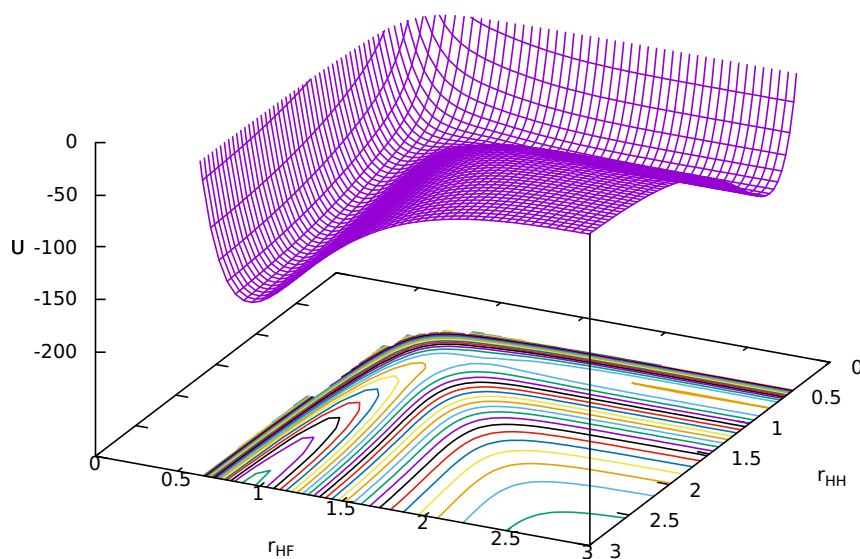


ΑΝΤΩΝΗΣ ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ
Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΜΠ

Σημειώσεις Χημικής Κινητικής

Ομογενείς και Ετερογενείς Αντιδράσεις



Πρόλογος

Οι σημειώσεις αυτές αποτελούν μία συλλογή των διαλέξεων Χημικής Κινητικής στο πλαίσιο του μαθήματος *Χημική Κινητική - Ηλεκτροχημεία* της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Οι σημειώσεις αυτές υπόκεινται σε συνεχή αναδιαμόρφωση και διορθώσεις, και για το λόγο αυτό ενδέχεται να περιέχουν ακόμα ικανό αριθμό λαθών και παραλήψεων. Κάθε πρόταση για βελτίωση είναι ευπρόσδεκτη.

Ευχαριστώ για τη βοήθεια και την έμπνευση τούς Γ. Αντωνόπουλο, Δ. Ζουράρη και Γ. Στέφα.

Α. Καραντώνης

Ιούνιος 2019

Περιεχόμενα

1	Χημική ισορροπία	1
1.1	Συστήματα μη μεταβλητής σύστασης	1
1.2	Συστήματα μεταβλητής σύστασης	4
2	Βασικές έννοιες κινητικής	9
2.1	Στοιχειομετρία και έκταση της αντίδρασης	9
2.2	Ρυθμός κατανάλωσης, παραγωγής, αντίδρασης και μετατροπής .	11
2.3	Εμπειρικές κινητικές σχέσεις	13
2.4	Είδη χημικών αντιδράσεων	14
3	Ενέργεια ενεργοποίησης και θεωρίες ρυθμού χημικών αντιδράσεων	17
3.1	Η εξίσωση Arrhenius	17
3.2	Ενέργεια ενεργοποίησης	20
3.3	Θεωρία των συγκρούσεων	25
3.4	Θεωρία μεταβατικής κατάστασης	34
4	Ανάλυση της κινητικής χημικών αντιδράσεων	39
4.1	Παραδείγματα κινητικών σχέσεων	39
4.2	Προσδιορισμός της τάξης μίας χημικής αντίδρασης	40
4.2.1	Ολοκλήρωση κινητικών σχέσεων	40
4.2.2	Ψευδο-τάξη αντίδρασης	46
4.2.3	Προσδιορισμός της τάξης και του ρυθμού	47
4.3	Αμφίδρομες αντιδράσεις	49
4.4	Διαδοχικές μονόδρομες αντιδράσεις	51
4.5	Παράλληλες αντιδράσεις	53
4.6	Αντιδράσεις σε ρέοντα συστήματα	54
5	Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων	57
5.1	Μόνιμη (στατική) κατάσταση	60

5.1.1	Παράδειγμα της προσέγγισης μόνιμης (στατικής) κατάστασης	60
5.1.2	Διαδοχικές μονομοριακές αντιδράσεις	62
5.1.3	Διαδοχική αμφίδρομη και μονόδρομη αντίδραση	66
5.1.4	Διαδοχικές αμφίδρομες αντιδράσεις	69
5.2	Το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό	72
6	Ομογενής κατάλυση	75
6.1	Καταλυτικοί μηχανισμοί	75
6.1.1	Ανάλυση Arrhenius	77
6.1.2	Ανάλυση van't Hoff	78
6.2	Κατάλυση οξέος-βάσεως	79
6.3	Ενζυμικές αντιδράσεις	81
7	Αντιδράσεις στην υγρή φάση	87
7.1	Αντίδραση και μεταφορά μάζας	87
7.2	Αντιδράσεις υπό μикτό έλεγχο	89
8	Ετερογενείς αντιδράσεις	95
8.1	Ισόθερμες προσρόφησης	96
8.1.1	Ισόθερμη Langmuir	96
8.1.2	Προσρόφηση με διάσπαση	98
8.1.3	Ανταγωνιστική προσρόφηση	99
8.2	Μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων	101
8.2.1	Μονομοριακές ετερογενείς αντιδράσεις	102
8.2.2	Διμοριακές ετερογενείς αντιδράσεις	105
9	Εξωτικές αντιδράσεις	109
9.1	Η αντίδραση Gray-Scott	109
9.2	Η αντίδραση Belousov - Zhabotinski	111
9.3	Η αντίδραση Edelstein	112
α'	Μηχανισμός Michaelis-Menten	117
α'.1	Ανάλυση της κινητικής	117
β'	Μονομοριακές ετερογενείς αντιδράσεις	119
β'.1	Το κινητικό σενάριο	119
β'.2	Προσέγγιση στατικής κατάστασης	120
β'.3	Προσέγγιση της οιονεί ισορροπίας	121
β'.4	Δυναμική προσέγγιση	121

Πίνακας Συμβόλων

A	εμβαδόν επιφάνειας (cm^2)
A	παράγοντας συχνότητας
A	ενέργεια Helmholtz (J)
a_i	ενεργότητα σωματιδίων τύπου i
c_i	στοιχειομετρική συγκέντρωση σωματιδίων τύπου i (mol/dm^3)
Γ_i	επιφανειακή συγκέντρωση σωματιδίων τύπου i (mol/cm^2)
D_i	συντελεστής διάχυσης σωματιδίων τύπου i (cm^2/s)
ε_t	κινητική ενέργεια σωματιδίου (J)
E_a	ενέργεια ενεργοποίησης (J/mol)
G	ενέργεια Gibbs (J)
H	ενθαλπία (J)
θ_i	κλάσμα κάλυψης επιφάνειας από σωματίδια τύπου i
K	σταθερά ισορροπίας χημικής αντίδρασης
K_M	σταθερά Michaelis (mol/dm^3)
k	ειδική ταχύτητα αντίδρασης
m_i	μάζα συστατικού τύπου i (g)
m	μοριακότητα αντίδρασης
μ_i	χημικό δυναμικό σωματιδίων τύπου i (J/mol)
μ	ανηγμένη μάζα (g)
n_i	γραμμομόρια σωματιδίων τύπου i (mol)
n_i	συγκέντρωση σωματιδίων τύπου i (σωματίδια/ cm^3)
n	τάξη αντίδρασης
ν_i	στοιχειομετρικός συντελεστής συστατικού τύπου i
ξ	έκταση αντίδρασης (mol)
p	πίεση (atm)
Q	θερμότητα (J)
Q	ογκομετρική παροχή (m^3/s)
r	ρυθμός αντίδρασης ($\text{mol/cm}^3 \text{ s}$)
S	εντροπία (J)
s_{AB}	ενεργός διατομή (cm^2)
σ_{AB}	ενεργός ακτίνα (cm)

t	χρόνος (s)
$t_{1/2}$	χρόνος υποδιπλασιασμού συγκέντρωσης (s)
T	θερμοκρασία (K)
u_i	ευκινησία σωματιδίων τύπου i ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}/\text{J}$)
V	όγκος (cm^3)
v_i	ταχύτητα σωματιδίων τύπου i (cm^2/s)
$\bar{v}_i$	μέση ταχύτητα σωματιδίων τύπου i (cm^2/s)
v_r	σχετική ταχύτητα (cm^2/s)
U	εσωτερική ενέργεια (J)
$U(r)$	δυναμική ενέργεια (J)
W'	ωφέλιμο έργο (J)
z_i	αριθμός φορτίου συστατικού τύπου i

Πίνακας Σταθερών

$e_0 = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	Στοιχειώδες φορτίο
$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	Σταθερά Planck
$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	Σταθερά Boltzmann
$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Αριθμός Avogadro
$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	Σταθερά των αερίων

Κεφάλαιο 1

Χημική ισορροπία

1.1 Συστήματα μη μεταβλητής σύστασης

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα που δεν ανταλλάσσει μάζα με το περιβάλλον και δεν μεταβάλλει τη σύσταση του. Τότε, σύμφωνα με το 1ο και 2ο θερμοδυναμικό αξίωμα,

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.1)$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.2)$$

όπου dU και dS η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας και της εντροπίας του συστήματος, δQ η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από το σύστημα και δW η μεταβολή του έργου που παράγει το σύστημα ως αντιστάθμισμα των εξωτερικών δυνάμεων που επιδρούν στο σύστημα. Στην περίπτωση *αντιστρεπτής μεταβολής* ισχύει η ισότητα ενώ σε περίπτωση *αναντίστρεπτης μεταβολής* ισχύει η ανισότητα στο 2ο αξίωμα.

Αν λάβουμε υπόψη την περίπτωση αντιστρεπτής μεταβολής, τότε από τα δύο θερμοδυναμικά αξιώματα,

$$\delta W'_{\max} = -dU + TdS - pdV \quad (1.3)$$

όπου ο όρος pdV εκφράζει το *μηχανικό έργο* ενώ ο όρος $W'_{\max}$ το *μέγιστο ωφέλιμο έργο* λόγω όλων των άλλων μορφών έργου (ηλεκτρικού, μαγνητικού κλπ) πλην του μηχανικού, δηλαδή $\delta W'_{\max} = \delta W - pdV$. Από τη σχέση αυτή διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

- Αν η μεταβολή του συστήματος γίνεται υπό σταθερή εντροπία και σταθερό όγκο ($S = \text{const}$, $V = \text{const}$),

$$\delta W'_{\max} = -dU$$

1.1. Συστήματα μη μεταβλητής σύστασης

- Αν η μεταβολή του συστήματος γίνεται υπό σταθερή εντροπία και σταθερή πίεση ($S = \text{const}$, $p = \text{const}$),

$$\delta W'_{\max} = -dH$$

όπου $H = U + pV$ η ενθαλπία του συστήματος.

- Αν η μεταβολή του συστήματος γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και σταθερό όγκο ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$),

$$\delta W'_{\max} = -dA$$

όπου $A = U - TS$ η ενέργεια Helmholtz του συστήματος. Από το ορισμό της ενέργειας Helmholtz προκύπτει ότι,

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Αντικαθιστώντας τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας $dU = TdS - pdV - \delta W'_{\max}$, προκύπτει ότι,

$$dA = -SdT - pdV - \delta W'_{\max}$$

Παρατηρούμε ότι, απουσία μη-μηχανικού έργου, η ενέργεια Helmholtz είναι συνάρτηση του όγκου και της θερμοκρασίας, $A = A(V, T)$, συνεπώς $dA = (\partial A / \partial V)_T dV + (\partial A / \partial T)_V dT$, άρα,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_V &= -S \\ \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T &= -p \end{aligned}$$

- Αν η μεταβολή του συστήματος γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και σταθερή πίεση ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$),

$$\delta W'_{\max} = -dG$$

όπου $G = U + pV - TS = H - TS$, η ενέργεια Gibbs του συστήματος. Από το ορισμό της ενέργειας Gibbs προκύπτει ότι,

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Αντικαθιστώντας τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας $dU = TdS - pdV - \delta W'_{\max}$, προκύπτει ότι,

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W'_{\max}$$

Παρατηρούμε ότι, απουσία μη-μηχανικού έργου, η ενέργεια Gibbs είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας, $G = G(p, T)$, συνεπώς $dG = (\partial G/\partial p)_T dp + (\partial G/\partial T)_p dT$, άρα,

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι για μία αντιστρεπτή μεταβολή θα ισχύει για την ενέργεια Gibbs (αντίστοιχα για την ενέργεια Helmholtz, την ενθαλπία κλπ),

$$-\Delta G|_{p,T} = W'_{\max} \quad (1.4)$$

Σε περίπτωση αναντίστρεπτης μεταβολής, οι παραπάνω σχέσεις μετατρέπονται εύκολα. Για παράδειγμα, για την ενέργεια Gibbs θα ισχύει,

$$-\Delta G|_{p,T} > W'_{\max} \quad (1.5)$$

Συνεπώς, τα όρια της μεταβολής του ωφέλιμου έργου είναι,

$$0 \leq W'_{\max} \leq -\Delta G|_{p,T} \quad (1.6)$$

Απουσία ωφέλιμου έργου, δηλαδή όταν το σύστημα βρίσκεται μόνο υπό την επίδραση εξωτερικής πίεσης, η Εξ. (1.5) γράφεται,

$$\Delta G|_{p,T} < 0 \quad (1.7)$$

δηλαδή, η μεταβολή θα είναι αυθόρμητη όταν η ενέργεια Gibbs υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία μειώνεται. Το ίδιο συμπέρασμα ισχύει και όταν $W'_{\max} \neq 0$. Για παράδειγμα, μία χημική αντίδραση συμβαίνει αυθόρμητα όσο παράγεται ωφέλιμο έργο (πχ όταν χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική σε μία μπαταρία).

Είναι προφανές ότι καθώς η ενέργεια Gibbs μειώνεται κατά τη διάρκεια μίας αυθόρμητης μεταβολής, η τιμή της θα φτάσει σε ένα ελάχιστο. Όταν η ενέργεια Gibbs γίνει ελάχιστη, το σύστημα θα βρίσκεται σε ισορροπία όπου θα ισχύει,

$$\Delta G|_{p,T} = 0 \quad (1.8)$$

Αντίστοιχοι συλλογισμοί ισχύουν και για τα υπόλοιπα θερμοδυναμικά μεγέθη.

1.2 Συστήματα μεταβλητής σύστασης

Το κύριο χαρακτηριστικό των χημικών αντιδράσεων είναι ότι αλλάζουν τη σύσταση του συστήματος. Συνεπώς, για να περιγράψουμε ένα τέτοιο σύστημα θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η μεταβολή της σύστασης. Οι σχέσεις που έχουν παραχθεί ως τώρα προϋποθέτουν ότι το σύστημα περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα συστατικά, μεταξύ των οποίων δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση ή ότι η ποσότητα των συστατικών που αντέδρασαν είναι πολύ μικρότερη από την αρχική τους ποσότητα κι έτσι η σύσταση του συστήματος έχει παραμείνει πρακτικά αμετάβλητη.

Ως τώρα λοιπόν, η ενέργεια Gibbs (αντίστοιχα και τα άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη) θεωρήθηκε ότι εξαρτάται από δύο μεταβλητές $G = G(p, T)$. Εφόσον, όμως η σύσταση μεταβάλλεται, τότε η ενέργεια Gibbs θα εξαρτάται τόσο από την πίεση και τη θερμοκρασία, όσο και από την ποσότητα του κάθε συστατικού του συστήματος, $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots)$. Συνεπώς, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs θα είναι,

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \sum_{i=1} \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.9)$$

ή αλλιώς,

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (1.10)$$

όπου μ_i το χημικό δυναμικό του συστατικού i , που εκφράζει τη μεταβολή του ενεργειακού περιεχομένου του συστήματος για μεταβολή της ποσότητας του συστατικού i , δηλαδή,

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, p, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (1.11)$$

Η συνθήκη ισορροπίας, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, γράφεται,

$$dG|_{T, p} = \sum_{i=1} \mu_i dn_i = 0 \quad (1.12)$$

Για παράδειγμα, στην περίπτωση ισορροπίας ενός χημικού συστήματος δύο φάσεων α και β και ενός συστατικού, η συνθήκη ισορροπίας γράφεται,

$$\mu_1^{(\alpha)} dn_1^{(\alpha)} + \mu_1^{(\beta)} dn_1^{(\beta)} = (\mu_1^{(\alpha)} - \mu_1^{(\beta)}) dn_1^{(\alpha)} = 0 \quad (1.13)$$

δεδομένου ότι $dn_1^{(\alpha)} = -dn_1^{(\beta)}$. Δηλαδή, η συνθήκη ισορροπίας είναι $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)}$.

Ας θεωρήσουμε ένα ιδανικό αέριο αποτελούμενο από n γραμμομόρια. Το χημικό δυναμικό του αερίου θα είναι $\mu = G_m = G/n$, όπου G_m η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs. Απουσία ωφέλιμου έργου $dG_m = -S_m dT + V_m dp$, όπου S_m και V_m οι αντίστοιχες γραμμομοριακές ποσότητες. Συνεπώς,

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

Υπό σταθερή θερμοκρασία, η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$d\mu = V_m dp \quad (1.14)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να ολοκληρωθεί,

$$\int_{\mu(p^0)}^{\mu(p)} d\mu = \int_{p^0}^p V_m dp = RT \int_{p^0}^p \frac{dp}{p}$$

όπου έχει χρησιμοποιηθεί η καταστατική εξίσωση $pV_m = RT$. Άρα,

$$\mu(p, T) = \mu(p^0, T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Αν θεωρήσουμε $p^0 = 1 \text{ atm}$ ως πρότυπη συνθήκη, τότε για το χημικό δυναμικό ιδανικού αερίου θα ισχύει,

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln p$$

όπου μ^0 το πρότυπο χημικό δυναμικό του αερίου και η πίεση είναι κανονικοποιημένη ως προς την πρότυπη πίεση. Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την πίεση παρουσιάζεται στο Σχ. 1.1.

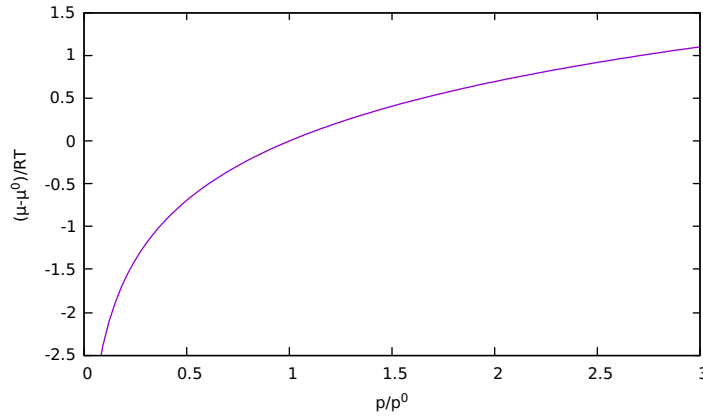
Ας θεωρήσουμε τώρα ένα μίγμα ιδανικών αερίων. Έστω x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ και $p_i = x_i p$ η μερική πίεση του συστατικού i . Για το μίγμα θα ισχύει η καταστατική εξίσωση, $pV = n_{\text{tot}} RT$. Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο μίγμα ιδανικών αερίων θα είναι,

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

όπου $\mu_i^0(T)$ το χημικό δυναμικό του συστατικού i σε καθαρή κατάσταση (απουσία των άλλων συστατικών του μίγματος) και σε πίεση 1 atm . Το χημικό δυναμικό του συστατικού i μπορεί να εκφραστεί και ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα του, χρησιμοποιώντας την σχέση $p_i = x_i p$,

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln x_i$$

1.2. Συστήματα μεταβλητής σύστασης



Σχήμα 1.1: Εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την πίεση για ιδανικό αέριο.

όπου $\mu_i^*(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln(p/p^0)$. Αν θεωρήσουμε ως πρότυπη κατάσταση του συστατικού i , το ίδιο συστατικό σε καθαρή κατάσταση (δηλ. $x_i = 1$), σε θερμοκρασία T και σε πίεση ίση με την πίεση του μίγματος p , τότε η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_i$$

Το χημικό δυναμικό, εκφρασμένο ως προς τη συγκέντρωση $c_i = n_i/V$ του συστατικού i είναι,

$$\mu_i(p, T) = \mu_{c,i}^0(p, T) + RT \ln \frac{c_i}{c^0}$$

όπου $\mu_{c,i}^0(p, T) = \mu_i^0(p, T) + RT \ln(c^0 V/n_{\text{tot}})$ και $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$. Στην έκφραση αυτή, ως πρότυπη κατάσταση θεωρείται η κατάσταση όπου η συγκέντρωση του συστατικού i είναι 1 mol/dm^3 , σε πίεση p και θερμοκρασία T .

Στην περίπτωση χημικής αντίδρασης μεταξύ τριών χημικών ειδών A, B και C, η οποία συμβολίζεται ως εξής,



η μεταβολή της ενέργειας Gibbs ανά γραμμομόριο είναι,

$$\Delta G = \nu_C \mu_C - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B)$$

Αν τα συστατικά είναι σε πρότυπες συνθήκες, τότε,

$$\Delta G^0 = \nu_C \mu_C^0 - (\nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0)$$

όπου ΔG^0 η πρότυπη μεταβολή της ενέργειας Gibbs. Από την διαφορά των δύο παραπάνω σχέσεων,

$$\Delta G - \Delta G^0 = \nu_C(\mu_C - \mu_C^0) - [\nu_A(\mu_A - \mu_A^0) + \nu_B(\mu_B - \mu_B^0)] \quad (1.16)$$

Αν τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση είναι αέρια, τότε, για τις διαφορές εντός των παρενθέσεων ισχύει,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (1.17)$$

όπου $p^0 = 1 \text{ atm}$ η πίεση αναφοράς. Συνεπώς,

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \frac{p_C^{\nu_C}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} \quad (1.18)$$

Αλλά, σε συνθήκες χημικής ισορροπίας, $\Delta G = 0$, η Εξ. (1.18) γράφεται,

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{p_{C,\text{eq}}^{\nu_C}}{p_{A,\text{eq}}^{\nu_A} p_{B,\text{eq}}^{\nu_B}} \quad (1.19)$$

όπου οι μερικές πιέσεις είναι αυτές στην ισορροπία. Προφανώς, η σχέση αυτή είναι ισοδύναμη με,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (1.20)$$

όπου K_p η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης,

$$K_p = \frac{p_{C,\text{eq}}^{\nu_C}}{p_{A,\text{eq}}^{\nu_A} p_{B,\text{eq}}^{\nu_B}} \quad (1.21)$$

εκφρασμένη ως προς τις μερικές πιέσεις στην ισορροπία.

Αν εκφράσουμε τα χημικά δυναμικά στην κλίμακα των συγκεντρώσεων, τότε για τις διαφορές εντός των παρενθέσεων της Εξ. (1.16) ισχύει,

$$\mu_i - \mu_{c,i}^0 = RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.22)$$

όπου $c_i^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ η συγκέντρωση αναφοράς. Συνεπώς,

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \frac{c_C^{\nu_C}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} \quad (1.23)$$

Αλλά, σε συνθήκες χημικής ισορροπίας, $\Delta G = 0$, η Εξ. (1.23) γράφεται,

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{c_{C,\text{eq}}^{\nu_C}}{c_{A,\text{eq}}^{\nu_A} c_{B,\text{eq}}^{\nu_B}} \quad (1.24)$$

1.2. Συστήματα μεταβλητής σύστασης

όπου οι συγκεντρώσεις είναι αυτές στην ισορροπία. Προφανώς, η σχέση αυτή είναι ισοδύναμη με,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (1.25)$$

όπου K_c η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης,

$$K_c = \frac{c_{C,eq}^{\nu_C}}{c_{A,eq}^{\nu_A} c_{B,eq}^{\nu_B}} \quad (1.26)$$

εκφρασμένη ως προς τις συγκεντρώσεις στην ισορροπία.

Είναι εύκολο να δειχθεί ότι για ιδανικά αέρια,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

όπου $\Delta n = \nu_C - (\nu_A + \nu_B)$, συνεπώς οι τιμές των K_p και K_c της αντίδρασης δεν ταυτίζονται. Συνεπώς και η τιμή της ΔG^0 που προκύπτει από τη σταθερά ισορροπίας εξαρτάται από το ποια έκφραση της σταθεράς ισορροπίας έχει χρησιμοποιηθεί. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη επιλογή των διαφορετικών πρότυπων καταστάσεων σε κάθε περίπτωση. Αν κάποιος θέλει να χρησιμοποιήσει δεδομένες τιμές της ΔG^0 για να υπολογίσει τη χημική σύσταση όταν η αντίδραση είναι στην ισορροπία, θα πρέπει γνωρίζει ποια είναι η πρότυπη κατάσταση που έχει επιλεγεί για αυτές τις δεδομένες τιμές.

Η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs σχετίζεται, εξ ορισμού, με τη μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας με τη σχέση,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (1.27)$$

συνεπώς, η σταθερά ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί ως προς την μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας,

$$K_c = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} \quad (1.28)$$

και αντίστοιχα για την K_p .

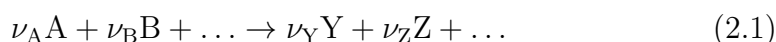
Όλες οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν για αέρια που μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά. Οι ίδιες σχέσεις, με ορισμένες τροποποιήσεις, μπορούν να εφαρμοσθούν και σε αραιά διαλύματα.

Κεφάλαιο 2

Βασικές έννοιες κινητικής

2.1 Στοιχειομετρία και έκταση της αντίδρασης

Ας θεωρήσουμε μία αντίδραση της μορφής,



όπου τα σύμβολα $A, B, \dots$, στο αριστερό σκέλος παριστούν τα αντιδρώντα και τα σύμβολα $Z, Y, \dots$, στο δεξιό σκέλος παριστούν τα προϊόντα της αντίδρασης. Σε περίπτωση που η στοιχειομετρία της αντίδρασης παραμένει αμετάβλητη καθ' όλη την πορεία της αντίδρασης τότε θεωρούμε την αντίδραση με *στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου*. Στην περίπτωση αυτή, αν $n_A^0, n_B^0, \dots$, είναι οι αρχικές ποσότητες των συστατικών στο σύστημα, τότε, κάθε χρονική στιγμή θα ισχύει,

$$\frac{n_A(t) - n_A^0}{-\nu_A} = \frac{n_B(t) - n_B^0}{-\nu_B} = \dots = \frac{n_Y(t) - n_Y^0}{\nu_Y} = \frac{n_Z(t) - n_Z^0}{\nu_Z} \quad (2.2)$$

Ένα κλασσικό παράδειγμα αντίδρασης με στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου είναι η σύνθεση του υδροβρωμίου από υδρογόνο και βρώμιο,



Αρχικά (σε χρόνο $t = 0$), στο σύστημα υπάρχουν $n_{\text{H}_2}^0$ γραμμομόρια υδρογόνου, $n_{\text{Br}_2}^0$ γραμμομόρια βρωμίου και n_{HBr}^0 γραμμομόρια υδροβρωμίου (βλ. Πιν. 2.1). Μετά από χρόνο t έχουν αντιδράσει x γραμμομόρια υδρογόνου και x γραμμομόρια βρωμίου και έχουν προκύψει $2x$ γραμμομόρια υδροβρωμίου. Ως αποτέλεσμα της αντίδρασης, αυτή τη χρονική στιγμή, τα γραμμομόρια υδρογόνου είναι $n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - x$, του βρωμίου είναι $n_{\text{Br}_2} = n_{\text{Br}_2}^0 - x$ και του υδροβρωμίου είναι $n_{\text{HBr}} = n_{\text{HBr}}^0 + 2x$. Η μεταβολή των γραμμομορίων (γραμμομόρια τη χρονική

2.1. Στοιχειομετρία και έκταση της αντίδρασης

Πίνακας 2.1: Μεταβολή των γραμμομορίων κατά την πορεία της αντίδρασης Εξ. (2.3)

	H ₂	Br ₂	HBr
Αρχικά	$n_{\text{H}_2}^0$	$n_{\text{Br}_2}^0$	n_{HBr}^0
Αντέδρασαν	x	x	-
Προέκυψαν	$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - x$	$n_{\text{Br}_2} = n_{\text{Br}_2}^0 - x$	$n_{\text{HBr}} = n_{\text{HBr}}^0 + 2x$
Μεταβολή	$n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}^0 = -x$	$n_{\text{Br}_2} - n_{\text{Br}_2}^0 = -x$	$n_{\text{HBr}} - n_{\text{HBr}}^0 = 2x$

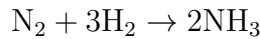
στιγμή t μείον γραμμομόρια τη χρονική στιγμή μηδέν) είναι για το υδρογόνο $n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}^0 = -x$, για το βρώμιο $n_{\text{Br}_2} - n_{\text{Br}_2}^0 = -x$ και για το υδροβρώμιο $n_{\text{HBr}} - n_{\text{HBr}}^0 = 2x$. Προφανώς,

$$\frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}^0}{-1} = \frac{n_{\text{Br}_2} - n_{\text{Br}_2}^0}{-1} = \frac{n_{\text{HBr}} - n_{\text{HBr}}^0}{2}$$

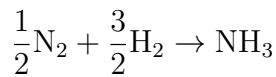
Βάσει των παραπάνω, όταν μία αντίδραση έχει στοιχειομετρία ανεξάρτητη από τον χρόνο, τότε μπορεί να ορισθεί ως *έκταση της αντίδρασης* ξ ο λόγος της μεταβολής της ποσότητας ενός συστατικού προς τον στοιχειομετρικό του συντελεστή, δηλαδή,

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (2.4)$$

όπου $\Delta n_i = n_i - n_i^0$, η διαφορά της τελικής ποσότητας από την αρχική. Προφανώς, η έκταση της αντίδρασης είναι ίδια για κάθε αντιδρών ή προϊόν και η μονάδα μέτρησης της είναι ίδια με τη μονάδα μέτρησης της ποσότητας των συστατικών, πχ γραμμομόρια. Επίσης, θα πρέπει να τονισθεί ότι η έκταση της αντίδρασης εξαρτάται από την αποτύπωση της στοιχειομετρικής αντίδρασης. Για παράδειγμα, η αντίδραση,



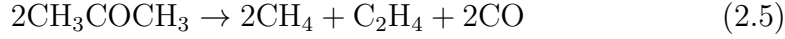
μπορεί να γραφεί ισοδύναμα ως εξής,



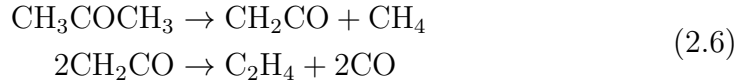
Αν για την πρώτη μορφή της αντίδρασης, η έκταση ήταν ξ τότε για τη δεύτερη μορφή θα είναι 2ξ . Συνεπώς, η έκταση της αντίδρασης έχει νόημα μόνο αν αναφέρεται σε ορισμένη στοιχειομετρική εξίσωση.

Στην περίπτωση που η αντίδραση έχει *στοιχειομετρία εξαρτώμενη από τον χρόνο* τότε η Εξ. (2.2) δεν ισχύει. Θα πρέπει, επίσης, να τονισθεί ότι η έκταση της αντίδρασης έχει νόημα μόνο για αντιδράσεις με στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα τη θερμική διάσπαση της ακετόνης,



Η αντίδραση αυτή δεν γίνεται σε ένα στάδιο αλλά μέσω του σχηματισμού αιθενόνης (κετένης), CH_2CO , η οποία υπάρχει σε σχετικά μεγάλες ποσότητες κατά την διάρκεια της αντίδρασης, δηλαδή,



Αρχικά στο σύστημα υπάρχουν n_{Ac}^0 , n_{Ket}^0 , $n_{\text{CH}_4}^0$, $n_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$ και n_{CO}^0 γραμμομόρια αντιδρώντων και προϊόντων. Μετά από χρόνο t έχουν αντιδράσει x γραμμομόρια της ακετόνης προς x γραμμομόρια κετένης και x γραμμομόρια μεθανίου. Επίσης, $2y$ γραμμομόρια κετένης έχουν αντιδράσει προς y γραμμομόρια αιθενίου και $2y$ γραμμομόρια μονοξειδίου του άνθρακα. Συνεπώς, η μεταβολή των γραμμομορίων των διαφόρων χημικών ειδών είναι, $n_{\text{Ac}} - n_{\text{Ac}}^0 = -x$, $n_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4}^0 = x$, $n_{\text{Ket}} - n_{\text{Ket}}^0 = x - 2y$, $n_{\text{C}_2\text{H}_4} - n_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = y$, $n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}}^0 = 2y$. Παρατηρούμε ότι οι ποσότητες των προϊόντων δεν σχετίζονται με κάποια στοιχειομετρική εξίσωση με τις ποσότητες των αντιδρώντων.

2.2 Ρυθμός κατανάλωσης, παραγωγής, αντίδρασης και μετατροπής

Αν θεωρηθεί ότι κατά την πορεία της αντίδρασης που περιγράφεται από την Εξ. (2.1) ο όγκος V παραμένει αμετάβλητος, τότε ο ρυθμός ή ταχύτητα κατανάλωσης του αντιδρώντος A θα είναι,

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (2.7)$$

όπου c_A η συγκέντρωση του A . Ο ρυθμός ή ταχύτητα παραγωγής του Z θα είναι,

$$r_Z = \frac{dc_Z}{dt} \quad (2.8)$$

Αν μετά από χρόνο t , η συγκέντρωση του A έχει μειωθεί κατά $\nu_A x(t)$, τότε η συγκέντρωση του B θα έχει μειωθεί κατά $\nu_B x(t)$ ενώ η συγκέντρωση του Z θα έχει αυξηθεί κατά $\nu_Z x(t)$. Συνεπώς, ο ρυθμός κατανάλωσης των A και B θα είναι,

$$\begin{aligned} r_A &= -\frac{d(c_A^0 - \nu_A x(t))}{dt} = \nu_A \frac{dx}{dt} \\ r_B &= -\frac{d(c_B^0 - \nu_B x(t))}{dt} = \nu_B \frac{dx}{dt} \end{aligned}$$

2.2. Ρυθμός κατανάλωσης, παραγωγής, αντίδρασης και μετατροπής

ενώ ο ρυθμός παραγωγής του Z θα είναι,

$$r_Z = \frac{d(c_Z^0 + \nu_Z x(t))}{dt} = \nu_Z \frac{dx}{dt}$$

όπου c_A^0 , c_B^0 και c_Z^0 οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντίστοιχων χημικών ειδών. Είναι, λοιπόν, προφανές ότι για τους ρυθμούς κατανάλωσης και παραγωγής θα ισχύει,

$$\frac{1}{\nu_A} r_A = \frac{1}{\nu_B} r_B = \dots = \frac{1}{\nu_Y} r_Y = \frac{1}{\nu_Z} r_Z \quad (2.9)$$

Ο ρυθμός κατανάλωσης και παραγωγής έχει μονάδες συγκέντρωσης ανά χρόνο, δηλαδή στο SI είναι $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$, ενώ η συνήθης μονάδα μέτρησης είναι $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.¹

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι ρυθμοί κατανάλωσης και παραγωγής δεν είναι ίδιοι για μία χημική αντίδραση. Στην περίπτωση αντιδράσεων με στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου μπορεί να ορισθεί ρυθμός που να είναι ο ίδιος για όλα τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση.

Έτσι, ως *ρυθμός ή ταχύτητα της αντίδρασης* r ορίζεται το πηλίκο της παραγωγού της έκτασης της αντίδρασης ως προς τον χρόνο, προς τον όγκο του συστήματος,²

$$r = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.10)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τον ορισμό της έκτασης της αντίδρασης, Εξ. (2.4), προκύπτει ότι,

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.11)$$

Συνεπώς, για την αντίδραση της Εξ. (2.1) ισχύει ότι ο ρυθμός της είναι,

$$r = -\frac{1}{\nu_A V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_Y V} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{\nu_Z V} \frac{dn_Z}{dt} = \dots \quad (2.12)$$

Αν ο όγκος παραμένει αμετάβλητος κατά την πορεία της αντίδρασης, τότε ο λόγος dn_i/V μπορεί να αντικατασταθεί με τη μεταβολή της συγκέντρωσης dc_i , συνεπώς, ο ορισμός του ρυθμού της αντίδρασης για σταθερό όγκο είναι,

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (2.13)$$

¹ Δηλαδή $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ καθώς $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$.

² Ο ρυθμός ή ταχύτητα της αντίδρασης, συμβολίζεται συχνά με το σύμβολο v (από τον όρο velocity) αλλά εξίσου συχνά και με τα σύμβολα r και R (από το όρο rate).

Συνεπώς, αν η αντίδραση της Εξ. (2.1) λαμβάνει χώρα υπό σταθερό όγκο, τότε ισχύει ότι ο ρυθμός της είναι,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_Y} \frac{dc_Y}{dt} = \frac{1}{\nu_Z} \frac{dc_Z}{dt} = \dots \quad (2.14)$$

Τέλος, ως ρυθμός μετατροπής ορίζεται η παράγωγος της έκτασης της αντίδρασης προς τον χρόνο, δηλαδή,

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.15)$$

Συνεπώς ισχύει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης ισούται με το πηλίκο του ρυθμού μετατροπής προς τον όγκο.

Στην περίπτωση που ο όγκος του συστήματος μεταβάλλεται κατά την πορεία της αντίδρασης, τότε διαφορίζοντας την σχέση γραμμομορίων και συγκεντρώσεως $n_i = c_i V$ προκύπτει,

$$dn_i = V dc_i + c_i dV$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (2.11) προκύπτει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης θα δίνεται από τη σχέση,

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{\nu_i V} \frac{dV}{dt} \quad (2.16)$$

2.3 Εμπειρικές κινητικές σχέσεις

Σε αρκετές περιπτώσεις χημικών αντιδράσεων έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μεταξύ δύο χημικών ειδών A και B προς το προϊόν X, ακολουθεί την σχέση,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_X} \frac{dc_X}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2.17)$$

όπου k , α , β είναι σταθερές ανεξάρτητες του χρόνου και των συγκεντρώσεων. Αντίστοιχα, ο ρυθμός κατανάλωσης του A θα είναι,

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2.18)$$

ενώ ο ρυθμός κατανάλωσης του B θα είναι,

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2.19)$$

Τέλος, ο ρυθμός παραγωγής του X θα είναι,

$$r_X = \frac{dc_X}{dt} = k_X c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2.20)$$

2.4. Είδη χημικών αντιδράσεων

Προφανώς, για τις σταθερές θα ισχύει,

$$k = \frac{1}{\nu_A} k_A = \frac{1}{\nu_B} k_B = \frac{1}{\nu_X} k_X \quad (2.21)$$

Ο εκθέτης α ονομάζεται *τάξη της αντίδρασης ως προς το είδος A*. Αντίστοιχα, ο εκθέτης β ονομάζεται *τάξη της αντίδρασης ως προς το είδος B*. Το άθροισμα $n = \alpha + \beta + \dots$, ονομάζεται *συνολική τάξη της αντίδρασης* ή απλά *τάξη της αντίδρασης*.

Στην περίπτωση μίας αντίδρασης πρώτης τάξης ο ρυθμός της θα εκφράζεται ως εξής,

$$r = kc_A \quad (2.22)$$

Για μία αντίδραση δεύτερης τάξης, ο ρυθμός της θα εκφράζεται είτε ως εξής,

$$r = kc_A^2 \quad (2.23)$$

ή ως εξής,

$$r = kc_A c_B \quad (2.24)$$

Παρατηρούμε ότι στις παραπάνω περιπτώσεις, η τάξη της αντίδρασης είναι η ίδια ενώ αντίθετα, στην πρώτη περίπτωση η τάξη ως προς το είδος A είναι δύο και ως προς είδος B είναι μηδέν, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η τάξη ως προς το είδος A είναι ένα και ως προς το είδος B είναι ένα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τάξη μίας αντίδρασης δεν είναι αναγκαστικά ακέραιος αριθμός, για λόγους που θα μελετηθούν στην συνέχεια. Θα πρέπει να τονισθεί για άλλη μία φορά ότι ο ρυθμός μίας χημικής αντίδρασης δεν περιγράφεται πάντα με εξισώσεις της μορφής της Εξ. (2.17). Στην συνέχεια θα αντιμετωπιστούν περιπτώσεις όπου η αντίδραση δεν έχει τάξη, δηλαδή ο ρυθμός δεν μπορεί να περιγραφεί από εξισώσεις της μορφής της Εξ. (2.17).

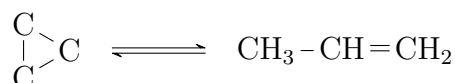
Η σταθερά k ονομάζεται *σταθερά ρυθμού ή ταχύτητας* της αντίδρασης ή αλλιώς *ειδική ταχύτητα* της αντίδρασης. Οι μονάδες μέτρησης της σταθεράς ταχύτητας εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης. Εφόσον οι μονάδες μέτρησης του ρυθμού είναι $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ και οι μονάδες μέτρησης της συγκέντρωσης είναι mol dm^{-3} , τότε για μία αντίδραση πρώτης τάξης οι μονάδες μέτρησης της σταθεράς ταχύτητας θα είναι s^{-1} . Για μία αντίδραση δεύτερης τάξης, οι μονάδες μέτρησης της σταθεράς της ταχύτητας θα είναι $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

2.4 Είδη χημικών αντιδράσεων

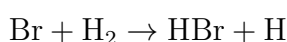
Μία αντίδραση ονομάζεται *στοιχειώδης* όταν θεωρείται ότι συμβαίνει σε ένα μόνο στάδιο, όταν δηλαδή δεν μπορεί να ανιχνευθεί πειραματικά κάποιο χημικό

ενδιάμεσο ή όταν δεν απαιτείται να υποτεθεί η ύπαρξη ενός τέτοιου ενδιαμέσου για να ερμηνευθεί η πειραματική απόκριση.

Ως *μοριακότητα* μίας στοιχειώδους αντίδρασης ονομάζεται το πλήθος των μορίων που δρουν ως αντιδρώντα στη στοιχειώδη αντίδραση. Για παράδειγμα, η μετατροπή του κυκλοπροπανίου σε προπυλένιο,

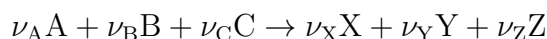


θεωρείται στοιχειώδης αντίδραση και είναι *μονομοριακή*. Αντίθετα, η αντίδραση,



είναι *διμοριακή*.

Στη γενική περίπτωση μίας στοιχειώδους αντίδρασης,



η μοριακότητα της αντίδρασης είναι $m = \nu_A + \nu_B + \nu_C$. Θα πρέπει να τονισθεί ότι η μοριακότητα είναι μία έννοια που έχει νόημα μόνο για στοιχειώδη αντίδραση και διαφέρει από την τάξη της (συνολικής) αντίδρασης, η οποία μπορεί να είναι θετικός, αρνητικός ή μηδέν, ακέραιος ή κλασματικός αριθμός.

Αντιδράσεις που δεν γίνονται σε ένα στάδιο και δεν μπορούν να θεωρηθούν στοιχειώδεις, ονομάζονται *σύνθετες* ή *πεπλεγμένες* ή *διαδοχικές*. Στην περίπτωση αυτή η έννοια της μοριακότητας δεν έχει νόημα. Για παράδειγμα, η αντίδραση της Εξ. (2.5) είναι σύνθετη καθώς συμβαίνει σε δύο στάδια, Εξ. (2.6).

Υπάρχουν σύνθετες αντιδράσεις που στην πορεία τους περιλαμβάνουν έναν ή περισσότερους κύκλους αντιδράσεων όπου κάποιο χημικό ενδιάμεσο που καταναλώνεται σε κάποιο στάδιο να παράγεται ξανά σε ένα άλλο στάδιο. Αν αυτός ο κύκλος των γεγονότων επαναλαμβάνεται παραπάνω από μία φορά, τότε η σύνθετη αντίδραση ονομάζεται *αλυσιδωτή αντίδραση*.

Μία περίπτωση αλυσιδωτής αντίδρασης είναι η σύνθεση του υδροβρώμιου, Εξ. (2.3). Το πρώτο στάδιο της αντίδρασης αυτής είναι η διάσπαση του βρώμιου σε ατομικό βρώμιο,



Το στάδιο αυτό ονομάζεται *στάδιο έναρξης* της αντίδρασης. Στη συνέχεια, το ατομικό βρώμιο αντιδρά με υδρογόνο προς υδροβρώμιο και ατομικό υδρογόνο, ενώ το ατομικό υδρογόνο αντιδρά με το μοριακό βρώμιο προς υδροβρώμιο και ατομικό βρώμιο. Έτσι, το ατομικό βρώμιο καταναλώνεται από την πρώτη αντίδραση και παράγεται από τη δεύτερη, ενώ το ατομικό υδρογόνο παράγεται από την πρώτη και καταναλώνεται από τη δεύτερη,

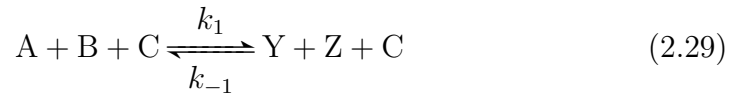


2.4. Είδη χημικών αντιδράσεων

Η αντίδραση τελειώνει μέσω της *αντίδρασης τερματισμού* που αφορά την αντίδραση δύο ατομικών βρωμίων προς μοριακό βρώμιο,



Τέλος, ορισμένες αντιδράσεις ονομάζονται *καταλυτικές*. Καταλύτης είναι μία ένωση, η ύπαρξη της οποίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης. Συχνά, ο καταλύτης συμμετέχει στην αντίδραση τόσο ως αντιδρών όσο και ως προϊόν (όχι όμως πάντα). Μία καταλυτική αντίδραση όπου ο καταλύτης συμμετέχει τόσο ως αντιδρών όσο και ως προϊόν μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής,



όπου με το σύμβολο C συμβολίζεται εδώ ο καταλύτης. Έστω ότι ο ρυθμός της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά είναι,

$$r_1 = k_1 c_{\text{A}} c_{\text{B}} c_{\text{C}} \quad (2.30)$$

τότε ο ρυθμός από τα δεξιά προς τα αριστερά θα είναι,

$$r_{-1} = k_{-1} c_{\text{Y}} c_{\text{Z}} c_{\text{C}} \quad (2.31)$$

Παρατηρούμε ότι η ύπαρξη καταλύτη αυξάνει το ρυθμό τόσο της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά όσο και της αντίδρασης από τα δεξιά προς τα αριστερά. Επίσης, η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, Εξ. (2.29), θα είναι,

$$K_{\text{e}} = \frac{c_{\text{Y}} c_{\text{Z}} c_{\text{C}}}{c_{\text{A}} c_{\text{B}} c_{\text{C}}} = \frac{c_{\text{Y}} c_{\text{Z}}}{c_{\text{A}} c_{\text{B}}} \quad (2.32)$$

δηλαδή, ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του καταλύτη. Εφόσον η K είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του καταλύτη, ανεξάρτητη θα είναι και η ΔG^0 , της αντίδρασης, Εξ. (1.25). Συνεπώς, η ύπαρξη του καταλύτη δεν μεταβάλλει την πρότυπη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης.

Κεφάλαιο 3

Ενέργεια ενεργοποίησης και θεωρίες ρυθμού χημικών αντιδράσεων

3.1 Η εξίσωση Arrhenius

Ας θεωρήσουμε μία μονομοριακή χημική αντίδραση,



Ο ρυθμός της αντίδρασης αυτής θα δίνεται από τη σχέση,

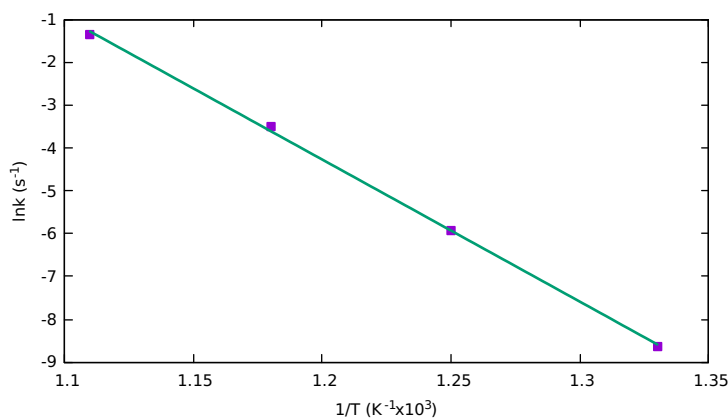
$$r = kc_A \quad (3.2)$$

Είναι προφανές ότι για να διπλασιασθεί ο ρυθμός της αντίδρασης, η συγκέντρωση του αντιδρώντος A θα πρέπει να αυξηθεί 100%. Έχει παρατηρηθεί, όμως, ότι ο ρυθμός μίας χημικής αντίδρασης εξαρτάται δραστικά από τη θερμοκρασία. Ειδικότερα, ο ρυθμός των χημικών αντιδράσεων σχεδόν διπλασιάζεται για αύξηση της θερμοκρασίας κατά μόνο 10 °C. Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι η αύξηση του ρυθμού με τη θερμοκρασία οφείλεται στην εξάρτηση της σταθεράς του ρυθμού από αυτήν, σύμφωνα με την σχέση,

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

η οποία είναι γνωστή και ως εξίσωση Arrhenius, όπου T η θερμοκρασία, R η σταθερά των αερίων και A και E_a εμπειρικές (πειραματικές) σταθερές. Οι σταθερές αυτές μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά μετρώντας την k για διάφορες θερμοκρασίες T και καταγράφοντας την εξάρτηση σε ημιλογαριθμικές

3.1. Η εξίσωση Arrhenius



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα Arrhenius για τον ισομερισμό του κυκλοπροπανίου σε προπένιο.

συντεταγμένες, δεδομένου ότι η εξίσωση Arrhenius μπορεί να γραφεί και ως εξής,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.4)$$

Διαφορίζοντας την Εξ. (3.4) ως προς τη θερμοκρασία προκύπτει η σχέση,

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (3.5)$$

Συνεπώς από την κλίση του διαγράμματος του $\ln k$ ως προς $1/T$ μπορεί να βρεθεί το E_a και από την αποτέμνουσα στον κάθετο άξονα να προσδιοριστεί το A . Ένα παράδειγμα του προσδιορισμού των σταθερών της εξίσωσης Arrhenius για τον ισομερισμό του κυκλοπροπανίου σε προπένιο παρουσιάζεται στο Σχ. 3.1. Από την κλίση του διαγράμματος αυτού προκύπτει $E_a = 273 \text{ kJ/mol}$.

Όπως έχει γραφεί η εξίσωση Arrhenius, ο όρος E_a έχει μονάδες ενέργειας ανά γραμμομόριο και καλείται *ενέργεια ενεργοποίησης* της αντίδρασης. Ο όρος A συχνά καλείται *παράγοντας συχνότητας* αν και οι μονάδες μέτρησης του είναι μονάδες συχνότητας (πχ s^{-1}) μόνο αν η αντίδραση είναι μονομοριακή. Στη γενικότερη περίπτωση, οι μονάδες του παράγοντα συχνότητας είναι ίδιες με τις μονάδες της k , οι οποίες καθορίζονται από τη μοριακότητα της αντίδρασης.

Η ισχύς της εξίσωσης Arrhenius έχει αποδειχθεί ικανοποιητικά ακριβής για σχετικά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και για αντιδράσεις ποικίλης μοριακότητας. Παρόλα αυτά, μία πιο ακριβής εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού της αντίδρασης δίνεται από την σχέση,

$$\ln k = \ln A + \frac{C}{R} \ln T - \frac{E_a}{RT} \quad (3.6)$$

Όπως έχει γραφεί η παραπάνω σχέση, η εμπειρική σταθερά C έχει μονάδες γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας, δηλαδή $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η Εξ. (3.4) όσο και η (3.6) ισχύουν εφόσον η k εκφράζει την σταθερά ρυθμού στοιχειώδους αντίδρασης. Σε επόμενα κεφάλαια θα διαπιστωθεί ότι η σταθερά ρυθμού που παρατηρείται πειραματικά είναι στην πραγματικότητα ένας συνδυασμός κινητικών σταθερών στοιχειωδών αντιδράσεων ο οποίος εξαρτάται από τον μηχανισμό της αντίδρασης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η εξάρτηση της πειραματικά παρατηρούμενης k από την θερμοκρασία συχνά δεν διέπεται από την εξίσωση Arrhenius.

Αν θεωρήσουμε μία αμφίδρομη αντίδραση,



με σταθερά ισορροπίας $K_p = k_f/k_b$. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση van't Hoff,¹

$$\Delta H^0 = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

προκύπτει,

$$\Delta H^0 = RT^2 \frac{d \ln k_f}{dT} - RT^2 \frac{d \ln k_b}{dT} \quad (3.8)$$

Αλλά, στους όρους του δεξιού σκέλους αναγνωρίζουμε τις ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά και της αντίδρασης από δεξιά προς τα αριστερά, βλ. Εξ. (3.5). Συνεπώς,

$$\Delta H^0 = E_{a,f} - E_{a,b} \quad (3.9)$$

¹Αν θεωρήσουμε τα αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης ως ιδανικά αέρια, για την σταθερά ισορροπίας ισχύει, $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$. Διαφορίζοντας ως προς τη θερμοκρασία,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d\Delta G^0}{dT}$$

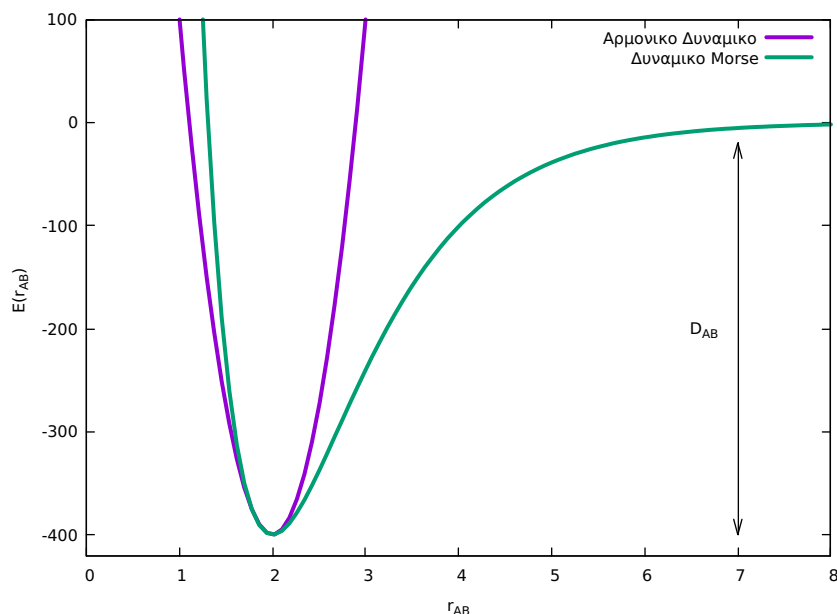
Αλλά, υπό σταθερή πίεση, $d\Delta G^0/dT = -\Delta S^0$, συνεπώς,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta G^0 + T\Delta S^0}{RT^2}$$

Η πρότυπη ενέργεια Gibbs συνδέεται με την πρότυπη ενθαλπία με τη σχέση $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Συνεπώς,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

3.2. Ενέργεια ενεργοποίησης



Σχήμα 3.2: Δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή (μωβ καμπύλη) και δυναμικό Morse (πράσινη καμπύλη).

3.2 Ενέργεια ενεργοποίησης

Κατά την πορεία μίας χημικής αντίδρασης διασπώνται και δημιουργούνται χημικοί δεσμοί. Η απλούστερη θεώρηση του χημικού δεσμού σε μία ένωση AB είναι αυτή του ιδανικού ελατηρίου (*αρμονικός ταλαντωτής*). Αν θεωρήσουμε τα σωματίδια A και B ως δύο σφαίρες που είναι συνδεδεμένες με ένα ιδανικό ελατήριο, με σταθερά ελατηρίου k_s , τότε αν τα σωματίδια A και B απομακρυνθούν από τη θέση ισορροπίας r_{AB}^0 , η δύναμη που ασκείται θα δίνεται από το νόμο του Hook,

$$F = -k_s(r_{AB} - r_{AB}^0) = -\frac{\partial E}{\partial r_{AB}} \quad (3.10)$$

όπου r_{AB} η απόσταση μεταξύ των A και B και $E(r_{AB})$ η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Η δυναμική ενέργεια προκύπτει από την ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης και είναι,

$$E(r_{AB}) = \frac{1}{2}k_s(r_{AB} - r_{AB}^0)^2 + E_{r_{AB}^0} \quad (3.11)$$

όπου $E_{r_{AB}^0}$ η δυναμική ενέργεια όταν η απόσταση των σωματιδίων είναι r_{AB}^0 .

Ένα παράδειγμα την δυναμικής ενέργειας του αρμονικού ταλαντωτή παρουσιάζεται στο Σχ. (3.4) με την μωβ καμπύλη. Παρατηρούμε ότι η δυναμική ενέργεια εμφανίζει ελάχιστη τιμή $E_{r_{AB}^0}$, όταν η απόσταση των σωματιδίων είναι r_{AB}^0 . Όταν η απόσταση των σωματιδίων μεταβάλλεται, η δυναμική ενέργεια αυξάνεται.

Το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή είναι ικανοποιητικό για τιμές r_{AB} κοντά στην τιμή ισορροπίας, αλλά παύει να έχει φυσική σημασία για μεγαλύτερες τιμές της απόστασης. Καθώς η απόσταση των σωματιδίων μεγαλώνει και ο δεσμός παύει να υφίσταται (το μόριο AB διασπάται) θα αναμένονταν η ενέργεια του συστήματος να έτεινε σε μία σταθερή τιμή, ανεξάρτητη της απόστασης των σωματιδίων. Μία εμπειρική σχέση που περιγράφει ικανοποιητικά αυτήν την εξάρτηση είναι το *δυναμικό Morse*,

$$E(r_{AB}) = D_{AB}(e^{-2\beta_{AB}(r_{AB}-r_{AB}^0)} - 2e^{-\beta_{AB}(r_{AB}-r_{AB}^0)})$$

όπου β_{AB} μία πειραματική σταθερά και D_{AB} η *ενέργεια διάσπασης* του μορίου AB. Ένα παράδειγμα του δυναμικού Morse παρουσιάζεται στο Σχ. (3.4) με την πράσινη καμπύλη. Το δυναμικό Morse εμφανίζει ελάχιστη τιμή D_{AB} όταν η απόσταση των σωματιδίων είναι r_{AB}^0 , ενώ τείνει σε σταθερή τιμή (μηδέν) καθώς η απόσταση των σωματιδίων μεγαλώνει.

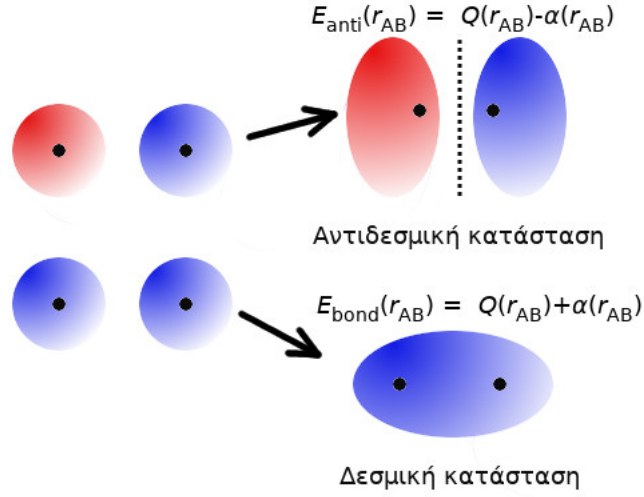
Κατά την πορεία μίας αντίδρασης μεταξύ των A και BC προς σχηματισμό των AB και C, ο δεσμός των B και C πρέπει να διασπασθεί ενώ πρέπει να σχηματισθεί ο δεσμός μεταξύ των A και B. Για να κατανοηθεί η έννοια της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης αυτή, ας θεωρήσουμε ότι λαμβάνει χώρα ως εξής,



όπου το ενδιάμεσο θεωρείται ως *ενεργοποιημένο σύμπλοκο*. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο αντιστοιχεί σε αυτή την ειδική διαμόρφωση των σωματιδίων μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων κατά την πορεία μίας στοιχειώδους αντίδρασης και όχι σε ένα σταθερό χημικό είδος. Θα πρέπει να τονισθεί ότι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο *δεν είναι χημικό ενδιάμεσο της αντίδρασης*, με την έννοια που θα μελετηθούν τα χημικά ενδιάμεσα σε επόμενες παραγράφους.

Το ερώτημα που τίθεται είναι πως μεταβάλλεται η ενέργεια του συστήματος κατά την πορεία της αντίδρασης, δηλαδή κατά την μετατροπή των αντιδρώντων A και BC στα προϊόντα AB και C. Προκειμένου να υπολογισθεί η ενέργεια του συστήματος θα ακολουθήσουμε την ημιεμπειρική μέθοδο των London-Eyring-Polanyi (μέθοδο LEP) που προτάθηκε το 1931 και την τροποποίηση αυτής, όπως προτάθηκε από τον Sato (μέθοδος LEPS) το 1955.

3.2. Ενέργεια ενεργοποίησης



Σχήμα 3.3: Σχηματική παράσταση της δεσμικής και αντιδεσμικής κατάστασης δύο σωματιδίων.

Σύμφωνα με χβαντοχημικούς υπολογισμούς των London και Heitler, η προσεγγιστική σχέση που συνδέει την ολική ενέργεια της δεσμικής κατάστασης² των ζευγών των σωματιδίων A και B, A και C, B και C, με την ενέργεια λόγω ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων $Q(r)$ και την ενέργεια ανταλλαγής ηλεκτρονίων $\alpha(r)$ είναι,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{bond}}(r_{AB}) &= Q(r_{AB}) + \alpha(r_{AB}) \\
 E_{\text{bond}}(r_{AC}) &= Q(r_{AC}) + \alpha(r_{AC}) \\
 E_{\text{bond}}(r_{BC}) &= Q(r_{BC}) + \alpha(r_{BC})
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

όπου r_{AB} , r_{AC} και r_{BC} οι αποστάσεις μεταξύ των αντίστοιχων σωματιδίων. Για το τριατομικό σύστημα των A, B και C, ο London κατέληξε ότι η ενέργεια θα είναι,

$$\begin{aligned}
 U(r_{AB}, r_{AC}) &= Q(r_{AB}) + Q(r_{AC}) + Q(r_{BC}) + \\
 &\quad \sqrt{0.5[(\alpha(r_{AB}) - \alpha(r_{AC}))^2 + (\alpha(r_{AB}) - \alpha(r_{BC}))^2 + (\alpha(r_{AC}) - \alpha(r_{BC}))^2]}
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

όπου, λόγω της γεωμετρίας ενός τριατομικού συμπλόκου $r_{BC} = r_{AB} + r_{AC}$.

²Η δεσμική κατάσταση είναι αυτή όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι μεγάλη μεταξύ των πυρήνων των δύο σωματιδίων, βλ. Σχ. (3.3).

Το ζήτημα, λοιπόν, έγκειται στον προσδιορισμό των ενεργειακών όρων Q και α . Οι Eyring και Polanyi πρότειναν τη χρήση της εξίσωσης Morse, σύμφωνα με την οποία η ολική ενέργεια της δεσμικής κατάστασης ενός συστήματος δύο σωματιδίων A και B είναι,

$$E_{\text{bond}}(r_{\text{AB}}) = D_{\text{AB}}(e^{-2\beta_{\text{AB}}(r_{\text{AB}}-r_{\text{AB}}^0)} - 2e^{-\beta_{\text{AB}}(r_{\text{AB}}-r_{\text{AB}}^0)}) \quad (3.14)$$

όπου D_{AB} η ενέργεια διάσπασης (dissociation energy), r_{AB}^0 το μήκος του δεσμού μεταξύ A και B στην ισορροπία και β_{AB} πειραματική σταθερά. Αντίστοιχα, η ολική ενέργεια της δεσμικής κατάσταση ενός συστήματος δύο σωματιδίων A και C και δύο σωματιδίων B και C θα είναι,

$$E_{\text{bond}}(r_{\text{AC}}) = D_{\text{AC}}(e^{-2\beta_{\text{AC}}(r_{\text{AC}}-r_{\text{AC}}^0)} - 2e^{-\beta_{\text{AC}}(r_{\text{AC}}-r_{\text{AC}}^0)}) \quad (3.15)$$

$$E_{\text{bond}}(r_{\text{BC}}) = D_{\text{BC}}(e^{-2\beta_{\text{BC}}(r_{\text{BC}}-r_{\text{BC}}^0)} - 2e^{-\beta_{\text{BC}}(r_{\text{BC}}-r_{\text{BC}}^0)}) \quad (3.16)$$

Παραδείγματα των συναρτήσεων $E_{\text{bond}}(r_{\text{HH}})$ και $E_{\text{bond}}(r_{\text{HF}})$ παρουσιάζονται στο Σχ. 3.4 για τις περιπτώσεις του ζεύγους H και F, καθώς και για το ζεύγος H και H. Για το πρώτο ζεύγος έχουν χρησιμοποιηθεί οι τιμές $D_{\text{HF}} = 129.3$, $\beta_{\text{HF}} = 2.316$ και $r_{\text{HF}}^0 = 0.931$ ενώ για το δεύτερο ζεύγος οι τιμές $D_{\text{HH}} = 94.8$, $\beta_{\text{HH}} = 2.047$ και $r_{\text{HH}}^0 = 0.753$.

Οι Eyring και Polanyi θεώρησαν ότι για ένα εύρος τιμών των αποστάσεων r , ο λόγος $\frac{Q(r)}{Q(r)+\alpha(r)}$ παραμένει σχετικά σταθερός, κι έτσι από τις τιμές των $E_{\text{bond}}(r)$ υπολόγισαν τις αντίστοιχες τιμές των $Q(r)$ και $\alpha(r)$. Αντικατάσταση των τιμών αυτών στην Εξ. (3.13) έδωσε την εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με τις αποστάσεις των σωματιδίων.

Ο Sato βασίστηκε στην προσέγγιση των Eyring και Polanyi αλλά έλαβε υπόψη ότι η ολική ενέργεια της αντι-δεσμικής κατάστασης, βλ. Σχ. (3.3), θα δίνεται από σχέσεις της μορφής,

$$\begin{aligned} E_{\text{anti}}(r_{\text{AB}}) &= Q(r_{\text{AB}}) - \alpha(r_{\text{AB}}) \\ E_{\text{anti}}(r_{\text{AC}}) &= Q(r_{\text{AC}}) - \alpha(r_{\text{AC}}) \\ E_{\text{anti}}(r_{\text{BC}}) &= Q(r_{\text{BC}}) - \alpha(r_{\text{BC}}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

καθώς επίσης ότι για την αντι-δεσμική κατάσταση, η ενέργεια ως συνάρτηση της απόστασης των σωματιδίων θα δίνεται από τις σχέσεις (εξίσωση anti-Morse),

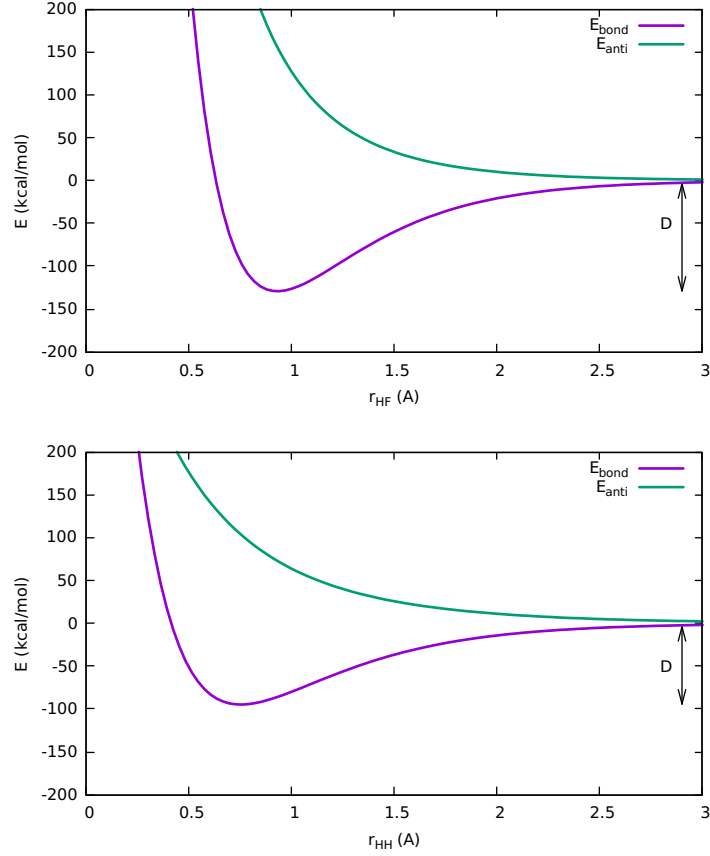
$$E_{\text{anti}}(r_{\text{AB}}) = D'_{\text{AB}}(e^{-2\beta'_{\text{AB}}(r_{\text{AB}}-r_{\text{AB}}^0)} + 2e^{-\beta'_{\text{AB}}(r_{\text{AB}}-r_{\text{AB}}^0)}) \quad (3.18)$$

$$E_{\text{anti}}(r_{\text{AC}}) = D'_{\text{AC}}(e^{-2\beta'_{\text{AC}}(r_{\text{AC}}-r_{\text{AC}}^0)} + 2e^{-\beta'_{\text{AC}}(r_{\text{AC}}-r_{\text{AC}}^0)}) \quad (3.19)$$

$$E_{\text{anti}}(r_{\text{BC}}) = D'_{\text{BC}}(e^{-2\beta'_{\text{BC}}(r_{\text{BC}}-r_{\text{BC}}^0)} + 2e^{-\beta'_{\text{BC}}(r_{\text{BC}}-r_{\text{BC}}^0)}) \quad (3.20)$$

όπου $D'_{\text{AB}} \approx D_{\text{AB}}/2$, $D'_{\text{AC}} \approx D_{\text{AC}}/2$ και $D'_{\text{BC}} \approx D_{\text{BC}}/2$. Παραδείγματα των συναρτήσεων $E_{\text{anti}}(r_{\text{HH}})$ και $E_{\text{anti}}(r_{\text{HF}})$ παρουσιάζονται στο Σχ. 3.4 για τις

3.2. Ενέργεια ενεργοποίησης



Σχήμα 3.4: Εξάρτηση των E_{bond} και E_{anti} για το ζεύγος H και F (πάνω) και για το ζεύγος H και H (κάτω).

περιπτώσεις του ζεύγους H και F, καθώς και για το ζεύγος H και H. Για το πρώτο ζεύγος έχουν χρησιμοποιηθεί οι τιμές $D'_{\text{HF}} = 51.83$, $\beta'_{\text{HF}} = 2.229$ και $r_{\text{HF}}^0 = 0.931$ ενώ για το δεύτερο ζεύγος οι τιμές $D'_{\text{HH}} = 34.56$, $\beta'_{\text{HH}} = 1.522$ και $r_{\text{HH}}^0 = 0.753$.

Υπό αυτή τη θεώρηση, χρησιμοποιώντας τις Εξ. (3.12) και (3.17) προκύπτουν αναλυτικές σχέσεις για τα $Q(r)$,

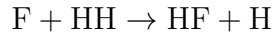
$$\begin{aligned} Q(r_{\text{AB}}) &= \frac{E_{\text{bond}}(r_{\text{AB}}) + E_{\text{anti}}(r_{\text{AB}})}{2} \\ Q(r_{\text{AC}}) &= \frac{E_{\text{bond}}(r_{\text{AC}}) + E_{\text{anti}}(r_{\text{AC}})}{2} \\ Q(r_{\text{BC}}) &= \frac{E_{\text{bond}}(r_{\text{BC}}) + E_{\text{anti}}(r_{\text{BC}})}{2} \end{aligned} \quad (3.21)$$

καθώς και για τα $\alpha(r)$,

$$\begin{aligned}\alpha(r_{AB}) &= \frac{E_{\text{bond}}(r_{AB}) - E_{\text{anti}}(r_{AB})}{2} \\ \alpha(r_{AC}) &= \frac{E_{\text{bond}}(r_{AC}) - E_{\text{anti}}(r_{AC})}{2} \\ \alpha(r_{BC}) &= \frac{E_{\text{bond}}(r_{BC}) - E_{\text{anti}}(r_{BC})}{2}\end{aligned}\quad (3.22)$$

Από αντικατάσταση των σχέσεων αυτών στην Εξ. (3.13) προκύπτει η αναλυτική εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας από τις αποστάσεις των σωματιδίων.

Η εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας U από τις αποστάσεις r_{HH} και r_{HF} παρουσιάζεται στο Σχ. 3.5. Η γραφική παράσταση στον χώρο των τριών διαστάσεων είναι μία επιφάνεια, γνωστή και ως *επιφάνεια δυναμικής ενέργειας* (potential energy surface, PES). Στην επιφάνεια αυτή εμφανίζεται μία περιοχή ελάχιστης ενέργειας (ένα μονοπάτι ή κοιλάδα ελάχιστης ενέργειας), όπου και θα συμβεί η αντίδραση,



προκειμένου το αντιδρών HH να μετατραπεί στο προϊόν HF .

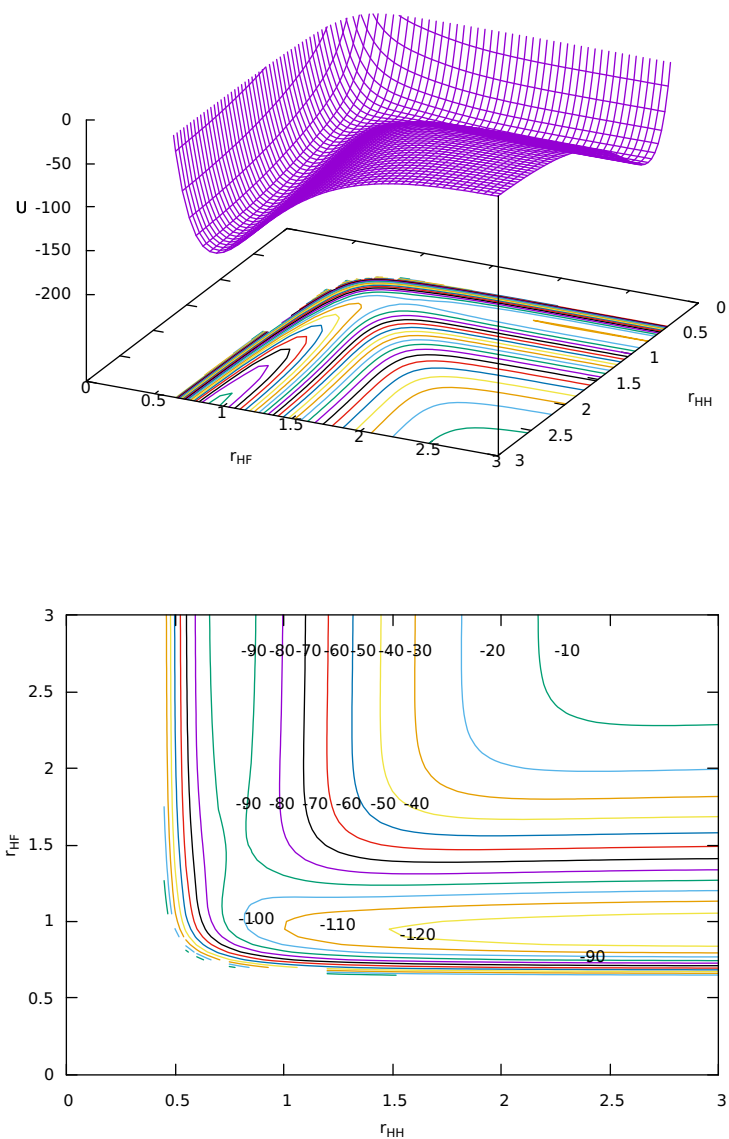
Η αντίδραση θα ακολουθήσει την πορεία από τα αντιδρώντα HH προς τα προϊόντα HF ακολουθώντας το μονοπάτι της ελάχιστης ενέργειας. Η συντεταγμένη κατά μήκος αυτού του μονοπατιού ονομάζεται *συντεταγμένη της αντίδρασης*. Αν παρατηρήσουμε την πορεία της αντίδρασης κατά μήκος της συντεταγμένης της αντίδρασης θα διαπιστώσουμε ότι προκειμένου τα αντιδρώντα να μετατραπούν σε προϊόντα, το σύστημα των σωματιδίων θα πρέπει να υπερβεί ένα μέγιστο. Μία σχηματική αναπαράσταση, που ισχύει για κάθε στοιχειώδη αντίδραση, της εξάρτησης της δυναμικής ενέργειας από την συντεταγμένη της αντίδρασης, παρουσιάζεται στο Σχ. 3.6. Η διαφορά της ενέργειας που αντιστοιχεί στο μέγιστο με αυτή που αντιστοιχεί στην ενέργεια των αντιδρώντων, είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, E_a . Στο σχήμα έχει σημειωθεί και η μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος, όπως προκύπτει από την Εξ. (3.9).

3.3 Θεωρία των συγκρούσεων

Οι υπολογισμοί τύπου LEP και LEPS ερμηνεύουν την φύση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a . Απομένει να διερευνηθεί η φύση του παράγοντα συχνότητας A . Η πρώτη απόπειρα βασίζεται στη *θεωρία των συγκρούσεων*.

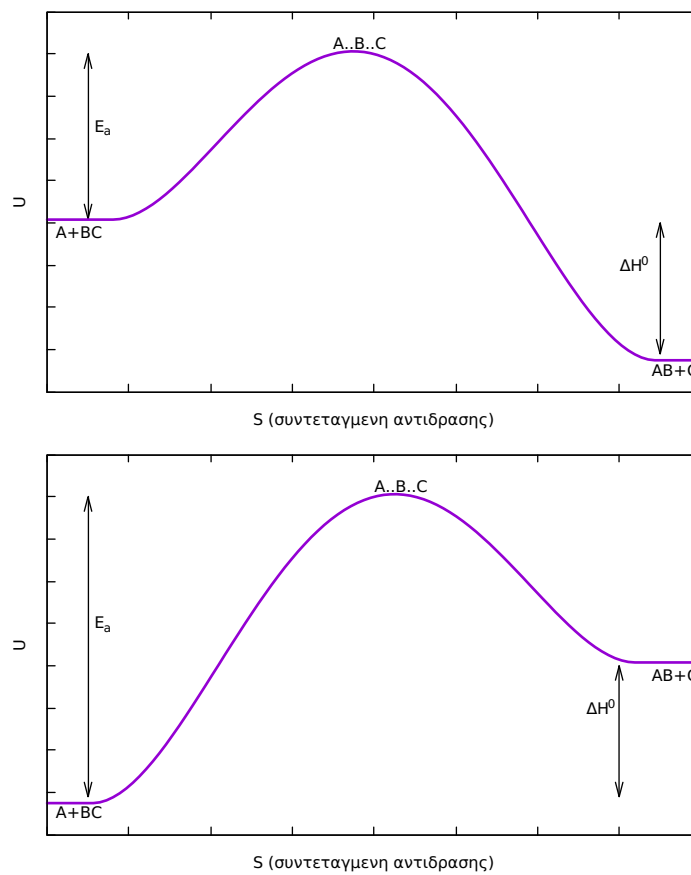
Έστω ότι τα σωματίδια των συστατικών A και B θεωρούνται *σκληρές σφαίρες* με διάμετρο σ_A και σ_B , αντίστοιχα. Αν τα σωματίδια του B είναι ακίνητα ενώ τα σωματίδια του A κινούνται, τότε καθώς κινείται ένα σωματίδιο A , σε

3.3. Θεωρία των συγκρούσεων



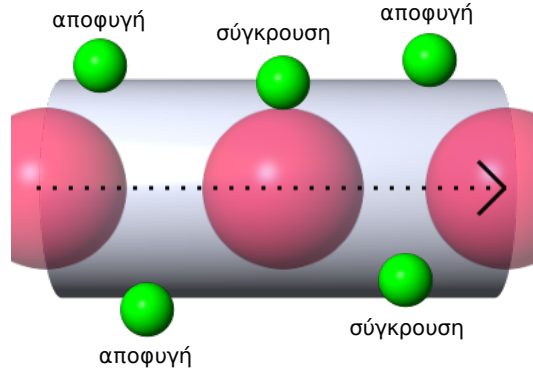
Σχήμα 3.5: Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για την αντίδραση $\text{HH} + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{H}$.

Κεφάλαιο 3. Ενέργεια ενεργοποίησης και θεωρίες ρυθμού χημικών αντιδράσεων



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας ως προς τη συντεταγμένη της αντίδρασης για μία στοιχειώδη αντίδραση.

3.3. Θεωρία των συγκρούσεων



Σχήμα 3.7: Σχηματική παράσταση των συγκρούσεων μίας σφαίρας αναφοράς A (κόκκινο) με ακίνητες σφαίρες B (πράσινο).

χρόνο t θα έχει διαγράψει όγκο $V = \pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_A t$, όπου $\bar{v}_A$ η μέση ταχύτητα του σωματιδίου, $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ και $\pi\sigma_{AB}^2$ η ενεργός διατομή, βλ. Σχ. 3.7. Εφόσον η συγκέντρωση ή πυκνότητα (σε σωματίδια ανά μονάδα όγκου) του (ακίνητου) συστατικού B είναι n_B , τότε κατά τη διάρκεια της κίνησης του το A έχει συγκρουσθεί με $n_B\pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_A t$ σωματίδια του B, δηλαδή έχουν συμβεί $n_B\pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_A t$ συγκρούσεις. Συνεπώς, το πλήθος των συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου θα είναι,

$$Z_B = n_B\pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_A \quad (3.23)$$

Αν η συγκέντρωση ή πυκνότητα του A είναι n_A σωματίδια ανά μονάδα όγκου, τότε το σύνολο των συγκρούσεων των A και B ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου θα είναι, $n_A Z_B$, δηλαδή,

$$Z_{AB} = n_A n_B \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_A \quad (3.24)$$

Αν, τώρα, θεωρηθεί ότι τόσο τα σωματίδια του A όσο και του B κινούνται, τότε ως ταχύτητα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η μέση σχετική ταχύτητα των σωματιδίων A και B, $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$, συνεπώς, οι συγκρούσεις ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου θα είναι,

$$Z_{AB} = n_A n_B \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_r \quad (3.25)$$

Αν θεωρήσουμε ότι τα σωματίδια A και B κινούνται προς τυχαίες διευθύνσεις

με μέση ταχύτητα $\bar{v}_A$ και $\bar{v}_B$, αντίστοιχα, τότε η μέση σχετική ταχύτητα είναι,³

$$\bar{v}_r = \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2} \quad (3.26)$$

Αλλά, από την κινητική θεωρία των αερίων είναι γνωστό ότι η μέση ταχύτητα σωματιδίων τύπου i είναι $\bar{v}_i = (8k_B T / \pi m_i)^{1/2}$, όπου m_i η μάζα του σωματιδίου, συνεπώς, το μέτρο της μέσης σχετικής ταχύτητας είναι,

$$\bar{v}_r = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

όπου $k_B = R/N_A$ η σταθερά Boltzmann και

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.28)$$

η *ανηγμένη μάζα*. Οπότε, οι συγκρούσεις ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου θα είναι,

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} n_A n_B \quad (3.29)$$

Ας θεωρήσουμε, προς στιγμήν, ότι όλες οι συγκρούσεις οδηγούν στη δημιουργία προϊόντος. Τότε, ο ρυθμός κατανάλωσης του A θα είναι ίσος με το πλήθος των συγκρούσεων ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνο,

$$-\frac{dn_A}{dt} = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} n_A n_B \quad (3.30)$$

όπου, προφανώς, ο ρυθμός μετράται σε σωματίδια ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνο. Αν στη παραπάνω σχέση διαιρέσουμε και τα δύο μέλη με τον αριθμό του Avogadro υψομένο στο τετράγωνο, N_A^2 , ο ρυθμός εκφράζεται ως εξής,

$$-\frac{dc_A}{dt} = \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A c_A c_B \quad (3.31)$$

³Το μέτρο της σχετικής ταχύτητας είναι $v_r = \sqrt{\mathbf{v}_r \cdot \mathbf{v}_r}$, δηλαδή,

$$v_r = \sqrt{(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) \cdot (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B)} = \sqrt{\mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_A - 2\mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B + \mathbf{v}_B \cdot \mathbf{v}_B}$$

Η μέση τιμή της σχετικής ταχύτητας θα είναι,

$$\bar{v}_r = \sqrt{\bar{\mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_A} - 2\bar{\mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B} + \bar{\mathbf{v}_B \cdot \mathbf{v}_B}}$$

Αλλά, δεδομένου ότι οι διευθύνσεις των $\mathbf{v}_A$ και $\mathbf{v}_B$ είναι τυχαίες, $\bar{\mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B} = 0$. Οπότε για τη μέση τιμή της σχετικής ταχύτητας θα ισχύει,

$$\bar{v}_r = \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2}$$

3.3. Θεωρία των συγκρούσεων

όπου $c_A = n_A/N_A$, $c_B = n_B/N_A$ και ο ρυθμός εκφράζεται σε γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου (συγκέντρωση) ανά μονάδα χρόνου. Η κινητική σχέση είναι όντως της μορφής,

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B \quad (3.32)$$

όπου,

$$k = \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \quad (3.33)$$

Παρατηρούμε ότι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης προκύπτει ως το γινόμενο της ενεργού διατομής $s_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2$ και της μέσης σχετικής ταχύτητας των σωματιδίων A και B.

Η ερμηνεία των κινητικών σχέσεων βάσει της θεωρίας των συγκρούσεων παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Ειδικότερα:

- Προβλέπει ότι ο ρυθμός μεταβάλλεται γραμμικά ως προς την τετραγωνική ρίζα της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με την εξίσωση Arrhenius.
- Θεωρεί ότι όλες οι συγκρούσεις είναι αποτελεσματικές, δηλαδή οδηγούν σε αντίδραση. Δεν λαμβάνει υπόψη της ότι τα μόρια πρέπει να συγκρουστούν με συγκεκριμένο προσανατολισμό προκειμένου να αντιδράσουν και ότι θα πρέπει να έχουν ορισμένη ενέργεια ώστε η σύγκρουση να οδηγήσει σε διάσπαση δεσμών και να υπερνικήσει απωστικές δυνάμεις.
- Θεωρεί ότι τα σωματίδια έχουν ίδια μέση ταχύτητα ενώ είναι γνωστό ότι η ταχύτητα των σωματιδίων είναι κατανεμημένη.

Προκειμένου να αντιμετωπισθούν τα παραπάνω προβλήματα, θα θεωρηθεί ότι, (α) η ενεργός διατομή $s_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2$ είναι συνάρτηση της σχετικής ταχύτητας των σωματιδίων, και ότι (β) η σχετική ταχύτητα είναι κατανεμημένη σύμφωνα με την κατανομή Maxwell,⁴ βλ. Σχ. 3.8,

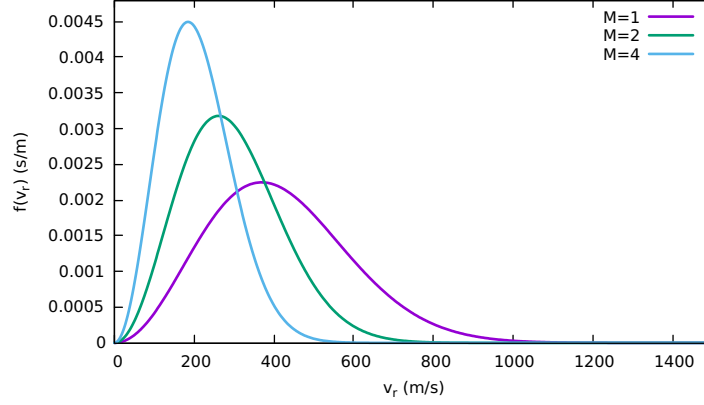
$$f(v_r, T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_r^2 e^{-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T}} \quad (3.34)$$

Ως αυτή τη στιγμή, η κινητική σταθερά δίνονταν ως το γινόμενο $s_{AB}\bar{v}_r$, συνεπώς εξέφραζε την κινητική σταθερά της αντίδρασης μόνο όσων σωματιδίων είχαν ταχύτητα $\bar{v}_r$. Τώρα που η ταχύτητα ακολουθεί την κατανομή Maxwell, η

⁴Σύμφωνα με την κατανομή Maxwell το κλάσμα των σωματιδίων που έχει ταχύτητα μεταξύ v και dv είναι,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

όπου n_{tot} είναι το σύνολο των σωματιδίων.



Σχήμα 3.8: Κατανομή των ταχυτήτων στους 298 K για τρία είδη σωματιδίων με μοριακή μάζα 1, 2 και 4 ($M = N_A m_A$).

κινητική σταθερά της αντίδρασης θα είναι το ολοκλήρωμα για όλες τις σχετικές ταχύτητες, δηλαδή,

$$k(T) = \int_0^\infty s_{AB} v_r f(v_r, T) dv_r \quad (3.35)$$

ή, αναλυτικότερα,

$$k(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty s_{AB} v_r^2 e^{-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T}} v_r dv_r \quad (3.36)$$

Προκειμένου να απλοποιηθεί το ολοκλήρωμα, αναγνωρίζουμε στο εκθέτη τους όρους που αντιστοιχούν στην κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου ανηγμένης μάζας μ , δηλαδή το όρο $\varepsilon_t = \mu v_r^2 / 2$. Η κινητική ενέργεια ενός γραμμομορίου σωματιδίων θα είναι $E = N_A \varepsilon_t$. Επίσης, $dE = N_A \mu v_r dv_r$. Αντικαθιστώντας, λοιπόν, στην Εξ. (3.36) έχουμε,

$$k(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2}{(N_A \mu)^2} \int_0^\infty s_{AB} E e^{-\frac{E}{RT}} dE \quad (3.37)$$

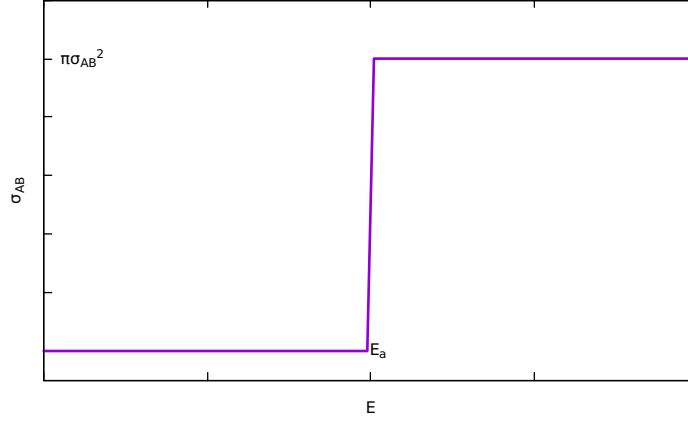
Πολλαπλασιάζοντας και διαιρώντας με τον όρο $(RT)^2$, η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$k(T) = 8\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{RT}{N_A \mu} \right)^2 \int_0^\infty s_{AB} \frac{E}{RT} e^{-\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT} \right) \quad (3.38)$$

και ισοδύναμα, αν αναδιατάξουμε τη σταθερά εκτός του ολοκληρώματος,

$$k(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty s_{AB} \frac{E}{RT} e^{-\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT} \right) \quad (3.39)$$

3.3. Θεωρία των συγκρούσεων



Σχήμα 3.9: Εξάρτηση της ενεργού διατομής από την ενέργεια των σωματιδίων, σύμφωνα με την Εξ. (3.40).

όπου η ενεργός διατομή s_{AB} είναι συνάρτηση της κινητικής ενέργειας.

Προκειμένου να υπολογισθεί το ολοκλήρωμα, θα πρέπει να θεωρηθεί ένα μοντέλο για την εξάρτηση της ενεργού διατομής από την ενέργεια. Το απλούστερο μοντέλο που μπορεί να θεωρηθεί είναι το εξής: Αν η ενέργεια E των σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από μία συγκεκριμένη τιμή E_a , τότε η ενεργός διατομή είναι αυτή της απλής θεωρίας των συγκρούσεων, $s_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2$ ενώ όταν η ενέργεια είναι μικρότερη από την τιμή αυτή, τότε η ενεργός διατομή είναι μηδέν.⁵ Με μαθηματικούς όρους, η εξάρτηση της ενεργού διατομής από την ενέργεια γράφεται (βλ. Σχ. 3.9),

$$s_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2\theta(E - E_a) \quad (3.40)$$

όπου $\theta(E - E_a)$ η συνάρτηση Heaviside,

$$\theta(E - E_a) = \begin{cases} 1 & \text{αν } E \geq E_a \\ 0 & \text{αν } E < E_a \end{cases} \quad (3.41)$$

Υπό τις παραπάνω προϋποθέσεις, η κινητική σταθερά, Εξ. (3.39), γράφεται,

$$\begin{aligned} k(T) &= \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{RT} \pi\sigma_{AB}^2 \theta(E - E_a) e^{-\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT}\right) \\ &= \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int_{E_a}^\infty \frac{E}{RT} e^{-\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.42)$$

⁵Το μοντέλο αυτό θεωρεί ότι όταν οι συγκρούσεις έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της E_a τότε τα σωματίδια αντιδρούν. Αν η ενέργεια είναι μικρότερη της E_a τότε τα σωματίδια συγκρούονται αλλά δεν αντιδρούν.

Το ολοκλήρωμα υπολογίζεται εύκολα με παραγοντική ολοκλήρωση,⁶ οπότε,

$$k(T) = \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{E_a}{RT} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.43)$$

Με δεδομένο ότι σε συνήθεις περιπτώσεις $E_a \gg 1$, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι,

$$k(T) = \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{E_a}{RT} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.44)$$

Παρατηρούμε ότι η σχέση αυτή προβλέπει την εξάρτηση του ρυθμού από την θερμοκρασία, κατά Arrhenius, θεωρώντας ως παράγοντα συχνότητας,

$$A = \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{E_a}{RT} \quad (3.45)$$

Ένα πιο ρεαλιστικό μοντέλο είναι το παρακάτω: Αν η ενέργεια E των σωματιδίων είναι μικρότερη από μία συγκεκριμένη τιμή E_a , τότε η ενεργός διατομή είναι μηδέν ενώ αν είναι μεγαλύτερη, η ενεργός διατομή τείνει προς την τιμή $s_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2$. Με μαθηματικούς όρους, η εξάρτηση της ενεργού διατομής από την ενέργεια γράφεται,

$$s_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_a}{E} \right) \theta(E - E_a) \quad (3.46)$$

όπου $\theta(E - E_a)$ η συνάρτηση Heaviside (βλ. Σχ. 3.10).

Υπό τις παραπάνω προϋποθέσεις, η κινητική σταθερά, Εξ. (3.39), γράφεται,

$$\begin{aligned} k(T) &= \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{E}{RT} \pi\sigma_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_a}{E} \right) \theta(E - E_a) e^{-\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT} \right) \\ &= \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \left(\frac{E}{RT} - \frac{E_a}{RT} \right) \theta(E - E_a) e^{-\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT} \right) \\ &= \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_{E_a}^\infty \left(\frac{E}{RT} - \frac{E_a}{RT} \right) e^{-\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT} \right) \end{aligned} \quad (3.47)$$

Το ολοκλήρωμα υπολογίζεται εύκολα με παραγοντική ολοκλήρωση, οπότε,

$$k(T) = \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.48)$$

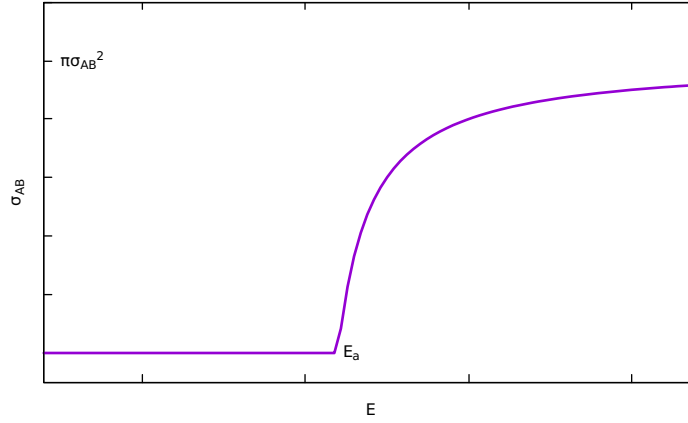
Παρατηρούμε ότι η σχέση αυτή προβλέπει την εξάρτηση του ρυθμού από την θερμοκρασία, κατά Arrhenius, θεωρώντας ως παράγοντα συχνότητας,

$$A = \pi\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (3.49)$$

⁶Η παραγοντική ολοκλήρωση θα είναι της μορφής,

$$\int_a^\infty x e^{-x} dx = - \int_a^\infty x (e^{-x})' dx = -x e^{-x} \Big|_a^\infty - \int_a^\infty e^{-x} dx = a e^{-a} + e^{-a} = e^{-a} (1 + a)$$

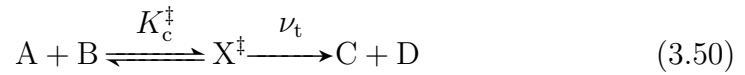
3.4. Θεωρία μεταβατικής κατάστασης



Σχήμα 3.10: Εξάρτηση της ενεργού διατομής από την ενέργεια των σωματιδίων, σύμφωνα με την Εξ. (3.46).

3.4 Θεωρία μεταβατικής κατάστασης

Η θεωρία της μεταβατικής κατάστασης ή αλλιώς η θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου, θεωρεί ότι μία στοιχειώδης αντίδραση συμβαίνει ως εξής,



όπου ως $X^\ddagger$ συμβολίζεται το ενεργοποιημένο σύμπλοκο και $K_c^\ddagger$ η σταθερά ισορροπίας μεταξύ ενεργοποιημένου συμπλόκου και αντιδρώντων,

$$K_c^\ddagger = \frac{c_{X^\ddagger}}{c_A c_B} \quad (3.51)$$

Η θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου προϋποθέτει ότι κατά την πορεία της αντίδρασης, το στάδιο της μετατροπής των αντιδρώντων προς το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι σε ισορροπία, οπότε η συγκέντρωση του ενεργοποιημένου συμπλόκου θα είναι,

$$c_{X^\ddagger} = K_c^\ddagger c_A c_B \quad (3.52)$$

Εφόσον η αντίδραση βρίσκεται σε στατική (μόνιμη) κατάσταση, ο ρυθμός του πρώτου και δεύτερου σταδίου ταυτίζονται, και είναι ίσοι με το ρυθμό της συνολικής αντίδρασης. Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = \nu_t c_{X^\ddagger} = \nu_t K_c^\ddagger c_A c_B \quad (3.53)$$

Από τη σχέση αυτή αναγνωρίζεται η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης,

$$k = \nu_t K_c^\ddagger \quad (3.54)$$

Η συσχέτιση της $K_c^\ddagger$ και του ν_t προϋποθέτει ορισμένες γνώσεις χβαντικής χημείας και στατιστικής θερμοδυναμικής. Για το λόγο αυτό, θα περιοριστούμε στη σύνδεση της θεωρίας της μεταβατικής κατάστασης με τη θερμοδυναμική. Σύμφωνα, λοιπόν, με τη θεωρία αυτή, η παραπάνω σχέση, μετασχηματίζεται στην εξίσωση Eyring,

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}} \quad (3.55)$$

όπου $\Delta G^{0\ddagger} = -RT \ln K_c^\ddagger$ η πρότυπη ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs και h η σταθερά Planck.⁷ Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T\Delta S^{0\ddagger}$, η εξίσωση Eyring γράφεται,

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}} \quad (3.56)$$

όπου $\Delta H^{0\ddagger}$ η πρότυπη ενθαλπία ενεργοποίησης και $\Delta S^{0\ddagger}$ η πρότυπη εντροπία ενεργοποίησης.

Απομένει να συσχετιστεί η εξάρτηση της σταθεράς της ταχύτητας με την ενέργεια ενεργοποίησης. Η Εξ. (3.55) σε λογαριθμική μορφή γράφεται,

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} + \ln K_c^\ddagger$$

Διαφορίζοντας τη σχέση αυτή ως προς την θερμοκρασία θα προκύψει η μεταβολή της k με τη θερμοκρασία,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} \quad (3.57)$$

Αλλά η μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας με τη θερμοκρασία είναι,⁸

$$\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta U^{0\ddagger}}{RT^2} \quad (3.58)$$

⁷ Σταθερά Planck, $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s.

⁸ Η σταθερά ισορροπίας μεταξύ αντιδρώντων και ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι,

$$K_P^\ddagger = \frac{p_{X^\ddagger}^{\nu_X}}{p_{A^\ddagger}^{\nu_A} p_{B^\ddagger}^{\nu_B}}$$

Θεωρώντας ιδανικά αέρια και χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση,

$$K_P^\ddagger = \frac{c_{X^\ddagger}^{\nu_X}}{c_{A^\ddagger}^{\nu_A} c_{B^\ddagger}^{\nu_B}} (RT)^{\Delta n} = K_c^\ddagger (RT)^{\Delta n^\ddagger}$$

3.4. Θεωρία μεταβατικής κατάστασης

όπου $\Delta U^{0\dagger}$ η πρότυπη εσωτερική ενέργεια ενεργοποίησης. Συνδυάζοντας τις Εξ. (3.57) και (3.58),

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta U^{0\dagger}}{RT^2} \quad (3.59)$$

Συγκρίνοντας την τελευταία σχέση με την Εξ. (3.5) διαπιστώνουμε ότι,

$$E_a = RT + \Delta U^{0\dagger} \quad (3.60)$$

Αν η αντίδραση συμβαίνει υπό σταθερή πίεση, τότε για τη μεταβολή της ενθαλπίας ισχύει,

$$\Delta H^{0\dagger} = \Delta U^{0\dagger} + p\Delta V^{0\dagger} \quad (3.61)$$

όπου $\Delta V^{0\dagger}$ ο πρότυπος όγκος ενεργοποίησης. Χρησιμοποιώντας την Εξ. (3.60),

$$E_a = \Delta H^{0\dagger} - p\Delta V^{0\dagger} + RT \quad (3.62)$$

Αλλά, από την καταστατική εξίσωση, $p\Delta V^{0\dagger} = \Delta n^\ddagger RT$,

$$E_a = \Delta H^{0\dagger} + RT - \Delta n^\ddagger RT \quad (3.63)$$

Για μία μονομοριακή αντίδραση, η μεταβολή των γραμμομορίων $\Delta n^\ddagger$ από την κατάσταση των αντιδρώντων στην κατάσταση του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι μηδέν. Συνεπώς, για μονομοριακή αντίδραση θα ισχύει,

$$E_a = \Delta H^{0\dagger} + RT \quad (3.64)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση Eyring,

$$k = e \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0\dagger}}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.65)$$

και λογαριθμώντας και διαφορίζοντας ως προς τη θερμοκρασία,

$$\frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} + \Delta n^\ddagger \frac{d \ln RT}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} + \frac{p\Delta V^\ddagger}{RT} \frac{d \ln RT}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} + \frac{p\Delta V^{0\dagger}}{RT^2}$$

όπου $\Delta n^\ddagger = \nu_X - (\nu_A + \nu_B)$.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση van't Hoff,

$$\frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^{0\dagger}}{RT^2}$$

καταλήγουμε,

$$\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^{0\dagger} - p\Delta V^{0\dagger}}{RT^2} = \frac{\Delta U^{0\dagger}}{RT^2}$$

δηλαδή, ο παράγοντας συχνότητας για μονομοριακή αντίδραση, σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, είναι,

$$A = e \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0\dagger}}{R}} \quad (3.66)$$

Για μία διμοριακή αντίδραση, η μεταβολή των γραμμομορίων $\Delta n^\ddagger$ είναι -1. Συνεπώς, για διμοριακή αντίδραση θα ισχύει,

$$E_a = \Delta H^{0\dagger} + 2RT \quad (3.67)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση Eyring,

$$k = e^2 \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0\dagger}}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.68)$$

δηλαδή, ο παράγοντας συχνότητας για διμοριακή αντίδραση, σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, είναι,

$$A = e^2 \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0\dagger}}{R}} \quad (3.69)$$

Οι εκφράσεις των Εξ. (3.66) και (3.69) αποτελούν τον θερμοδυναμικό ορισμό του παράγοντα A , σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης. Η έννοια της πρότυπης εντροπίας ενεργοποίησης μπορεί να διασαφηνισθεί αν παρατηρήσουμε ότι αντικαθιστώντας τις τιμές των σταθερών, η Εξ. (3.66) γράφεται,

$$A \approx 10^{13} e^{\frac{\Delta S^{0\dagger}}{R}} \quad (3.70)$$

Συνεπώς, αν $\Delta S^{0\dagger} = 0$ τότε $A \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Άρα, μονομοριακές αντιδράσεις με A μεγαλύτερο ή μικρότερο από 10^{13} έχουν θετικό ή αρνητικό $\Delta S^{0\dagger}$, αντίστοιχα. Αρνητική εντροπία ενεργοποίησης υποδηλώνει ότι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο έχει μικρότερη εντροπία από το αντιδρών, για παράδειγμα αν το αντιδρών είναι ένα γραμμικό μόριο ενώ το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι κυκλικό. Θετική εντροπία ενεργοποίησης υποδηλώνει ότι ο ενεργοποιημένο σύμπλοκο έχει μεγαλύτερη εντροπία από το αντιδρών.

Κεφάλαιο 4

Ανάλυση της κινητικής χημικών αντιδράσεων

4.1 Παραδείγματα κινητικών σχέσεων

Ο ρυθμός της αντίδρασης παραγωγής υδροϊωδίου από υδρογόνο και ιώδιο,



έχει βρεθεί πειραματικά ότι ακολουθεί τη σχέση,

$$r = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} - k_{-1} c_{\text{HI}}^2 \quad (4.2)$$

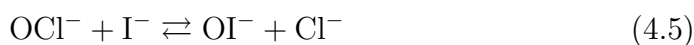
Αντίθετα, ο ρυθμός της αντίδρασης παραγωγής υδροβρωμίου από υδρογόνο και βρώμιο,



έχει βρεθεί πειραματικά ότι ακολουθεί τη σχέση,

$$r = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k_{-2} c_{\text{HBr}} / c_{\text{Br}_2}} \quad (4.4)$$

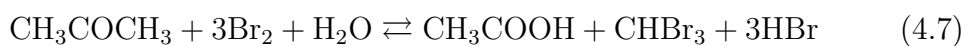
Η αντίδραση υποχλωριωδών ιόντων με ιόντα ιωδίου,



ακολουθεί την σχέση,

$$r = \frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} = \frac{k_3 c_{\text{OCl}^-} c_{\text{I}^-}}{c_{\text{OH}^-}} \quad (4.6)$$

Τέλος, η αντίδραση της ακετόνης (Ac) με το βρώμιο,



4.2. Προσδιορισμός της τάξης μίας χημικής αντίδρασης

ακολουθεί την σχέση,

$$r = -\frac{dc_{Ac}}{dt} = k_4 c_{Ac} c_{OH^-} \quad (4.8)$$

Από τα παραπάνω παραδείγματα μπορούν να εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα. Παρατηρείται λοιπόν ότι ακόμα και για αντιδράσεις με ίδια στοιχειομετρία, Εξ. (4.1) και (4.3), η έκφραση του ρυθμού μπορεί να διαφέρει σημαντικά, Εξ. (4.2) και (4.4). Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η έκφραση του ρυθμού δεν εξαρτάται πάντα από τις συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων ή προϊόντων. Για παράδειγμα, ο ρυθμός των αντιδράσεων των Εξ. (4.1) και (4.3) εξαρτάται από την συγκέντρωση όλων των χημικών ειδών που εμπλέκονται στην αντίδραση. Αντίθετα, ο ρυθμός των αντιδράσεων των Εξ. (4.5) και (4.7), δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών, Εξ. (4.6) και (4.8). Τέλος, ο ρυθμός μπορεί να εξαρτάται από τη συγκέντρωση χημικών ειδών που δεν εμφανίζονται στην έκφραση της συνολικής αντίδρασης. Για παράδειγμα, τα υδροξύλια δεν εμφανίζονται στην αντίδραση της Εξ. (4.5), ενώ μειώνουν το ρυθμό της. Επίσης, δεν εμφανίζονται στην αντίδραση της Εξ. (4.7), ενώ αυξάνουν το ρυθμό της, Εξ. (4.8).

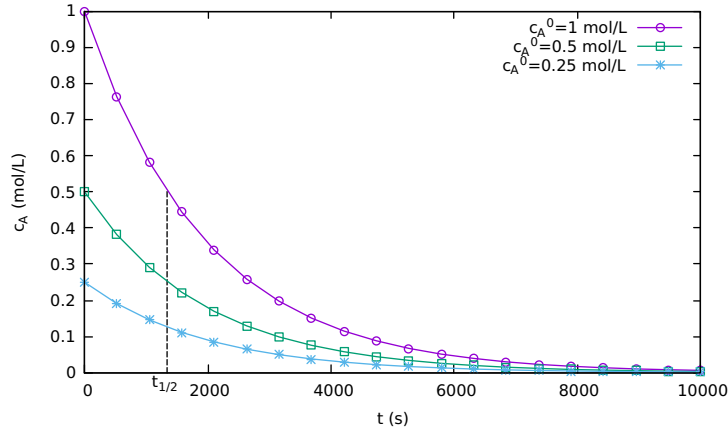
Είναι φανερό από τα παραπάνω παραδείγματα ότι η στοιχειομετρική εξίσωση μίας χημικής αντίδρασης δεν υπαγορεύει την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών.

4.2 Προσδιορισμός της τάξης μίας χημικής αντίδρασης

Από τα παραδείγματα της προηγούμενης παραγράφου, δύο εμπίπτουν στην κατηγορία των αντιδράσεων που μπορούν να περιγραφούν με την εμπειρική σχέση, Εξ. (2.17), και για αυτές μπορεί να προσδιορισθεί η τάξη τους. Η αντίδραση της Εξ. (4.5) είναι πρώτης τάξης ως προς τα υποχλωριώδη ιόντα, πρώτης τάξης ως προς τα ιόντα ιωδίου και τάξης μείον ένα για τα υδροξύλια - τα οποία δεν εμφανίζονται στην στοιχειομετρία της αντίδρασης. Έτσι, η συνολική τάξη για την αντίδραση αυτή είναι $n = 1 + 1 - 1 = 1$. Η κινητική σχέση της αντίδρασης της Εξ. (4.7) είναι και αυτή της μορφής της Εξ. (2.17). Η αντίδραση αυτή είναι πρώτης τάξης ως προς την ακετόνη και πρώτης τάξης ως προς τα υδροξύλια - τα οποία δεν εμφανίζονται στην στοιχειομετρία της αντίδρασης. Έτσι, η συνολική τάξη για την αντίδραση αυτή είναι $n = 1 + 1 = 2$.

4.2.1 Ολοκλήρωση κινητικών σχέσεων

Ας θεωρηθεί η περίπτωση όπου μπορεί να μετρηθεί πειραματικά η εξέλιξη της συγκέντρωσης ενός χημικού είδους στο χρόνο. Αν η αντίδραση στην οποία



Σχήμα 4.1: Κινητική πρώτης τάξης για $\nu_A = 1$, $k = 5.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

συμμετέχει το χημικό είδος είναι *πρώτης τάξης*,



τότε η κινητική σχέση θα είναι,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (4.10)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο στοιχειομετρικός συντελεστής ν_A και η τάξη της αντίδρασης δεν έχουν κατ' ανάγκη σχέση.

Αν η συγκέντρωση του συστατικού στον χρόνο $t = 0$ είναι $c_A(t = 0) = c_A^0$ τότε η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο θα προκύπτει ως λύση της Εξ. (4.10), η οποία είναι,

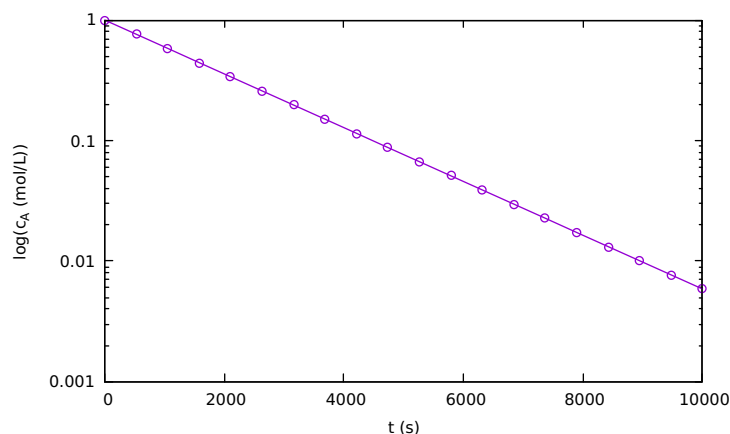
$$c_A(t) = c_A^0 e^{-\nu_A k t} \quad (4.11)$$

Παρατηρείται ότι η συνάρτηση είναι μία εκθετική μείωση της συγκέντρωσης. Ένα παράδειγμα κινητικής πρώτης τάξης παρουσιάζεται στο Σχ. 4.1, ως διάγραμμα της συγκέντρωσης του A ως προς το χρόνο, για $\nu_A = 1$, $k = 5.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις c_A^0 .

Αν καταστρωθεί διάγραμμα του νεπέριου λογαρίθμου της συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο, τότε η καμπύλη θα είναι γραμμική με κλίση $-\nu_A k$ και αποτέμνουσα $\ln c_A^0$,

$$\ln c_A(t) = \ln c_A^0 - \nu_A k t \quad (4.12)$$

4.2. Προσδιορισμός της τάξης μίας χημικής αντίδρασης



Σχήμα 4.2: Ημιλογαριθμικό διάγραμμα για κινητική πρώτης τάξης όπου $\nu_A = 1$, $k = 5.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Σε όρους δεκαδικού λογαρίθμου, η εξάρτηση της συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο γράφεται,

$$c_A(t) = c_A^0 10^{-0.434\nu_A kt} \quad (4.13)$$

Αν καταστρωθεί διάγραμμα του δεκαδικού λογαρίθμου της συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο, τότε η καμπύλη θα είναι γραμμική με κλίση $-0.434\nu_A k$ και αποτέμνουσα $\log c_A^0$,

$$\log c_A(t) = \log c_A^0 - 0.434\nu_A kt \quad (4.14)$$

Ένα παράδειγμα ημιλογαριθμικού διαγράμματος για κινητική πρώτης τάξης όπου $\nu_A = 1$, $k = 5.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$ παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2.

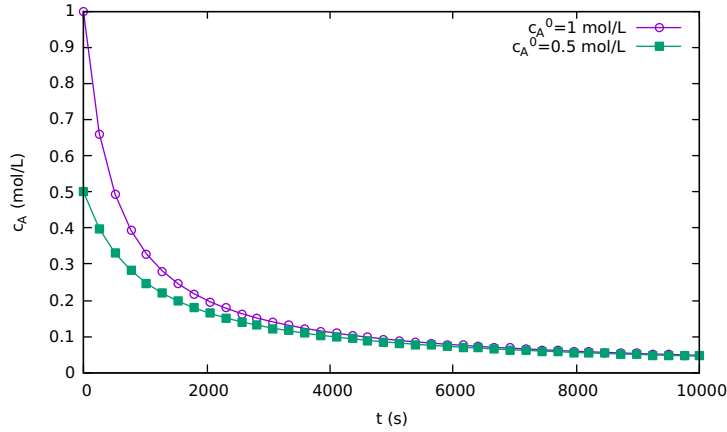
Από την Εξ. (4.11) μπορεί να υπολογισθεί ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του A, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση του να μειωθεί στη μισή της αρχικής. Η τιμή αυτή είναι,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\nu_A k} = \frac{0.693}{\nu_A k} \quad (4.15)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο $t_{1/2}$ είναι ανεξάρτητος της τιμής της αρχικής συγκέντρωσης του συστατικού A, c_A^0 . Στην περίπτωση της αντίδρασης πρώτης τάξης, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A ταυτίζεται με το χρόνο υποδιπλασιασμού του ρυθμού της αντίδρασης.

Αν η αντίδραση στην οποία συμμετέχει το χημικό είδος είναι δεύτερης τάξης και η κινητική σχέση εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του είδους A,





Σχήμα 4.3: Κινητική δεύτερης τάξης του τύπου της Εξ. (4.17), για $\nu_A = 1$, $k = 2.0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

τότε,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad (4.17)$$

Αν η συγκέντρωση του συστατικού στον χρόνο $t = 0$ είναι $c_A(t = 0) = c_A^0$ τότε η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο θα προκύπτει ως λύση της Εξ. (4.17), η οποία είναι,

$$c_A(t) = \frac{c_A^0}{1 + \nu_A k c_A^0 t} \quad (4.18)$$

Η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης για κινητική δεύτερης τάξης, όπου $\nu_A = 1$, $k = 2.0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις c_A^0 , παρουσιάζεται στο Σχ. 4.3.

Αν καταστρωθεί διάγραμμα του αντίστροφου της συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο, τότε η καμπύλη θα είναι γραμμική με κλίση $\nu_A k$ και αποτέμνουσα $1/c_A^0$,

$$\frac{1}{c_A(t)} = \frac{1}{c_A^0} + \nu_A k t \quad (4.19)$$

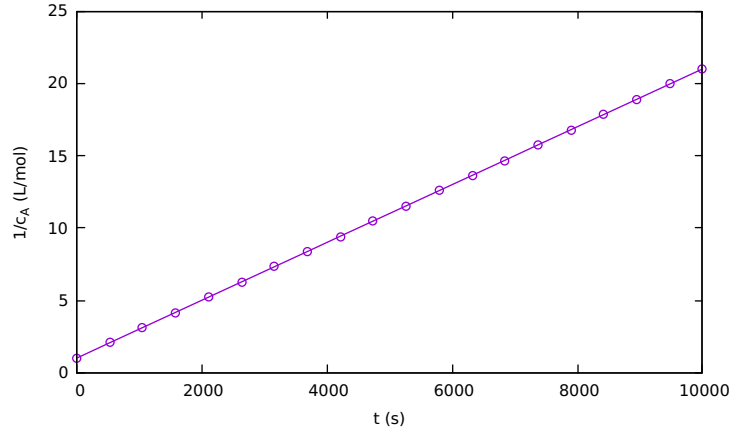
Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 4.4.

Από την Εξ. (4.19) μπορεί να υπολογισθεί ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του A,

$$t_{1/2} = \frac{1}{\nu_A k c_A^0} \quad (4.20)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο $t_{1/2}$ για την αντίδραση δεύτερης τάξης εξαρτάται από την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του συστατικού A, c_A^0 .

4.2. Προσδιορισμός της τάξης μίας χημικής αντίδρασης



Σχήμα 4.4: Χρονική εξέλιξη του αντιστρόφου της συγκέντρωσης για κινητική δεύτερης τάξης του τύπου της Εξ. (4.17), για $\nu_A = 1$, $k = 2.0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Αν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης, αλλά στην κινητική έκφραση εισέρχεται τόσο η συγκέντρωση του χημικού είδους A όσο και του B,



τότε η κινητική σχέση μπορεί να περιγράφεται από τη σχέση,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \quad (4.22)$$

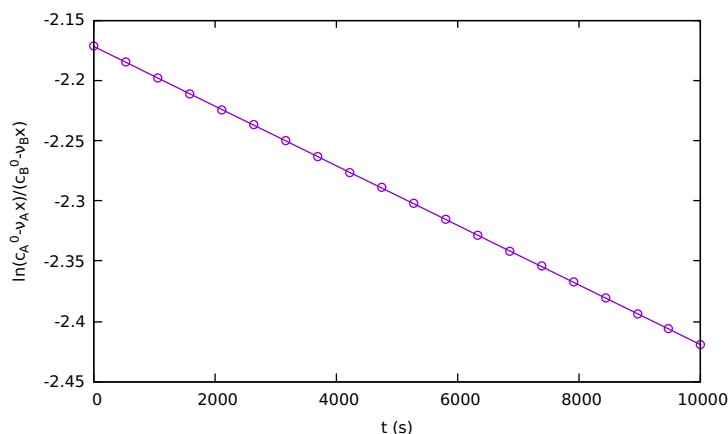
Αν η συγκέντρωση του συστατικού A στον χρόνο $t = 0$ είναι $c_A(t = 0) = c_A^0$ και του B στο ίδιο χρόνο είναι $c_B(t = 0) = c_B^0$ τότε κάθε χρονική στιγμή η συγκέντρωση του A θα είναι $c_A(t) = c_A^0 - \nu_A x(t)$ και του B θα είναι $c_B(t) = c_B^0 - \nu_B x(t)$ όπου x η συγκέντρωση του συστατικού που έχει αντιδράσει. Συνεπώς, η Εξ. (4.22) γράφεται,

$$\frac{dx}{dt} = k(c_A^0 - \nu_A x)(c_B^0 - \nu_B x) \quad (4.23)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$\ln \frac{c_A^0 - \nu_A x}{c_B^0 - \nu_B x} = k(\nu_B c_A^0 - \nu_A c_B^0)t + \ln \frac{c_A^0}{c_B^0} \quad (4.24)$$

Παρατηρείται ότι αν καταστρωθεί το διάγραμμα του παράγοντα $\ln \frac{c_A^0 - \nu_A x}{c_B^0 - \nu_B x}$ ως προς τον χρόνο, η εξάρτηση θα είναι γραμμική με κλίση τον όρο $k(\nu_B c_A^0 - \nu_A c_B^0)$.



Σχήμα 4.5: Κινητική δεύτερης τάξης του τύπου της Εξ. (4.22), για $c_A^0 = 0.0245 \text{ mol/L}$, $c_B^0 = 0.215 \text{ mol/L}$, $\nu_A = 1$, $\nu_B = 3$ και $k = 1.75 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ένα παράδειγμα για $c_A^0 = 0.0245 \text{ mol/L}$, $c_B^0 = 0.215 \text{ mol/L}$, $\nu_A = 1$, $\nu_B = 3$ και $k = 1.75 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ παρουσιάζεται στο Σχ. 4.5.

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του συστατικού Α μπορεί να υπολογισθεί θέτοντας $c_A = c_A^0/2$ και $c_B = c_B^0 - \nu_B c_A^0/2\nu_A$. Προκύπτει ότι,

$$t_{1/2,A} = \frac{\ln(2 - \frac{\nu_B c_A^0}{\nu_A c_B^0})}{k(\nu_A c_B^0 - \nu_B c_A^0)} \quad (4.25)$$

Παρατηρώντας τη λύση του προβλήματος, Εξ. (4.24), διαπιστώνεται ότι αυτή παύει να έχει φυσική σημασία όταν το μίγμα των Α και Β είναι στοιχειομετρικό, όταν δηλαδή $c_A^0/c_B^0 = \nu_A/\nu_B$. Στην περίπτωση αυτή, η Εξ. (4.23) γράφεται,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\nu_B}{\nu_A} k (c_A^0 - \nu_A x)^2 \quad (4.26)$$

ή, ισοδύναμα,

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{\nu_B}{\nu_A} k c_A^2 \quad (4.27)$$

δεδομένου ότι $c_A(t) = c_A^0 - \nu_A x(t)$. Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$c_A(t) = \frac{c_A^0}{1 + \nu_B k c_A^0 t} \quad (4.28)$$

Αν καταστρωθεί διάγραμμα του αντίστροφου της συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο, τότε η καμπύλη θα είναι γραμμική με κλίση $\nu_B k$ και αποτέμνουσα $1/c_A^0$,

$$\frac{1}{c_A(t)} = \frac{1}{c_A^0} + \nu_B k t \quad (4.29)$$

4.2. Προσδιορισμός της τάξης μίας χημικής αντίδρασης

Σε αυτήν την περίπτωση, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης είναι,

$$t_{1/2} = \frac{1}{\nu_B k c_A^0} \quad (4.30)$$

4.2.2 Ψευδο-τάξη αντίδρασης

Αν θεωρηθεί μία αντίδραση της οποίας ο ρυθμός καθορίζεται από τις συγκεντρώσεις τριών συστατικών και περιγράφεται από την σχέση,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \quad (4.31)$$

Η τάξη της αντίδρασης αυτής θα είναι $n = \alpha + \beta + \gamma$. Στην περίπτωση που οι αρχικές συγκεντρώσεις των ειδών B και C είναι σε περίσσεια σε σχέση με τη συγκέντρωση του A, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι αυτές παραμένουν (σχεδόν) σταθερές κατά την πορεία της αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή, η κινητική σχέση μπορεί να γραφεί ως εξής,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = k' c_A^\alpha \quad (4.32)$$

όπου $k' = k(c_B^0)^\beta (c_C^0)^\gamma$. Παρατηρείται ότι η αντίδραση έχει μετατραπεί από n -τάξης σε ψευδο α -τάξης. Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$\frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{1}{(c_A)^\alpha} - \frac{1}{(c_A^0)^\alpha} \right) = \nu_A k' t \quad (4.33)$$

και ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης,

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1) \nu_A k' (c_A^0)^{\alpha-1}} \quad (4.34)$$

Από τις σχέσεις αυτές μπορεί να προσδιορισθεί η κινητική σταθερά k' της α -αντίδρασης ψευδο α -τάξης. Αντίστοιχα, αν τα συστατικά A και C είναι σε περίσσεια μπορεί να προσδιορισθεί η αντίστοιχη κινητική σταθερά για την αντίδραση ψευδο β -τάξης. Τέλος, μπορεί να προσδιορισθεί η κινητική σταθερά της α -αντίδρασης ψευδο γ -τάξης και από τον συνδυασμό τους να υπολογιστεί η k και η πραγματική τάξη n . Η μεθοδολογία αυτή για τον υπολογισμό των κινητικών μεγεθών ονομάζεται και *μέθοδος της απομόνωσης*.

4.2.3 Προσδιορισμός της τάξης και του ρυθμού

Ο ρυθμός μίας αντίδρασης σχετίζεται άμεσα με την τάξη της αντίδρασης και μπορεί να προσδιορισθεί από την κλίση της εξάρτησης της συγκέντρωσης ενός συστατικού σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή κατά την πορεία της αντίδρασης. Ειδικότερα, στον χρόνο $t = 0$, οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις, οπότε ο ρυθμός θα είναι,

$$r(t = 0) = -\left.\frac{dc_A}{dt}\right|_{t=0} = k(c_A^0)^\alpha (c_B^0)^\beta \dots \quad (4.35)$$

Αν οι αρχικές συγκεντρώσεις όλων των ειδών πλην του A διατηρούνται αμετάβλητες, μεταβάλλεται μόνο η τιμή της c_A^0 και προσδιορίζεται κάθε φορά ο ρυθμός για $t = 0$, τότε η σχέση του ρυθμού με την αρχική συγκέντρωση του A θα είναι,

$$r(t = 0) = k'(c_A^0)^\alpha \quad (4.36)$$

όπου $k' = k(c_B^0)^\beta \dots$. Λογαριθμώντας την παραπάνω σχέση προκύπτει,

$$\log r(t = 0) = \alpha \log c_A^0 + \log k' \quad (4.37)$$

Από την κλίση αυτής της εξάρτησης μπορεί να προσδιορισθεί η τάξη της αντίδρασης ως προς το A, α , και από την αποτέμνουσα η κινητική σταθερά k' , όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 4.6. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία αλλά κρατώντας σταθερές τις αρχικές συγκεντρώσεις όλων των ειδών εκτός του B, προκύπτουν οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές, κ.ο.κ. Προφανώς, από τις τιμές των κινητικών σταθερών και των τάξεων που προσδιορίζονται κάθε φορά, μπορεί να υπολογισθεί η συνολική τάξη και η κινητική σταθερά της αντίδρασης. Επειδή η μέθοδος αυτή βασίζεται στον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης στον χρόνο $t = 0$, δεν επηρεάζεται από την παρουσία των προϊόντων που προκύπτουν στην πορεία της αντίδρασης και για το λόγο αυτό η τάξη που προσδιορίζεται ονομάζεται *πραγματική τάξη* ή *τάξη ως προς τις συγκεντρώσεις* και συμβολίζεται ως n_c .

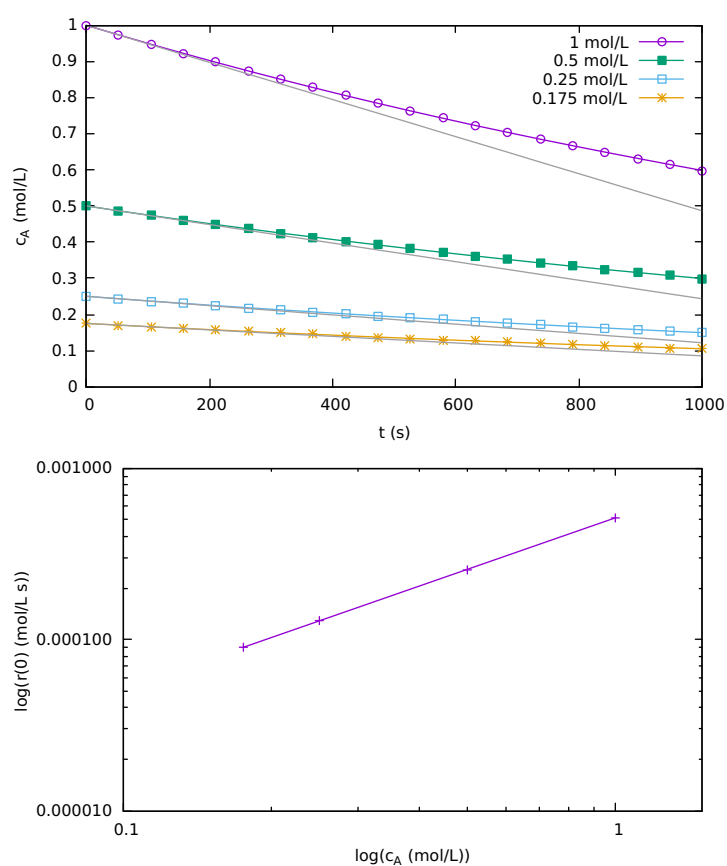
Όπως αναφέρθηκε στην αρχή της παραγράφου, ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να υπολογισθεί από την εφαπτομένη της εξάρτησης της συγκέντρωσης από το χρόνο, για κάθε χρονική στιγμή κατά την πορεία της αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός της αντίδρασης κάθε χρονική στιγμή θα είναι,

$$r(t) = k' c_A^\alpha \quad (4.38)$$

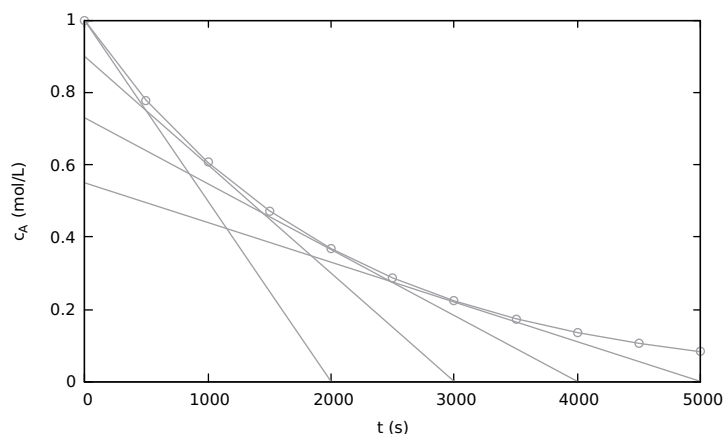
Σε λογαριθμικές συντεταγμένες, η σχέση αυτή γράφεται,

$$\log r(t) = \alpha \log c_A(t) + \log k' \quad (4.39)$$

4.2. Προσδιορισμός της τάξης μίας χημικής αντίδρασης



Σχήμα 4.6: Εφαρμογή της μεθόδου μέτρησης του ρυθμού. Η κλίση της κάθε καμπύλης προσδιορίζεται τη χρονική στιγμή $t = 0$ για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις του A, c_A^0 (πάνω). Διάγραμμα του λογαρίθμου του ρυθμού ως προς το λογάριθμο της αρχικής συγκέντρωσης του A (κάτω).



Σχήμα 4.7: Προσδιορισμός της τάξης ως προς το χρόνο.

οπότε από την κλίση και την αποτέμνουσα προσδιορίζονται η τάξη ως προς το A και η κινητική σταθερά, αντίστοιχα, βλ. Σχ. 4.7.

Η τάξη που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή ονομάζεται *τάξη ως προς τον χρόνο* και συμβολίζεται ως n_t . Η n_c και n_t μίας αντίδρασης συχνά δεν ταυτίζονται. Η σχέση των n_c και n_t μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον μηχανισμό της αντίδρασης. Έτσι, αν η n_t είναι μεγαλύτερη της n_c , αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται πιο γρήγορα από ότι θα προβλέπονταν από τη μέτρηση του ρυθμού στον χρόνο $t = 0$. Άρα, κάποιο από τα προϊόντα δρα παρεμποδιστικά. Αν η n_t είναι μικρότερη της n_c , αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται πιο αργά από ότι θα προβλέπονταν από τη μέτρηση του ρυθμού στον χρόνο $t = 0$. Άρα, κάποιο από τα προϊόντα δρα καταλυτικά και η αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί ως αυτοκαταλυτική.

4.3 Αμφίδρομες αντιδράσεις

Ας θεωρηθεί η περίπτωση μίας αντίδρασης,



όπου οι αντιδράσεις και προς τις δύο κατευθύνσεις είναι *πρώτης τάξης*. Η κινητική σχέση είναι,

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{\nu_Z} \frac{dc_Z}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_Z \quad (4.41)$$

4.3. Αμφίδρομες αντιδράσεις

Έστω ότι τη χρονική στιγμή $t = 0$, η συγκέντρωση του A είναι c_A^0 και του Z είναι μηδέν. Τότε, τη χρονική στιγμή που θα έχουν καταναλωθεί $\nu_A x$ από το συστατικό A, η συγκέντρωση του θα έχει γίνει $c_A = c_A^0 - \nu_A x$ και η συγκέντρωση του Z θα έχει γίνει $\nu_Z x$. Στην απλούστερη περίπτωση που η στοιχειομετρία είναι $\nu_A = \nu_Z = 1$, η Εξ. (4.41) γράφεται,

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1(c_A^0 - x) - k_{-1}x \quad (4.42)$$

Στην ισορροπία, ο ρυθμός της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά θα είναι ίσος με το ρυθμό από τα δεξιά προς τα αριστερά. Συνεπώς, ο συνολικός ρυθμός r θα είναι ίσος με μηδέν,

$$k_1(c_A^0 - x_{eq}) = k_{-1}x_{eq}$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (4.42),

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 c_A^0}{x_{eq}}(x_{eq} - x) \quad (4.43)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$x(t) = x_{eq}(1 - e^{-\frac{c_A^0 k_1}{x_{eq}} t}) \quad (4.44)$$

Άρα, η κινητική σταθερά k_1 προκύπτει από το διάγραμμα,

$$\frac{x_{eq}}{c_A^0} \ln \left(\frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} \right) = k_1 t \quad (4.45)$$

για δεδομένη τη συγκέντρωση ισορροπίας του Z, x_{eq} . Εφόσον προσδιορισθεί η k_1 , τότε η k_{-1} προσδιορίζεται από τη σχέση, $k_{-1} = k_1/K$.

Έστω ότι, τη χρονική στιγμή $t = 0$, η συγκέντρωση του A είναι c_A^0 και του Z είναι c_Z^0 . Τότε, τη χρονική στιγμή που θα έχουν καταναλωθεί $\nu_A x$ από το συστατικό A, η συγκέντρωση του θα έχει γίνει $c_A = c_A^0 - \nu_A x$ και η συγκέντρωση του Z θα έχει γίνει $c_Z = c_Z^0 + \nu_Z x$. Στην απλούστερη περίπτωση που η στοιχειομετρία είναι $\nu_A = \nu_Z = 1$, τότε, η Εξ. (4.41) γράφεται,

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1(c_A^0 - x) - k_{-1}(c_Z^0 + x) = (k_1 + k_{-1})(\lambda - x) \quad (4.46)$$

όπου $\lambda = \frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_Z^0}{k_1 + k_{-1}}$. Μετά από ολοκλήρωση της Εξ. (4.46) προκύπτει,

$$\ln \frac{\lambda}{\lambda - x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (4.47)$$

Στην ισορροπία, ο ρυθμός της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά θα είναι ίσος με το ρυθμό από τα δεξιά προς τα αριστερά. Συνεπώς, ο συνολικός ρυθμός r θα είναι ίσος με μηδέν,

$$k_1 c_A^0 - k_{-1} c_Z^0 - (k_1 + k_{-1}) x_{\text{eq}} = 0$$

δηλαδή,

$$x_{\text{eq}} = \frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_Z^0}{k_1 + k_{-1}} = \lambda$$

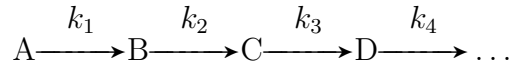
Αντικαθιστώντας στην Εξ. (4.47),

$$\ln \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}} - x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (4.48)$$

Για δεδομένη συγκέντρωση ισορροπίας προσδιορίζεται ο όρος $k_1 + k_{-1}$. Εφόσον η σταθερά ισορροπίας K είναι γνωστή, μπορούν να προσδιοριστούν ξεχωριστά οι σταθερές k_1 και k_{-1} .

4.4 Διαδοχικές μονόδρομες αντιδράσεις

Μία απλή περίπτωση διαδοχικών μονόδρομων αντιδράσεων που μπορεί να μελετηθεί αναλυτικά είναι η εξής,



Στην παράγραφο αυτή θα επικεντρωθούμε στην περίπτωση δύο διαδοχικών αντιδράσεων, δηλαδή,



με αρχικές συγκεντρώσεις $c_A^0 \neq 0$, $c_B^0 = c_C^0 = 0$.

Για την πρώτη αντίδραση θα ισχύει,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \quad (4.50)$$

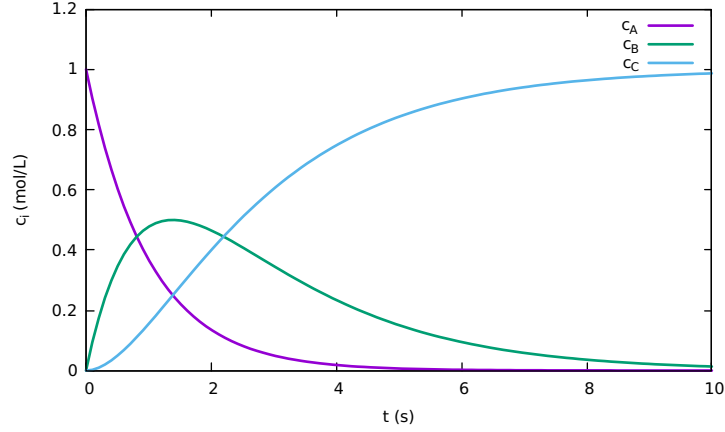
με λύση,

$$c_A(t) = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (4.51)$$

Για την δεύτερη αντίδραση η κινητική σχέση είναι,

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 c_B \quad (4.52)$$

4.4. Διαδοχικές μονόδρομες αντιδράσεις



Σχήμα 4.8: Εξέλιξη των συγκεντρώσεων για δύο διαδοχικές μονομοριακές αντιδράσεις με $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.5 \text{ s}^{-1}$ και $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Η διαφορική εξίσωση που έχει προκύψει είναι μη ομογενής πρώτου βαθμού και μπορεί να λυθεί με τη μέθοδο της μεταβολής της σταθεράς. Η λύση της αντίστοιχης ομογενούς,

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_2 c_B$$

είναι, $c_B = A e^{-k_2 t}$. Η λύση της μη ομογενούς είναι της μορφής,

$$c_B = A(t) e^{-k_2 t} \quad (4.53)$$

Διαφορίζοντας τη σχέση αυτή προκύπτει,

$$\frac{dc_B}{dt} = -A(t) k_2 e^{-k_2 t} + e^{-k_2 t} \frac{dA}{dt} \quad (4.54)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξ. (4.53) και (4.54) στην Εξ. (4.52) προκύπτει,

$$\frac{dA}{dt} = k_1 c_A^0 e^{(k_2 - k_1)t} \quad (4.55)$$

η λύση της οποίας είναι,

$$A = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + B \quad (4.56)$$

Με αντικατάσταση της A στην Εξ. (4.53) προκύπτει,

$$c_B = \left(\frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + B \right) e^{-k_2 t} \quad (4.57)$$

Η σταθερά B προκύπτει από τις αρχικές συνθήκες και είναι $B = -\frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1}$, συνεπώς η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης του συστατικού B είναι,

$$c_B(t) = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.58)$$

Η χρονική εξέλιξη του προϊόντος C θα προκύπτει από την διατήρηση της μάζας $c_A(t) + c_B(t) + c_C(t) = c_A^0$ και είναι,

$$c_C(t) = c_A^0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (4.59)$$

Η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων των A , B και C παρουσιάζονται στο Σχ. 4.8.

4.5 Παράλληλες αντιδράσεις

Το απλούστερο σχήμα παράλληλων αντιδράσεων είναι το παρακάτω,



Η συγκέντρωση του αντιδρώντος κάθε χρονική στιγμή είναι η λύση της κινητικής εξίσωσης,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A - k_2 c_A = -(k_1 + k_2) c_A \quad (4.61)$$

η οποία είναι,

$$c_A(t) = c_A^0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (4.62)$$

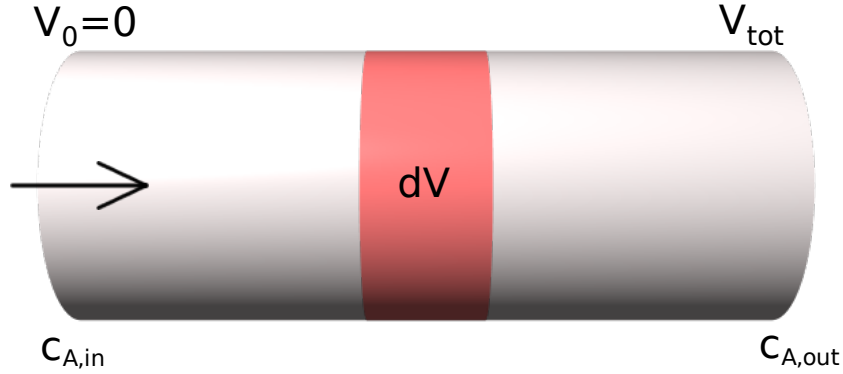
Παρατηρούμε ότι οι δύο αντιδράσεις φέρονται ως μία μονομοριακή με κινητική σταθερά $k_g = k_1 + k_2$.

Ο ρυθμός παραγωγής των δύο προϊόντων είναι,

$$\begin{aligned} \frac{dc_{P_1}}{dt} &= k_1 c_A \\ \frac{dc_{P_2}}{dt} &= k_2 c_A \end{aligned} \quad (4.63)$$

συνεπώς,

$$\frac{dc_{P_1}}{dc_{P_2}} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{c_{P_1}}{c_{P_2}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.64)$$



Σχήμα 4.9: Αντίδραση σε ρέοντα συστήματα.

Επίσης, κάθε χρονική στιγμή $c_{P_1} + c_{P_2} = x$ όπου, $x = c_A^0 - c_A$. Συνεπώς, από τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των προϊόντων μπορούν να προσδιορισθούν οι κινητικές σταθερές των παραλλήλων αντιδράσεων.

4.6 Αντιδράσεις σε ρέοντα συστήματα

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση που μία χημική αντίδραση γίνεται σε ένα ρέον σύστημα, όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχ. 4.9, απουσία ανάμειξης. Τα αντιδρώντα βρίσκονται διαλυμένα σε ένα ρευστό (πχ νερό) το οποίο ρέει σε ένα σωλήνα όγκου V_{tot} με ογκομετρική παροχή Q (με μονάδες όγκου ανά μονάδα χρόνου).

Αν θεωρήσουμε ένα στοιχειώδη όγκο dV , τότε τα γραμμομόρια του συστατικού A που εισέρχονται στον όγκο αυτό θα είναι,

$$n_{A,in} = Qc_A dt \quad (4.65)$$

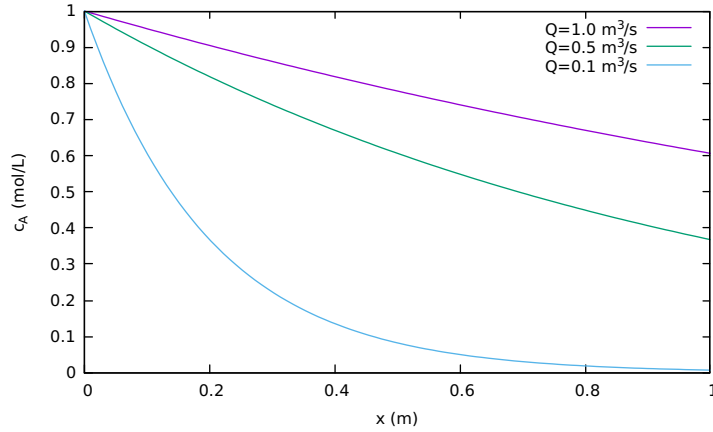
ενώ τα γραμμομόρια που εξέρχονται είναι,

$$n_{A,out} = Q(c_A + dc_A) dt \quad (4.66)$$

Επίσης, μία ποσότητα γραμμομορίων του A θα έχουν αντιδράσει,¹

$$n_{A,react} = r dV dt \quad (4.67)$$

¹Ο ρυθμός κατανάλωσης του A είναι $r = -\frac{dc_A}{dt}$. Συνεπώς, για σταθερό όγκο dV ο ρυθμός κατανάλωσης είναι $r = -\frac{1}{dV} \frac{dn_{A,react}}{dt}$.



Σχήμα 4.10: Κατανομή της συγκέντρωσης σε ρέον σύστημα για $k = 1 \text{ s}^{-1}$, $c_{A,\text{in}} = 1 \text{ mol/L}$, διατομή $A = 0.5 \text{ m}^2$ και διαφορετικές παροχές.

όπου r ο ρυθμός της αντίδρασης. Άρα, η συνολική μεταβολή των γραμμομορίων εντός του στοιχειώδη όγκου dV σε χρόνο dt είναι,

$$dn_A = Qc_A dt - Q(c_A + dc_A)dt - r dV dt \quad (4.68)$$

και ο ρυθμός μεταβολής των γραμμομορίων,

$$\frac{dn_A}{dt} = Qc_A - Q(c_A + dc_A) - r dV \quad (4.69)$$

Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης δεν θα υπάρχει μεταβολή των γραμμομορίων εντός του στοιχειώδους όγκου, οπότε $dn_A/dt = 0$. Σε αυτές τις συνθήκες, από την Εξ. (4.69) προκύπτει,

$$r = -Q \frac{dc_A}{dV} \quad (4.70)$$

Έστω ότι η αντίδραση που συμβαίνει στο σύστημα είναι πρώτης τάξης. Ο ρυθμός της θα είναι,

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (4.71)$$

Από τις Εξ. (4.70) και (4.71) προκύπτει,

$$\frac{dc_A}{dV} = -\frac{k}{Q} c_A \quad (4.72)$$

4.6. Αντιδράσεις σε ρέοντα συστήματα

Η εξίσωση αυτή μπορεί να λυθεί με διαχωρισμό των μεταβλητών, καθώς τα k και Q είναι ανεξάρτητα του όγκου. Συνεπώς,

$$\int_{c_{A,\text{in}}}^{c_{A,\text{out}}} \frac{dc_A}{c_A} = -\frac{k}{Q} \int_0^{V_{\text{tot}}} dV \quad (4.73)$$

οπότε προκύπτει ότι η συγκέντρωση του συστατικού A στην έξοδο θα είναι,

$$c_{A,\text{out}} = c_{A,\text{in}} e^{-\frac{kV_{\text{tot}}}{Q}} \quad (4.74)$$

Παρατηρούμε ότι ο παράγοντας V_{tot}/Q έχει μονάδες χρόνου και ονομάζεται *χρόνος επαφής ή χρόνος παραμονής*. Συνεπώς, η συγκέντρωση στην έξοδο καθορίζεται από την σταθερά της ταχύτητας και τον χρόνο επαφής, ο οποίος ρυθμίζεται μεταβάλλοντας την παροχή Q και τον όγκο V_{tot} (πχ το μήκος του σωλήνα). Για πολύ μικρό χρόνο επαφής (μεγάλη παροχή ή μικρό όγκο), ο εκθέτης τείνει στο μηδέν και η συγκέντρωση του A στην έξοδο είναι ίση με αυτή στην είσοδο, δηλαδή δεν έχει αντιδράσει καμία ποσότητα του αντιδρώντος. Για μεγάλο χρόνο επαφής (μικρή παροχή ή μεγάλο όγκο), ο εκθετικός όρος τείνει στο μηδέν συνεπώς $c_{A,\text{out}} = 0$, δηλαδή, ολόκληρη η ποσότητα του αντιδρώντος έχει αντιδράσει.

Η κατανομή της συγκέντρωσης του A κατά μήκος της ροής μπορεί να βρεθεί ολοκληρώνοντας την Εξ. (4.72). Έτσι, αν θεωρήσουμε έναν αγωγό διατομής A, τότε η κατανομή της συγκέντρωσης του A θα είναι,

$$c_A(x) = c_{A,\text{in}} e^{-\frac{kA}{Q}x} \quad (4.75)$$

Η κατανομή της συγκέντρωσης για διάφορες τιμές παροχής παρουσιάζεται στο Σχ. 4.10.

Στην περίπτωση *πλήρους ανάμιξης*, η ροή εισόδου των αντιδρώντων είναι $Qc_{A,\text{in}}$ και η ροή εξόδου $Qc_{A,\text{out}}$. Η διαφορά τους είναι ο ρυθμός της αντίδρασης rV_{tot} , που θεωρείται ότι είναι ο ίδιος σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα λόγω της πλήρους ανάμιξης, δηλαδή $c_A(x) = c_{A,\text{out}}$,

$$r = \frac{Q(c_{A,\text{in}} - c_{A,\text{out}})}{V_{\text{tot}}} = kc_{A,\text{in}} \quad (4.76)$$

άρα, η συγκέντρωση στην έξοδο είναι,

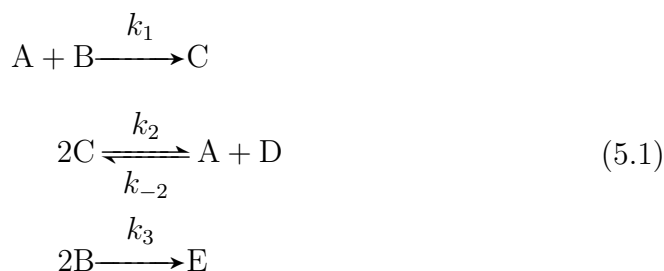
$$c_{A,\text{out}} = c_{A,\text{in}} - \frac{kV_{\text{tot}}}{Q} c_{A,\text{in}} \quad (4.77)$$

η οποία καθορίζεται από τον χρόνο επαφής.

Κεφάλαιο 5

Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων

Έστω μία χημική αντίδραση που συμβαίνει σε περισσότερα από ένα στάδια και μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω στοιχειώδεις αντιδράσεις,



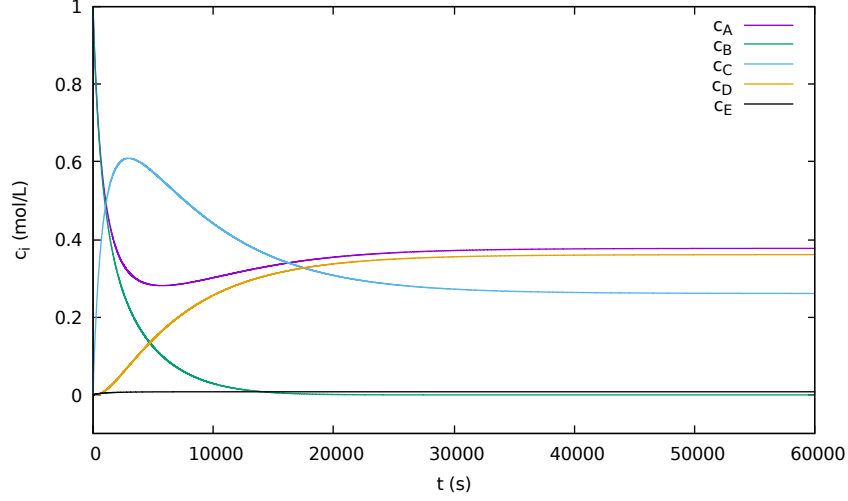
Το χημικό είδος A καταναλώνεται από την πρώτη αντίδραση και από τη δεύτερη αντίδραση, όταν συμβαίνει από δεξιά προς τα αριστερά ενώ παράγεται από τη δεύτερη αντίδραση, όταν συμβαίνει από αριστερά προς τα δεξιά. Ο στοιχειομετρικός συντελεστής του A είναι μονάδα και η κινητική σχέση είναι,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_2 c_C^2 - k_{-2} c_A c_D \quad (5.2)$$

Το χημικό είδος B καταναλώνεται από την πρώτη και την τρίτη αντίδραση. Ο στοιχειομετρικός συντελεστής του B στην πρώτη αντίδραση είναι μονάδα ενώ στη δεύτερη είναι δύο, συνεπώς,

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A c_B - 2k_3 c_B^2 \quad (5.3)$$

Το χημικό είδος C παράγεται από την πρώτη αντίδραση και από τη δεύτερη αντίδραση, όταν συμβαίνει από δεξιά προς τα αριστερά ενώ καταναλώνεται από



Σχήμα 5.1: Εξέλιξη των συγκεντρώσεων για το κινητικό σενάριο των αντιδράσεων Εξ. (5.1), $k_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-2} = 0.5 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_3 = 1 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

τη δεύτερη αντίδραση, όταν συμβαίνει από αριστερά προς τα δεξιά. Ο στοιχειομετρικός συντελεστής του C είναι μονάδα στην πρώτη αντίδραση και δύο στη δεύτερη. Η κινητική σχέση είναι,

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A c_B - 2k_2 c_C^2 + 2k_{-2} c_A c_D \quad (5.4)$$

Το συστατικό D παράγεται από τη δεύτερη αντίδραση από τα αριστερά προς τα δεξιά και καταναλώνεται από την ίδια αντίδραση, αλλά από τα δεξιά προς τα αριστερά. Συνεπώς η κινητική σχέση είναι,

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_C^2 - k_{-2} c_A c_D \quad (5.5)$$

Τέλος, το συστατικό E εμφανίζεται μόνο στην τελευταία εξίσωση ως αντιδρών.

$$\frac{dc_E}{dt} = k_3 c_B^2 \quad (5.6)$$

Παρατηρούμε ότι η συγκεκριμένη σύνθετη αντίδραση, που αποτελείται από τρεις στοιχειώδεις αντιδράσεις, περιγράφεται από τέσσερις μη-γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, οι οποίες έχουν σχετικά πεπλεγμένες λύσεις, όπως παρουσιάζονται στο παράδειγμα του Σχ. 5.1, για $k_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-2} = 0.5 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_3 = 1 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

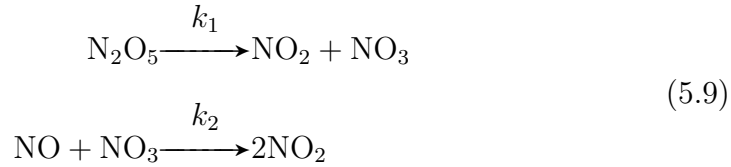
Ας θεωρήσουμε την αντίδραση του μονοξειδίου του αζώτου με πεντοξείδιο του αζώτου προς διοξείδιο του αζώτου,



Για την αντίδραση αυτή, έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο ρυθμός της εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του πεντοξειδίου του αζώτου και ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης, δηλαδή,

$$r = -\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = k c_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (5.8)$$

Ένας προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση αυτή είναι ο παρακάτω,



Προφανώς, άθροιση των δύο παραπάνω αντιδράσεων, Εξ. (5.9), δίνει τη συνολική αντίδραση, Εξ. (5.8). Οι κινητικές εξισώσεις για τα είδη NO, N₂O₅ και NO₂ είναι,

$$\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = -k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (5.10)$$

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = -k_2 c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_3} \quad (5.11)$$

$$\frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5} + 2k_2 c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_3} \quad (5.12)$$

Για να είναι σε συμφωνία το προτεινόμενο μοντέλο με την πειραματική παρατήρηση θα πρέπει,

$$\begin{aligned} k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5} &= k c_{\text{N}_2\text{O}_5} \\ k_2 c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_3} &= k c_{\text{N}_2\text{O}_5} \end{aligned} \quad (5.13)$$

δηλαδή, η κινητική σταθερά του πρώτου σταδίου θα πρέπει να είναι αυτή που παρατηρείται πειραματικά.

Για να διαπιστωθεί υπό ποιες συνθήκες συμβαίνει αυτό, θα πρέπει να καταστρωθεί η κινητική σχέση για το χημικό ενδιάμεσο NO₃, η οποία είναι,

$$\frac{dc_{\text{NO}_3}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5} - k_2 c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_3} \quad (5.14)$$

5.1. Μόνιμη (στατική) κατάσταση

Εφόσον ισχύουν οι ισότητες της Εξ. (5.13), η Εξ. (5.14) μετατρέπεται στην εξής απλή σχέση, η οποία καλείται και προσέγγιση στατικής κατάστασης,

$$\frac{dc_{\text{NO}_3}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5} - k_2 c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_3} = 0 \quad (5.15)$$

Η σχέση αυτή ικανοποιείται αν η συγκέντρωση του ενδιάμεσου NO_3 είναι σταθερή (ανεξάρτητη του χρόνου) ή μηδενική. Αλλιώς, ικανοποιείται όταν το δεξί σκέλος είναι ίσο με το μηδέν, δηλαδή όταν

$$c_{\text{NO}_3} = \frac{k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2 c_{\text{NO}}} \quad (5.16)$$

Η συγκέντρωση του ενδιάμεσου θα είναι μηδέν όταν $k_2 c_{\text{NO}} \gg k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5}$. Υπό τις συνθήκες αυτές, το δεύτερο στάδιο της Εξ. (5.9) είναι τόσο γρήγορο ώστε το παραγόμενο NO_3 από το πρώτο στάδιο αντιδρά αμέσως προς NO_2 . Έτσι, κάθε χρονική στιγμή, η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι πρακτικά μηδέν και το δεύτερο στάδιο γίνεται με ρυθμό ακριβώς ίδιο με αυτό του πρώτου σταδίου. Συνεπώς, η συνολική αντίδραση γίνεται με ρυθμό που αντιστοιχεί στο πρώτο στάδιο και εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος του πρώτου σταδίου.

5.1 Μόνιμη (στατική) κατάσταση

Σύμφωνα με την προσέγγιση της μόνιμης ή στατικής κατάστασης, κατά την πορεία μίας χημικής αντίδρασης, το χημικό ενδιάμεσο έχει αμελητέα συγκέντρωση και ο ρυθμός παραγωγής του είναι ίσος με τον ρυθμό κατανάλωσης του. Αν ο ρυθμός παραγωγής του ενδιάμεσου ήταν μεγαλύτερος από το ρυθμό κατανάλωσης του, τότε θα παρατηρούνταν αύξηση της συγκέντρωσης του κατά την πορεία της αντίδρασης και το ενδιάμεσο θα μπορούσε να προσδιορισθεί πειραματικά. Αν συμβολιστεί το ενδιάμεσο με το σύμβολο R, τότε η προσέγγιση στατικής κατάστασης για το ενδιάμεσο αυτό είναι,

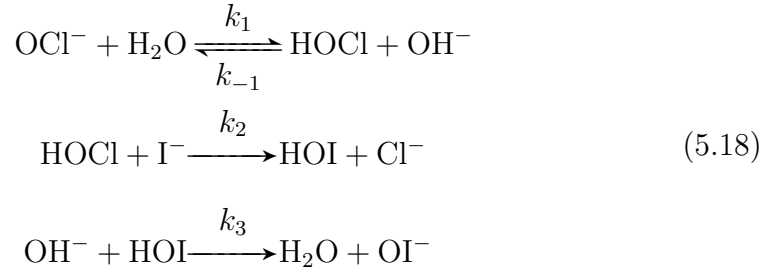
$$\frac{dc_R}{dt} = f(c_A, c_B, \dots, c_R, \dots) = 0 \quad (5.17)$$

όπου $f(c_A, c_B, \dots, c_R, \dots)$ η κινητική σχέση του ρυθμού μετατροπής του ενδιάμεσου R.

5.1.1 Παράδειγμα της προσέγγισης μόνιμης (στατικής) κατάστασης

Αν θεωρηθεί το παράδειγμα της Εξ. (4.5). Η αντίδραση αυτή, αν και είναι φαινομενικά απλή, η κινητική της εξαρτάται από χημικά είδη (τα υδροξύλια)

τα οποία δεν εμφανίζονται στην στοιχειομετρία. Επίσης, τα υδροξύλια δρουν παρεμποδιστικά στην αντίδραση αυτή. Για την αντίδραση αυτή έχει προταθεί ο παρακάτω μηχανισμός,



Οι κινητικές σχέσεις για τα χημικά είδη OCl^- , I^- , Cl^- και OI^- είναι,

$$\frac{dc_{\text{OCl}^-}}{dt} = -k_1 c_{\text{OCl}^-} c_{\text{H}_2\text{O}} + k_{-1} c_{\text{HOCl}} c_{\text{OH}^-} \tag{5.19}$$

$$\frac{dc_{\text{I}^-}}{dt} = -k_2 c_{\text{HOCl}} c_{\text{I}^-} \tag{5.20}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} = k_2 c_{\text{HOCl}} c_{\text{I}^-} \tag{5.21}$$

$$\frac{dc_{\text{OI}^-}}{dt} = k_3 c_{\text{OH}^-} c_{\text{HOI}} \tag{5.22}$$

Για τα δύο ενδιάμεσα HOCl και HOI εφαρμόζεται η προσέγγιση της στατικής κατάστασης,

$$\frac{dc_{\text{HOCl}}}{dt} = k_1 c_{\text{OCl}^-} c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{-1} c_{\text{HOCl}} c_{\text{OH}^-} - k_2 c_{\text{HOCl}} c_{\text{I}^-} = 0 \tag{5.23}$$

$$\frac{dc_{\text{HOI}}}{dt} = k_2 c_{\text{HOCl}} c_{\text{I}^-} - k_3 c_{\text{OH}^-} c_{\text{HOI}} = 0 \tag{5.24}$$

Η συγκέντρωση του ενδιαμέσου HOCl είναι,

$$c_{\text{HOCl}} = \frac{k_1 c_{\text{OCl}^-} c_{\text{H}_2\text{O}}}{k_2 c_{\text{I}^-} + k_{-1} c_{\text{OH}^-}} \tag{5.25}$$

Αντικατάσταση στην Εξ. (5.21) έχει ως αποτέλεσμα,

$$\frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} = \left(\frac{k_1 k_2 c_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{-1}} \right) \frac{c_{\text{OCl}^-} c_{\text{I}^-}}{c_{\text{OH}^-}} \tag{5.26}$$

η οποία είναι ισοδύναμη με την Εξ. (4.6), λαμβάνοντας υπόψη ότι η αντίδραση γίνεται σε υδατικό διάλυμα και η συγκέντρωση του νερού παραμένει σταθερή. Δηλαδή, η πειραματικά παρατηρούμενη σταθερά της αντίδρασης k είναι στην πραγματικότητα η εξής,

$$k = \frac{k_1 k_2 c_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{-1}} \tag{5.27}$$

5.1. Μόνιμη (στατική) κατάσταση

5.1.2 Διαδοχικές μονομοριακές αντιδράσεις

Η γενική περίπτωση μίας αντίδρασης δύο σταδίων όπου κάθε στοιχειώδης αντίδραση είναι μονομοριακή, μπορεί να παρασταθεί με το εξής κινητικό σενάριο,



Οι κινητικές σχέσεις για το σενάριο αυτό είναι,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \quad (5.29)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_R \quad (5.30)$$

Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να λυθούν εύκολα αναλυτικά καθώς η πρώτη είναι αποσυνζευγμένη από τη δεύτερη. Η λύση της Εξ. (5.29) είναι,

$$c_A(t) = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (5.31)$$

Μετά από αντικατάσταση στην Εξ. (5.30),

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 c_R \quad (5.32)$$

η οποία είναι μία μη ομογενής διαφορική εξίσωση με λύση,

$$c_R(t) = \frac{c_A^0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.33)$$

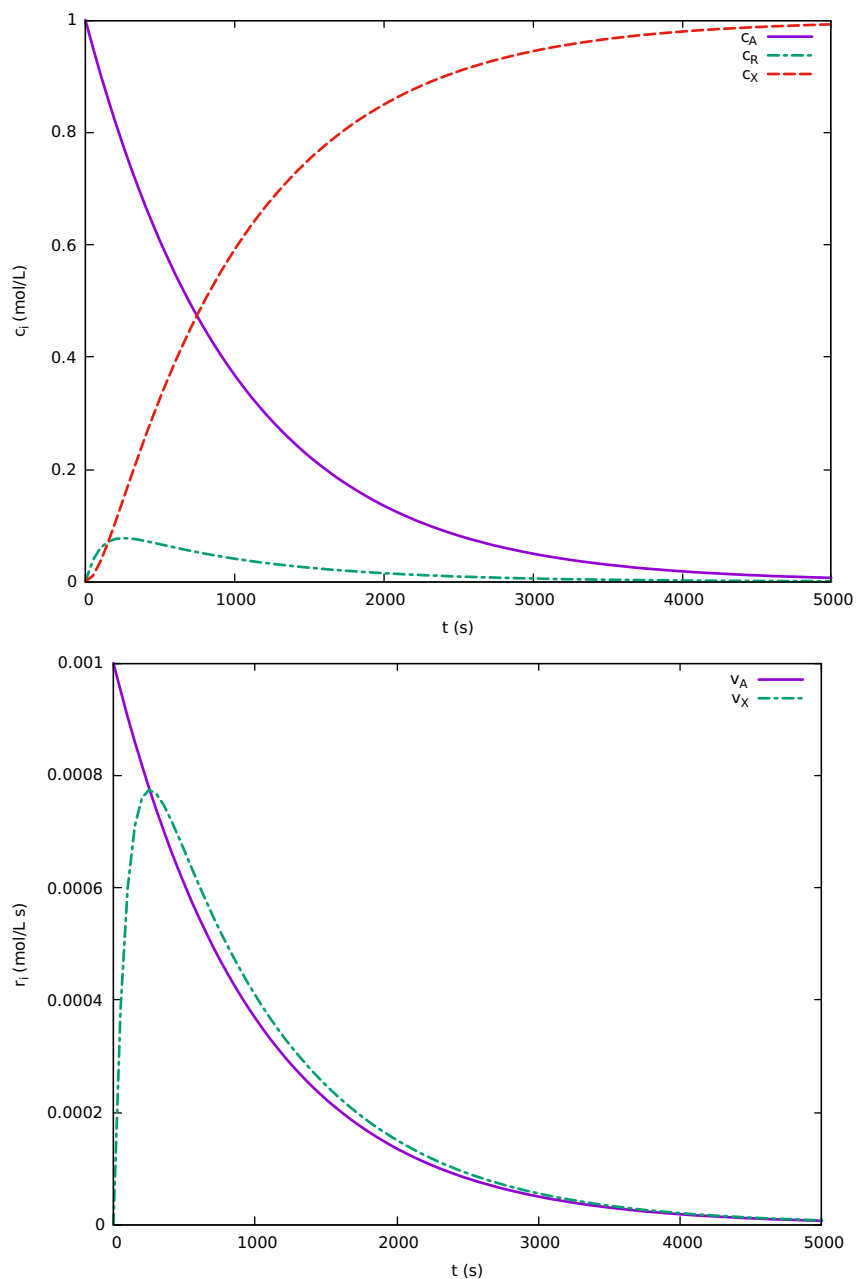
Η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης του προϊόντος X προκύπτει από τη λύση της κινητικής σχέσης,

$$\frac{dc_X}{dt} = k_2 c_R \quad (5.34)$$

η οποία, μετά από αντικατάσταση της σχέσης για το $c_R(t)$ είναι,

$$c_X(t) = \frac{c_A^0}{k_2 - k_1} [k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})] \quad (5.35)$$

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι από τις λύσεις που προέκυψαν, καταλήγουμε στο φυσικό συμπέρασμα ότι κάθε χρονική στιγμή το άθροισμα



Σχήμα 5.2: Χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων για δύο διαδοχικές μονομοριακές αντιδράσεις (πάνω) και εξέλιξη των ρυθμών κατανάλωσης του αντιδρώντος A και παραγωγής του προϊόντος X. Κινητικές σταθερές $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ και αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$.

5.1. Μόνιμη (στατική) κατάσταση

των συγκεντρώσεων των A, R και X είναι ίσο με την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος,

$$c_A^0 = c_A(t) + c_R(t) + c_X(t) \quad (5.36)$$

Ένα παράδειγμα της χρονικής εξέλιξης της αντίδρασης για $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ και αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$ παρουσιάζεται στο Σχ. 5.2. Όπως φαίνεται από την χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων, η συγκέντρωση του αντιδρώντος A μειώνεται εκθετικά με το χρόνο. Η συγκέντρωση του ενδιάμεσου R εμφανίζει μέγιστο ενώ η συγκέντρωση του προϊόντος X είναι αρχικά πολύ μικρή και στη συνέχεια αυξάνεται. Ο χρόνος που η συγκέντρωση του X παραμένει πολύ μικρή ονομάζεται *χρόνος επαγωγής* (εκκόλαψης). Παρατηρώντας τη χρονική εξέλιξη του ρυθμού κατανάλωσης του A και του ρυθμού παραγωγής του X διαπιστώνεται ότι ο r_A βαίνει μειούμενος ενώ ο r_X εμφανίζει μέγιστη τιμή τη χρονική στιγμή όπου η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι μέγιστη. Η εξέλιξη των ρυθμών είναι η αναμενόμενη καθώς,

$$r_A = k_1 c_A(t) = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (5.37)$$

$$r_X = k_2 c_R(t) = k_2 \frac{c_A^0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.38)$$

προφανώς $r_A \neq r_X$, δηλαδή ο ρυθμός του πρώτου σταδίου δεν είναι ίσος με το ρυθμό του δεύτερου σταδίου κατά την πορεία της αντίδρασης.

Η χρονική στιγμή που η συγκέντρωση του ενδιάμεσου και ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος γίνεται μέγιστες μπορεί να βρεθεί διαφορίζοντας την Εξ. (5.33), θέτοντας την παράγωγη ίση με το μηδέν και λύνοντας ως προς τον χρόνο,

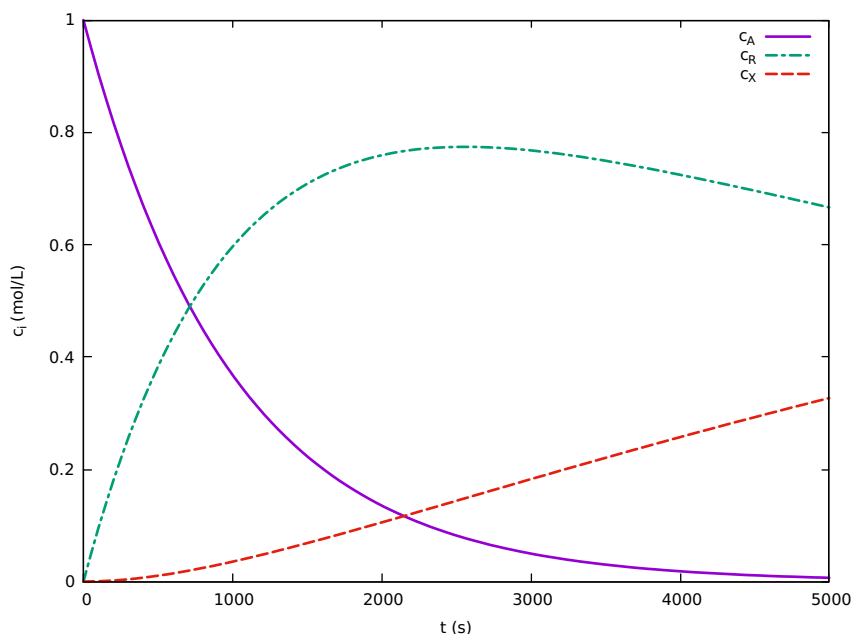
$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (5.39)$$

Στην περίπτωση που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.2, η κινητική σταθερά του πρώτου σταδίου k_1 είναι μικρότερη από την κινητική σταθερά του δεύτερου σταδίου k_2 . Αν $k_1 \ll k_2$ τότε για την συγκέντρωση του ενδιάμεσου R θα ισχύει, βλ. Εξ. (5.33),

$$c_R(t) \approx \frac{c_A^0 k_1}{k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.40)$$

Για πολύ μικρές τιμές τις k_1 ο πρώτος εκθετικός όρος είναι πρακτικά ίσος με τη μονάδα ακόμα και για πολύ μεγάλους χρόνους, ενώ αντίθετα ο δεύτερος εκθετικός όρος για μεγάλες τιμές του k_2 μηδενίζεται πολύ σύντομα. Συνεπώς, υπό τη συνθήκη $k_1 \ll k_2$, η συγκέντρωση του ενδιάμεσου θα είναι κατά προσέγγιση,

$$c_R(t) \approx \frac{k_1}{k_2} c_A^0 \ll c_A^0 \quad (5.41)$$



Σχήμα 5.3: Χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων για δύο διαδοχικές μονομοριακές αντιδράσεις και κινητικές σταθερές $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και αρχική συγκέντρωση αντιδρώντος $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Παρατηρείται, δηλαδή, ότι η συγκέντρωση του R είναι πρακτικά σταθερή και πολύ μικρότερη από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος A. Εφόσον η συγκέντρωση του R είναι πρακτικά σταθερή, μπορεί να θεωρηθεί ότι ισχύει η προσέγγιση της στατικής κατάστασης, Εξ. (5.17). Αν θεωρήσουμε ότι, εξ' αρχής ισχύει η προσέγγιση αυτή τότε,

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_R = 0 \quad (5.42)$$

δηλαδή,

$$c_R(t) = \frac{k_1}{k_2} c_A = \frac{k_1}{k_2} c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (5.43)$$

η οποία ταυτίζεται με την Εξ. (5.33) όταν $k_1 \ll k_2$ και $k_2 t \gg 1$. Η φυσική σημασία της πρώτης ανισότητας είναι ότι η συγκέντρωση του ενδιαμέσου δεν μπορεί να αυξηθεί αρκετά ενώ η δεύτερη φανερώνει ότι η στατική κατάσταση δεν ικανοποιείται αμέσως (με την έναρξη της αντίδρασης) αλλά απαιτεί κάποιον χρόνο, ο οποίος είναι μικρότερος όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της k_2 .

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί ότι υπό συνθήκες στατικής κατάστασης, $dc_R/dt = 0$, ισχύει $k_1 c_A = k_2 c_R$, δηλαδή ο ρυθμός του πρώτου σταδίου

5.1. Μόνιμη (στατική) κατάσταση

είναι ίσος με το ρυθμό του δευτέρου σταδίου,

$$r_A = r_R \quad (5.44)$$

Οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο Σχ. 5.3 αφορούν την περίπτωση όπου $k_1 > k_2$, ειδικότερα $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ και $k_2 = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Το αντιδρών Α μετατρέπεται ταχύτατα στο ενδιάμεσο R το οποίο αντιδρά αργά προς το τελικό προϊόν X. Αν $k_1 \gg k_2$ η συγκέντρωση του ενδιαμέσου, Εξ. (5.33), γίνεται,

$$c_R = c_A^0 e^{-k_2 t} \approx c_A^0 \quad (5.45)$$

καθόσον ο πρώτος εκθετικός όρος τείνει στο μηδέν ταχύτατα και ο δεύτερος παραμένει πλησίον της μονάδας ακόμα και για μεγάλους χρόνους. Για χρόνους που αντιστοιχούν σε $k_2 t \gg 1$, η συγκέντρωση του R αρχίζει να μειώνεται και η συγκέντρωση του προϊόντος X θα ακολουθεί προσεγγιστικά κινητική πρώτης τάξης, δηλαδή,

$$c_X(t) \approx c_A^0 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (5.46)$$

5.1.3 Διαδοχική αμφίδρομη και μονόδρομη αντίδραση

Η δυνατότητα απλοποίησης ενός κινητικού προβλήματος με τη χρήση της προσέγγισης στατικής κατάστασης γίνεται φανερό αν λάβουμε υπόψη μας τον σχετικά απλό κινητικό μηχανισμό,



Οι κινητικές σχέσεις για τον μηχανισμό αυτό είναι,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_R \quad (5.49)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_R \quad (5.50)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_R - k_2 c_R \quad (5.51)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_R \quad (5.52)$$

Στην περίπτωση που η αντίδραση ξεκινά με στοιχειομετρικό μείγμα των αντιδρώντων, $c_A^0 = c_B^0$ τότε οι κινητικές σχέσεις απλοποιούνται,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A^2 + k_{-1} c_R \quad (5.53)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_R - k_2 c_R \quad (5.54)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_R \quad (5.55)$$

και $c_B(t) = c_A(t)$ κάθε χρονική στιγμή t . Οι εξισώσεις αυτές αποτελούν ένα σύστημα συζευγμένων μη-γραμμικών διαφορικών εξισώσεων που είναι δύσκολο να αναλυθούν.

Αν θεωρηθεί ότι ισχύει η προσέγγιση της στατικής κατάστασης, $dc_R/dt = 0$, τότε από την Εξ. (5.54) προκύπτει ότι η συγκέντρωση του ενδιαμέσου θα ακολουθεί τη σχέση,

$$c_R = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A^2 \quad (5.56)$$

Αντικατάσταση της σχέσης αυτής στις Εξ. (5.53) και (5.55) έχει ως αποτέλεσμα,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A^2 \quad (5.57)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k c_A^2 \quad (5.58)$$

όπου,

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (5.59)$$

Παρατηρείται ότι η κινητική της αντίδρασης περιγράφεται από δύο διαφορικές εξισώσεις, εκ των οποίων η πρώτη είναι αποδεσμευμένη από τη δεύτερη. Η λύση της πρώτης εξίσωσης έχει αναλυθεί στην Παρ. 4.2.1 και είναι,

$$c_A(t) = \frac{c_A^0}{1 + k c_A^0 t} \quad (5.60)$$

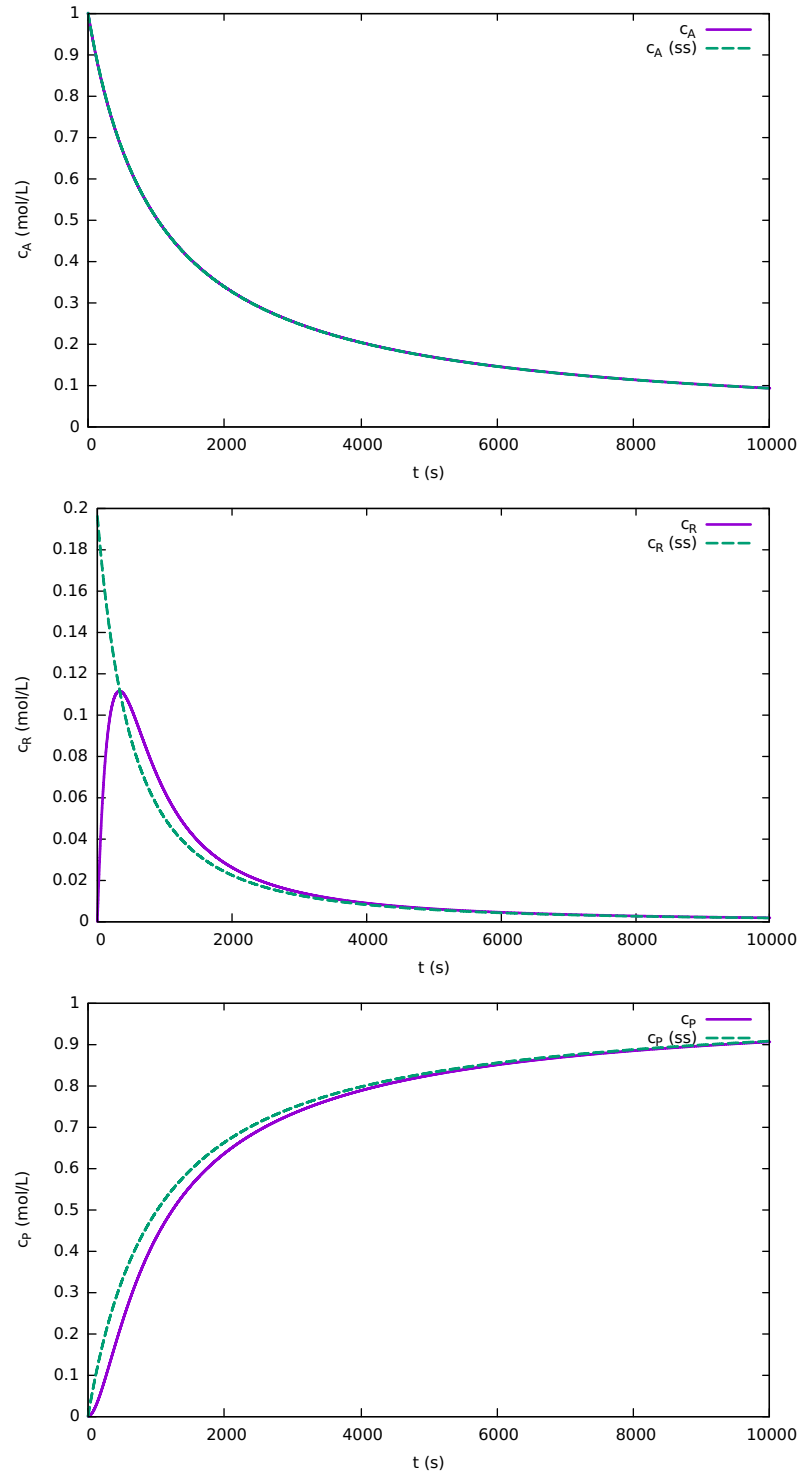
Με αντικατάσταση της $c_A(t)$ στην κινητική σχέση για την παραγωγή του προϊόντος P προκύπτει η σχέση,

$$\frac{dc_P}{dt} = k \left(\frac{c_A^0}{1 + k c_A^0 t} \right)^2 \quad (5.61)$$

Η εξίσωση αυτή λύνεται εύκολα με διαχωρισμό μεταβλητών. Η λύση είναι,

$$c_P(t) = c_A^0 \left(1 - \frac{1}{1 + k c_A^0 t} \right) \quad (5.62)$$

5.1. Μόνιμη (στατική) κατάσταση



Σχήμα 5.4: Πλήρης κινητική του μηχανισμού της Εξ. (5.47) και υπό συνθήκες στατικής κατάστασης (ss) για $k_1 = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, $k_{-1} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ και $c_A^0 = c_B^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Παράδειγμα της κινητικής του μηχανισμού της Εξ. (5.47) με αριθμητική ολοκλήρωση και υπό συνθήκες στατικής κατάστασης (ss) για $k_1 = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, $k_{-1} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ και $c_A^0 = c_B^0 = 1 \text{ mol/L}$, παρουσιάζεται στο Σχ. 5.4. Παρατηρούμε ότι η παραδοχή της στατικής κατάστασης, για αυτές τις τιμές των παραμέτρων, προσεγγίζει ικανοποιητικά την κινητική παραγωγής του προϊόντος P. Η προσέγγιση είναι ικανοποιητικότερη όσο μεγαλύτερη είναι k_2 σε σχέση με την k_{-1} .

5.1.4 Διαδοχικές αμφίδρομες αντιδράσεις

Ας θεωρήσουμε μία αντίδραση της μορφής,



Ας υποθέσουμε ότι η αντίδραση αυτή γίνεται σε δύο διαδοχικά στάδια,



Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης και εφόσον ο στοιχειομετρικός αριθμός κάθε αντίδρασης είναι μονάδα, $\nu_i = 1$, ο ρυθμός r της συνολικής αντίδρασης, Εξ. (5.63), είναι,

$$r = r_1 = r_2 \quad (5.66)$$

όπου r_i ο ρυθμός του αντίστοιχου σταδίου,

$$r_1 = k_1 c_A - k_{-1} c_{X_1} \quad (5.67)$$

$$r_2 = k_2 c_{X_1} - k_{-2} c_P \quad (5.68)$$

Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης, οι δύο αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με τον ίδιο ρυθμό, $r_1 = r_2$, συνεπώς από τις Εξ. (5.67) και (5.68) προκύπτει,

$$k_1 c_A - k_{-1} c_{X_1} = k_2 c_{X_1} - k_{-2} c_P \quad (5.69)$$

Συνεπώς η συγχέντρωση του συστατικού X_1 μπορεί να γραφεί ως εξής,

$$c_{X_1} = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}} c_A + \frac{k_{-2}}{k_2 + k_{-1}} c_P \quad (5.70)$$

5.1. Μόνιμη (στατική) κατάσταση

Αντικαθιστώντας την Εξ. (5.70) στην Εξ. (5.67) προκύπτει μία νέα σχέση για τον ρυθμό r_1 ,

$$r = r_1 = k_f c_A - k_b c_P \quad (5.71)$$

όπου,

$$\begin{aligned} k_f &= \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} \\ k_b &= \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2 + k_{-1}} \end{aligned} \quad (5.72)$$

Προφανώς, ο ρυθμός της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά θα είναι,

$$\frac{1}{r_f} = \frac{1}{k_1 c_A} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 c_A} \quad (5.73)$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης από τα δεξιά προς τα αριστερά γράφεται ως εξής,

$$\frac{1}{r_b} = \frac{1}{k_{-2} c_P} + \frac{k_2}{k_{-2} k_{-1} c_P} \quad (5.74)$$

Οι ίδιες ακριβώς σχέσεις προκύπτουν αν, αντί να αντικατασταθεί η Εξ. (5.70) στην (5.67), αντικαταστήσουμε την Εξ. (5.70) στην (5.68) και λάβουμε υπόψη ότι $r = r_2$.

Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης, $r = r_f - r_b$ θα είναι,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_A - k_{-1} k_{-2} c_P}{k_2 k_3 + k_3 k_{-1} + k_{-1} k_{-2}} \quad (5.75)$$

Έστω η αντίδραση της Εξ. (5.63) συμβαίνει σε τρία διαδοχικά στάδια,



Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης και για στοιχειομετρικούς αριθμούς $\nu_i = 1$, η ταχύτητα r της συνολικής αντίδρασης, Εξ. (5.63), θα είναι,

$$r = r_1 = r_2 = r_3 \quad (5.79)$$

όπου r_i η ταχύτητα του σταδίου i ,

$$r_1 = k_1 c_A - k_{-1} c_{X_1} \quad (5.80)$$

$$r_2 = k_2 c_{X_1} - k_{-2} c_{X_2} \quad (5.81)$$

$$r_3 = k_3 c_{X_2} - k_{-3} c_P \quad (5.82)$$

Δεδομένου ότι $r_1 = r_2$, από τις Εξ. (5.80) και (5.81) προκύπτει,

$$k_1 c_A - k_{-1} c_{X_1} = k_2 c_{X_1} - k_{-2} c_{X_2} \quad (5.83)$$

συνεπώς, η συγκέντρωση του ενδιάμεσου X_1 μπορεί να γραφεί,

$$c_{X_1} = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}} c_A + \frac{k_{-2}}{k_2 + k_{-1}} c_{X_2} \quad (5.84)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (5.84) στην Εξ. (5.80) προκύπτει μία νέα σχέση για το ρυθμό r_1 ,

$$r_1 = \bar{k}_1 c_A - \bar{k}_{-1} c_{X_2} \quad (5.85)$$

όπου,

$$\begin{aligned} \bar{k}_1 &= \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} \\ \bar{k}_{-1} &= \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2 + k_{-1}} \end{aligned} \quad (5.86)$$

Δεδομένου ότι $r_1 = r_3$, από τις Εξ. (5.82) και (5.85) προκύπτει ότι,

$$c_{X_2} = \frac{\bar{k}_1}{k_3 + \bar{k}_{-1}} c_A + \frac{\bar{k}_{-3}}{k_3 + \bar{k}_{-1}} c_P \quad (5.87)$$

Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης προκύπτει αντικαθιστώντας την Εξ. (5.87) στην Εξ. (5.82) και λαμβάνοντας υπόψη ότι $r = r_3$,

$$r = \frac{k_3 \bar{k}_1}{k_3 + \bar{k}_{-1}} c_A - \frac{k_{-3} \bar{k}_{-1}}{k_3 + \bar{k}_{-1}} c_P \quad (5.88)$$

Αλλά ο συνολικός ρυθμός r δίνεται από το αλγεβρικό άθροισμα του συνολικού ρυθμού από τα αριστερά προς τα δεξιά και του συνολικού ρυθμού από τα δεξιά προς τα αριστερά, δηλαδή $r = r_f - r_b$. Συνεπώς, από την Εξ. (5.88), βρίσκουμε το συνολικό ρυθμό από τα αριστερά προς τα δεξιά,

$$r_f = \frac{k_3 \bar{k}_1}{k_3 + \bar{k}_{-1}} c_A \quad (5.89)$$

5.2. Το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό

και το συνολικό ρυθμό από τα δεξιά προς τα αριστερά,

$$r_b = \frac{k_{-3}\bar{k}_{-1}}{k_3 + \bar{k}_{-1}}c_P \quad (5.90)$$

Η Εξ. (5.89) μπορεί να γραφεί,

$$\frac{1}{r_f} = \frac{1}{k_1c_A} + \frac{k_{-1}}{k_1k_2c_A} + \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_1k_2k_3c_A} \quad (5.91)$$

ενώ η Εξ. (5.90) μπορεί να γραφεί,

$$\frac{1}{r_b} = \frac{1}{k_{-3}c_P} + \frac{k_3}{k_{-3}k_{-2}c_P} + \frac{k_3k_2}{k_{-3}k_{-2}k_{-1}c_P} \quad (5.92)$$

Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να γενικευτούν για αντιδράσεις περισσοτέρων σταδίων με προφανή τροποποίηση. Συνεπώς, αν η αντίδραση γίνεται σε N στάδια, ο ρυθμός από τα αριστερά προς τα δεξιά θα είναι,

$$\frac{1}{r_f} = \frac{1}{k_1c_A} + \frac{k_{-1}}{k_1k_2c_A} + \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_1k_2k_3c_A} + \dots + \frac{k_{-1}k_{-2}\dots k_{N-1}}{k_1k_2\dots k_{Nc_A}} \quad (5.93)$$

ενώ ο ρυθμός από τα δεξιά προς τα αριστερά θα είναι,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_b} = \frac{1}{k_{-N}c_P} + \frac{k_N}{k_{-N}k_{-N+1}c_P} + \frac{k_Nk_{N-1}}{k_{-N}k_{-N+1}k_{-N+2}c_P} + \\ \dots + \frac{k_Nk_{N-1}\dots k_2}{k_{-N}k_{-N+1}\dots k_{-1}c_P} \end{aligned} \quad (5.94)$$

5.2 Το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό

Έστω η περίπτωση της αντίδρασης της Εξ. (5.63) που συμβαίνει σε δύο στάδια. Αν $k_{-1} \gg k_2$, δηλαδή αν η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης από τα δεξιά προς τα αριστερά του πρώτου σταδίου είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά του δεύτερου σταδίου,¹ τότε, βλ. Εξ. (5.72),

$$k_f = \frac{k_1k_2}{k_2 + k_{-1}} \approx \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \quad (5.95)$$

και,

$$k_b = \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_2 + k_{-1}} \approx k_{-2} \quad (5.96)$$

¹Δηλαδή αν ο ρυθμός μετατροπής του ενδιάμεσου σε αντιδρών είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό μετατροπής του ενδιάμεσου σε προϊόν.

Παρατηρούμε ότι ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης γράφεται,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A - k_{-2} c_P \quad (5.97)$$

Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι το δεύτερο στάδιο είναι το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης (rate determining step, rds).

Για να κατανοήσουμε την παραπάνω έννοια, ας παρατηρήσουμε ότι,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} c_A = c_{X_1, eq1} \quad (5.98)$$

Παρατηρείται ότι $k_1/k_{-1} = K_1$, δηλαδή η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης του πρώτου σταδίου. Συνεπώς, $c_{X_1, eq1}$ είναι η συγκέντρωση του ενδιάμεσου X_1 υπό συνθήκες πλήρους ισορροπίας μεταξύ αυτού και των αντιδρώντων της αντίδρασης, δηλαδή όταν $r_1 = 0$, ή, ισοδύναμα, $k_1 c_A = k_{-1} c_{X_1, eq1}$. Συνεπώς, η Εξ. (5.97) μπορεί να γραφεί,

$$r = k_2 c_{X_1, eq1} - k_{-2} c_P \quad (5.99)$$

Παρατηρούμε ότι ο συνολικός ρυθμός εξαρτάται μόνο από τις κινητικές σταθερές του δεύτερου σταδίου. Λόγω των παραπάνω, συχνά αναφέρεται ότι όταν $k_{-1} \gg k_2$, η πρώτη αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση (ψεύδο)ισορροπίας ή οινεί ισορροπίας κατά την πορεία της αντίδρασης.²

Αν $k_{-1} \ll k_2$, δηλαδή όταν η σταθερά ταχύτητας του πρώτου σταδίου από τα δεξιά προς τα αριστερά είναι μικρότερη από τη σταθερά ταχύτητας του δεύτερου σταδίου από τα αριστερά προς τα δεξιά, τότε,

$$k_f = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} \approx k_1 \quad (5.100)$$

και,

$$k_b = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2 + k_{-1}} \approx \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2} \quad (5.101)$$

Παρατηρούμε ότι ο συνολικός ρυθμός είναι,

$$r = k_1 c_A - \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2} c_P \quad (5.102)$$

Στην περίπτωση αυτή, το πρώτο στάδιο είναι το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της συνολικής δράσης. Χρησιμοποιώντας την ίδια ανάλυση με την προηγούμενη περίπτωση, η ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης θα είναι,

$$r = k_1 c_A - k_{-1} c_{X_1, eq2} \quad (5.103)$$

²Συχνά αναφέρεται ότι ένα στάδιο θα είναι το rds αν είναι το βραδύτερο από όλα τα άλλα στάδια. Η έκφραση αυτή είναι παραπλανητική, καθώς, όπως δείχθηκε, όλα τα στάδια γίνονται με το ίδιο ρυθμό.

5.2. Το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό

όπου c_{X_1,eq_2} είναι η συγκέντρωση του ενδιάμεσου X_1 όταν βρίσκεται σε πλήρη ισορροπία με τα προϊόντα της αντίδρασης, δηλαδή όταν $r_2 = 0$, ή, ισοδύναμα, όταν $k_2 c_{X_1,eq_2} = k_{-2} c_P$.

Στην περίπτωση που κάποιο ή κάποια από τα στάδια πραγματοποιείται ν_i φορές, τότε λέμε ότι ο στοιχειομετρικός αριθμός του σταδίου i είναι ν_i . Τότε, θα πρέπει να θεωρήσουμε ότι,

$$r = \frac{r_1}{\nu_1} = \frac{r_2}{\nu_2} \quad (5.104)$$

Συνεπώς, αν το πρώτο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα, τότε,

$$r = \frac{r_1}{\nu_1} = \frac{k_1}{\nu_1} c_A - \frac{k_{-1} k_{-2}}{\nu_1 k_2} c_P \quad (5.105)$$

Αν το δεύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα, τότε,

$$r = \frac{r_2}{\nu_2} = \frac{k_1 k_2}{\nu_2 k_{-1}} c_A - \frac{k_{-2}}{\nu_2} c_P \quad (5.106)$$

Κεφάλαιο 6

Ομογενής κατάλυση

6.1 Καταλυτικοί μηχανισμοί

Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι ο ρυθμός πολλών χημικών αντιδράσεων αυξάνεται παρουσία ενός άλλου χημικού είδους, χωρίς να αλλάζει η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης. Αυτά τα χημικά είδη ονομάζονται *καταλύτες* και οι αντίστοιχες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν ονομάζονται *καταλυτικές*.

Συχνά ως καταλύτης ονομάζεται το χημικό είδος που αυξάνει το ρυθμό μίας αντίδρασης χωρίς το ίδιο με μεταβάλλεται. Στην περίπτωση αυτή, ένα απλό καταλυτικό σχήμα γράφεται,



όπου A και B τα αντιδρώντα, C ο καταλύτης, AB το προϊόν και AC το ενδιάμεσο. Οι ρυθμοί των δύο σταδίων είναι,

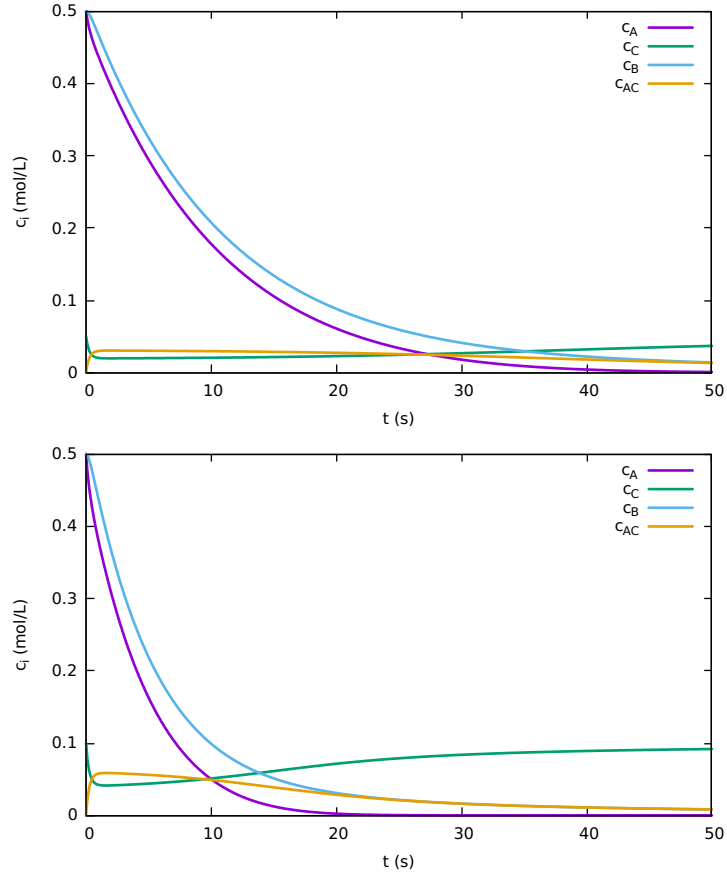
$$r_1 = k_1 c_A c_C \quad (6.3)$$

$$r_2 = k_2 c_{AC} c_B \quad (6.4)$$

Υπό την παραδοχή της στατικής κατάστασης, $dc_{AC}/dt = 0$ θα ισχύει $r = r_1 = r_2$ και η συγκέντρωση του ενδιαμέσου θα είναι,

$$c_{AC} = \frac{k_1 c_A c_C^0}{k_1 c_A + k_2 c_B} \quad (6.5)$$

6.1. Καταλυτικοί μηχανισμοί



Σχήμα 6.1: Απλός καταλυτικός μηχανισμός για $k_1 = 5 \text{ L/mol s}$, $k_2 = 3 \text{ L/mol s}$, $c_A^0 = c_B^0 = 0.5 \text{ mol/L}$ και $c_C^0 = 0.05 \text{ mol/L}$ (πάνω), $c_C^0 = 0.1 \text{ mol/L}$ (κάτω).

όπου έχει χρησιμοποιηθεί η σχέση $c_C^0 = c_C(t) + c_{AC}(t)$. Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $r = r_2$,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_A c_B c_C^0}{k_1 c_A + k_2 c_B} \quad (6.6)$$

άρα ο καταλύτης συμμετέχει στην έκφραση του ρυθμού και η συγκέντρωση του επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Δύο παραδείγματα της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων για τον απλό καταλυτικό μηχανισμό παρουσιάζονται στο Σχ. 6.1, για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Και στις δυο περιπτώσεις παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι χαμηλή και ότι η συγκέντρωση του καταλύτη επιστρέφει στην αρχική της τιμή κατά το πέρας της αντίδρασης. Η αύξηση της

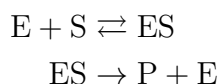
αρχικής συγκέντρωσης του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της αντίδρασης συντομότερα, καθώς αυξάνεται ο ρυθμός της.

Στο παραπάνω κινητικό σενάριο, η συγκέντρωση του καταλύτη είναι η ίδια πριν και μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Η συνθήκη αυτή είναι αρκετά περιοριστική, και για αυτό το λόγω θα την άρουμε στη συζήτηση που θα ακολουθήσει.

Το γενικό κινητικό σενάριο που ακολουθούν οι καταλυτικές αντιδράσεις είναι το παρακάτω,



όπου C ο καταλύτης, S το αντιδρών που αντιδρά με τον καταλύτη (γνωστό και ως υπόστρωμα), X και Y τα ενδιάμεσα, το πρώτο εκ των οποίων αντιδρά με το είδος W για να δώσει το προϊόν P και άλλο χημικό είδος Z. Σε κάθε ειδική περίπτωση, τα είδη Y, W και Z μπορεί να απουσιάζουν από το σενάριο, ή το είδος Z μπορεί να είναι ο ίδιος ο καταλύτης C. Για παράδειγμα, κατά την ενζυμική κατάλυση μπορεί να συμβαίνει η εξής αντίδραση δύο σταδίων,



Προφανώς, στην περίπτωση αυτή $C \equiv E$, $X \equiv ES$, $Z \equiv E$ και $Y = W = 0$.

Επιστρέφοντας στο γενικό κινητικό σενάριο, Εξ. (6.7) και (6.8), οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων είναι,

$$r_1 = k_1 c_C c_S - k_{-1} c_X c_Y \quad (6.9)$$

$$r_2 = k_2 c_X c_W \quad (6.10)$$

Στη συνέχεια θα παρουσιάζουμε δύο τρόπους ανάλυσης της κινητικής

6.1.1 Ανάλυση Arrhenius

Αν θεωρήσουμε ότι η δεύτερη αντίδραση είναι το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι η πρώτη αντίδραση είναι σε ισορροπία. Για να απλοποιηθεί η ανάλυση, ας λάβουμε υπόψη δύο περιπτώσεις:

- Αν το υπόστρωμα S είναι σε περίσσεια, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση του παραμένει πρακτικά αμετάβλητη κατά την πορεία

6.1. Καταλυτικοί μηχανισμοί

της αντίδρασης, ίση με την αρχική συγκέντρωση του, δηλ. $c_S(t) \approx c_S^0$. Αντίθετα, η συγκέντρωση του καταλύτη κάθε χρονική στιγμή θα είναι $c_C(t) = c_C^0 - c_X$. Συνεπώς, για το πρώτο στάδιο, που βρίσκεται σε ισορροπία,

$$c_X = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{c_S^0(c_C^0 - c_X)}{c_Y} \quad (6.11)$$

συνεπώς,

$$c_X = \frac{K c_C^0 c_S^0}{K c_S^0 + c_Y} \quad (6.12)$$

Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης $r = r_1 = r_2$, οπότε,

$$r = \frac{k_2 K c_C^0 c_S^0 c_W}{K c_S^0 + c_Y} \quad (6.13)$$

Από την τελευταία κινητική σχέση διαπιστώνουμε ότι για μικρές συγκεντρώσεις υποστρώματος $K c_S^0 \ll c_Y$ ο ρυθμός της αντίδρασης μεταβάλλεται γραμμικά ως προς τη συγκέντρωση c_S^0 . Αντίθετα, για μεγάλες συγκεντρώσεις υποστρώματος, ο ρυθμός καθίσταται ανεξάρτητος της συγκέντρωσης αυτής.

- Αν ο καταλύτης C είναι σε περίσσεια, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση του παραμένει πρακτικά αμετάβλητη κατά την πορεία της αντίδρασης, ίση με την αρχική συγκέντρωση του, δηλ. $c_C(t) \approx c_C^0$. Αντίθετα, η συγκέντρωση του υποστρώματος κάθε χρονική στιγμή θα είναι $c_S(t) = c_S^0 - c_X$. Ο ρυθμός της καταλυτικής δράσης θα είναι,

$$r = \frac{k_2 K c_C^0 c_S^0 c_W}{K c_C^0 + c_Y} \quad (6.14)$$

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός μεταβάλλεται γραμμικά ως προς τη συγκέντρωση του υποστρώματος.

6.1.2 Ανάλυση van't Hoff

Αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση είναι σε στατική κατάσταση, τότε $dc_X/dt = 0$. Συνεπώς,

$$c_X^2 - (c_C^0 + c_S^0 + \frac{c_Y}{K} - \frac{k_2}{k_1} c_W) c_X + c_S^0 c_C^0 = 0 \quad (6.15)$$

Εφόσον, υπό συνθήκες στατικής κατάστασης η συγκέντρωση του ενδιαμέσου παραμένει μικρή, ο όρος c_X^2 είναι ακόμα μικρότερος, οπότε αν αγνοηθεί η συγκέντρωση του X θα είναι,

$$c_X = \frac{k_1 c_S^0 c_C^0}{k_1(c_C^0 + c_S^0) + k_{-1} c_Y + k_2 c_W} \quad (6.16)$$

και ο συνολικός ρυθμός,

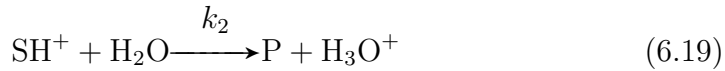
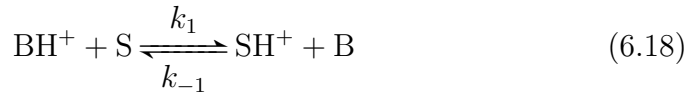
$$r = \frac{k_1 k_2 c_S^0 c_C^0 c_W}{k_1(c_C^0 + c_S^0) + k_{-1}c_Y + k_2c_W} \quad (6.17)$$

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός της αντίδρασης μεταβάλλεται γραμμικά ως προς τις συγκεντρώσεις του υποστρώματος ή του καταλύτη, αν οι συγκεντρώσεις αυτές είναι μικρές. Αν είτε η c_C^0 ή η c_S^0 γίνει μεγάλη, τότε ο ρυθμός καθίσταται ανεξάρτητος της συγκέντρωσης αυτής.

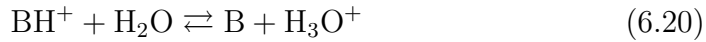
6.2 Κατάλυση οξέος-βάσεως

Σε ορισμένες κατηγορίες καταλυτικών χημικών αντιδράσεων η δυνατότητα ενός οξέος (βάσεως) να δρα ως καταλύτης εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα σε ιόντων υδρογόνου (ιόντων υδροξυλίου) και όχι από τη φύση των ανιόντων (κατιόντων). Σε άλλες κατηγορίες, τόσο η περιεκτικότητα σε υδρογονοκατίοντα (υδροξυλιόντα) όσο και των ανιόντων (κατιόντων) καθορίζει την καταλυτική δράση. Στην ενότητα αυτή θα μελετηθεί η κατάλυση από οξέα καθώς η κατάλυση από βάσεις ακολουθεί ανάλογους συλλογισμούς

Έστω, λοιπόν, ένα καταλυτικό σχήμα (πρωτολυτικός μηχανισμός),



Στο σενάριο αυτό αναγνωρίζουμε το οξύ BH^+ που δρα ως καταλύτης και τη συζυγή του βάση B , το υπόστρωμα S και τα προϊόντα P . Παρατηρούμε επίσης ότι το κατιόν υδρογόνου μεταφέρεται στον διαλύτη (νερό) κατά το δεύτερο στάδιο. Το οξύ και η συζυγής του βάση βρίσκονται πάντα σε ισορροπία,



με σταθερά ισορροπίας K ,

$$K = \frac{c_{\text{B}}c_{\text{H}}}{c_{\text{BH}}} \quad (6.21)$$

- Ας θεωρήσουμε ότι το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε ισορροπία, δηλαδή ισχύει $k_2 \ll k_{-1}c_{\text{B}}$. Επίσης, ας θεωρήσουμε ότι το οξύ βρίσκεται σε περίσσεια, οπότε κάθε χρονική στιγμή $c_{\text{BH}}(t) = c_{\text{BH}}^0$. Για το υπόστρωμα

6.2. Κατάλυση οξέος-βάσεως

θα ισχύει $c_S(t) = c_S^0 - c_{SH}(t)$. Υπό τις συνθήκες αυτές, η Εξ. (6.21) γίνεται,

$$K = \frac{c_{BCH}}{c_{BH}^0} \quad (6.22)$$

και από το πρώτο στάδιο,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{SH}c_B}{c_{BH}^0(c_S^0 - c_{SH})} \quad (6.23)$$

Από τον συνδυασμό των Εξ. (6.22) και (6.23) προκύπτει,

$$c_{SH} = \frac{k_1 c_H c_S^0}{k_1 c_H + k_{-1} K} \quad (6.24)$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι $r = r_2$, δηλαδή,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_H c_S^0}{k_1 c_H + k_{-1} K} \quad (6.25)$$

Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός εξαρτάται από τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων και όχι από τη συγκέντρωση του οξέος στο διάλυμα. Αυτού του είδους η κατάλυση από οξέα ονομάζεται ειδική (όξινη) κατάλυση. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου και για μεγάλες συγκεντρώσεις c_H λαμβάνει οριακή τιμή ίση με $k_2 c_S^0$.

- Ας θεωρήσουμε την παραδοχή της στατικής κατάστασης $dc_{SH}/dt = 0$. Η παραδοχή αυτή θα ισχύει αν $k_{-1}c_B \ll k_2$. Αν το οξύ βρίσκεται σε περίσσεια τότε,

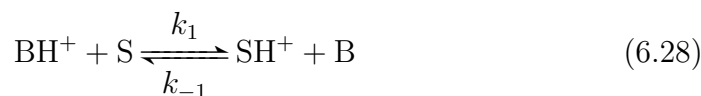
$$c_{SH} = \frac{k_1 c_{BH}^0 c_S^0}{k_1 c_{BH}^0 + k_2} \quad (6.26)$$

και ο ρυθμός είναι,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_{BH}^0 c_S^0}{k_1 c_{BH}^0 + k_2} \quad (6.27)$$

Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξέος και η κατάλυση ονομάζεται γενική (όξινη) κατάλυση. Στην περίπτωση αυτή, είναι δύσκολο να παρατηρηθεί οριακός ρυθμός με αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος, καθώς η k_{-1} έχει πολύ μικρή τιμή. Αν όμως ισχύει $k_2 \gg k_1 c_{BH}^0$ ο ρυθμός γίνεται $r = k_1 c_{BH}^0 c_S^0$, δηλαδή καθορίζεται μόνο από το πρώτο στάδιο της αντίδρασης.

Έστω, τώρα, ένα καταλυτικό σχήμα (πρωτοτροπικός μηχανισμός),



Στο σενάριο αυτό αναγνωρίζουμε το οξύ BH^+ που δρα ως καταλύτης και τη συζυγή του βάση B , το υπόστρωμα S και τα προϊόντα P . Παρατηρούμε επίσης ότι το κατιόν υδρογόνου μεταφέρεται στην βάση B κατά το δεύτερο στάδιο.

- Αν το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε ισορροπία, δηλαδή $k_2 \ll k_{-1}$, τότε ανάλογα με την παραπάνω περίπτωση,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_{\text{BH}}^0 c_{\text{S}}^0}{k_1 \frac{c_{\text{BH}}^0}{c_{\text{B}}} + k_{-1}} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{BH}}^0 c_{\text{S}}^0}{\frac{k_1}{K} c_{\text{H}} + k_{-1}} \quad (6.30)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, γενική όξινη κατάλυση. Αν η συγκέντρωση του οξέος αυξηθεί υπό σταθερό pH τότε ο ρυθμός αυξάνεται συνέχεια, χωρίς να λαμβάνει οριακή τιμή.

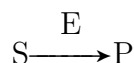
- Υπό την παραδοχή της στατικής κατάστασης, δηλαδή όταν $k_{-1} \ll k_2$, ο ρυθμός θα είναι,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_{\text{BH}}^0 c_{\text{S}}^0}{k_1 \frac{c_{\text{BH}}^0}{c_{\text{B}}} + k_2} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{BH}}^0 c_{\text{S}}^0}{\frac{k_1}{K} c_{\text{H}} + k_2} \quad (6.31)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, και σε αυτήν την περίπτωση, γενική όξινη κατάλυση. Και εδώ, αν η συγκέντρωση του οξέος αυξηθεί υπό σταθερό pH τότε ο ρυθμός αυξάνεται συνέχεια, χωρίς να λαμβάνει οριακή τιμή.

6.3 Ενζυμικές αντιδράσεις

Μία πληθώρα αντιδράσεων που καταλύονται από ένζυμα,



6.3. Ενζυμικές αντιδράσεις

μπορούν να περιγραφούν από το εξής κινητικό σχήμα (μηχανισμός Michaelis - Menten),



όπου με E συμβολίζεται το ένζυμο, με S το υπόστρωμα και με P το προϊόν. Με το σύμβολο ES συμβολίζεται το ενδιάμεσο. Είναι προφανές ότι το E δρα ως καταλύτης και κάθε χρονική στιγμή ισχύει,

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{ES}(t) \quad (6.34)$$

όπου c_E^0 η αρχική συγκέντρωση του ενζύμου. Ο ρυθμός του κάθε σταδίου είναι,

$$r_1 = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} \quad (6.35)$$

$$r_2 = k_2 c_{ES} \quad (6.36)$$

Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης είναι $r = r_1 = r_2$, δηλαδή,

$$k_1 c_E c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0 \quad (6.37)$$

ή, χρησιμοποιώντας την Εξ. (6.34),

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (6.38)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.36) προκύπτει ότι ο ρυθμός της ενζυμικής αντίδρασης είναι,

$$r = r_2 = \frac{k_1 k_2 c_E^0 c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (6.39)$$

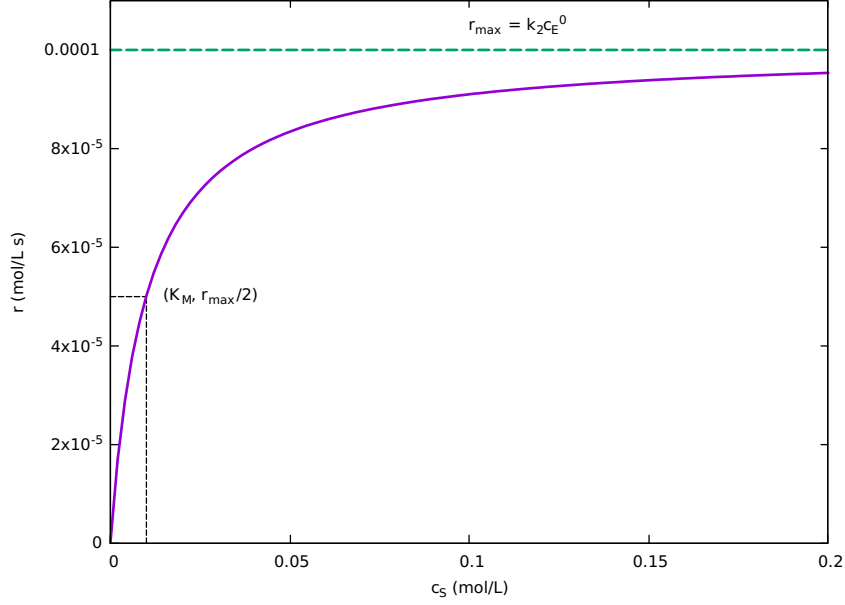
Συχνά, ο ρυθμός της ενζυμικής δράσης γράφεται διαιρώντας αριθμητή και παρονομαστή με τη σταθερά k_1 , δηλαδή,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M + c_S} \quad (6.40)$$

όπου,

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (6.41)$$

η σταθερά *Michaelis*. Η ανάλυση αυτή φέρει το όνομα των Briggs και Haldane.



Σχήμα 6.2: Εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του υποστρώματος για τον μηχανισμό Michaelis-Menten. Τιμές παραμέτρων: $k_2 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c_E^0 = 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Στην Εξ. (6.40), διαπιστώνουμε δύο οριακές περιπτώσεις. Όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι μικρή, τότε,

$$r = \frac{k_2 c_E^0}{K_M} c_S \quad (6.42)$$

και η κινητική είναι πρώτης τάξης ως προς το υπόστρωμα. Όταν $c_S \gg K_M$ τότε η Εξ. (6.40) γράφεται,

$$r = k_2 c_E^0 \quad (6.43)$$

και η κινητική είναι μηδενικής τάξης.

Η εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του υποστρώματος παρουσιάζεται στο Σχ. 6.2 για $k_2 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c_E^0 = 10^{-8} \text{ mol/L}$. Παρατηρούμε ότι, για μικρές τιμές της c_S η κινητική είναι πρώτης τάξης ενώ για μεγάλες τιμές είναι μηδενικής τάξης. Ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$r_{\max} = k_2 c_E^0 \quad (6.44)$$

συνεπώς, ο ρυθμός της ενζυμικής δράσης μπορεί να γραφεί,

$$r = \frac{r_{\max} c_S}{K_M + c_S} \quad (6.45)$$

6.3. Ενζυμικές αντιδράσεις

Όταν $c_S = K_M$ τότε ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ίσος με το μισό του μέγιστου ρυθμού $r = r_{\max}/2$.

Η ανάλυση από τους Michaelis-Menten βασίστηκε στην υπόθεση της οιονεί ισορροπίας. Έτσι, αν $k_{-1} \gg k_2$ τότε η Εξ. (6.39) γράφεται,

$$r = \frac{k_1 k_2 c_E^0 c_S}{k_{-1} + k_1 c_S} \quad (6.46)$$

ή ισοδύναμα,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_d + c_S} \quad (6.47)$$

όπου $K_d = k_{-1}/k_1$ η σταθερά ισορροπίας της διάσπασης του συμπλόκου ES σε E και S. Συνεπώς η ανάλυση των Michaelis-Menten οδηγεί στην παρακάτω σχέση για το ρυθμό της ενζυμικής δράσης,

$$r = \frac{r_{\max} c_S}{K_d + c_S} \quad (6.48)$$

Ο προσδιορισμός των σταθερών της ενζυμικής δράσης μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος βασίζεται στο διάγραμμα Lineweaver-Burk. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία αυτή, η Εξ. (6.45) γράφεται,

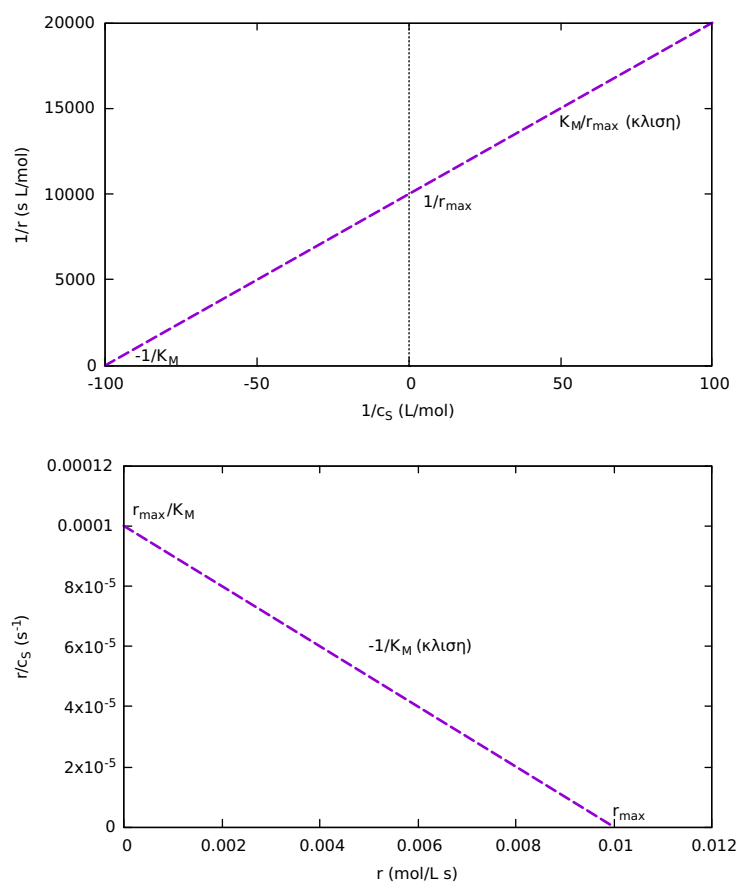
$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_{\max} c_S} + \frac{1}{r_{\max}} \quad (6.49)$$

Αν γίνει γραφική παράσταση του αντίστροφου του ρυθμού ως προς το αντίστροφο της συγκέντρωσης του υποστρώματος, τότε από την κλίση και τις αποτέμνουσες προκύπτει η $r_{\max}$ (και η k_2 για γνωστή συγκέντρωση ενζύμου) και η K_M , βλ. Σχ. 6.3 (πάνω).

Ο δεύτερος τρόπος βασίζεται στο διάγραμμα Eadie. Η Εξ. (6.45) γράφεται,

$$\frac{r}{c_S} = \frac{r_{\max}}{K_M} - \frac{r}{K_M} \quad (6.50)$$

Αν γίνει γραφική παράσταση του όρου r/c_S ως προς r , από την κλίση και τις αποτέμνουσες προκύπτει η $r_{\max}$ (και η k_2 για γνωστή συγκέντρωση ενζύμου) και η K_M , βλ. Σχ. 6.3 (κάτω).



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα Lineweaver-Burk (πάνω) και Eadie (κάτω). Τιμές παραμέτρων: $r_{\max} = 10^{-4} \text{ mol/L s}$ και $K_M = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Κεφάλαιο 7

Αντιδράσεις στην υγρή φάση

7.1 Αντίδραση και μεταφορά μάζας

Ο ρυθμός μίας αντίδρασης καθορίζεται από το ρυθμό με τον οποίο τα αντιδρώντα A και B μετατρέπονται σε προϊόντα. Προκειμένου, όμως, να αντιδράσει το A με το B θα πρέπει να σωματίδια του είδους A να πλησιάσουν τα σωματίδια B (και τα σωματίδια B να πλησιάσουν τα A). Ως αυτό το σημείο, έχει υποτεθεί σιωπηλά ότι να A και B πλησιάζουν το ένα το άλλο ταχύτατα και έτσι ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται πλήρως από το πόσο γρήγορα τα A και B θα μετατραπούν σε προϊόν C.

Σε πολλές περιπτώσεις, όμως, ο ρυθμός με τον οποίο τα σωματίδια A και B πλησιάζουν το ένα το άλλο είναι αργός και συχνά πολύ πιο αργός από το ρυθμό χημικής μετατροπής τους σε προϊόν. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει συχνά σε αντιδράσεις στην υγρή φάση. Συνεπώς, θα πρέπει να μελετηθεί η επίδραση του πεπερασμένου ρυθμού μετακίνησης των σωματιδίων στην παρατηρούμενη ταχύτητα της αντίδρασης.

Ας θεωρήσουμε μία αντίδραση της μορφής



που συμβαίνει στην υγρή φάση. Ο ρυθμός κατανάλωσης του B είναι,

$$-\frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B \quad (7.2)$$

Πριν την έναρξη της αντίδρασης το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ομογενές. Καθώς η αντίδραση ξεκινά, τα σωματίδια A και B αντιδρούν και στις περιοχές του συστήματος που λαμβάνει χώρα η αντίδραση, οι συγκεντρώσεις

7.1. Αντίδραση και μεταφορά μάζας

των A και B μειώνονται. Η τοπική μεταβολή των συγκεντρώσεων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση βαθμίδας συγκέντρωσης που οδηγεί στην μεταφορική κίνηση των σωματιδίων λόγω διάχυσης. Η μεταφορά λόγω διάχυσης λαμβάνει χώρα από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης και περιγράφεται από τον 1ο νόμο του Fick. Αν θεωρήσουμε την διάχυση των σωματιδίων B, τότε ο 1ος νόμος του Fick σε μία διάσταση γράφεται,

$$j_D(r) = -D_B \frac{dc_B(r)}{dr} \quad (7.3)$$

όπου D_B ο ο συντελεστής διάχυσης, $j_D(r)$ η ροή¹ των σωματιδίων B, $c_B(r)$ η συγκέντρωση των σωματιδίων στο σημείο r (εκφραζόμενη σε σωματίδια ανά μονάδα όγκου). Ο συντελεστής διάχυσης έχει μονάδες επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου, δηλαδή στο SI οι μονάδες είναι m^2/s .

Αν τα σωματίδια είναι φορτισμένα (ανιόντα ή κατιόντα) τότε μεταφορική κίνηση συμβαίνει και λόγω των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτρική δύναμη που θα ασκείται στο σωματίδιο B θα είναι,

$$F_{el}(r) = -\frac{dU_{el}(r)}{dr} \quad (7.4)$$

όπου $U_{el}(r)$ η ηλεκτρική δυναμική ενέργεια. Λόγω της κίνησης του, στο σωματίδιο αυτό θα ασκείται μία αντίθετη δύναμη λόγω τριβής, η οποία θα είναι,

$$F_f(r) = -g_f v_B(r) \quad (7.5)$$

όπου g_f ο συντελεστής τριβής και $v_B(r)$ η ταχύτητα του σωματιδίου. Όταν η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται στο σωματίδιο γίνει μηδέν, το σωματίδιο θα αποκτήσει οριακή ταχύτητα,

$$v_B(r) = -u_B \frac{dU_{el}(r)}{dr} \quad (7.6)$$

όπου $u_B = 1/g_f$ η ευκινησία του σωματιδίου B (με μονάδες στο SI, m^2/Js). Η ροή των σωματιδίων λόγω των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων θα είναι $j_{el}(r) = c_B(r)v_B(r)$,

$$j_{el}(r) = -c_B(r)u_B \frac{dU_{el}(r)}{dr} \quad (7.7)$$

όπου η ροή εκφράζει το πλήθος των σωματιδίων ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου ($\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) και η συγκέντρωση είναι εκφραζόμενη σε σωματίδια ανά μονάδα όγκου.

¹Η ροή εκφράζει το πλήθος των σωματιδίων που περνούν από τη μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου, με μονάδες στο SI (σωματίδια)/ m^2s .

Συνεπώς, η συνολική ροή των σωματιδίων B θα είναι,

$$j_B(r) = -D_B \frac{dc_B(r)}{dr} - c_B(r) u_B \frac{dU_{el}(r)}{dr} \quad (7.8)$$

ή αλλιώς,

$$j_B(r) = -D_{AB} e^{-\frac{U_{el}(r)}{k_B T}} \frac{d}{dr} (c_B(r) e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}}) \quad (7.9)$$

όπου έχει γίνει χρήση της εξίσωσης Einstein $D_B = u_B k_B T$ και έχει εισαχθεί ο σχετικός συντελεστής διάχυσης.

7.2 Αντιδράσεις υπό μικτό έλεγχο

Ας θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση που περιγράφεται στο Σχ. 7.1. Το σωματίδιο A, με ακτίνα R_A , βρίσκεται ακίνητο στην αρχή των αξόνων.² Τα σωματίδια B, με ακτίνα R_B , μεταφέρονται λόγω διάχυσης και ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων και η μεταφορά τους περιγράφεται από την Εξ. (7.9). Τέλος, ας θεωρήσουμε ότι τα σωματίδια A και B αντιδρούν όταν έρθουν σε επαφή, δηλαδή όταν τα B βρεθούν στη θέση $R_{AB} = R_A + R_B$. Αν γνωρίζαμε την συγκέντρωση των B στη θέση R_{AB} τότε θα μπορούσαμε να υπολογίζουμε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης k_R (πχ από τη θεωρία των συγκρούσεων) και ο ρυθμός κατανάλωσης του B θα ήταν,

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_R c_A c_B(R_{AB}) \quad (7.10)$$

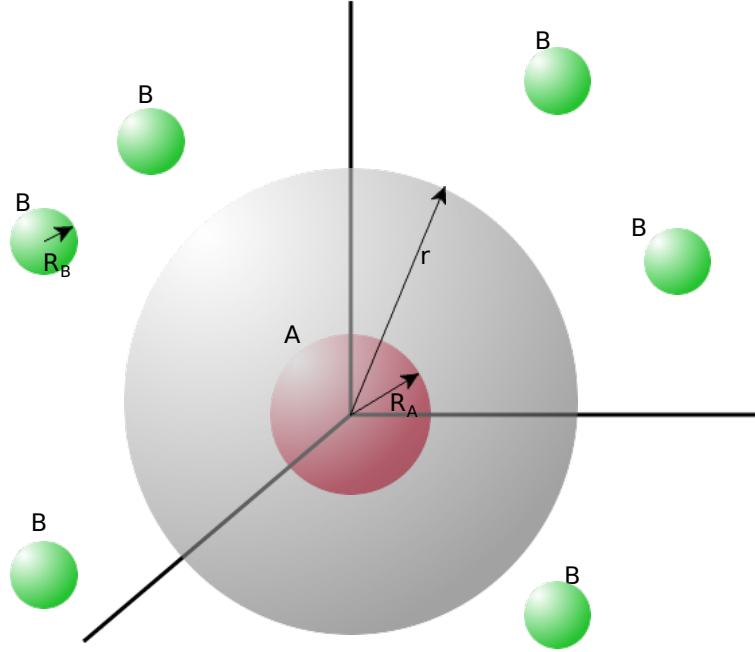
Όμως η συγκέντρωση $c_B(R_{AB})$ μας είναι άγνωστη.

Το πλήθος των σωματιδίων B που φθάνουν στη θέση R_{AB} ανά μονάδα χρόνου προκύπτει πολλαπλασιάζοντας την επιφάνεια της νοητής σφαίρας με ακτίνα R_{AB} με τη ροή των σωματιδίων B, δηλαδή,

$$\frac{dn_B}{dt} = 4\pi R_{AB}^2 j_B(R_{AB}) \quad (7.11)$$

Η παραπάνω σχέση εκφράζει το πλήθος (συχνότητα) των συγκρούσεων των σωματιδίων B με ένα σωματίδιο A. Για c_A σωματίδια A, η συχνότητα των συγκρούσεων είναι $c_A \frac{dn_B}{dt}$. Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης, όσα σωματίδια καταφθάνουν στη θέση R_{AB} στη μονάδα του χρόνου, τόσα και θα αντιδρούν. Επίσης, όσα σωματίδια διασχίζουν την νοητή σφαίρα οποιασδήποτε ακτίνας r

²Στη συνέχεια θα άρουμε αυτή την παραδοχή θεωρώντας τον σχετικό συντελεστή διάχυσης $D_{AB} = D_A + D_B$.



Σχήμα 7.1: Μοντέλο για την αντίδραση των σωματιδίων A και B στην υγρή φάση. R_A και R_B οι ακτίνες των σωματιδίων.

στη μονάδα του χρόνου, τόσα και θα φθάνουν στη θέση R_{AB} . Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

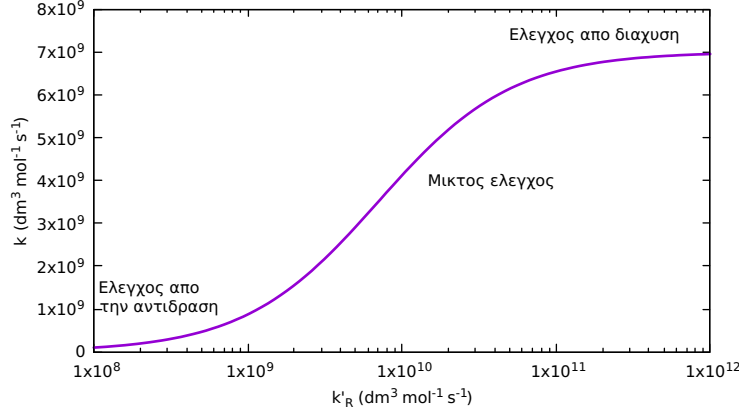
$$-\frac{1}{c_A} \frac{dc_B}{dt} = kc_B = 4\pi r^2 j_B(r) \quad (7.12)$$

και βάσει της Εξ. (7.9),

$$kc_B = 4\pi r^2 D_{AB} e^{-\frac{U_{el}(r)}{k_B T}} \frac{d}{dr} (c_B(r) e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}}) \quad (7.13)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην παραπάνω σχέση c_B είναι η μέση συγκέντρωση του B που είναι ανεξάρτητη της θέσης, ενώ $c_B(r)$ είναι η συγκέντρωση του B στη θέση r . Αναδιατάσσοντας του όρους, έχουμε

$$\frac{d}{dr} (c_B(r) e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}}) = \frac{kc_B}{4\pi r^2 D_{AB}} e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}} \quad (7.14)$$



Σχήμα 7.2: Εξάρτηση της κινητικής σταθεράς της αντίδρασης από την k'_R για $k_D = 7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ολοκληρώνοντας από R_{AB} έως το άπειρο,

$$\int_{R_{AB}}^{\infty} d(c_B(r) e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}}) = \frac{k c_B}{4\pi D_{AB}} \int_{R_{AB}}^{\infty} \frac{1}{r^2} e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}} dr \quad (7.15)$$

προκύπτει,

$$c_B(r \rightarrow \infty) e^{\frac{U_{el}(r \rightarrow \infty)}{k_B T}} - c_B(R_{AB}) e^{\frac{U_{el}(R_{AB})}{k_B T}} = \frac{k c_B}{4\pi D_{AB} \beta} \quad (7.16)$$

όπου $\beta^{-1} = \int_{R_{AB}}^{\infty} \frac{1}{r^2} e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}} dr$. Αλλά, η συγκέντρωση του B μακριά από το A είναι ίση με τη μέση συγκέντρωση του B $c_B(r \rightarrow \infty) = c_B$ και η δυναμική ηλεκτρική ενέργεια μακριά από το A είναι μηδέν, $U_{el}(r \rightarrow \infty) = 0$. Συνεπώς,

$$\frac{k c_B}{4\pi D_{AB} \beta} = c_B - c_B(R_{AB}) e^{\frac{U_{el}(R_{AB})}{k_B T}} \quad (7.17)$$

Από τις Εξ. (7.2) και (7.10), αντικαθιστούμε την τιμή $c_B(R_{AB})$, οπότε προκύπτει,

$$\frac{k c_B}{4\pi D_{AB} \beta} = c_B \left(1 - \frac{k}{k_R} e^{\frac{U_{el}(R_{AB})}{k_B T}} \right) \quad (7.18)$$

Συνεπώς, η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι,

$$k = \frac{k_D k'_R}{k_D + k'_R} \quad (7.19)$$

7.2. Αντιδράσεις υπό μικτό έλεγχο

όπου,

$$k'_R = k_R e^{-\frac{U_{el}(R_{AB})}{k_B T}} \quad (7.20)$$

και

$$k_D = 4\pi D_{AB} \beta \quad (7.21)$$

η σταθερά ρυθμού λόγω διάχυσης. Όταν $k_D \ll k'_R$, δηλαδή όταν η διάχυση είναι το αργό στάδιο, τότε από την Εξ. (7.19), η σταθερά της αντίδρασης είναι,

$$k \approx k_D = 4\pi D_{AB} \beta \quad (7.22)$$

και τότε λέμε ότι ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση. Όταν $k_D \gg k'_R$, δηλαδή όταν η διάχυση είναι το ταχύ στάδιο, τότε από την Εξ. (7.19), η σταθερά της αντίδρασης είναι,

$$k \approx k'_R = k_R e^{-\frac{U_{el}(R_{AB})}{k_B T}} \quad (7.23)$$

και τότε ο ρυθμός της αντίδρασης δεν καθορίζεται από τη διάχυση.

Στην περίπτωση που τα σωματίδια δεν είναι ηλεκτρικά φορτισμένα, τότε ο παράγοντας β γράφεται,

$$\beta^{-1} = \int_{R_{AB}}^{\infty} \frac{1}{r^2} e^{\frac{U_{el}(r)}{k_B T}} dr = \int_{R_{AB}}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = \frac{1}{R_{AB}} \quad (7.24)$$

Οπότε, απουσία ηλεκτρικού πεδίου η σταθερά k_D είναι,

$$k_D = 4\pi D_{AB} R_{AB} \quad (7.25)$$

Ένα παράδειγμα της εξάρτησης της k από την τιμή της k'_R παρουσιάζεται στο Σχ. 7.2. Για μικρές τιμές της k'_R , η σταθερά ταχύτητας είναι περίπου ίση με την σταθερά k'_R και η διάχυση δεν έχει επίδραση στην κινητική καθώς ο ρυθμός της είναι μεγάλος. Για μεγάλες τιμές της k'_R η τιμή της σταθεράς ταχύτητας ταυτίζεται με την k_D . Στην περίπτωση αυτή, η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση. Για ενδιάμεσες τιμές, ο έλεγχος του ρυθμού είναι μικτός.

Στην περίπτωση που τα σωματίδια είναι φορτισμένα (ιόντα) τότε η ηλεκτρική ενέργεια είναι,

$$U_{el}(r) = z_B e_0 \frac{z_A e_0}{4\pi \epsilon k_B T} \quad (7.26)$$

όπου e_0 το στοιχειώδες φορτίο, z_A και z_B ο αριθμός φορτίου των αντίστοιχών ιόντων και $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ η διηλεκτρική σταθερά του μέσου (δηλαδή του διαλύτη).

Για να υπολογισθεί η k_D θα πρέπει να προσδιορισθεί ο παράγοντας β^{-1} , δηλαδή να υπολογισθεί το ολοκλήρωμα,

$$\beta^{-1} = \int_{R_{AB}}^{\infty} \frac{e^{\frac{z_B e_0 z_A e_0}{4\pi\epsilon k_B T}}}{r^2} dr \quad (7.27)$$

Το ολοκλήρωμα υπολογίζεται εύκολα αν θέσουμε $x = 1/r$, $dx = -(1/r^2)dr$. Έτσι, μετά από ολοκλήρωση προκύπτει,

$$\beta^{-1} = \frac{4\pi\epsilon k_B T}{z_A z_B e_0^2} (e^{\frac{z_A z_B e_0^2}{4\pi\epsilon R_{AB} k_B T}} - 1) \quad (7.28)$$

Άρα, η σταθερά k_D για ιόντα με αριθμό φορτίου z_A και z_B είναι,

$$k_D = 4\pi D_{AB} R_{AB} \left(\frac{z_A z_B e_0^2 / 4\pi\epsilon R_{AB} k_B T}{e^{\frac{z_A z_B e_0^2}{4\pi\epsilon R_{AB} k_B T}} - 1} \right) \quad (7.29)$$

Για $z_A z_B = 0$ παρατηρούμε ότι ο παράγοντας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων γίνεται ίσος με τη μονάδα και η Εξ. (7.29) μετατρέπεται στην Εξ. (7.25). Παρατηρούμε επίσης ότι για δεδομένη ακτίνα R_{AB} ο παράγοντας αυτός καθορίζεται μόνο από το φορτίο των ιόντων (αριθμοί φορτίων z_A και z_B) και από τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, ϵ .

Κεφάλαιο 8

Ετερογενείς αντιδράσεις

Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ ενός αερίου, υγρού ή διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια ενός στερεού συχνά καλούνται ετερογενείς αντιδράσεις (heterogeneous reactions) ή αντιδράσεις σε επιφάνειες (surface reactions). Μία ετερογενής αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως μία διεργασία που περιλαμβάνει (τουλάχιστον) πέντε βήματα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων προς την επιφάνεια.
2. Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια.
3. Χημική αντίδραση στην επιφάνεια.
4. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια.
5. Διάχυση των προϊόντων μακριά από την επιφάνεια.

Η διάχυση των αντιδρώντων ή των προϊόντων προς και από την επιφάνεια συμβαίνει λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ της περιοχής κοντά στην επιφάνεια και της συγκέντρωσης μακριά από αυτήν. Η διαφορά συγκέντρωσης έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ροής των σωματιδίων από περιοχές υψηλής σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης, που διέπεται από τον πρώτο νόμο του Fick.

Η προσρόφηση των σωματιδίων μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη είναι η *φυσική προσρόφηση*, και οφείλεται σε δυνάμεις τύπου van der Waals. Η δεύτερη είναι η *χημική προσρόφηση* και οφείλεται στη δημιουργία ομοιοπολικών χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων ή ατόμων του αντιδρώντος και των ατόμων της επιφάνειας. Συχνά, η χημική προσρόφηση οδηγεί στην δημιουργία μόνο μίας στοιβάδας προσροφημένων ειδών, δηλαδή μίας *μονοστοιβάδας*. Η προσρόφηση μπορεί να οδηγήσει σε πολυστοιβάδες, όπου η πρώτη (σε επαφή με την επιφάνεια) οφείλεται σε χημική προσρόφηση ενώ η επόμενες οφείλονται σε φυσική προσρόφηση.

8.1. Ισόθερμες προσρόφησης

Για αρκετό διάστημα θεωρούνταν ότι κατά την παραπάνω διεργασία, το πιο αργό στάδιο είναι η διάχυση των σωματιδίων, και ως αργό στάδιο, είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Όμως έχειδειχθεί ότι στην πλειονότητα των ετερογενών αντιδράσεων η προσρόφηση ή/και η αντίδραση είναι το πιο αργό στάδιο κι όχι η διάχυση. Αυτό ισχύει σχεδόν πάντα στην περίπτωση ετερογενών αντιδράσεων μεταξύ αέριας και στερεής φάσης. Στην περίπτωση αντίδρασης μεταξύ υγρής και στερεής φάσης, η διάχυση μπορεί να καταστεί το αργό στάδιο λόγω του ότι η διάχυση σε διαλύματα είναι πιο αργή από τη διάχυση στην αέρια φάση.

8.1 Ισόθερμες προσρόφησης

8.1.1 Ισόθερμη Langmuir

Η απλούστερη περίπτωση ετερογενούς αντίδρασης είναι η παρακάτω,



όπου με S συμβολίζονται οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού. Μία σχηματική αναπαράσταση της δράσης αυτής παρουσιάζεται στο Σχ. 8.1. Αν θεωρήσουμε ότι κάθε σωματίδιο του στερεού (γκρι σφαίρες) αποτελούν και μία θέση προσρόφησης για τα σωματίδια του συστατικού A (κόκκινες σφαίρες). Επίσης θεωρείται ότι τα σωματίδια του A που βρίσκονται σε επαφή με το στερεό έχουν σχηματίσει το είδος AS.

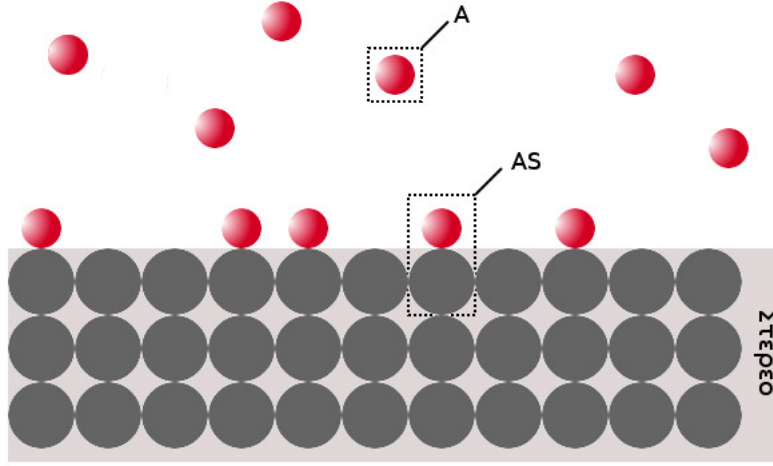
Οι ρυθμοί της αντίδρασης προσρόφησης (adsorption, a) και εκρόφησης (desorption, d) θα είναι,

$$r_a = \frac{1}{A} \frac{dn_S}{dt} = \frac{d\Gamma_S}{dt} \quad (8.2)$$

$$r_d = \frac{1}{A} \frac{dn_{AS}}{dt} = \frac{d\Gamma_{AS}}{dt} \quad (8.3)$$

εκφρασμένοι σε ποσότητα ακινητοποιημένου συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου (πχ mol/cm² s). Ως ακινητοποιημένο συστατικό θεωρείται είτε η ενεργή θέση είτε το προσροφημένο είδος. Στις παραπάνω σχέσεις, A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας όπου συμβαίνει η προσρόφηση και Γ_S και Γ_{AS} η επιφανειακή συγκέντρωση των θέσεων προσρόφησης και των προσροφημένων ειδών, αντίστοιχα, εκφραζόμενη σε ποσότητα συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας, πχ mol/cm². Προφανώς,

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} \quad (8.4)$$



Σχήμα 8.1: Σχηματική αναπαράσταση μίας απλής προσρόφησης.

όπου n_i η ποσότητα του συστατικού, πχ γραμμομόρια.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A θα είναι,

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{dc_A}{dt} \quad (8.5)$$

όπου V ο όγκος και c_A η συγκέντρωση του αντιδρώντος A. Προφανώς, λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, κάθε χρονική στιγμή ο ρυθμός μεταβολής των θέσεων προσρόφησης S θα είναι ίσος με το ρυθμό μείωσης του αντιδρώντος A, δηλαδή $dn_S/dt = dn_A/dt$, άρα,

$$r_a = \frac{V}{A} r_A \quad (8.6)$$

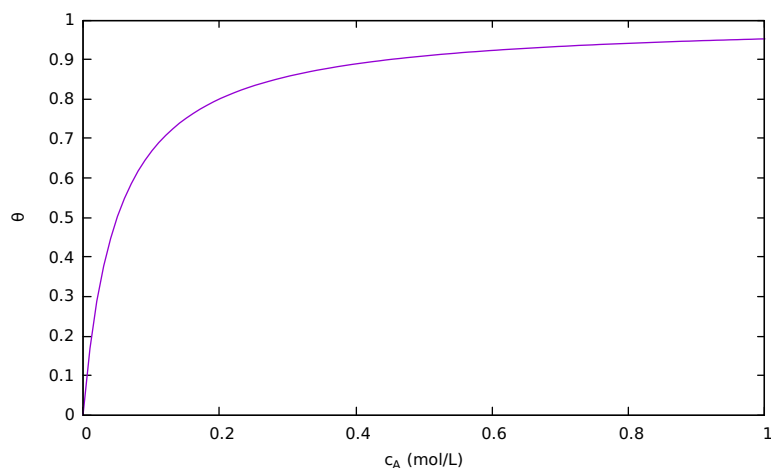
Η κινητική σχέση για την αντίδραση προσρόφησης/εκρόφησης είναι,

$$\frac{d\Gamma_S}{dt} = -r_a + r_d = -k_a \Gamma_S c_A + k_d \Gamma_{AS} \quad (8.7)$$

Έστω Γ_S^0 η επιφανειακή συγκέντρωση όλων των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση. Προφανώς, κάθε χρονική στιγμή $\Gamma_S^0 = \Gamma_S(t) + \Gamma_{AS}(t)$. Συνεπώς, η κινητική σχέση μπορεί να γραφεί ως εξής,

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{r_a}{\Gamma_S^0} - \frac{r_d}{\Gamma_S^0} = k_a c_A (1 - \theta) - k_d \theta \quad (8.8)$$

8.1. Ισόθερμες προσρόφησης



Σχήμα 8.2: Ισόθερμη Langmuir για $K = 20$.

όπου,

$$\theta = \frac{\Gamma_{AS}}{\Gamma_S^0} \quad (8.9)$$

το κλάσμα κάλυψης ή καλυπτικότητα της επιφάνειας του στερεού, το οποίο είναι αδιάστατο μέγεθος.

Στην ισορροπία, $r_a = r_d$ συνεπώς, θέτοντας $d\Gamma_S/dt = 0$ στην Εξ. (8.8) προκύπτει ότι το κλάσμα κάλυψης στην ισορροπία θα είναι,

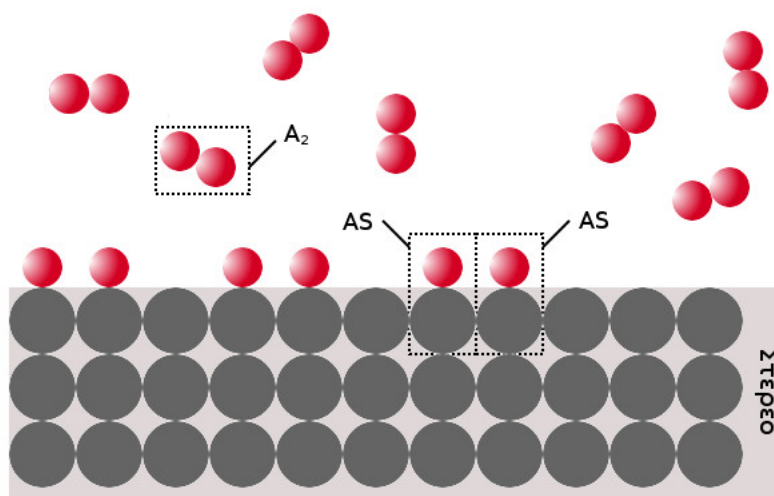
$$\theta = \frac{Kc_A}{1 + Kc_A} \quad (8.10)$$

όπου $K = k_a/k_d$ η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Η Εξ. (8.10) είναι γνωστή ως ισόθερμη προσρόφησης *Langmuir*. Παρατηρείται ότι για πολύ μικρές συγκεντρώσεις του αντιδρώντος A, το κλάσμα κάλυψης είναι $\theta \approx Kc_A$ ενώ για πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις είναι $\theta \approx 1$ (πλήρης κάλυψη). Ένα παράδειγμα ισόθερμης Langmuir παρουσιάζεται στο Σχ. 8.2. Όπως προβλέπεται, το κλάσμα κάλυψης για υψηλές τιμές συγκέντρωσης τείνει στη μονάδα, δηλαδή όλες οι διαθέσιμες θέσεις είναι κατειλημμένες από το είδος AS.

8.1.2 Προσρόφηση με διάσπαση

Συχνά, η προσρόφηση ενός μορίου στην επιφάνεια του στερεού συνοδεύεται από τη διάσπαση του. Η αντίδραση, στην περίπτωση αυτή θα είναι,





Σχήμα 8.3: Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης με διάσπαση.

Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης με διάσπαση παρουσιάζεται στο Σχ. 8.3.

Ο ρυθμός προσρόφησης και εκρόφησης θα είναι,

$$r_a = k_a c_A (1 - \theta)^2 \quad (8.12)$$

$$r_d = k_d \theta^2 \quad (8.13)$$

Στην ισορροπία $r_a = r_d$ οπότε, το κλάσμα κάλυψης θα δίνεται από τη σχέση,

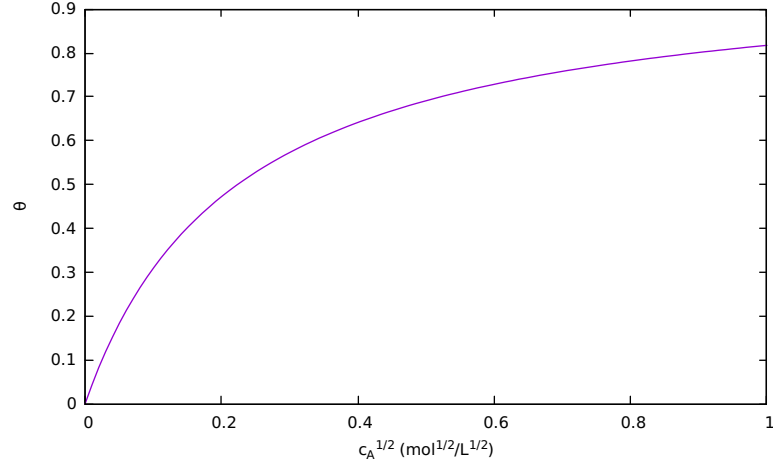
$$\theta = \frac{K^{1/2} c_A^{1/2}}{1 + K^{1/2} c_A^{1/2}} \quad (8.14)$$

Παρατηρούμε ότι για μεγάλες τιμές συγκέντρωσης του A, δηλαδή όταν $K^{1/2} c_A^{1/2} \gg 1$, το κλάσμα κάλυψης τείνει στη μονάδα. Ένα παράδειγμα ισόθερμης προσρόφησης με διάσπαση παρουσιάζεται στο Σχ. 8.4. Να σημειωθεί ότι στο σχήμα αυτό, το κλάσμα κάλυψης παρουσιάζεται ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A.

8.1.3 Ανταγωνιστική προσρόφηση

Σε πολλές περιπτώσεις, δύο διαφορετικά χημικά είδη προσροφόνται πάνω στην ίδια επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή θεωρείται ότι στην επιφάνεια συμβαίνουν

8.1. Ισόθερμες προσρόφησης



Σχήμα 8.4: Ισόθερμη προσρόφησης με διάσπαση, για $K = 20$.

δύο παράλληλες αντιδράσεις,



Στο Σχ. 8.5 παρουσιάζεται σχηματικά η ανταγωνιστική προσρόφηση δύο ειδών (κόκκινες και μπλε σφαίρες) στην επιφάνεια του στερεού (γκρι σφαίρες).

Αν το κλάσμα κάλυψης από το συστατικό A είναι θ_A και από το συστατικό B είναι θ_B , τότε το κλάσμα της ελεύθερης επιφάνειας είναι $(1 - \theta_A - \theta_B)$. Να σημειωθεί ότι θεωρούμε ότι όλες οι διαθέσιμες θέσεις είναι ισοδύναμες τόσο για το συστατικό A όσο και για το B. Οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης για το συστατικό A είναι,

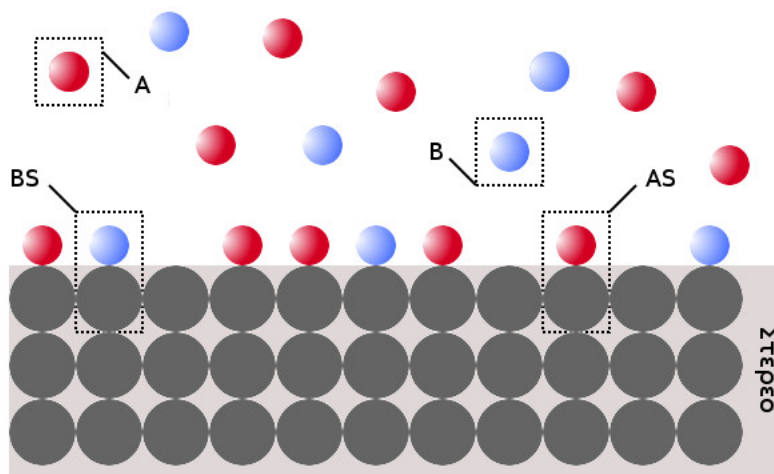
$$r_a^{(A)} = k_a^{(A)} c_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (8.17)$$

$$r_d^{(A)} = k_d^{(A)} \theta_A \quad (8.18)$$

ενώ, οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης για το συστατικό B είναι,

$$r_a^{(B)} = k_a^{(B)} c_B (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (8.19)$$

$$r_d^{(B)} = k_d^{(B)} \theta_B \quad (8.20)$$



Σχήμα 8.5: Σχηματική αναπαράσταση ανταγωνιστικής προσρόφησης.

Στην ισορροπία οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης θα είναι ίσοι, δηλαδή, $r_a^{(A)} = r_d^{(A)}$ και $r_a^{(B)} = r_d^{(B)}$, οπότε, μετά από απλές πράξεις προκύπτει,

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (8.21)$$

$$\theta_B = \frac{K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (8.22)$$

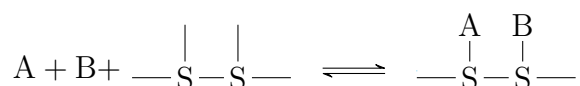
όπου $K_A = k_a^{(A)}/k_d^{(A)}$ και $K_B = k_a^{(B)}/k_d^{(B)}$ οι σταθερές ισορροπίας των δύο αντιδράσεων. Από τις σχέσεις αυτές παρατηρούμε ότι κλάσμα κάλυψης λόγω της προσρόφησης του ενός χημικού είδους μειώνεται αν αυξηθεί η συγκέντρωση του άλλου χημικού είδους. Αυτό συμβαίνει γιατί τα είδη ανταγωνίζονται για να προσροφηθούν σε ένα περιορισμένο αριθμό διαθέσιμων θέσεων.

8.2 Μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων

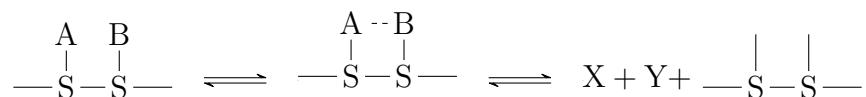
Στις περισσότερες των περιπτώσεων ετερογενών αντιδράσεων, το στάδιο της προσρόφησης ή εκρόφησης είναι το πιο αργό στάδιο της διεργασίας. Όμως, συχνά είναι δύσκολο να διακριθεί το στάδιο της αντίδρασης από το στάδιο της εκρόφησης επειδή ο ρυθμός της εκρόφησης είναι δύσκολο να προσδιορισθεί πειραματικά. Για το λόγο αυτό, τα δύο αυτά στάδια θεωρούνται ως ένα, δηλαδή την αντίδραση των προσροφημένων μορίων ή ατόμων (αντιδρώντων) προς ελεύθερα είδη (προϊόντων) στην αέρια φάση ή στο διάλυμα θεωρείται ως ένα στάδιο.

8.2. Μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων

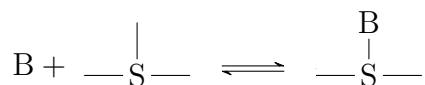
Ένας από τους προτεινόμενους μηχανισμούς ετερογενών αντιδράσεων είναι ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood σύμφωνα με τον οποίο δύο χημικά είδη A και B προσροφούνται στην επιφάνεια και εφόσον βρίσκονται προσροφημένα σε γειτονικές θέσεις, αντιδρούν. Δηλαδή, σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, η ετερογενής αντίδραση ξεκινά με προσρόφηση των αντιδρώντων A και B πάνω στις θέσεις S,



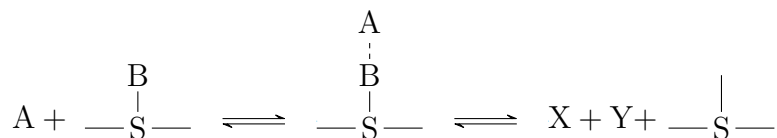
και στη συνέχεια ακολουθεί η αντίδραση των προσροφημένων A και B προς τα τελικά ελεύθερα είδη X και Y,



Ένας άλλος προτεινόμενος μηχανισμός είναι ο μηχανισμός Langmuir-Rideal. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, αρχικά προσροφάται μόνο το ένα αντιδρών,



και στη συνέχεια το αντιδρών A αντιδρά με το προσροφημένο B, χωρίς κατ' ανάγκη το ίδιο να προσροφηθεί,



παράγοντας τα ελεύθερα είδη X και Y.

8.2.1 Μονομοριακές ετερογενείς αντιδράσεις

Στην περίπτωση μονομοριακών ετερογενών αντιδράσεων, μπορεί να θεωρηθεί το παρακάτω κινητικό σενάριο,



όπου οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων είναι,

$$r_1 = k_a c_A (1 - \theta) - k_d \theta \quad (8.25)$$

$$r_2 = k \theta \quad (8.26)$$

υπό συνθήκες στατικής κατάστασης $r_1 = r_2 = r$, το κλάσμα κάλυψης θα είναι,

$$\theta = \frac{k_a c_A}{(k + k_d) + k_a c_A} \quad (8.27)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (8.26), προκύπτει ότι ο συνολικός ρυθμός,

$$r = r_2 = \frac{k k_a c_A}{(k + k_d) + k_a c_A} \quad (8.28)$$

Αν το πρώτο στάδιο (η προσρόφηση) είναι αυτό που ελέγχει το ρυθμό, τότε $k_d \gg k$, συνεπώς ο ρυθμός θα είναι,

$$r = k \frac{K c_A}{1 + K c_A} \quad (8.29)$$

όπου $K = k_a/k_d$.

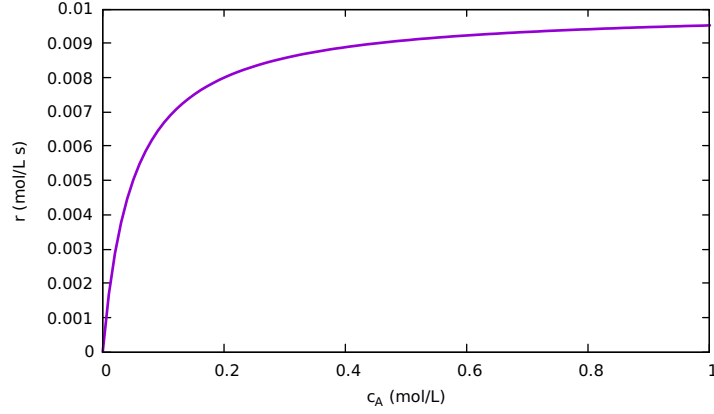
Παρατηρούμε ότι για πολύ μεγάλη συγκέντρωση του A ο ρυθμός γίνεται $r \approx k$, δηλαδή η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης, ενώ για συγκεντρώσεις όπου $K c_a \ll 1$ ο ρυθμός γίνεται $r \approx k K c_A$, δηλαδή η αντίδραση είναι πρώτης τάξης. Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος παρουσιάζεται στο Σχ. 8.6. Λεπτομερής ανάλυση της κινητικής καθώς και τις χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων παρουσιάζεται στο Παράρτημα β'.1.

Ας θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση των παρακάτω αντιδράσεων,



όπου του συστατικό A προσροφάται και στην συνέχεια αντιδρά ενώ το B απλά προσροφάται. Στην περίπτωση αυτή το είδος B καλείται *αναστολέας* ή *δηλητήριο* καθώς καταλαμβάνει θέσεις προσρόφησης και παρεμποδίζει την κατάληψη όλων των θέσεων από τον είδος A.

8.2. Μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων



Σχήμα 8.6: Εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος για μονομοριακή ετερογενή αντίδραση. Τιμές παραμέτρων $K = 20$ και $k = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Οι ρυθμοί των αντιδράσεων είναι,

$$r_1 = k_a^{(A)} c_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d^{(A)} \theta_A \quad (8.33)$$

$$r_2 = k \theta_A \quad (8.34)$$

$$r_3 = k_a^{(B)} c_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k_d^{(B)} \theta_B \quad (8.35)$$

Προκειμένου να απλοποιηθεί η περίπτωση αυτή, ας θεωρηθεί η παραδοχή της στατικής κατάστασης για το ενδιάμεσο AS. Υπό αυτή την παραδοχή, το κλάσμα κάλυψης λόγω της προσρόφησης του A θα είναι,

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{K_A c_A + 1 + \frac{k}{k_d^{(A)}}} (1 - \theta_B) \quad (8.36)$$

Η παραπάνω σχέση, για $k \ll k_d^{(A)}$, γράφεται,

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{K_A c_A + 1} (1 - \theta_B) \quad (8.37)$$

Αν η αντίδραση προσρόφησης / εκρόφησης του B, Εξ. (8.51) θεωρηθεί ότι βρίσκεται και αυτή σε κατάσταση ιονεί ισορροπίας, τότε για το κλάσμα κάλυψης από το B θα ισχύει,

$$\theta_B = \frac{K_B c_B}{K_B c_B + 1} (1 - \theta_A) \quad (8.38)$$

Συνδυάζοντας τις δύο σχέσεις για τα κλάσματα κάλυψης, προκύπτει ότι τα θ_A και θ_B θα δίνονται από τις Εξ. (8.21) και (8.22). Συνεπώς, ο ρυθμός της

συνολικής αντίδρασης θα είναι,

$$r = k \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (8.39)$$

Αν το κλάσμα κάλυψης από τον αναστολέα B είναι πολύ μεγαλύτερο από το κλάσμα κάλυψης από το αντιδρών A, $K_B c_B \gg 1 + K_A c_A$, τότε ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται,

$$r = k \frac{K_A c_A}{K_B c_B} \quad (8.40)$$

8.2.2 Διμοριακές ετερογενείς αντιδράσεις

Αν η διμοριακή ετερογενής αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood, και θεωρηθεί ότι τα προσροφημένα είδη είναι σε οιονεί ισορροπία, τότε ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = k \theta_A \theta_B = k \frac{K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2} \quad (8.41)$$

Ένα παράδειγμα της εξάρτησης του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις των A και B παρουσιάζεται στο Σχ. 8.7 (πάνω).

Από την Εξ. (8.41) διαπιστώνουμε ότι για μικρή κάλυψη από τα αντιδρώντα A και B ισχύει $K_A c_A \ll 1$ και $K_B c_B \ll 1$, συνεπώς,

$$r = k K_A K_B c_A c_B \quad (8.42)$$

συνεπώς, η αντίδραση καθίσταται δευτέρα τάξης (πρώτης τάξης ως προς A και πρώτης τάξης ως προς B).

Από την άλλη πλευρά, αν το A προσροφάται ασθενώς, η κινητική σχέση γίνεται,

$$r = k \frac{K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_B c_B)^2} \quad (8.43)$$

Η παραπάνω σχέση γίνεται,

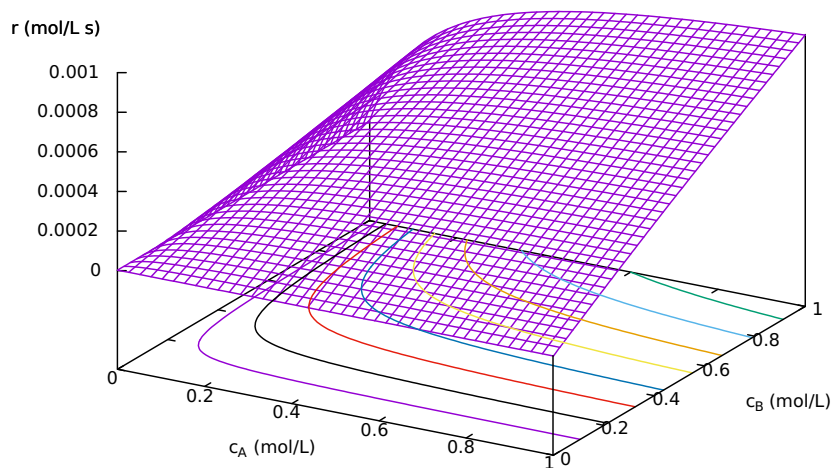
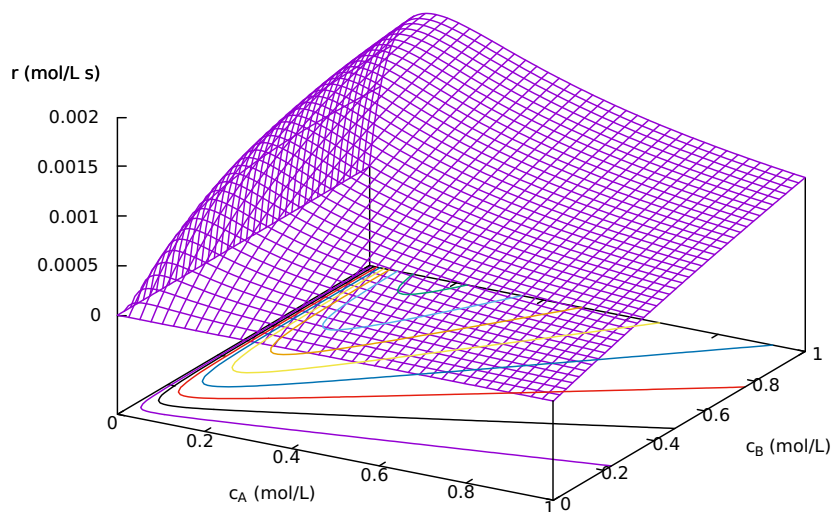
$$r = k \frac{K_A c_A}{K_B c_B} \quad (8.44)$$

αν $K_B c_B \gg 1$.

Η περίπτωση ύπαρξης αναστολέα μπορεί να αντιμετωπισθεί όπως στην προηγούμενη παράγραφο. Το κλάσμα κάλυψης των δύο αντιδρώντων A και B θα είναι,

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B + K_P c_P} \quad (8.45)$$

$$\theta_B = \frac{K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B + K_P c_P} \quad (8.46)$$



Σχήμα 8.7: Εξάρτηση του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις των Α και Β της αντίδρασης Langmuir - Hinshelwood (πάνω) και Langmuir-Rideal (κάτω) για $k = 10^{-2} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$ ή s^{-1} κατά περίπτωση, $K_A = 20$ και $K_A = 2$.

όπου c_P η συγκέντρωση του αναστολέα P. Ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = k\theta_A\theta_B = k \frac{K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B + K_P c_P)^2} \quad (8.47)$$

Αν η διμοριακή ετερογενής αντίδραση ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir - Rideal, όπου το ελεύθερο είδος A αντιδρά με το προσροφημένο είδος B, τότε ο ρυθμός θα δίνεται από τη σχέση,

$$r = k\theta_B c_A = k \frac{K_B c_A c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (8.48)$$

Ένα παράδειγμα της εξάρτησης του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις των A και B για την περίπτωση αυτή παρουσιάζεται στο Σχ. 8.7 (κάτω).

Τέλος, συχνά παρατηρείται η περίπτωση όπου η αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood, αλλά τα χημικά είδη A και B δεν ανταγωνίζονται για την κατάληψη των θέσεων προσρόφησης. Τότε, οι ρυθμοί του κάθε σταδίου είναι,

$$r_1 = k_a^{(A)} c_A (1 - \theta_A) - k_d^{(A)} \theta_A \quad (8.49)$$

$$r_2 = k\theta_A\theta_B \quad (8.50)$$

$$r_3 = k_a^{(B)} c_B (1 - \theta_B) - k_d^{(B)} \theta_B \quad (8.51)$$

Υπό συνθήκες οιοσδήποτε ισορροπίας, και τα δύο συστατικά υπακούουν στην ισόθερμη Langmuir και ο ρυθμός θα είναι,

$$r = k \frac{K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A)(1 + K_B c_B)} \quad (8.52)$$

Κεφάλαιο 9

Εξωτικές αντιδράσεις

Μέχρι αυτό το σημείο εξετάστηκαν αντιδράσεις που εξελίσσονται στο χρόνο και τελικά καταλήγουν σε μία κατάσταση όπου είτε τα αντιδρώντα έχουν καταναλωθεί πλήρως και έχει παραχθεί μία ορισμένη ποσότητα προϊόντων, είτε οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση έχουν καταλήξει στις συγκεντρώσεις ισορροπίας.

Σε πολλές περιπτώσεις, όμως, η κινητική των χημικών αντιδράσεων οδηγεί σε πιο πολύπλοκες εξαρτήσεις των συγκεντρώσεων στο χρόνο. Συχνά οι εξαρτήσεις αυτές είναι περιοδικές ή ακόμα και απεριοδικές (χαοτικές). Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούν ορισμένα παράδειγμα χημικών αντιδράσεων που παρουσιάζουν τέτοιου είδους 'εξωτικής' συμπεριφοράς.

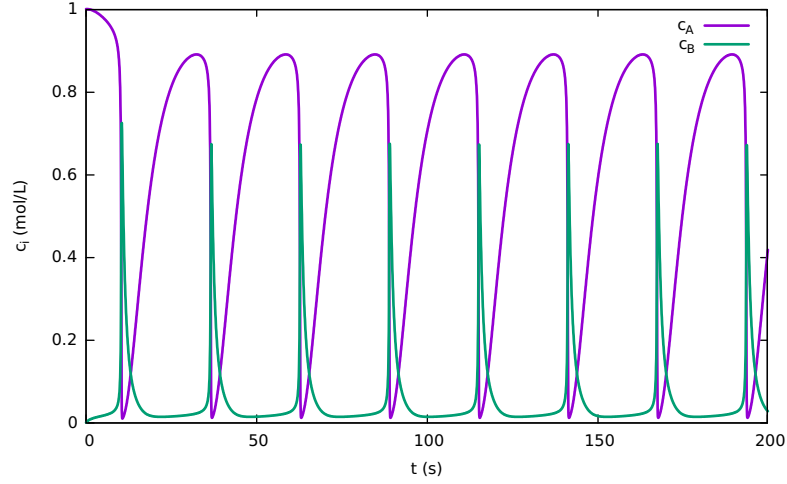
9.1 Η αντίδραση Gray-Scott

Ένα κινητικό σενάριο που παρουσιάζει περιοδική μεταβολή των συγκεντρώσεων στο χρόνο προτάθηκε το 1983 από τους P. Gray και S.K. Scott. Σύμφωνα με το κινητικό σενάριο της αντίδρασης αυτής, που συμβαίνει σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ανάδευση, οι αντιδράσεις είναι,



Παρατηρούμε ότι η πρώτη αντίδραση είναι αυτοκαταλυτική (θεωρώντας ως καταλύτη το είδος B) ενώ η δεύτερη είναι μία αντίδραση κατανάλωσης του καταλύτη (1ης τάξης) ή αλλιώς μία αντίδραση δηλητηρίασης του καταλύτη. Οι αντιδράσεις

9.1. Η αντίδραση Gray-Scott



Σχήμα 9.1: Χρονική εξέλιξη των αντιδρώντων της αντίδρασης Gray-Scott για $k_1 = 40 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$, $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$, $Q/V_{\text{tot}} = 0.157 \text{ s}^{-1}$, $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$ και $c_B^0 = 0.066 \text{ mol/L}$.

αυτές θεωρούνται στοιχειώδεις, οπότε οι ρυθμοί τους είναι,

$$r_1 = k_1 c_A c_B^2 \quad (9.3)$$

$$r_2 = k_2 c_B \quad (9.4)$$

Δεδομένου ότι η αντίδραση συμβαίνει σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής με παροχή Q υπό πλήρη ανάδευση (η συγκέντρωση των χημικών ειδών είναι ίδια σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα όγκου V_{tot}), η μεταβολή της συγκέντρωσης των A και B θα είναι,

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_1 + r_{A,\text{in}} - r_{A,\text{out}} \quad (9.5)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -2r_1 + 3r_1 - r_2 + r_{B,\text{in}} - r_{B,\text{out}} \quad (9.6)$$

όπου $r_{i,\text{in}}$ και $r_{i,\text{out}}$ οι ρυθμοί εισόδου και εξόδου του αντίστοιχου είδους από τον αντιδραστήρα. Χρησιμοποιώντας τις αναλυτικές σχέσεις για τους ρυθμούς έχουμε,

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B^2 - \frac{Q}{V_{\text{tot}}} (c_A - c_{A,\text{in}}) \quad (9.7)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A c_B^2 - k_2 c_B - \frac{Q}{V_{\text{tot}}} (c_B - c_{B,\text{in}}) \quad (9.8)$$

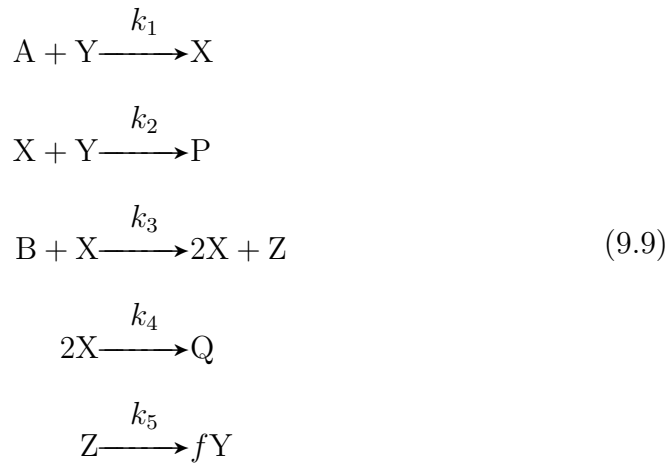
όπου Q/V_{tot} ο αντίστροφος του χρόνου παραμονής.

Στο Σχ. 9.1 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των αντιδρώντων της αντίδρασης Gray-Scott για $k_1 = 40 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$, $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$, $Q/V_{\text{tot}} = 0.157 \text{ s}^{-1}$, $c_A^0 = 1 \text{ mol/L}$ και $c_B^0 = 0.066 \text{ mol/L}$. Παρατηρούμε ότι τόσο η συγκέντρωση του A όσο και η συγκέντρωση του B δεν καταλήγουν σε μία μόνιμη (στατική κατάσταση) αλλά ταλαντώνονται περιοδικά στο χρόνο. Η περιοδική μεταβολή των συγκεντρώσεων, για τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων, έχει περίοδο περίπου 26 s.

9.2 Η αντίδραση Belousov - Zhabotinski

Η αντίδραση Belousov-Zhabotinski είναι μία από τις πιο γνωστές ταλαντούμενες αντιδράσεις. Η αντίδραση αυτή αφορά την οξείδωση μαλονικού οξέος ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) από βρωμικά ανιόντα (BrO_3^-) σε όξινο διάλυμα, παρουσία μεταλλικών κατιόντων. Ένα από τα κινητικά μοντέλα που περιγράφουν την αντίδραση αυτή προτάθηκε από τους R.J. Field και R.M. Noyes το 1974 και είναι γνωστό ως μοντέλο Oregonator επειδή αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Oregon.

Το μοντέλο βασίζεται στο παρακάτω κινητικό σενάριο,



Οι ρυθμοί των παραπάνω αντιδράσεων, οι οποίες θεωρούνται στοιχειώδεις, είναι,

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 c_A c_Y \\
 r_2 &= k_2 c_X c_Y \\
 r_3 &= k_3 c_B c_X \\
 r_4 &= k_4 c_X^2 \\
 r_5 &= k_5 c_Z
 \end{aligned} \tag{9.10}$$

9.3. Η αντίδραση Edelstein

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, οι συγκεντρώσεις των c_A και c_B θεωρούνται σταθερές. Οι κινητικές εξισώσεις για τα ενδιαμέσων είναι,

$$\begin{aligned}\frac{dc_X}{dt} &= r_1 - r_2 - r_3 + 2r_3 - 2r_4 \\ \frac{dc_Y}{dt} &= -r_1 - r_2 + fr_5 \\ \frac{dc_Z}{dt} &= r_3 - r_5\end{aligned}\tag{9.11}$$

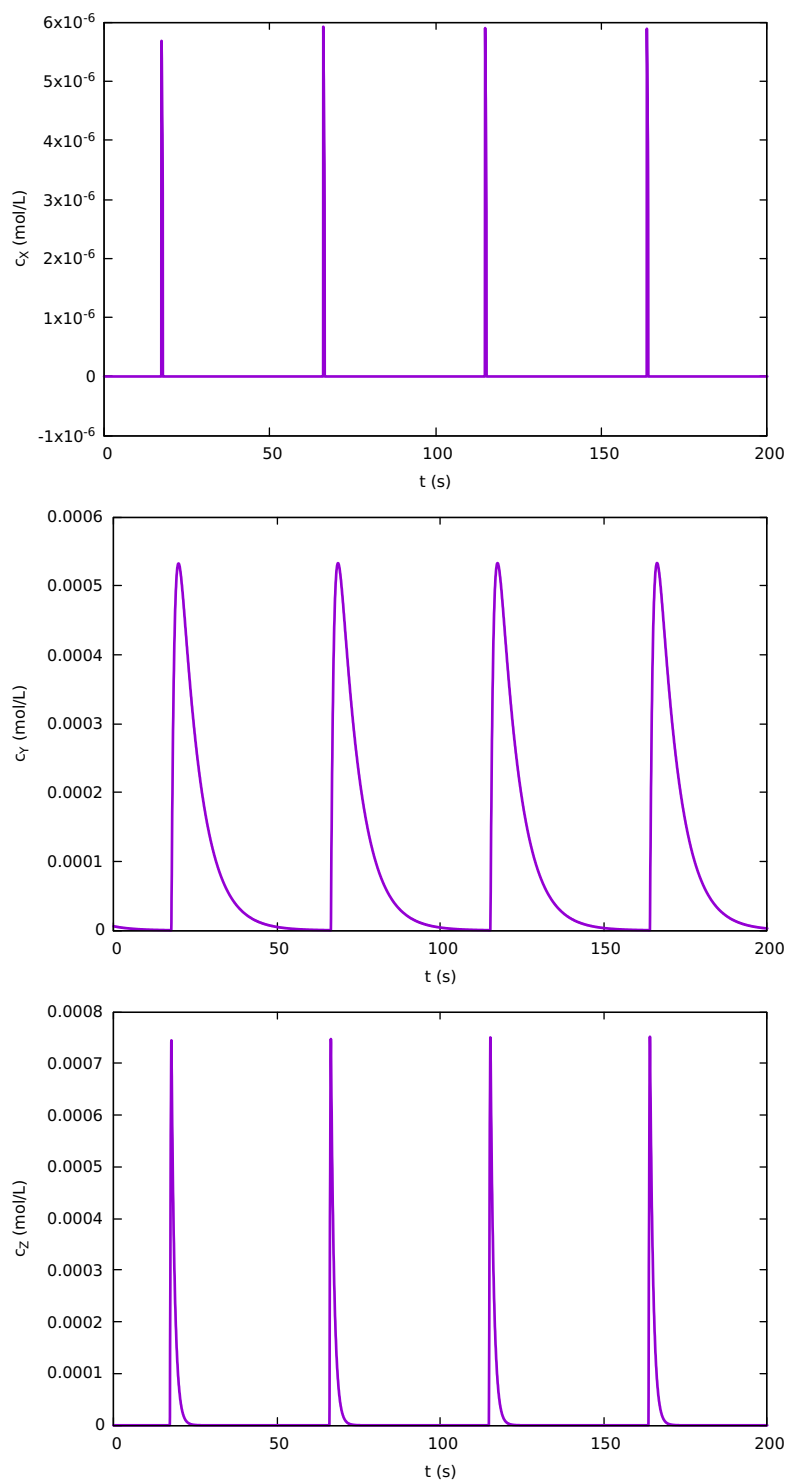
ή, αναλυτικότερα,

$$\begin{aligned}\frac{dc_X}{dt} &= k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + k_3 c_B c_X - 2k_4 c_X^2 \\ \frac{dc_Y}{dt} &= -k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + f k_5 c_Z \\ \frac{dc_Z}{dt} &= k_3 c_B c_X - k_5 c_Z\end{aligned}\tag{9.12}$$

Η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του μοντέλου Oregonator παρουσιάζεται στο Σχ. 9.2 για, $k_1 = 1.34$ L/mol s, $k_2 = 1.6 \times 10^9$ L/mol s, $k_3 = 8 \times 10^3$ L/mol s, $k_4 = 4 \times 10^7$ L/mol s, $k_5 = 1$ s⁻¹, $f = 1$, και $c_A = c_B = 0.06$ mol/L. Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις δεν καταλήγουν σε μία στατική κατάσταση αλλά ταλαντώνονται περιοδικά στο χρόνο. Οι περίοδος των ταλαντώσεων, για τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων, είναι περίπου 50 s.

9.3 Η αντίδραση Edelstein

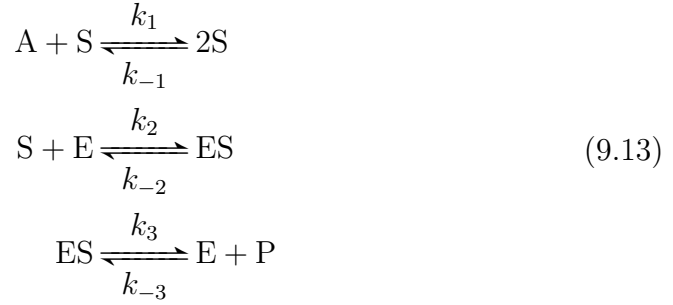
Σε αρκετές περιπτώσεις χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων, οι συγκεντρώσεις καταλήγουν σε μόνιμη κατάσταση κατά το πέρας της αντίδρασης, αλλά οι τιμές των συγκεντρώσεων αυτών εξαρτώνται από τις αρχικές τιμές τους. Ειδικότερα, διατηρώντας αμετάβλητες όλες τις σταθερές της αντίδρασης, δύο ή περισσότερες μόνιμες καταστάσεις μπορούν να *συνυπάρχουν*. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *διπλή ευστάθεια* και προβλέπεται από την ενζυμική αντίδραση που πρότεινε ο B.B. Edelstein το 1970.



Σχήμα 9.2: Χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων για το Oregonator.

9.3. Η αντίδραση Edelstein

Σύμφωνα με το σενάριο αυτό, η ενζυμική αντίδραση είναι της μορφής,



Η πρώτη αντίδραση παριστά την αυτοκαταλυτική παραγωγή του είδους S. Το είδος S είναι το υποστρώμα του ενζύμου E, με το οποίο αντιδρά για να δώσει το σύμπλοκο ES, σύμφωνα με τη δεύτερη αντίδραση. Το σύμπλοκο δίνει εκ νέου το ένζυμο και το προϊόν P κατά την τρίτη αντίδραση.

Οι ρυθμοί των αντιδράσεων είναι,

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 c_A c_S - k_{-1} c_S^2 \\
 r_2 &= k_2 c_S c_E - k_{-2} c_{ES} \\
 r_3 &= k_3 c_{ES} - k_{-3} c_E c_P
 \end{aligned} \tag{9.14}$$

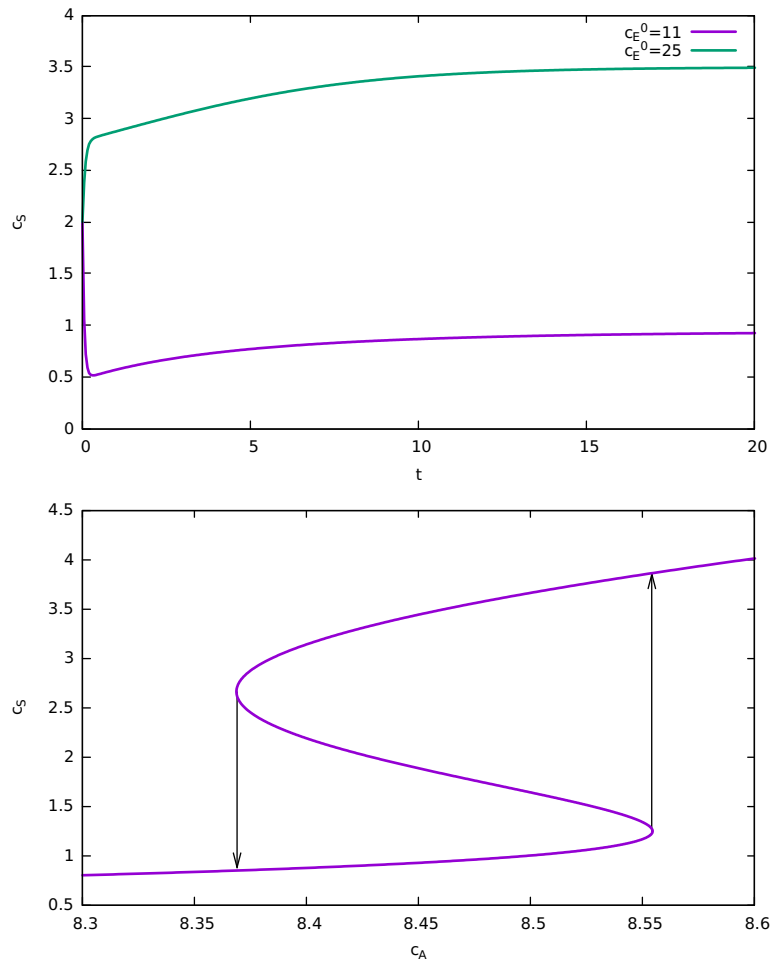
Κάθε χρονική στιγμή το άθροισμα των συγκεντρώσεων του συμπλόκου και του ενζύμου θα είναι ίσο με την αρχική συγκέντρωση του ενζύμου,

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{ES}(t) \tag{9.15}$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι κινητικές σχέσεις για την αντίδραση Edelstein είναι,

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_S}{dt} &= -k_1 c_A c_S + 2k_{-1} c_S^2 - k_2 c_S c_E + k_{-2} c_{ES} \\
 \frac{dc_E}{dt} &= -k_2 c_S c_E - k_{-3} c_E c_P + (k_{-2} + k_3) c_{ES}
 \end{aligned} \tag{9.16}$$

Για λόγους απλότητας ας θέσουμε $k_1 = k_2 = k_{-2} = k_3 = k_{-3} = 1$ και $k_{-1} = 0.5$. Στο Σχ. 9.3 (πάνω) παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης του υποστρώματος για δεδομένη συγκέντρωση του A, $c_A = 8.45$, δεδομένη αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος $c_S^0 = 2$ και δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ενζύμου. Παρατηρούμε ότι στην μία περίπτωση, η συγκέντρωση του υποστρώματος τείνει σε μία χαμηλή τιμή και στην άλλη περίπτωση σε μία υψηλή τιμή. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στο σύστημα αυτό εμφανίζεται διπλή ευστάθεια.



Σχήμα 9.3: Χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης του υποστρώματος για $c_A = 8.46$, $c_S^0 = 2$ και δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ενζύμου (πάνω). Συγκέντρωση του υποστρώματος μετά το πέρας της αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του A (κάτω).

9.3. Η αντίδραση Edelstein

Η διπλή ευστάθεια γίνεται φανερή στο Σχ. 9.3 (κάτω) όπου παρουσιάζονται οι τιμές του c_S ως προς την συγκέντρωση του A, μετά το πέρας της αντίδρασης. Παρατηρούμε ότι στο πεδίο τιμών το c_A από 8.369 έως 8.554, το σύστημα παρουσιάζει διπλή ευστάθεια, δηλαδή η συγκέντρωση του S μπορεί να πάρει είτε την υψηλότερη είτε την χαμηλότερη τιμή. Σε ποια συγκέντρωση θα καταλήξει το υπόστρωμα εξαρτάται αποκλειστικά από τις αρχικές συγκεντρώσεις των E και S. Να σημειωθεί ότι η ενδιαμέση κατάσταση είναι ασταθής και δεν μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά. Αυτό σημαίνει ότι αν γίνονταν ένα πείραμα και προσδιορίζονταν η συγκέντρωση c_S αυξάνοντας την τιμή της c_A , το σύστημα θα βρισκόταν στον κάτω κλάδο ως την στιγμή που η συγκέντρωση του A λάμβανε την τιμή 8.554. Τότε το σύστημα θα μετέβαινε απότομα στον άνω κλάδο κατά τη φορά του βέλους. Αν τώρα αντιστρέφονταν η φορά μεταβολής της c_A , το σύστημα θα βρισκόταν στον άνω κλάδο, ως τη στιγμή που η συγκέντρωση του A λάμβανε την τιμή 8.369. Τότε, το σύστημα θα μετέβαινε απότομα στον κάτω κλάδο κατά τη φορά του βέλους. Δηλαδή το σύστημα θα παρουσίαζε υστέρηση.

Παράρτημα α΄

Μηχανισμός Michaelis-Menten

α΄.1 Ανάλυση της κινητικής

Οι κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν πλήρως τον μηχανισμό Michaelis-Menten είναι,

$$\frac{dc_S}{dt} = -k_1 c_S (c_E^0 - c_{ES}) + k_{-1} c_{ES} \quad (\alpha'.1)$$

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_S (c_E^0 - c_{ES}) - (k_{-1} + k) c_{ES} \quad (\alpha'.2)$$

Οι εξισώσεις μπορούν να γραφούν σε αδιάστατη μορφή αν θέσουμε,

$$a = \frac{k_a}{k_d + k} c_A \quad (\alpha'.3)$$

$$\tau = (k_d + k) t \tau = k_a \frac{A \Gamma_{\max}}{V} t \quad (\alpha'.4)$$

Παράρτημα β΄

Μονομοριακές ετερογενείς αντιδράσεις

β΄.1 Το κινητικό σενάριο

Στην περίπτωση μονομοριακών ετερογενών αντιδράσεων, μπορεί να θεωρηθεί το παρακάτω κινητικό σενάριο,



όπου S το στερεό, AS το προσροφημένο χημικό είδος A, A το ελεύθερο αντιδρών και X το ελεύθερο προϊόν. Οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων είναι,

$$r_1 = k_a c_A \Gamma_S - k_d \Gamma_{AS} \quad (\beta'.3)$$

$$r_2 = k \Gamma_{AS} \quad (\beta'.4)$$

όπου, c_A η συγκέντρωση του αντιδρώντος (σε mol/cm³), Γ_S και Γ_{AS} η επιφανειακές συγκεντρώσεις των ελεύθερων θέσεων προσρόφησης στο μέταλλο και οι κατειλημμένες, αντίστοιχα (σε mol/cm²), k_a η σταθερά ταχύτητας της προσρόφησης (σε mol⁻¹cm³s⁻¹), k_d η σταθερά ταχύτητας της εκρόφησης (σε s⁻¹) και k η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (σε s⁻¹). Οι ρυθμοί εκφράζονται σε mol/cm²s. Έστω ότι η αντίδραση γίνεται σε δοχείο όγκου V (cm³) και το εμβαδόν του στερεού είναι A (cm²).

Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των ειδών που εμπλέκονται στην συνο-

β'.2. Προσέγγιση στατικής κατάστασης

λική αντίδραση θα δίνονται από τις σχέσεις,

$$\frac{V}{A} \frac{dc_A}{dt} = -r_1 \quad (\beta'.5)$$

$$\frac{d\Gamma_S}{dt} = -r_1 + r_2 \quad (\beta'.6)$$

$$\frac{d\Gamma_{AS}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (\beta'.7)$$

$$\frac{V}{A} \frac{dc_X}{dt} = r_2 \quad (\beta'.8)$$

Κάθε χρονική, το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κατειλημμένων και ελεύθερων θέσεων θα είναι ίσο με τη συγκέντρωση των αρχικά διαθέσιμων θέσεων (ή με άλλα λόγια την επιφανειακή συγκέντρωση σε πλήρη κάλυψη), δηλαδή,

$$\Gamma_{\max} = \Gamma_S(t) + \Gamma_{AS}(t) \quad (\beta'.9)$$

συνεπώς, η Εξ. (β'.6) μπορεί να αγνοηθεί. Επίσης, κάθε χρονική στιγμή θα ισχύει,

$$c_A + \frac{A}{V} \Gamma_{AS} + c_X = c_A^0 \quad (\beta'.10)$$

όπου c_A^0 η αρχική συγκέντρωση του Α. Συνεπώς η Εξ. (β'.8) μπορεί να αγνοηθεί.

Αν ορίσουμε ως κλάσμα κάλυψης το λόγο $\theta = \Gamma_{AS}/\Gamma_{\max}$ τότε οι ρυθμοί θα είναι,

$$r_1 = k_a \Gamma_{\max} c_A (1 - \theta) - k_d \Gamma_{\max} \theta \quad (\beta'.11)$$

$$r_2 = k \Gamma_{\max} \theta \quad (\beta'.12)$$

β'.2 Προσέγγιση στατικής κατάστασης

Η πρώτη κλασσική προσέγγιση του προβλήματος είναι αυτή της στατικής κατάστασης. Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, το ενδιαμέσο Γ_{AS} έχει αμελητέα συγκέντρωση και ο ρυθμός παραγωγής του είναι ίσος με τον ρυθμό αντίδρασης του. Ο ρυθμός παραγωγής του Γ_{AS} δίνεται από την Εξ. (β'.7), συνεπώς, $r_1 = r_2$. Προφανώς ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης θα είναι $r = r_1 = r_2$.

Υπό συνθήκες στατικής κατάστασης έχουμε για το κλάσμα κάλυψης,

$$\theta = \frac{c_A}{c_A + \frac{k_d + k}{k_a}} \quad (\beta'.13)$$

Άρα, ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = k \frac{c_A}{c_A + \frac{k_d + k}{k_a}} \quad (\beta'.14)$$

δηλαδή,

$$-\frac{V}{A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{V}{A} \frac{dc_X}{dt} = k \frac{c_A}{c_A + \frac{k_d+k}{k_a}} \quad (\beta'.15)$$

Αν ο ρυθμός αντίδρασης του ενδιαμέσου προς τελικό προϊόν είναι πολύ μικρότερος από το ρυθμό αντίδρασης του προς το αντιδρών, δηλαδή αν $k_d \gg k$ τότε ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = k \frac{Kc_A}{Kc_A + 1} \quad (\beta'.16)$$

δηλαδή,

$$-\frac{V}{A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{V}{A} \frac{dc_X}{dt} = k \frac{Kc_A}{Kc_A + 1} \quad (\beta'.17)$$

όπου $K = k_a/k_d$ η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης του πρώτου σταδίου.

β'.3 Προσέγγιση της οιονεί ισορροπίας

Σύμφωνα με την κλασσική προσέγγιση οιονεί ισορροπίας, κάθε χρονική στιγμή, η συγκέντρωση του ενδιαμέσου είναι ως να ήταν σε ισορροπία με τα χημικά είδη που το παράγουν. Δηλαδή, ως η αντίδραση μετατροπής του αντιδρώντος προς το ενδιαμέσο (και αντίστροφα) να είναι σε ισορροπία. Η προσέγγιση αυτή εκφράζεται θέτοντας $r_1 = 0$, συνεπώς για το κλάσμα κάλυψης ισχύει,

$$\theta = \frac{Kc_A}{Kc_A + 1} \quad (\beta'.18)$$

και ο ρυθμός της αντίδρασης,

$$r = k \frac{Kc_A}{Kc_A + 1} \quad (\beta'.19)$$

Είναι προφανές ότι η προσέγγιση της οιονεί ισορροπίας ταυτίζεται με αυτή της στατικής κατάστασης για $k_d \gg k$. Ο ρυθμός θα δίνεται από την Εξ. (β'.17) και το δεύτερο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης.

β'.4 Δυναμική προσέγγιση

Το παρακάτω σύστημα διαφορικών εξισώσεων, περιγράφει πλήρως τη δυναμική της συνολικής αντίδρασης,

$$\frac{V}{A} \frac{dc_A}{dt} = -k_a c_A (\Gamma_{\max} - \Gamma_{AS}) + k_d \Gamma_{AS} \quad (\beta'.20)$$

$$\frac{d\Gamma_{AS}}{dt} = k_a c_A (\Gamma_{\max} - \Gamma_{AS}) - k_d \Gamma_{AS} - k \Gamma_{AS} \quad (\beta'.21)$$

β'.4. Δυναμική προσέγγιση

Οι εξισώσεις, με το κλάσμα κάλυψης ως δυναμική μεταβλητή, γράφονται,

$$\frac{V}{A\Gamma_{\max}} \frac{dc_A}{dt} = -k_a c_A (1 - \theta) + k_d \theta \quad (\beta'.22)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a c_A (1 - \theta) - (k_d + k) \theta \quad (\beta'.23)$$

Οι εξισώσεις μπορούν να γραφούν σε αδιάστατη μορφή αν θέσουμε,

$$a = \frac{k_a}{k_d + k} c_A \quad (\beta'.24)$$

$$\tau = k_a \frac{A\Gamma_{\max}}{V} t \quad (\beta'.25)$$

οπότε έχουμε,

$$\frac{da}{d\tau} = -a + (a + c)\theta \quad (\beta'.26)$$

$$\varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} = a - (a + 1)\theta \quad (\beta'.27)$$

όπου,

$$c = \frac{k_d}{k_d + k} \quad (\beta'.28)$$

$$\varepsilon = \frac{A \Gamma_{\max} k_a}{V (k_d + k)} \quad (\beta'.29)$$

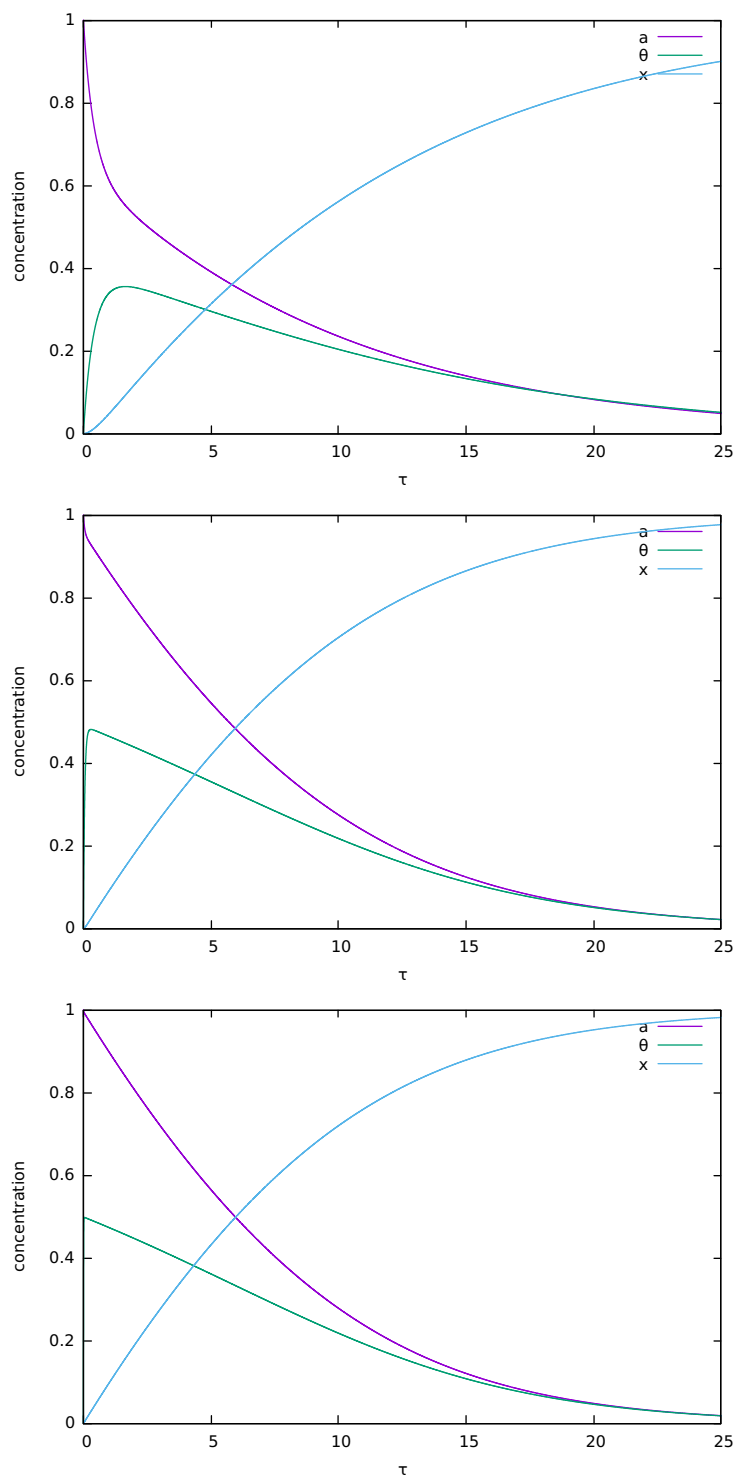
Η παράμετρος $\Gamma_{\max}$ έχει τιμές της τάξης των 10^{-8} mol/cm², και ο λόγος $A/V \ll 1$, συνεπώς η παράμετρος ε είναι μικρή. Η αδιάστατη συγκέντρωση του προϊόντος κάθε χρονική στιγμή θα είναι,

$$x(\tau) = a^0 - a(\tau) - \varepsilon\theta(\tau) \quad (\beta'.30)$$

Οι εξέλιξη της δυναμικής για διάφορες τιμές του ε παρουσιάζεται στο Σχ. **β'.1**. Για $\varepsilon = 1$ παρατηρούμε μία γρήγορη μεταβολή σε αρχικούς χρόνους και μία αργή σε μεγαλύτερους χρόνους. Η γρήγορη μεταβολή είναι τόσο μεγάλη για $\varepsilon = 0.1$ και 0.01 , που δεν παρατηρείται στα σχήματα αυτά.

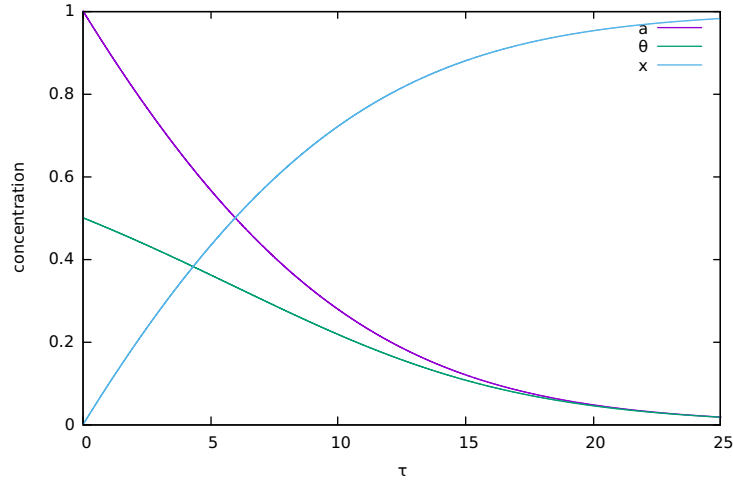
Για πολύ μικρές τιμές της ε θεωρούμε ότι η Εξ. (**β'.27**) είναι σε οιονεί στατική κατάσταση, $d\theta/d\tau = 0$ συνεπώς, το κλάσμα κάλυψης κάθε χρονική στιγμή θα δίνεται από τη σχέση,

$$\theta(\tau) = \frac{a(\tau)}{a(\tau) + 1} \quad (\beta'.31)$$



Σχήμα β'.1: Εξέλιξη των συγκεντρώσεων για $\varepsilon = 1, 0.1$ και 0.01 και $c = 0.8$.

β'.4. Δυναμική προσέγγιση



Σχήμα β'.2: Εξέλιξη των συγκεντρώσεων υπό την παραδοχή στατικής κατάστασης και $c = 0.8$.

Μετά από αντικατάσταση της Εξ. (β'.31) στην Εξ. (β'.26), έχουμε την μία και μοναδική εξίσωση που καθορίζει τη δυναμική της συνολικής αντίδρασης,

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{a(c-1)}{a+1} \quad (\beta'.32)$$

Της οποίας η αναλυτική λύση είναι,

$$\ln \frac{a(\tau)}{a^0} + (a(\tau) - a^0) = (c-1)\tau \quad (\beta'.33)$$

Για γνωστό $a(\tau)$ προσδιορίζουμε την $\theta(\tau)$ από την Εξ. (β'.31) και την $x(\tau)$ από την Εξ. (β'.30) (θέτοντας, φυσικά $\varepsilon = 0$). Στο Σχ. β'.2 παρουσιάζει η δυναμική υπό την παραδοχή της στατικής κατάστασης. Παρατηρούμε ότι η δυναμική ταυτίζεται με αυτή της περίπτωσης $\varepsilon = 0.01$.

Επιστρέφοντας στις αρχικές μεταβλητές, η Εξ. (β'.32) γράφεται,

$$r = -\frac{V}{A} \frac{dc_A}{dt} = k \frac{c_A}{c_A + \frac{k_d+k}{k_a}} \quad (\beta'.34)$$

που είναι η ίδια με αυτή της προσέγγισης στατικής κατάστασης. Για $k_d \gg k$ η σχέση ταυτίζεται με αυτή της προσέγγισης οιονεί ισορροπίας.

Βιβλιογραφία

1. Atkins P.W. *Physical Chemistry*, 6th edition, Oxford University Press, Oxford (1998)
2. Benson S.W. *The Foundations of Chemical Kinetics*, R.E. Krieger Publishing, Malabar (1982)
3. Érdi P., Tóth J. *Mathematical Models of Chemical Reactions*, Princeton University Press, New Jersey (1989)
4. Glasstone S., Laidler K.J, Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Company (1941)
5. Hecht Ch.E. *Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory*, Dover Publications, New York (1990)
6. Hughes M.E.A. *The Chemical Statics and Kinetics of Solutions*, Academic Press, London (1971)
7. Karapetyants M.Kh. *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moscow (1978)
8. Laidler K.J. *Chemical Kinetics*, 3rd edition, Harper & Row Publishers, New York (1987)
9. Levine I.N. *Physical Chemistry*, 4th edition, McGraw-Hill Inc., New York (1995)
10. Moore W.J. *Basic Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New Delhi (1989)
11. Wilinon F. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*, Van Nostrand Reinhold Company, London (1980)