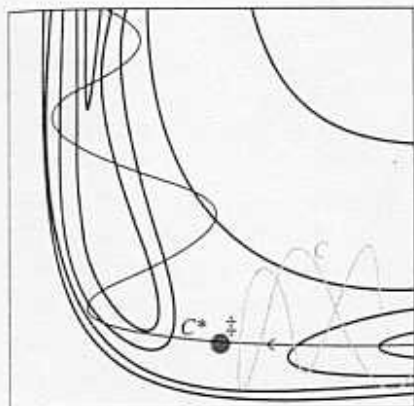
Na rysunku 27.20 przedstawiono wyniki obliczeń energii potencjalnej, gdy atom H zbliża się do cząsteczki H_2 pod różnymi kątami, przy czym w każdym przypadku wiązanie w H_2 może ulegać relaksacji do swej optymalnej długości. Jak to wcześniej zakładaliśmy, najniższa bariera potencjału wiąże się z atakiem kolinearnym. (Należy być jednakże świadomym, że możliwe są również inne kierunki ataku i wpływają one na wypadkową szybkość reakcji). Natomiast rysunek 27.21 pokazuje zmiany energii potencjalnej towarzyszące zbliżaniu atomu Cl do cząsteczki HI. W tym przypadku najniższa bariera reakcji związana jest z kierunkiem ataku określonym przez stożek o wierzchołkowym kącie połówkowym 30° znajdujący się po stronie atomu H. W tym miejscu należy podkreślić znaczenie tego faktu dla obliczania czynnika sterycznego. Nie wszystkie zderzenia są efektywne, gdyż tylko niektóre z nich zachodzą wewnątrz stożka prowadzącego do reakcji.

Jeśli zderzenie charakteryzuje duży współczynnik przylegania, to połączone substraty po zderzeniu krążą wokół siebie, wówczas produkty reakcji pojawiają się w przypadkowych kierunkach, ponieważ układ całkowicie traci pamięć o kierunku zderzenia. Czas trwania takich rotacji wynosi około 1 ps, przeto jeśli zderzenie zachodzi w czasie krótszym od tego okresu, kompleks nie zdąży wykonać obrotu, a produkty zostaną odrzucone w określonym kierunku. Na przykład podczas zderzenia K z I_2 większość produktów zostaje odrzucona w kierunku na wprost⁸. Taki rozkład produktów jest zbliżony z mechanizmem harpunowym (p. 27.1c), gdyż przemiana rozpoczyna się, gdy substraty są jeszcze w pewnej odległości od siebie. W przeciwieństwie do tego, zderzenie pomiędzy K i CH_3I prowadzi do reakcji jedynie wówczas, gdy cząsteczki są bardzo blisko siebie. Mechanizm takiej reakcji odpowiada więc zderzaniu atomu K jak gdyby ze ścianą, a powstający produkt KI zostaje odbity w kierunku wstecznym. Wykrycie anizotropii w rozkładzie kątowym produktów jest wskaźnikiem odległości i kierunku zbliżenia prowadzącego do reakcji oraz dostarcza informacji, czy zderzenie zachodzi w czasie krótszym niż 1 ps.

b) Powierzchnie atrakcyjne i repulsywne

Niektóre reakcje są bardzo czułe na to, czy energia zderzających się cząsteczek uległa akumulacji w oscylacyjnych stopniach swobody, czy też związana jest tylko z ich energią translacyjną. Na przykład, jeśli dwie cząsteczki HI zderzają się nawet z energią

⁸Istnieje tutaj pewna subtelność. W pracach dotyczących wiązek molekularnych kierunki wyznacza się zazwyczaj względem położenia środka masy układu. Początkiem współrzędnych jest środek masy zderzających się substratów i w tym punkcie zachodzi zderzenie cząsteczek. Sposób, w jaki tworzy się współrzędne środka masy, oraz opis zdarzeń przy ich użyciu przekraczają ramy naszych rozważań. Musimy być jednakże świadomi, że kierunki „wprost” i „wstecz” niekoniecznie mają swoje konwencjonalne znaczenie. Szczegóły można znaleźć w literaturze uzupełniającej.



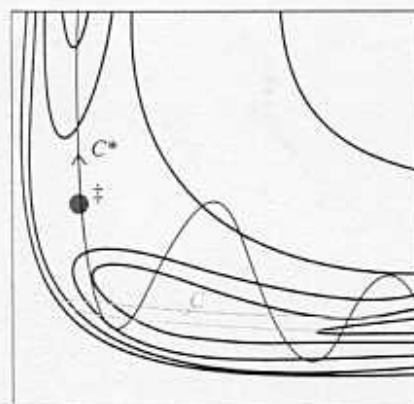
27.22 Przykład atraktywnej powierzchni energii potencjalnej. Skuteczne zderzenie (C^*) związane jest z dużą energią kinetyczną i prowadzi do produktów wzbudzonych oscylacyjnie

większą niż podwojona energia aktywacji, do reakcji nie dojdzie, jeśli cała ta energia jest wyłącznie energią translacyjną. Dla reakcji $F + HCl \rightarrow Cl + HF$ wykazano, że zachodzi ona pięć razy efektywniej, gdy cząsteczka HCl znajduje się w pierwszym wzbudzonym stanie oscylacyjnym, niż gdy, mając tę samą energię całkowitą, pozostaje w swoim oscylacyjnym stanie podstawowym.

Przyczynę takiego stanu rzeczy można najłatwiej wyjaśnić, analizując powierzchnię energii potencjalnej. Na rysunku 27.22 przedstawiono przykład **powierzchni atraktywnej** (przyciągającej), w której punkt siodłowy na współrzędnej reakcji pojawia się wcześniej. Natomiast rysunek 27.23 przedstawia **powierzchnię repulsywną** (odpychającą), gdzie punkt siodłowy pojawia się późno. Powierzchnia, która jest przyciągająca w jednym kierunku, jest odpychająca w kierunku przeciwnym.

Rozważmy najpierw powierzchnię atraktywną. Jeśli początkowo cząsteczka jest oscylacyjnie wzbudzona, to zderzenie z nadchodzącą cząsteczką przemieszcza układ wzdłuż trajektorii C. Ścieżka ta zostaje zablokowana w obszarze substratów, a zatem nie przeprowadza układu przez punkt siodłowy. Jeśli ta sama energia cząsteczki zmagazynowana jest wyłącznie w postaci energii translacyjnej, to układ porusza się wzdłuż trajektorii C^* , przechodząc gładko przez punkt siodłowy do doliny produktów. Możemy przeto wyciągnąć wniosek, że jeśli energia substratów związana jest z ich ruchem translacyjnym, reakcje o przyciągającej energii potencjalnej zachodzą efektywniej. Co więcej, z powierzchni takiej wynika, że jeśli tylko przekroczony zostanie punkt siodłowy, trajektoria reakcji zmierza stromo ku dolinie produktów, wykonując oscylacje podczas rozpadu na produkty. Innymi słowy, powstające w tej reakcji produkty znajdują się we wzbudzonym stanie oscylacyjnym.

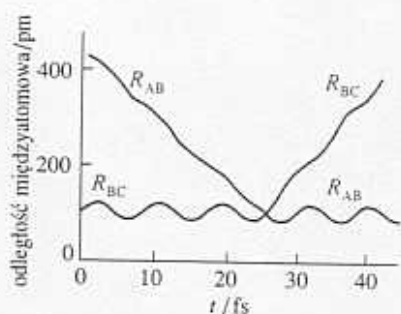
Rozważmy teraz powierzchnię repulsywną (rys. 27.23). Trajektoria C dotyczy przypadku, gdy energia zderzających się cząsteczek związana jest głównie z translacją. Gdy substraty zbliżają się do siebie, energia potencjalna rośnie. Ścieżka ta prowadzi substraty ku wzrastającemu potencjałowi, w wyniku czego zostają one odepchnięte z powrotem w kierunku doliny substratów. Odpowiada ona zatem zderzeniom nieskutecznym z punktu widzenia reakcji, nawet jeśli ich energia jest na tyle duża, by reakcja mogła zajść. Natomiast trajektoria C^* opisuje sytuację, gdy część energii reagujących cząsteczek przypada na ich oscylacje, które powodują, że trajektoria, falując, wznosi się ku punktowi siodłowemu. Ruch ten może okazać się wystarczający, aby przepchnąć układ przez naroże do punktu siodłowego i dalej do doliny produktów. W takim przypadku należy się spodziewać, że cząsteczki produktu nie będą wzbudzone oscylacyjnie. Wynika stąd, że reakcje o repulsywnych powierzchniach potencjalnych będą zachodzić bardziej efektywnie, jeśli nadmiar energii substratów jest obecny w postaci oscylacji. Ma to miejsce na przykład w reakcji $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$.



27.23 Przykład repulsywnej powierzchni energii potencjalnej. Skuteczne zderzenie (C^*) związane jest z początkowym wzbudzeniem oscylacyjnym i prowadzi do produktów o dużej energii translacyjnej. Powierzchnia atraktywna w jednym kierunku, w kierunku przeciwnym jest repulsywna

c) Trajektorie klasyczne

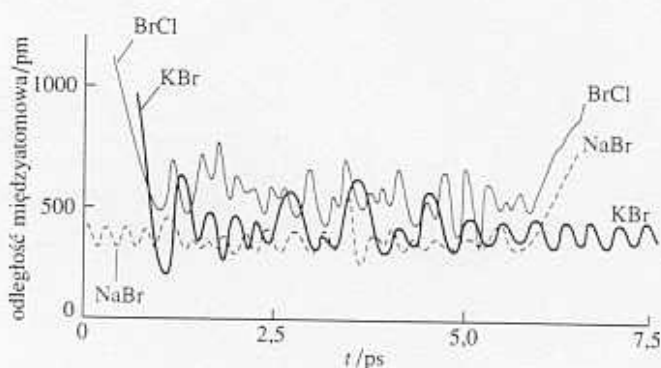
Obliczając za pomocą mechaniki klasycznej trajektorie atomów biorących udział w reakcji, można uzyskać obraz zdarzeń zachodzących podczas jej przebiegu. Na rysunku 27.24 przedstawiono wynik takich obliczeń dla przypadku trójatomowej reakcji $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Oś odciętych reprezentuje czas reakcji, a oś rzędnych odpowiednie odległości międzyatomowe. Z rysunku widać występowanie oscylacji w cząsteczce substratu oraz zbliżanie się atakującego atomu wodoru. Sama reakcja zamiany partnerów zachodzi bardzo szybko i jest przykładem **procesu bezpośredniego**. Nowo powstała cząsteczka wykonuje drgania, które szybko przechodzą w harmoniczne oscylacje, gdy odszczepiony atom wodoru się oddala. Na rysunku 27.25 pokazano natomiast przykład **procesu złożonego**, w którym czas życia kompleksu aktywnego jest wydłużony. Przedstawiony wykres odpowiada następującej reakcji wy-



27.24 Trajektorie obliczone dla reaktywnego zderzenia pomiędzy atomem H_A i oscylującą cząsteczką H_BH_C , prowadzące do powstania oscylującej cząsteczki H_AH_B . Ten proces bezpośredni dotyczy reakcji pomiędzy atomem H i cząsteczką H_2 (M. Karplus, R.N. Porter, R.D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3258 (1965))

miany: $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$. Czteroatomowy kompleks aktywny żyje przez okres około 5 ps. W tym czasie, zanim rozpadnie się on na produkty, jego atomy wykonują około 15 oscylacji.

Choć obliczenia tego rodzaju dają niezły obraz zjawisk zachodzących podczas reakcji, należy zdawać sobie sprawę z ich ograniczeń. Po pierwsze, rzeczywiste reakcje w fazie gazowej zachodzą w szerokim zakresie szybkości i kątów ataku. Po drugie, ruch atomów, elektronów i jąder podlega prawom mechaniki kwantowej, przeto koncepcja klasycznej trajektorii ruchu ulega rozmyciu i należy ją zastąpić odpowiednią funkcją falową reprezentującą najpierw substraty, a potem produkty. Pomimo tych wszystkich ograniczeń możemy stwierdzić, że dynamika molekularna pierwsza dostarczyła nam informacji o zjawiskach zachodzących w samym mateczniku reakcji.



27.25 Przykład trajektorii obliczonej dla reakcji złożonej $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$, w której kompleks aktywny ma długi czas życia (P. Brumer, M. Karplus, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **55**, 80 (1973))

Tabela 27.3 Znaczenie symbolu k

Symbol	Znaczenie
k	stała Boltzmana
k_2	stała szybkości reakcji drugiego rzędu
k_2^0	stała szybkości przy zerowej sile jonowej
k_a, k_b, \dots	stałe szybkości poszczególnych etapów reakcji
k'_a, k'_b, \dots	stałe szybkości poszczególnych etapów reakcji odwrotnych
k^\ddagger	stała szybkości jednocząsteczkowego zaniku kompleksu aktywnego
K	stała równowagi (bezwymiarowa)
K_γ	stosunek współczynników aktywności
K^\ddagger	stała proporcjonalności pomiędzy $[C^\ddagger]$ i $[A][B]$ (wymiar: 1/stężenie)
κ	współczynnik przejścia
\bar{K}	pomnożone przez p^\ddagger/RT odpowiada stałej równowagi z pominięciem jednego rodzaju oscylacji (wymiar: 1/stężenie)
k_f	stała siłowa

Lista pojęć kluczowych

Zderzenia reaktywne

- teoria zderzeń

27.1 Teoria zderzeń

- gęstość zderzeń
 zderzenia pomiędzy jednakowymi cząsteczkami (27.10)
 zderzenia pomiędzy różnymi cząsteczkami (27.11)
 przekrój czynny na zderzenie zależny od energii (27.15)
 stała szybkości w teorii zderzeń (27.16)
 czynnik steryczny
 przekrój czynny na reakcję
 mechanizm harpunowy

27.2 Reakcje kontrolowane przez dyfuzję

- efekt klatkowy
 reakcja ograniczona dyfuzją

- reakcja ograniczona aktywacją
 stała szybkości a współczynnik dyfuzji (27.27)
 stała szybkości a lepkość (27.35)

27.3 Równanie bilansu materiałowego

- równanie bilansu materiałowego (27.38)

Teoria kompleksu aktywnego

- teoria kompleksu aktywnego

27.4 Współrzędna reakcji i stan przejściowy

- kompleks aktywny
 stan przejściowy

27.5 Równanie Eyringa

- współczynnik przejścia (27.45)

- stężenie kompleksu aktywnego (27.46)
 równanie Eyringa (27.55)
 zderzenia cząsteczek bez uwzględnienia ich wewnętrznej struktury (27.58)
 kinetyczny efekt izotopowy (27.60)
 femtochemia

27.6 Aspekty termodynamiczne

- entalpia swobodna aktywacji (27.61)
 entropia aktywacji (27.63)
 entalpia aktywacji (27.63)
 czynnik steryczny a entropia (27.67)
 analiza korelacyjna
 liniowa zależność entalpii swobodnych
 kinetyczny efekt solny (27.73)

Dynamika zderzeń molekularnych

27.7 Zderzenia reaktywne

- chemiluminescencja w podczerwieni
 fluorescencja indukowana laserowo
 przekrój czynny na przejście między określonymi stanami
 stała szybkości reakcji między określonymi stanami (27.75)

27.8 Powierzchnie energii potencjalnej

- powierzchnie energii potencjalnej
 punkt siodłowy

27.9 Wybrane wyniki doświadczeń i obliczeń

- powierzchnie atraktywne
 powierzchnie repulsywne
 procesy bezpośrednie
 procesy złożone

Literatura uzupełniająca

Bibliografia ogólna

- G.M. Fernandez, J.A. Sordo, T.L. Sordo, Analysis of potential energy surfaces, *J. Chem. Educ.*, **65**, 665 (1988).
 K.J. Laidler, Just what is a transition state? *J. Chem. Educ.*, **65**, 540 (1988).
 M.A. Smith, The nature of distribution functions for colliding systems: calculation of averaged properties, *J. Chem. Educ.*, **70**, 218 (1993).
 H. Maskill, The Arrhenius equation, *Educ. in Chem.*, **27**, 111 (1990).

- S.R. Logan, The meaning and significance of „the activation energy” of a chemical reaction, *Educ. in Chem.*, **23**, 148 (1986).
 I. Powis, Energy redistribution in unimolecular ion dissociation, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 179 (1987).
 C.E. Klots, The reaction coordinate and its limitations: an experimental perspective, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 16 (1988).
 I.W.M. Smith, Vibrational adiabaticity in chemical reactions, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 101 (1990).
 P.R. Brooks, Spectroscopy of transition region species, *Chem. Rev.*, **88**, 407 (1988).

- J. Keizer, Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reactions, *Chem. Rev.*, **87**, 167 (1987).
- D.W. Lupo, M. Quack, IR-laser photochemistry, *Chem. Rev.*, **87**, 181 (1987).
- D.G. Trular, R. Steckler, M.S. Gordon, Potential energy surfaces for polyatomic reaction dynamics, *Chem. Rev.*, **87**, 181 (1987).
- A.H. Zewail, Laser femtochemistry, *Science*, **242**, 1645 (1988).
- A.H. Zewail, Femtosecond transition-state dynamics, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 1 (1991).
- M.S. Child, Molecular reaction dynamics, *Sci. Prog.*, **70**, 73 (1986).
- R.W. Carr, Chemical kinetics, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **3**, 345, VCH, New York 1992.
- J. Simons, *Energetic principles of chemical reactions*, Jones Et Bartlett, Portola Valley 1983.
- R.A. Marcus, Activated complex theory: current status, extensions, and applications, w: *Techniques of chemistry* (red. E.S. Lewis), **6A**, 13, Wiley-Interscience, New York 1974.
- M.J. Blandamer, *Chemical equilibria in solution*, Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead 1992.
- P.C. Jordan, *Chemical kinetics and transport*, Plenum, New York 1979.
- I.W.M. Smith, *Kinetics and dynamics of elementary gas reactions*, Butterworth, London 1980.
- R.G. Gilbert, S.C. Smith, *Theory of unimolecular and recombination reactions*, Blackwell Scientific, Oxford 1990.
- R.B. Bernstein, *Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques*, Clarendon Press, Oxford 1982.
- D.M. Hirst, *Potential energy surfaces*, Taylor and Francis, London 1985.
- R.D. Levine, R.B. Bernstein, *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*, Clarendon Press, Oxford 1987.
- R. van Eldik, T. Asano, W.J. Le Noble, Activation and reaction volumes in solution, **2**, *Chem. Rev.*, **89**, 549 (1989).

Bibliografia szczegółowa i źródła danych

- K.J. Laidler, *Chemical kinetics*, Harper Et Row, New York 1987.
- G.D. Billing, K.V. Mikkelsen, *Molecular dynamics and chemical kinetics*, Wiley, New York 1996.
- J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1989.