



Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής

Εργ. Φυσικοχημείας

Α.Π.Θ.

Τηλ. 2310-997785

poulios@chem.auth.gr

photocatalysisgroup.web.auth.gr



**ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΑΛΥΣΙΔΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ
ΕΚΡΗΞΕΙΣ
ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΚΑΤΑΛΥΣΗ
ΤΑΧΕΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΘΕΩΡΙΑ ΚΡΟΥΣΕΩΝ
ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ
ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ**



ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Θερμοδυναμική: Μέγιστες αποδόσεις στη κατάσταση ισορροπίας, ανεξάρτητα του χρόνου.

Με τη βοήθεια της θερμοδυναμικής είναι δυνατό να προβλέψουμε πότε μια χημική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα και να υπολογίσουμε τη σταθερά της χημικής ισορροπίας, με τη βοήθεια της οποίας κατόπιν μπορούμε να υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης. Η απόδοση αυτή όμως είναι η μέγιστη δυνατή, λόγω του ότι αναφέρεται στην κατάσταση ισορροπίας. Αν η μέγιστη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί σε δευτερόλεπτα ή αιώνες, είναι ερώτημα στο οποίο η θερμοδυναμική δεν μπορεί να δώσει απάντηση. Επίσης δεν δίνει πληροφορίες ως προς τον τρόπο τέλεσης της αντίδρασης (μηχανισμός)

Κινητική: Απόδοση μιας αντίδρασης ως συνάρτηση του χρόνου. Επιπλέον δυνατότητα εύρεσης του μηχανισμού σύνθετων αντιδράσεων.

Μηχανισμός: Όλα τα ενδιάμεσα στάδια μιας αντίδρασης στα οποία συμμετέχουν μόρια, άτομα, ιόντα, ρίζες. Τα στάδια αυτά αποτελούν **στοιχειώδεις αντιδράσεις** οι οποίες λαμβάνουν χώρα διαδοχικά ή παράλληλα, δίνοντας τελικά τη συνολική παρατηρούμενη αντίδραση. **Ο μηχανισμός δεν μπορεί να εξαχθεί από τη στοιχειομετρία της, δηλαδή από την αρχική και τελική κατάσταση.**



ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η τέλεση μιας αντίδρασης, όπως είδατε στις προηγούμενες παραδόσεις, μπορεί να είναι αποτέλεσμα ενός σταδίου, κατά το οποίο η σύγκρουση δύο μορίων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία προϊόντων. Πολύ λίγες όμως αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με αυτό τον τρόπο. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτές τελούνται μέσω ενός πιο πολύπλοκου μηχανισμού, ο οποίος και αντικατοπτρίζεται στη τελική κινητική εξίσωση. Για αυτόν τον λόγο δεν υπάρχει **ταύτιση της τάξης της αντίδρασης με τη εξίσωση της χημικής αντίδρασης**. Αποτέλεσμα αυτού είναι η κινητική της αντίδρασης, δηλαδή η εξάρτηση της ταχύτητας από τις συγκεντρώσεις και το χρόνο, να δίνεται μέσω μιας πολύπλοκης μαθηματικής σχέσης. Αλλά και σε περιπτώσεις μιας απλής κινητικής, έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης μπορεί να είναι πολύπλοκος.

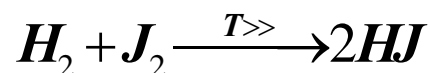
Η διευκρίνιση του μηχανισμού στηρίζεται στη μέτρηση της ταχύτητας ως συνάρτησης των συγκεντρώσεων και της θερμοκρασίας. Η πειραματική διαδικασία δίνει τη σχέση της ταχύτητας με τις συγκεντρώσεις, τη θερμοκρασία ή άλλων παραμέτρων. Πρόκειται για **εμπειρικούς νόμους** οι οποίοι στηρίζονται στο πείραμα. **Ο μηχανισμός από την άλλη πλευρά αποτελεί τη θεωρία και προσπαθεί μέσω μοντέλων να ερμηνεύσει τους εμπειρικούς νόμους των αντιδράσεων.**

Δεν υπάρχουν γενικοί κανόνες εύρεσης του μηχανισμού από τους εμπειρικούς νόμους, οι οποίοι μπορούν να εξηγηθούν με δύο ή περισσότερους μηχανισμούς.

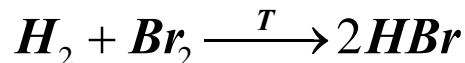
Στοιχεώδης αντίδραση: Αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα βήμα, χωρίς τη δυνατότητα προσδιορισμού ενδιάμεσων προϊόντων. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξάγεται από τη στοιχειομετρία.



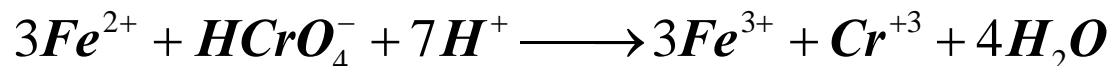
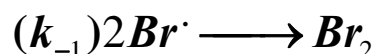
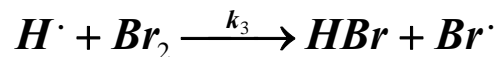
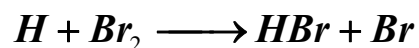
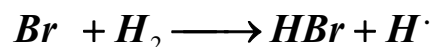
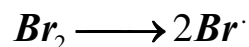
Πρόβλημα των χημικών αντιδράσεων αποτελεί ο **μηχανισμός τους**, δηλαδή τα ενδιάμεσα στάδια μιας αντίδρασης στα οποία παίρνουν μέρος μόρια άτομα, ρίζες, ιόντα. Τα ενδιάμεσα στάδια αποτελούν στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα διαδοχικά ή παράλληλα δίνοντας τελικά την παρατηρούμενη αντίδραση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι παρακάτω ανάλογες μεταξύ τους αντιδράσεις, οι οποίες όμως λαμβάνουν χώρα με διαφορετικό μηχανισμό και έχουν διαφορετική κινητική εξίσωση. **Άρα από την στοιχειομετρία δεν μπορεί να διαπιστωθεί η πορεία την αντίδρασης.**



$$\frac{d[HJ]}{dt} = k[H_2][J_2]$$



$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[Br_2]^{1/2}[H_2]}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$



- ✚ Η κινητική εξίσωση δεν μπορεί να προβλεφθεί από την στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης, αλλά πρέπει να βρεθεί πειραματικά
- ✚ Κύριος σκοπός του προτεινόμενου μηχανισμού είναι η επαλήθευση της κινητικής εξίσωσης. (η εξίσωση αποτελεί βάση για την εύρεση του μηχανισμού). Ο μηχανισμός επεκτείνεται και στην στερεοχημική αναπαράσταση κάθε σταδίου



Μεθοδολογία εύρεσης του μηχανισμού μιας σύνθετης αντίδρασης

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής

- Εύρεση των κατάλληλων αναλυτικών τεχνικών για αξιόπιστη και γρήγορη παρακολούθηση της μεταβολής των αντιδρώντων, προϊόντων.
- Διερεύνηση της κινητικής της αντίδρασης (συγκέντρωση-χρόνος) σε διάφορες αρχικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας, ιονικής ισχύος, κτλ.
- Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς τα επιμέρους αντιδρώντα, προσδιορισμός της E_a και της εμπειρικής εξίσωσης η οποία αποδίδει ακριβώς τη συμπεριφορά του συστήματος.
- Πρόταση για το μηχανισμό της αντίδρασης, λαμβάνοντας όμως ως σημείο αναφοράς την εμπειρική εξίσωση. Ο μηχανισμός θα πρέπει να οδηγεί στην εμπειρική εξίσωση, αλλιώς θα πρέπει να βρεθεί μια εναλλακτική οδός.

Για την επιλογή των επί μέρους αντιδράσεων λαμβάνονται υπόψη τα εξής κριτήρια

- (α) **Ο νόμος της ελάχιστης δυνατής αλλαγής της δομής.** Δηλαδή προτιμούνται εκείνες οι αντιδράσεις κατά τις οποίες η θέση των ατόμων στο μόριο αλλάζει στο ελάχιστο, καθώς επίσης και ότι σε κάθε ενδιάμεση αντίδραση επέρχεται η λύση ή η δημιουργία ενός μόνο δεσμού.
- (β) **Νόμος του αδύναμου σημείου.** Δηλαδή εντός του μορίου λύεται ο πιο αδύναμος δεσμός.
- (γ) Πρέπει να είναι γνωστές οι ενέργειες των δεσμών που λύνονται ή δημιουργούνται.



Μέθοδος της Στάσιμης Κατάστασης

Η μέθοδος της στάσιμης κατάστασης αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την επίλυση πολύπλοκων κινητικών εξισώσεων, αντιδράσεων στο μηχανισμό των οποίων εμφανίζονται ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα R (π.χ. ελεύθερες ρίζες). Η συγκέντρωσή τους μπορεί να θεωρηθεί μικρή και σταθερή, καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης και γι αυτό το λόγο θέτουμε τη ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσής τους ίση με το 0.

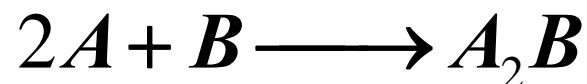
$$\frac{dR}{dt} \approx 0$$

Μεθοδολογία εφαρμογής της μεθόδου της στάσιμης κατάστασης

1. Πρόταση για το μηχανισμό της αντίδρασης, λαμβάνοντας όμως ως σημείο αναφοράς την εμπειρική εξίσωση. Ο μηχανισμός θα πρέπει να οδηγεί στην εμπειρική εξίσωση, αλλιώς θα πρέπει να βρεθεί μια εναλλακτική οδός.
2. Αναγνώριση των ενδιάμεσων ασταθών προϊόντων ή αντιδρώντων του μηχανισμού.
3. Βάσει του προτεινόμενου μηχανισμού εύρεση της εξίσωσης της ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης, η οποία περιλαμβάνει διάφορες στοιχειώδεις αντιδράσεις, εφαρμόζοντας σωστά τον ορισμό της ταχύτητας της αντίδρασης. Η εξίσωση αυτή θα περιέχει και τις συγκεντρώσεις των ασταθών ενδιάμεσων.
4. Για κάθε ενδιάμεσο γράφουμε την εξίσωση μεταβολής της συγκέντρωσής του, την οποία θέτουμε ίση με το 0.
5. Λύση του συστήματος εξισώσεων ώστε να καταλήξουμε στις εξισώσεις οι οποίες δίνουν τις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων.
6. Αντικατάσταση των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων στην εξίσωση της ταχύτητας του βήματος 3 ώστε να καταλήξουμε σε εξίσωση που περιέχει μόνο συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων. Ο τελικός νόμος ταχύτητας δεν πρέπει να περιέχει συγκεντρώσεις ενδιάμεσων προϊόντων.
7. Στις περιπτώσεις ύπαρξης πολλών ασταθών ενδιάμεσων καταλήγουμε σε σύστημα εξισώσεων με κοινούς όρους. Η πρόσθεση ή η αφαίρεση κατά μέλη αυτών των εξισώσεων οδηγεί σε απλούστερα συστήματα.



Μεθοδολογία εύρεσης του μηχανισμού μιας σύνθετης αντίδρασης, π.χ.



Κινητική εξίσωση από στοιχειομετρία
Στοιχειώδης αντίδραση

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = k[A]^2[B]$$

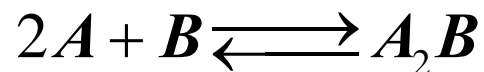
Κινητική εξίσωση από πειραματικά δεδομένα

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = \frac{0.72[A]^2 B}{1 + 2[A]}$$

Από την εξίσωση, βάσει των πειραματικών κινητικών δεδομένων, βγαίνει το συμπέρασμα ότι πρόκειται για μια σύνθετη αντίδραση, η οποία δεν μπορεί να μελετηθεί αξιοποιώντας την στοιχειομετρία της. Ο στόχος λοιπόν είναι η εύρεση των στοιχειωδών αντιδράσεων (μονοπατιών) οι οποίες θα μας οδηγήσουν στην πειραματική εξίσωση.



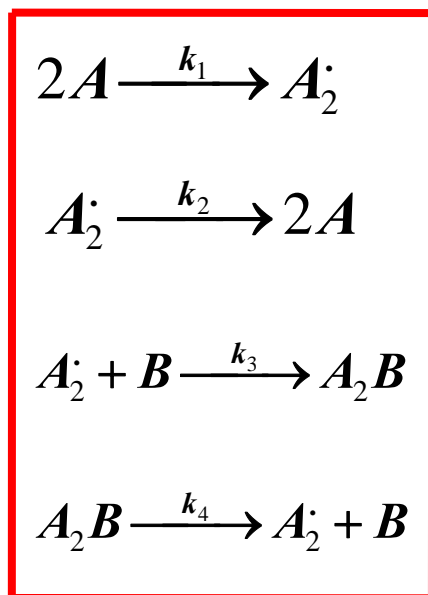
Μεθοδολογία εύρεσης του μηχανισμού μιας σύνθετης αντίδρασης



$$\frac{d[A_2B]}{dt} = k_3[A_2][B] - k_4[A_2B]$$

Ταχύτητα σχηματισμού του A_2B βάσει των στοιχειωδών αντιδράσεων

1^η Πρόταση για το μηχανισμό



$$\frac{d[A_2]}{dt} = r_{A_2} = 0.5k_1[A]^2 - k_2[A_2] - k_3[A_2][B] + k_4[A_2B] = 0$$

Σταθερή κατάσταση

Με αντικατάσταση του $[A_2]$ στην αρχική εξίσωση καταλήγουμε

$$[A_2] = \frac{0.5k_1[A]^2 + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]}$$

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = \frac{0.5k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]}$$

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = \frac{(k_1k_3/2k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[B]}$$

(για $k_4 \ll 1$)

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = \frac{0.72[A]^2 B}{1 + 2[A]}$$

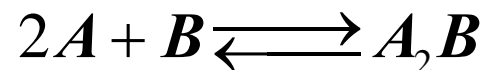
$$\frac{d[A_2B]}{dt} = 0.5k_1[A]^2$$

(για $k_2 \ll 1$)

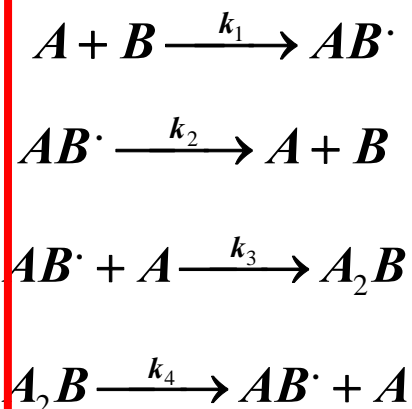
Ο προτεινόμενος μηχανισμός δεν μπορεί να εξηγήσει την αντίδραση



Μεθοδολογία εύρεσης του μηχανισμού μιας σύνθετης αντίδρασης



2^η Πρόταση για τον μηχανισμό



$$\frac{d[A_2B]}{dt} = k_3[AB\cdot][A] - k_4[A_2B]$$

Ταχύτητα σχηματισμού του A_2B βάσει των στοιχειωδών αντιδράσεων

$$\frac{d[AB\cdot]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB\cdot] - k_3[AB\cdot][A] + k_4[A_2B] = 0$$

Σταθερή κατάσταση

$$[AB\cdot] = \frac{k_1[A][B] + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]}$$

Με αντικατάσταση του $[AB\cdot]$ στην αρχική εξίσωση καταλήγουμε

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

(για $k_4 \ll 1$)

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = \frac{(k_1 k_3 / k_2) [A]^2 [B]}{1 + (k_3 / k_2) [A]}$$

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = \frac{0.72 [A]^2 B}{1 + 2[A]}$$

Η μορφή της εξίσωσης, για $k_4 \ll 1$, είναι ίδια με την πειραματική. Άρα ο δεύτερος προτεινόμενος μηχανισμός μπορεί να εξηγήσει ικανοποιητικά τη πορεία της αντίδρασης.



ΑΛΥΣΙΔΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ



ΑΛΥΣΙΔΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ (CHAIN REACTIONS)

Πολλές αντιδράσεις στην αέρια φάση, καθώς και πολλές αντιδράσεις πολυμερισμού είναι πολύπλοκες αντιδράσεις, στον μηχανισμό των οποίων εμφανίζονται δραστικά (ασταθή) ενδιάμεσα, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν οδηγώντας διαδοχικά στην παραγωγή και άλλων ασταθών ενδιάμεσων προϊόντων. Τα δημιουργούμενα αυτά ενδιάμεσα, είναι συχνά ελεύθερες ρίζες, άτομα ή μέρος ενός μορίου με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και είναι αποτέλεσμα διάσπασης ενός ομοιοπολικού δεσμού. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται **Αλυσιδωτές ή Αλυσσωτές (chain reactions)** και τα ενδιάμεσα **μεταφορείς αλυσίδας** (chain carriers).

Σε μια αλυσιδωτή αντίδραση μπορεί κανείς να διακρίνει τα ακόλουθα **στοιχειώδη στάδια**

1. Στάδια έναρξης

2. Στάδια διάδοσης και

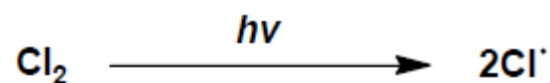
3. Στάδια τερματισμού

Σε ορισμένες περιπτώσεις συναντάμε και επιπλέον στάδια, όπως το

4. Στάδιο παρεμπόδισης και

5. Στάδιο διακλάδωσης (Εκρήξεις)

Στοιχειώδης αντίδραση: Αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα βήμα, χωρίς τη δυνατότητα προσδιορισμού ενδιάμεσων προϊόντων. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξάγεται από τη στοιχειομετρία.

**ΑΛΥΣΙΔΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ**

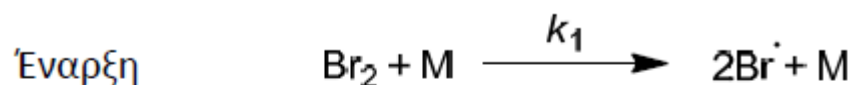
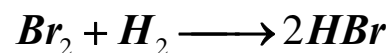
Έναρξη: Οι πρώτες ρίζες παράγονται με τη φωτοδιάσπαση του διχλωρίου



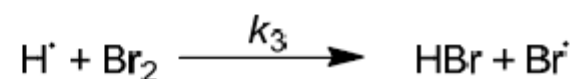
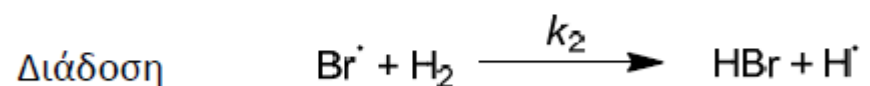
Διάδοση: Οι υπάρχουσες ρίζες οδηγούν στην παραγωγή άλλων ριζών



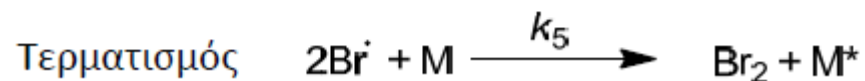
Τερματισμός: Οι ρίζες συνδυάζονται δίνοντας σταθερά μόρια

**ΑΛΥΣΙΔΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ**

Θερμόλυση του βρωμίου. Το M είναι ένα άλλο μόριο Br_2 ή ένα μόριο H_2



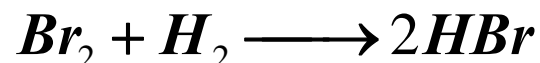
Το προϊόν καταστρέφεται από μία ρίζα. Τέτοια στάδια ονομάζονται **στάδια παρεμπόδισης**



Το M λαμβάνει μέρος της ενέργειας του συνδυασμού.

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1**

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αλυσιδωτής αντίδρασης αποτελεί η δημιουργία του HBr

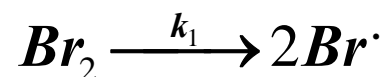


σύμφωνα με τις ακόλουθες στοιχειώδεις αντιδράσεις.

Εμπειρική Κινητική εξίσωση

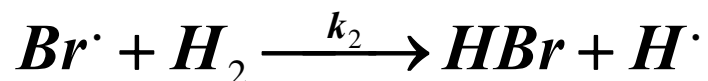
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{Br}_2]^{1/2}[\text{H}_2]}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

Θερμική Διάσπαση-
Έναρξη



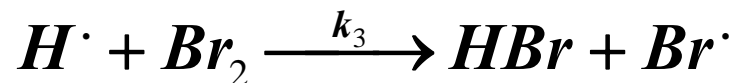
$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = k_1[\text{Br}_2]$$

Διάδοση



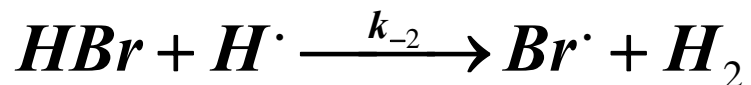
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]$$

Διάδοση



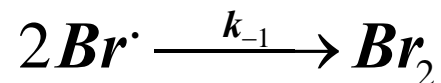
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2]$$

Παρεμπόδιση

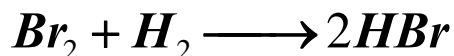


$$-\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

Τερματισμός



$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2$$



Στις διαδοχικές αυτές αντιδράσεις σχηματίζονται ως ενδιάμεσα, άτομα H και Br τα οποία συνεχώς αναπαράγονται.

Η ταχύτητα σχηματισμού του HBr είναι

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

Οι συγκεντρώσεις των H και Br στην εξίσωση είναι μικρές, λόγω της δραστηρότητάς τους, άλλα άγνωστες. Για την λύση της εξίσωσης χρησιμοποιούμε για τη [H] και [Br] την μέθοδο της σταθεράς κατάστασης

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

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0 = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

Η πρόσθεση των δύο εξισώσεων δίνει τη [Br] και η αντικατάσταση της τιμής αυτής στην εξίσωση $d[\text{H}\cdot]/dt=0$ δίνει

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

Τέλος η αντικατάσταση των δύο συγκεντρώσεων στην αρχική εξίσωση δημιουργίας του HBr και η εκτέλεση ορισμένων πράξεων δίνει

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{1 + (k_{-2}/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad k' = k_{-2}/k_3$$
$$k = 2k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}$$



Κινητική εξίσωση μέσω μηχανισμού

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



Εμπειρική Κινητική εξίσωση

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[Br_2]^{1/2}[H_2]}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$

$$k = 2k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}$$

$$k' = k_{-2}/k_3$$



Christiansen, Herzfeld, Polanyi, 1919



Bodenstein-Lind 1907

Να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης E_α της αντίδρασης θεωρώντας ότι ο όρος

$$k' = k_{-2}/k_3$$

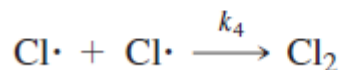
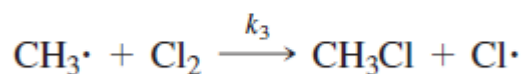
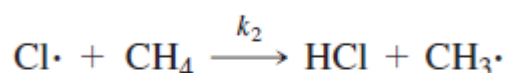
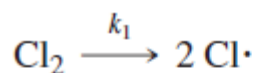
είναι σταθερός αριθμός (ανεξάρτητος της θερμοκρασίας).

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2**

Για την παρακάτω αντίδραση βρέθηκε ότι η τάξη της ταχύτητας, ως προς το χλώριο, είναι 0.5.
Να βρεθεί αν ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι σωστός, καθώς και η ενέργεια ενεργοποίησης



προτεινόμενος μηχανισμός



$$R = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4]$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] - k_3[\text{CH}_3\cdot][\text{Cl}_2] \rightarrow [\text{CH}_3\cdot] = \frac{k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4]}{k_3[\text{Cl}_2]}$$

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] + k_3[\text{CH}_3\cdot][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2 \rightarrow$$

$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] + k_3[\text{CH}_3\cdot][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2 \rightarrow$$

$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] + k_3\left(\frac{k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4]}{k_3[\text{Cl}_2]}\right)[\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

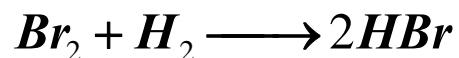
$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

$$R = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_4][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

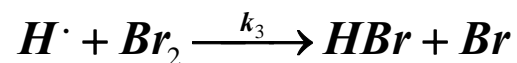
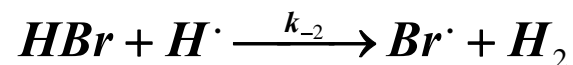
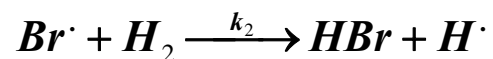
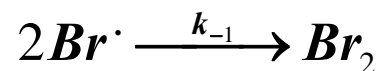
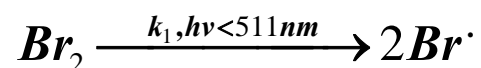
$$[\text{Cl}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4}[\text{Cl}_2]\right)^{1/2}$$

**ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1**

Να βρεθεί η κινητική εξίσωση της φωτοχημικής αντίδρασης



Η μόνη διαφορά σε σχέση με την αντίδραση θερμικής παρασκευής του HBr είναι ότι η έναρξη της αλυσιδωτής αντίδρασης γίνεται με τη βοήθεια του φωτός.



$$\frac{1}{2} \frac{d[Br\cdot]}{dt} = I$$

I: Ένταση της απορροφούμενης
μονοχρωματικής ακτινοβολίας

Κινητική εξίσωση μέσω μηχανισμού

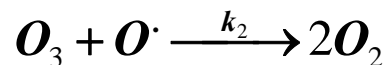
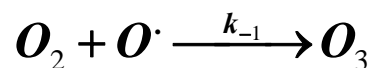
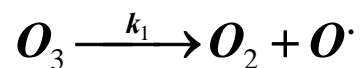
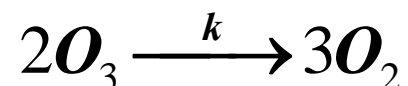
????????

Εμπειρική Κινητική εξίσωση

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_{hv} I^{1/2} [H_2]}{1 + [HBr] / k'_{hv} [Br_2]}$$

**ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2**

Να βρεθεί ο νόμος της ταχύτητας της παρακάτω σύνθετης αντίδρασης (Διάσπαση του όζοντος)



$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}\cdot] - k_2[\text{O}_3][\text{O}\cdot]$$

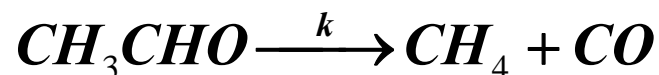
$$\frac{d[\text{O}\cdot]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}\cdot] - k_2[\text{O}_3][\text{O}\cdot] = 0 \dots\dots$$

Κινητική εξίσωση μέσω μηχανισμού

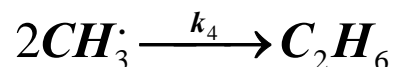
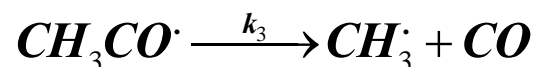
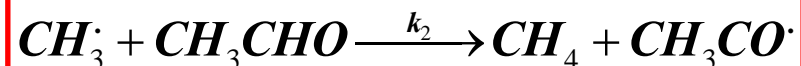
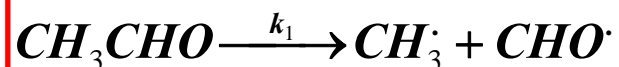
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

**ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3**

Να βρεθεί ο νόμος της ταχύτητας της παρακάτω σύνθετης αντίδρασης



Μηχανισμός Rice-Herzfeld

Να μην ληφθεί υπόψιν το $CHO\cdot$

Εμπειρική Κινητική εξίσωση

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k[CH_3CHO]^{3/2}$$

Κινητική εξίσωση μέσω μηχανισμού

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3

Εξάρτηση της k από τη θερμοκρασία

Σύμφωνα με τον νόμο του Arrhenius ισχύει

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$



$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$$

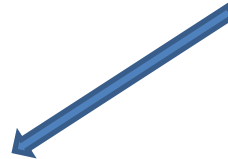
$$k_1 = A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}$$

$$k_2 = A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}$$

$$k_4 = A_4 e^{-\frac{E_{a4}}{RT}}$$



$$k = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} e^{-\frac{E_{a1} + E_{a4}}{2RT}}$$



$$A = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4} \right)^{1/2}$$

Παράγοντας συχνότητας



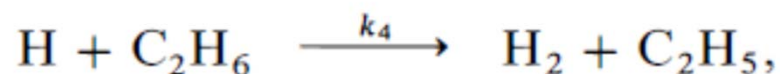
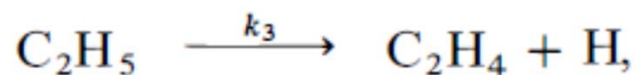
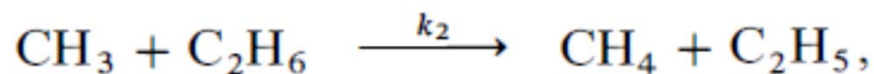
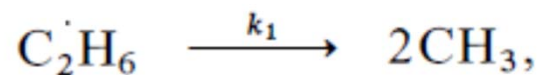
$$E_a = \frac{1}{2} (E_{a1} + 2E_{a2} - E_{a4})$$

Ενέργεια Ενεργοποίησης



ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2

Να βρεθεί ο νόμος της ταχύτητας της παρακάτω σύνθετης αντίδρασης (Διάσπαση του αιθανίου), καθώς και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης



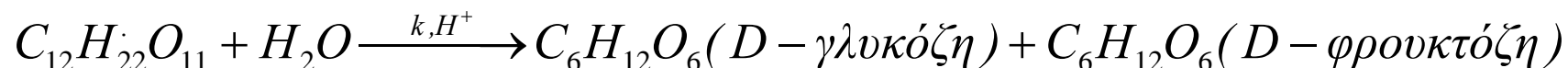
Θεωρείστε την k_1 πολύ μικρή

Κινητική εξίσωση μέσω μηχανισμού

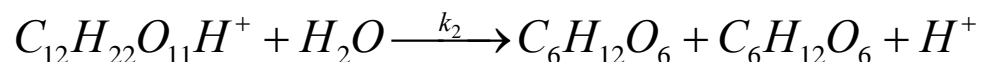
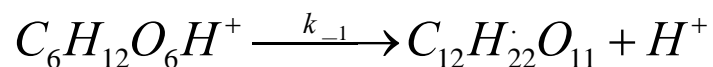
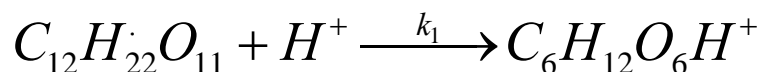
$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$$

**ΠΡΟΒΛΗΜΑ 4**

Να βρεθεί ο νόμος της ταχύτητας της σύνθετης αντίδρασης υδρόλυσης του καλαμοζακχάρου



η οποία ακολουθεί τον παρακάτω μηχανισμό και να συγκριθεί με την εμπειρική εξίσωση



Δεδομένα: Το νερό βρίσκεται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και η συγκέντρωση των H^+ παραμένει κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σταθερή.

Εμπειρική εξίσωση

$$-\frac{d[C_{12}H_{22}O_{11}]}{dt} = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$



ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός προϋποθέτει την ύπαρξη ενός **ενεργού κέντρου**, το οποίο μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα ανιόν ή ένα κατιόν. Έτσι, έχουμε αντίστοιχα τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών, τον ανιοντικό και τον κατιοντικό πολυμερισμό. Ο πολυμερισμός συντελείται με τη διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθεται διαδοχικά ένας τεράστιος αριθμός μορίων μονομερούς προς σχηματισμό μακρομορίων. Τα μονομερή, που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις αλυσιδωτού πολυμερισμού και ειδικά σε αυτές που διεξάγονται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, περιέχουν ένα διπλό δεσμό στο μόριό τους.

ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Σταδιακός πολυμερισμός: Κάθε μονομερές που υπάρχει στο μίγμα της αντίδρασης μπορεί να αντιδράσει με άλλο μονομερές ή ολιγομερές. Νέες αλυσίδες σχηματίζονται συνεχώς κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Τα πολυμερή που παράγονται μέσω του σταδιακού πολυμερισμού λέγονται και **πολυμερή συμπύκνωσης**. Ο σταδιακός πολυμερισμός εξελίσσεται μέσω μιας αντίδρασης συμπύκνωσης στην οποία σε κάθε στάδιο έχουμε την αποβολή ενός μικρού μορίου.



ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός σε αντίθεση με τον σταδιακό πολυμερισμό προϋποθέτει την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα ανιόν ή ένα κατιόν. Έτσι, έχουμε αντίστοιχα τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών, τον ανιοντικό και τον κατιοντικό πολυμερισμό. Ο πολυμερισμός συντελείται με τη διάδοση του δραστικού κέντρου, καθώς προστίθεται διαδοχικά ένας τεράστιος αριθμός μορίων μονομερούς προς σχηματισμό μακρομορίων σε χρόνο της τάξης του ενός δευτερολέπτου. Τα μονομερή, που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις αλυσιδωτού πολυμερισμού και ειδικά σε αυτές που διεξάγονται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, περιέχουν ένα διπλό δεσμό στο μόριό τους. Είναι, συνήθως, της μορφής: $\text{CH}_2=\text{CHX}$, όπου το X μπορεί να είναι για παράδειγμα, ένα άτομο υδρογόνου (H) και να αναφέρεται έτσι στον πολυμερισμό του αιθυλενίου, ένα μεθύλιο (CH_3) για το προπυλένιο, ένα χλώριο (Cl) για το βινυλοχλωρίδιο, ένας φαινολικός δακτύλιος (C_6H_5) για το στυρένιο, κλπ. Επίσης, στη βασική περίπτωση η αντίδραση ξεκινάει από τη θερμική ή φωτοχημική διάσπαση ενός **εκκινητή I**, ο οποίος δίνει τις αρχικές ελεύθερες ρίζες, οι οποίες είναι απαραίτητες για την έναρξη της αντίδρασης. Εκκίνηση της αντίδρασης μπορεί να γίνει και με ακτινοβολία, θερμότητα ή με κάποιο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Στη συνέχεια, περιγράφεται ο μηχανισμός αλυσιδωτού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες, εφόσον είναι αυτός που βρίσκει τις περισσότερες εφαρμογές στη βιομηχανική παραγωγή πολυμερών. Γενικά, αντίστοιχες εξισώσεις, συνήθως, ισχύουν και στην περίπτωση ανιοντικού ή κατιοντικού πολυμερισμού.



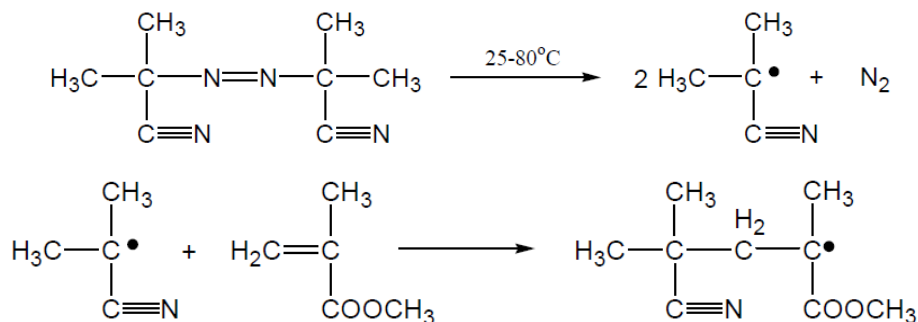
ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός συνίσταται στην προσθήκη μονομερών ομάδων σε μία σχηματιζόμενη αλυσίδα πολυμερούς, συνήθως με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Με τον τρόπο αυτό παράγονται τα γνωστά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυμεθακρυλικό, και το πολυστυρόλιο. Σε έναν αλυσιδωτό πολυμερισμό λαμβάνουν χώρα τρία είδη αντιδράσεων:

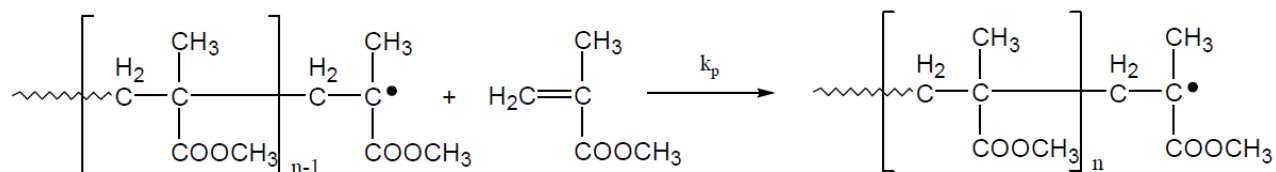
- A) **Έναρξη**, όπου ένας **εκκινητής ελευθέρων ριζών** διασπάται ομολυτικά δίνοντας τις πρώτες ελεύθερες ρίζες.
- B) **Διάδοση**, όπου μονομερή προστίθενται στα αρχικώς ενεργοποιημένα μονομερή αυξάνοντας το μήκος των αλυσίδων.
Τα ενδιάμεσα ονομάζονται **φορείς αλυσίδας**
- Γ) **Τερματισμός**, όπου η συγκέντρωσή των ριζών μειώνεται με δύο κυρίως τρόπους



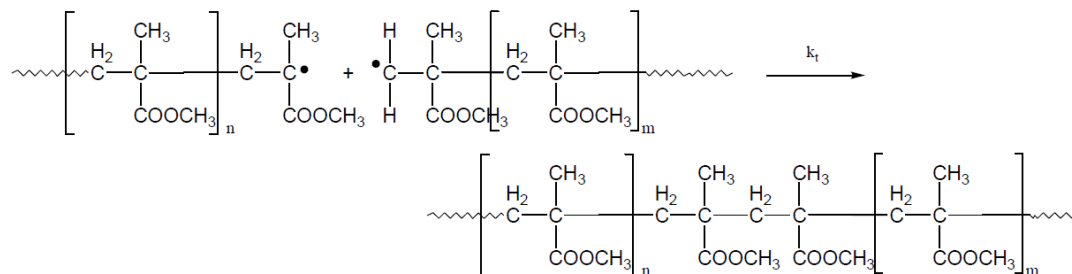
Αλυσιδωτός πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με εκκίνητή το AIBN



Αντίδραση εκκίνησης



Πρόδος



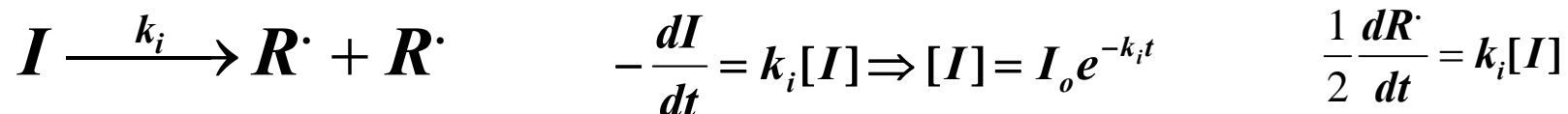
Τερματισμός με συνένωση,
αμοιβαίος τερματισμός



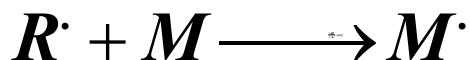
Κινητική εξίσωση του αλυσιδωτού πολυμερισμού

Έναρξη

Ο εκκινητής των ελευθέρων ριζών διασπάται και δίνει τις πρώτες ελεύθερες ρίζες.



Κατόπιν οι ελεύθερες ρίζες $R\cdot$ ενεργοποιούν κάποια μόρια του μονομερούς σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση και στη συνέχεια τα ενεργοποιημένα μονομερή συνεχίζουν τη διάδοση



Το πρώτο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της έναρξης, καθώς οι ρίζες που παράγονται αντιδρούν ταχύτατα. Επίσης μόνο ένα κλάσμα f των $R\cdot$ που παράγονται ενεργοποιεί τα μονομερή.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η ταχύτητα παραγωγής ενεργοποιημένων μονομερών M είναι

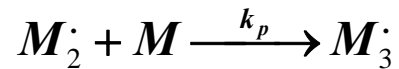
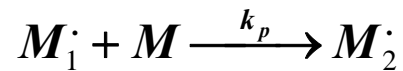
$$v_i = \frac{d[M\cdot]}{dt} = f \frac{dR\cdot}{dt} = 2fk_i[I]$$

Στην εξίσωση έχει συμπεριληφθεί κι ένας παράγοντας, f , ο οποίος λέγεται **παράγοντας αποτελεσματικότητας του εκκινητή** και κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Η φυσική του σημασία είναι ότι οι ρίζες που δημιουργούνται από την διάσπαση του εκκινητή δεν είναι ικανές όλες να αντιδράσουν με μόρια μονομερούς και να ξεκινήσουν την αντίδραση πολυμερισμού. Αντίθετα, μερικές μπορεί να αντιδράσουν μεταξύ τους ή με άλλες ενώσεις και να δώσουν ανενεργά προϊόντα. Για να λάβουμε υπόψη όλες αυτές τις παράπλευρες αντιδράσεις, χρησιμοποιούμε τον παράγοντα f .



Κινητική εξίσωση του αλυσιδωτού πολυμερισμού

Διάδοση



·
·
·

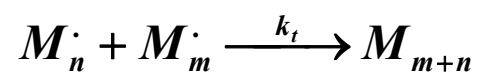


$$v_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^\cdot]$$

M^\cdot Πολυμερές οποιαδήποτε μήκους

Θεωρούμε την k_p ανεξάρτητη από το μήκος του πολυμερούς (αλυσίδας) και ότι η ταχύτητα v_p , που είναι η **ταχύτητα πολυμερισμού**, είναι επίσης ανεξάρτητη του μεγέθους της αλυσίδας και ανάλογη της συγκέντρωσης του μονομερούς M και της συγκέντρωσης των ριζών M^\cdot .

Αμοιβαίος Τερματισμός



$$v_t = k_t [M_n^\cdot][M_m^\cdot] \Rightarrow v_t = -\frac{1}{2} \frac{d[M^\cdot]}{dt} = k_t [M^\cdot]^2$$

Θεωρούμε ότι η ταχύτητα v_t , που είναι η **ταχύτητα τερματισμού**, είναι ανεξάρτητη από το μήκος του πολυμερούς (αλυσίδας). $M_n^\cdot \approx M_m^\cdot \approx M^\cdot$



Κινητική εξίσωση του αλυσιδωτού πολυμερισμού

Απαραίτητη προϋπόθεση για τον υπολογισμό του v_p είναι η εύρεση της συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών $[M\cdot]$.

Εφόσον οι ρίζες είναι ασταθή χημικά είδη, μπορούμε να εφαρμόσουμε για αυτές την προσέγγιση Σ.Κ. Έτσι, θεωρώντας ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η k_p είναι σταθερή, δεχόμαστε ότι θα πρέπει η ταχύτητα παραγωγής των ριζών να είναι ίση με αυτή της κατανάλωσής τους.

Δημιουργία Τερματισμός των ριζών

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = 0 \Rightarrow 2fk_i[I] - 2k_t[M\cdot]^2 = 0$$

$$v_p = k_p[M][M\cdot]$$

Με αντικατάσταση του $[M\cdot]$ στη διπλανή εξίσωση, καταλήγουμε για τη ταχύτητα πολυμερισμού

$$v_p = k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

1^ης τάξης ως προς το μονομερές

1/2^ης τάξης ως προς τον εκκινητή

Το μέσο μήκος μίας ενεργοποιημένης αλυσίδας πολυμερούς στον αλυσιδωτό πολυμερισμό ονομάζεται **κινητικό μήκος αλυσίδας ν** και είναι ίσο με το λόγο της ταχύτητας πολυμερισμού (ρυθμός κατανάλωσης ελεύθερων μονομερών) προς την ταχύτητα παραγωγής ελευθέρων ριζών.

$$\nu = \frac{v_p}{v_i} = \frac{k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]}{2fk_i[I]} = k_r[M][I]^{-1/2}$$

$$k_r = \frac{k_p}{2} (fk_i k_t)^{-1/2}$$



Κινητική εξίσωση του αλυσιδωτού πολυμερισμού

Παραδοχή: Καμία μείωση της συγκέντρωσης του εκκινητή, λόγω χαμηλής απόδοσης (<10%). Με αντικατάσταση του M με X στην εξίσωση και ολοκλήρωση της νέας εξίσωσης

$$v_p = -\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad \longrightarrow \quad \frac{dX}{dt} = k_p (1-X) \left(\frac{fk_i I_o}{k_t} \right)^{1/2} \quad \longrightarrow$$
$$-\ln(1-X) = k_p \left(\frac{fk_i I_o}{k_t} \right)^{1/2} t \quad \longrightarrow \quad -\ln(1-X) = k_p \left(\frac{fk_i I_o}{k_t} \right)^{1/2} t = kt \quad \longrightarrow$$

$$-\ln(1-X) = kt$$

$$k = k_p \left(\frac{fk_i I_o}{k_t} \right)$$

Συνολική κινητική σταθερά

$$X = \frac{M_o - M}{M_o}$$

βαθμός μετατροπής του μονομερούς σε χρόνο t



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Κατά τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) ελήφθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα μεταβολής του βαθμού μετατροπής με το χρόνο σε τέσσερις θερμοκρασίες αντίδρασης (Achiliadis & Verros, 2010). Με βάση τα στοιχεία αυτά να προσδιοριστεί η συνολική κινητική σταθερά της αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

90°C		80°C		70°C		60°C	
t (min)	X (%)	t (min)	X (%)	t (min)	X (%)	t (min)	X (%)
0.5	1.98	0.5	0.99	1	1.09	5	1.61
1.0	3.92	1.0	1.88	2	1.97	10	3.19
1.5	6.01	1.5	2.86	3	2.86	15	4.75
2.0	7.96	2.0	3.73	4	3.82	20	6.30
2.5	9.97	2.5	4.69	5	4.78	25	7.84
		3.0	5.63	6	5.63	30	9.38
		3.5	6.48	7	6.57		
		4.0	7.41	8	7.49		
		4.5	8.33	9	8.33		
		5.0	9.24	10	9.24		

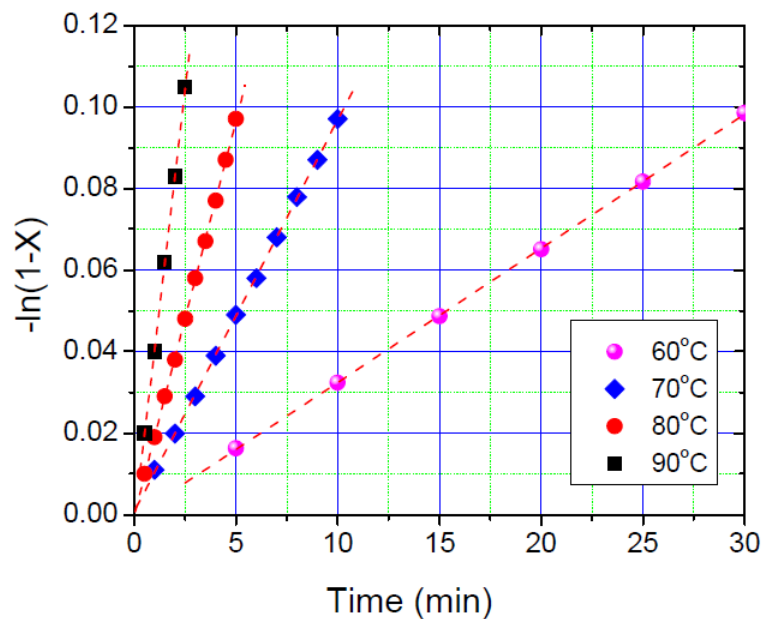
$$X = \frac{M_o - M}{M_o}$$

βαθμός μετατροπής του μονομερούς σε χρόνο t

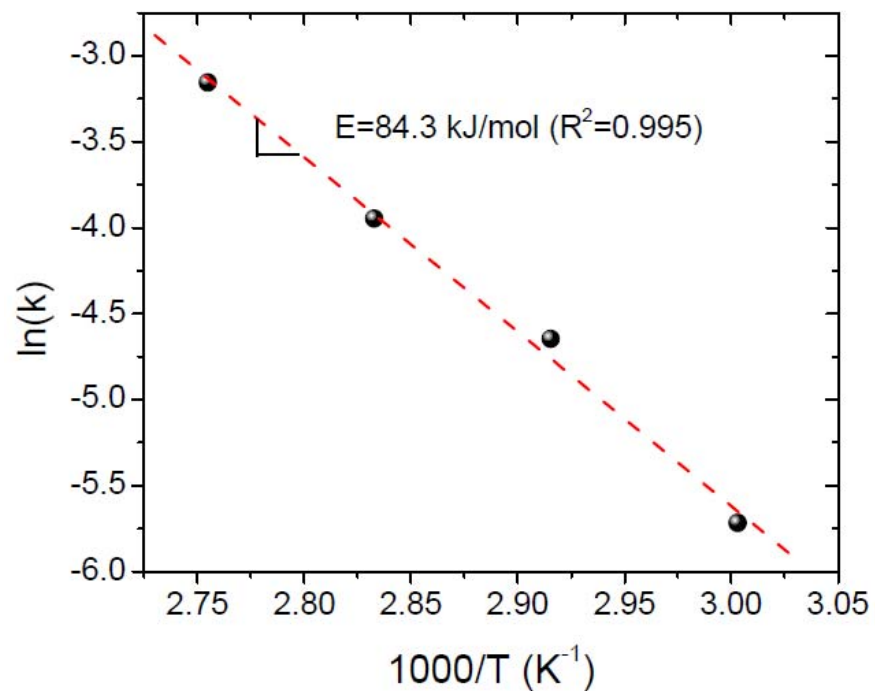
Δ. Αχιλιάς, Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1 ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ



$$-\ln(1-X) = kt$$



Με τιμές από τον πίνακα και την εξίσωση βρίσκουμε τη σταθερά k για τις διαφορετικές θερμοκρασίες. Κατόπιν με την εκθετική εξίσωση του Arrhenius υπολογίζουμε την E_a



ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο σταδιακός πολυμερισμός εξελίσσεται μέσω μιας αντίδρασης συμπύκνωσης στην οποία σε κάθε στάδιο έχουμε την αποβολή ενός μικρού μορίου.

Σταδιακός πολυμερισμός: Κάθε μονομερές που υπάρχει στο μίγμα της αντίδρασης μπορεί να αντιδράσει με άλλο μονομερές ή ολιγομερές. Νέες αλυσίδες σχηματίζονται συνεχώς κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Τα πολυμερή που παράγονται μέσω του σταδιακού πολυμερισμού λέγονται και **πολυμερή συμπύκνωσης**.

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν αρκετά εμπορικά πολυμερή, με χαρακτηριστικές ομάδες, όπως:

Πολυεστέρες -COO-, Πολυαμίδια -CO-NH-, Πολυουρεθάνες -COO-NH-, Πολυαιθέρες -O-

Διάφορες ρητίνες (π.χ. φαινόλης-φορμαλδεΐδης)

Στα προϊόντα μεγάλης εμπορικής εκμετάλλευσης αυτής της κατηγορίας ανήκουν, ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας), PET, τα διάφορα είδη νάιλον και αρκετά φυσικά μακρομόρια.

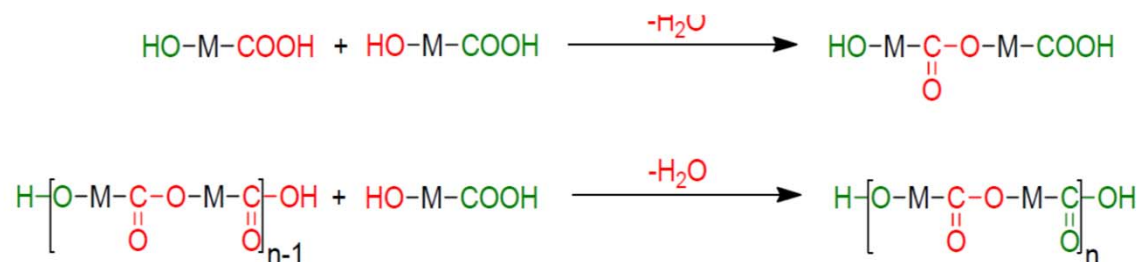
Ένα από τα χαρακτηριστικά των μονομερών που πολυμερίζονται με αυτόν τον μηχανισμό είναι ότι όλα έχουν χαρακτηριστικές δραστικές ομάδες, όπως -OH (υδροξυλομάδες), -COOH (καρβοξυλομάδες), -CHO, -NCO, -NH₂ (αμινομάδες), -Cl (χλώριο), κ.α. Επίσης, κατά την αντίδραση παράγεται και κάποιο μόριο μικρού μοριακού βάρους (π.χ. H₂O, CH₃OH, κλπ.). Αν το κάθε μόριο του μονομερούς έχει 2 χαρακτηριστικές ομάδες, παράγονται γραμμικά πολυμερή. Αν έχει πάνω από 2, τότε παράγονται διακλαδωμένα ή διασταυρωμένα μακρομόρια.



ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Στόχος της κινητικής γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού είναι ο προσδιορισμός της μεταβολής του βαθμού προόδου του πολυμερισμού (ρ), του μέσου βαθμού πολυμερισμού (DP) του πολυμερούς που παράγεται και της κινητικής σταθεράς της αντίδρασης (k).

Στους πολυεστέρες π.χ. έχουμε τη σταδιακή συμπύκνωση ενός υδροξυοξέος OH-M-COOH όπως φαίνεται παρακάτω

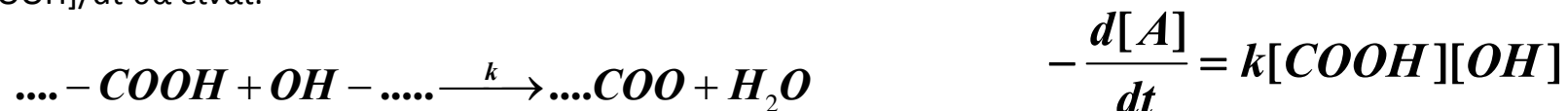


Για την κινητική μελέτη μιας τέτοιας αντίδρασης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης των ελεύθερων ομάδων $-\text{COOH}$ (τις συμβολίζουμε με A) που υπάρχουν στο μίγμα.

Η ταχύτητα της αντίδρασης στην περίπτωση του σταδιακού πολυμερισμού μπορεί να υπολογιστεί συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων δραστικών ακραίων ομάδων. Έτσι στην περίπτωση σύνθεσης των πολυεστέρων έχουμε δύο χαρακτηριστικές ομάδες, τα καρβοξύλια ($-\text{COOH}$) και τα υδροξύλια ($-\text{OH}$), που αντιδρούν προς δημιουργία ενός εστερικού δεσμού $-\text{COO}-$

**ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ**

Η συμπύκνωση είναι αντίδραση δεύτερης τάξης και η ταχύτητα της εκφρασμένη ως ρυθμός εξαφάνισης των καρβοξυλίων, $-d[\text{COOH}]/dt$ θα είναι:



Για να επιλυθεί η εξίσωση αρχικά υποθέτουμε ισομοριακές ποσότητες των δύο αντιδρώντων, δηλαδή $[\text{OH}] = [\text{COOH}] = A$, οπότε έχουμε:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[A][A] = k[A]^2 \quad -\frac{dA}{A^2} = kdt \Rightarrow -\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = kt \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A_0]}$$

Θεωρώντας ότι το k είναι ανεξάρτητο από το μήκος της αλυσίδας, η σταθερά ταχύτητας παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκειά της και η λύση της παραπάνω εξίσωσης είναι

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A_0]}$$



ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Βαθμός πρόοδου: Το ποσοστό των **συμπυκνωμένων ομάδων** p των ομάδων $-COOH$ σε χρόνο t είναι

$$p = \frac{[A_o] - [A]}{[A_o]} = \frac{kt[A_o]}{1 + kt[A_o]}$$

Βαθμός πολυμερισμού: Ο αριθμός των υπολοιπόντων μονομερών ανά μόριο πολυμερούς

$$\langle N \rangle = \frac{[A_o]}{[A]} = \frac{1}{1 - p} = 1 + kt[A_o]$$

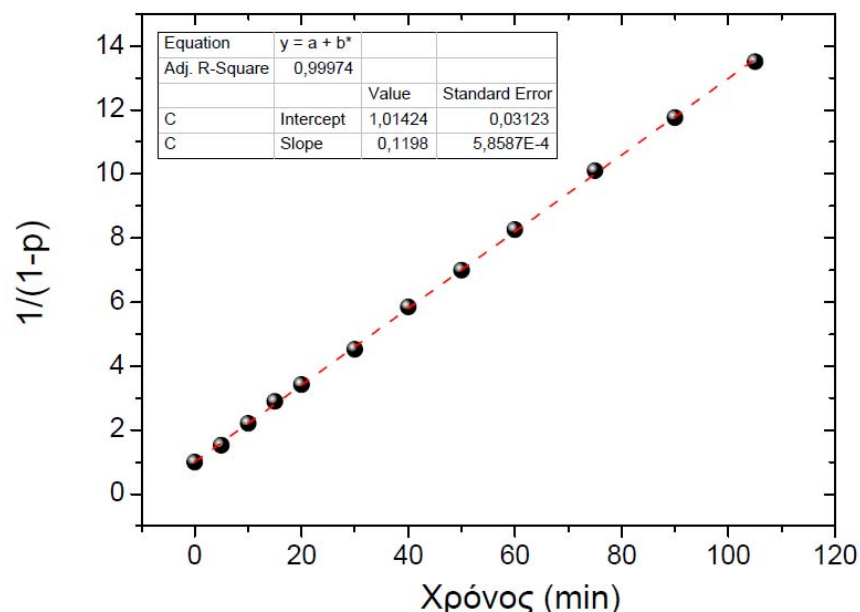
Η ποσότητα $\langle N \rangle$ σε κάποια χρονική στιγμή t , είναι ίση με το λόγο της αρχικής συγκέντρωσης των τελικών ομάδων A_o προς τη συγκέντρωσή τους σε χρόνο t , A . Δηλαδή, αν αρχικά είχαμε 1000 τελικές ομάδες και σε κάποια χρονική στιγμή έχουν μείνει 10, ο μέσος αριθμός μονομερών ανά μόριο πολυμερούς είναι 100.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

Η 1, 10 δεκανοδιόλη αντιδρά σε ισομοριακή αναλογία με αδιπικό οξύ στους 161 °C παρουσία καταλύτη τολουολοσουλφονικού οξέος (0.004 mol/mol πολυμερούς). Ελήφθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα μεταβολής του βαθμού προόδου της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου. Σε αυτές τις συνθήκες υπολογίστε την κινητική σταθερά της αντίδρασης. Θεωρήστε $A_0 = 6.25 \text{ mol/kg}$.

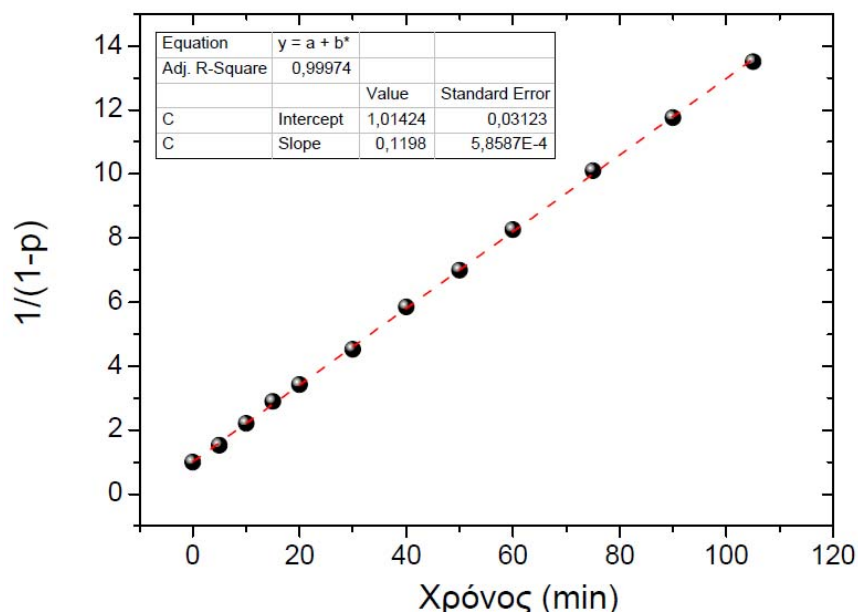
T = 161 °C	
Χρόνος (min)	Βαθμός προόδου, p
0	0
5	0,346
10	0,547
15	0,655
20	0,708
30	0,779
40	0,829
50	0,857
60	0,879
75	0,901
90	0,915
105	0,926





ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

Στην περίπτωση εξωτερικά καταλυόμενη αντίδρασης για τον προσδιορισμό της κινητικής σταθεράς χρησιμοποιείται η εξίσωση (1) τροποποιημένη. Οπότε από ένα διάγραμμα του $1/(1-p)$ ως προς το χρόνο t η κλίση θα ισούται με $A_0 k$. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του πίνακα δημιουργείται μια καινούργια στήλη με τις τιμές του άξονα Y (δηλαδή $1/(1-p)$) και κατασκευάζεται το διάγραμμα ως προς χρόνο, όπως φαίνεται στο σχήμα



$$p = \frac{[A_0] - [A]}{[A_0]} = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A_0]}$$



$$\frac{1}{1-p} = 1 + k[A_0]t$$

Από τις τιμές της κλίσης που υπολογίζεται (φαίνεται στο Σχήμα) και τη δεδομένη τιμή του A_0 προσδιορίζουμε, την κινητική σταθερά: $k_{161} = \text{εφαπτομένη}/A_0 = 0.12/6.25 = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ kg / mol / min}$

Να λυθούν οι ασκήσεις από τον Atkins, 21.19 (α) και 21.19 (β) (λύση της 21.19 (β) 51.4 και 0.983)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ❑ P.W. Atkins, Φυσικοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- ❑ Δ. Γιαννακουδάκη, Φυσική Χημεία Ομογενών και Ετερογενών Συστημάτων, Εκδόσεις Ζήτη.
- ❑ Κατσάνος, Φυσικοχημεία, Παπαζήση, Αθήνα, 1993.
- ❑ R. Chang, Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences, 2000.
- ❑ T. Engel, P. Reid, Physical Chemistry, Pearson, 2006.
- ❑ R. Brdicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie.
- ❑ G. Barrow, Physikalische Chemie, Bohmann, Vieweg, 1984.
- ❑ D. Ball, Physical Chemistry, 2011.
- ❑ Ira N. Levine, Physical Chemistry, Sixth Edition, 2009.
- ❑ G. Castellan, Physical Chemistry, Third Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1983.
- ❑ Δ. Αχιλιάς, Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις.



Ενέργεια Ενεργοποίησης των Στοιχειωδών Αντιδράσεων των Αλογόνων με Υδρογόνο

TABLE 8.6 THE HYDROGEN-HALOGEN REACTIONS
ACTIVATION ENERGIES OF ELEMENTARY STEPS

	I	Br	Cl	F
$\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightarrow 2\text{HX}$	41	41	50	>25
$\text{X}_2 \rightarrow 2\text{X}$	34	45	60	37
$\text{X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{H}$	33	18	5	8
$\text{H} + \text{X}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{X}$	0	1	2	4
$\text{H} + \text{HX} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}$	1	1	4	36