

# Κεφάλαιο 29

## Κινητική σύνθετων αντιδράσεων

---

### Αντικείμενα μάθησης

Μετά από προσεκτική μελέτη του κεφαλαίου αυτού θα πρέπει να είστε σε θέση:

- (1) Να περιγράφετε την έννοια των σταδίων *έναρξης*, *διάδοσης*, *παρεμπόδισης* και *τερματισμού* για μια αλυσιδωτή αντίδραση (Ενότητα 29.1(α)).
- (2) Να γράφετε τους νόμους ταχύτητας των επιμέρους σταδίων μιας αλυσιδωτής αντίδρασης και να χρησιμοποιείτε την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για να καθορίζετε τον ολικό νόμο ταχύτητας (Ενότητα 29.1(α)).
- (3) Να διακρίνετε μεταξύ *αλυσιδωτού πολυμερισμού* και *σταδιακού πολυμερισμού*, και να δίνετε παραδείγματα για τον καθένα (Ενότητα 29.1(β)).
- (4) Να ορίζετε το *κινητικό μήκος της αλυσίδας* (Εξ. (29.1.9)), να το συσχετίζετε με ένα κινητικό σχήμα, και να δείχνετε πώς το μοριακό βάρος του πολυμερούς εξαρτάται από τις ταχύτητες έναρξης και διάδοσης (Εξ. (29.1.15)).
- (5) Να εξάγετε μία έκφραση για το βαθμό του σταδιακού πολυμερισμού (Εξ. (29.1.12)) και να τον χρησιμοποιείτε για να υπολογίζετε τις μέσες ιδιότητες ενός μακρομορίου (Παράδειγμα 29.1).
- (6) Να εξηγείτε την έννοια του *σταδίου διακλάδωσης* για μια αλυσιδωτή αντίδραση και το ρόλο του στις εκρήξεις (Ενότητα 29.1(γ)).
- (7) Να περιγράφετε και να εξηγείτε την *ύπαρξη των ορίων έκρηξης* μιας αντίδρασης (Σχ. 29.3).
- (8) Να μπορείτε να διατυπώνετε το *νόμο των Einstein-Stark* και να ορίζετε την *κβαντική απόδοση* μιας φωτοχημικής αντίδρασης (Εξ. (29.2.1) και Παράδειγμα 29.2).
- (9) Να μπορείτε να διατυπώνετε τις διαδικασίες που συμβαίνουν μετά τη φωτοχημική έναρξη μιας αντίδρασης (Πλαίσιο 29.1).

- (10) Να γράφετε τους νόμους ταχύτητας για τις φωτοχημικές αντιδράσεις (Εξ. (29.2.2)).
- (11) Να περιγράφετε το διαχωρισμό ισοτόπων με laser (Ενότητα 29.2(6)).
- (12) Να εξηγείτε τη σημασία και το μηχανισμό της φωτοευαισθητοποίησης των αντιδράσεων (Ενότητα 29.2(γ)).
- (13) Να εξηγείτε πώς η κατάλυση αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης και να κατατάσσετε τα διάφορα είδη (Ενότητα 29.3).
- (14) Να μπορείτε να διατυπώνετε την έννοια της αυτοκατάλυσης και να εξηγείτε πώς επηρεάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης (Ενότητα 29.3).
- (15) Να περιγράφετε το μηχανισμό Lotka-Volterra μιας χημικής ταλάντωσης (Εξ. (29.4.1)) και να υπολογίζετε την περιοδική μεταβολή στις συγκεντρώσεις (Σχ. 29.7 και 29.8).
- (16) Να εξηγείτε τι σημαίνει ένας οριακός κύκλος (Σχ. 29.9).
- (17) Να μπορείτε να διατυπώνετε το μηχανισμό brusselator (Εξ. (29.4.2)), και το μηχανισμό oregonator (Εξ. (29.4.3)).
- (18) Να μπορείτε να διατυπώνετε τις απαραίτητες συνθήκες για μια χημική ταλάντωση, και να εξηγείτε την έννοια της διπλής ευστάθειας (Σχ. 29.10).
- (19) Να περιγράφετε πώς η φωτόλυση λάμπης και οι τεχνικές ροής χρησιμοποιούνται στη μελέτη ταχέων αντιδράσεων (Ενότητες 29.5 (α) και (β)).
- (20) Να περιγράφετε πώς η τεχνική της αποκατάστασης χρησιμοποιείται στη μελέτη ταχέων αντιδράσεων, και να εξάγετε εκφράσεις για τον χρόνο αποκατάστασης συναρτήσει των σταθερών ταχύτητας (Εξ. (25.5.7) και Παράδειγμα 29.4).

## Εισαγωγή

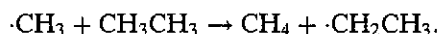
Πολλές αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μηχανισμούς πολλών διαδοχικών σταδίων, ενώ άλλες γίνονται με πρακτικά σημαντικές ταχύτητες μόνο παρουσία ενός καταλύτη. Σε μερικές περιπτώσεις, όταν το αντιδρόν σύστημα είναι μακριά από την ισορροπία, οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται με έναν ιδιαίτερο τρόπο. Σε αυτό το κεφάλαιο, δλέπουμε πώς οι ιδέες που εισήχθησαν στο Κεφάλαιο 28 μπορούν να αναπτυχθούν ώστε να συμπεριλαμβάνουν τα παραπάνω είδη αντιδράσεων.

### 29.1 Αλυσιδωτές αντιδράσεις

Πολλές αντιδράσεις αέριας φάσης, καθώς και αντιδράσεις πολυμερισμού, είναι αλυσιδωτές αντιδράσεις, κατά τις οποίες ένα δραστικό ενδιάμεσο (που είναι συχνά μια ελεύθερη ρίζα, ένα άτομο ή μέρος ενός σταθερού μορίου με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο) που δημιουργείται σε ένα στάδιο του μηχανισμού συμμετέχει στα επόμενα στάδια.

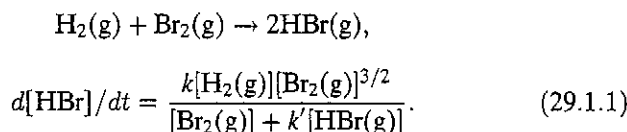
### 29.1(α) Δομή των αλυσιδωτών αντιδράσεων

Σε μια αλυσιδωτή αντίδραση μπορεί κανείς να διακρίνει ορισμένα βασικά στάδια. Κατά το στάδιο έναρξης σχηματίζονται οι πρώτες ρίζες από σταθερά (με συζευγμένο spin) μόρια. Για παράδειγμα, άτομα Cl σχηματίζονται από τη διάσπαση μορίων Cl<sub>2</sub> είτε με κρούσεις (σε μια θερμική αντίδραση, που προκαλείται δηλαδή από θερμότητα) είτε με απορρόφηση φωτός (σε μια φωτοχημική αντίδραση). Οι ρίζες που παράγονται στο στάδιο έναρξης αντιδρούν με άλλα μόρια συζευγμένου spin κατά το στάδιο διάδοσης της αντίδρασης. Από κάθε τέτοια αντίδραση δημιουργείται μια νέα ρίζα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην αντίδραση του αιθανίου με τη μεθυλική ρίζα CH<sub>3</sub>:

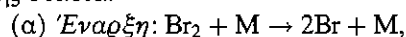


(Η τελεία αντιστοιχεί στο ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και χαρακτηρίζει τη ρίζα.) Σε μερικές περιπτώσεις η αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων της μιας ριζών, οπότε πρόκειται για ένα στάδιο διακλάδωσης. Θα μελετήσουμε τις διακλαδισμένες αντιδράσεις στην Ενότητα 29.1(γ). Σε άλλες περιπτώσεις, η ρίζα μπορεί να αντιδράσει με ένα μόριο προϊόντος που έχει σχηματιστεί σε κάποιο προηγούμενο στάδιο της αντίδρασης. Αυτό ελαττώνει την ολική ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος, και καλείται στάδιο παρεμπόδισης. Για παράδειγμα, σε μια φωτοχημική αντίδραση στην οποία σχηματίζεται HBr από H<sub>2</sub> και Br<sub>2</sub>, ένα άτομο H μπορεί να αντιδράσει με ένα μόριο HBr, καταλήγοντας σε H<sub>2</sub>+Br. Αυτό όμως δεν σπάει την αλυσίδα, επειδή μια ρίζα (·H) δημιουργεί μιαν άλλη (·Br). Τα στάδια κατά τα οποία οι ρίζες είτε συνδέονται μεταξύ τους είτε απομακρύνονται λέγονται στάδια τερματισμού, διότι τότε η αλυσιδωτή αντίδραση σταματάει. Για παράδειγμα, η αλυσίδα τερματίζεται όταν δύο ρίζες ·CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> διμεριστούν. Κάποιες από τις ρίζες απομακρύνονται αντιδρώντας με τα τοιχώματα του δοχείου και τερματίζουν έτσι την αλυσίδα. Άλλες μπορούν να εξουδετερωθούν κατά την αντίδραση με άλλες ρίζες που εισάγονται στο δοχείο αντίδρασης. Το μόριο του οξειδίου του αζώτου(II), NO, έχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και έτσι δεσμεύει τις ρίζες πολύ αποτελεσματικά. Η παρατήρηση ότι μια αντίδραση σταματάει όταν προστεθεί NO, είναι μια καλή ένδειξη ότι συμβαίνει με αλυσιδωτό μηχανισμό.

Μια αλυσιδωτή αντίδραση συχνά οδηγεί σε έναν πολύπλοκο νόμο ταχύτητας. Ως πρώτο παράδειγμα θεωρήστε τη θερμική αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και βρωμίου. Η ολική αντίδραση και ο παρατηρούμενος νόμος ταχύτητας έχουν ως εξής:



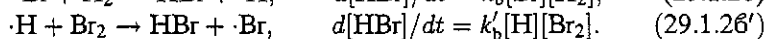
Η πολυπλοκότητα του νόμου ταχύτητας φανερώνει την ύπαρξη ενός αλυσιδωτού μηχανισμού. Ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει τα εξής στάδια:



$$d[\text{Br}]/dt = 2k_a[\text{Br}_2][\text{M}] = 2k_a[\text{Br}_2]. \quad (29.1.2\alpha)$$

(Το M είναι ένα αδρανές μόριο· ενσωματώνουμε λοιπόν τη συγκέντρωσή του στη σταθερά  $k_a$  και γράφουμε  $k_a = k'_a[\text{M}]$ .)

(β) Διάδοση:

(γ) Παρεμπόδιση:  $\cdot\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{Br}$ ,

$$d[\text{HBr}]/dt = -k_c[\text{H}][\text{HBr}]. \quad (29.1.2\gamma)$$

(δ) Τερματισμός:  $\cdot\text{Br} + \cdot\text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$ ,

$$d[\text{Br}]/dt = -2k'_d[\text{Br}]^2[\text{M}] = -2k_d[\text{Br}]^2. \quad (29.1.2\delta)$$

Η ολική ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος HBr είναι

$$d[\text{HBr}]/dt = k_b[\text{Br}][\text{H}_2] + k'_b[\text{H}][\text{Br}_2] - k_c[\text{H}][\text{HBr}]. \quad (29.1.3)$$

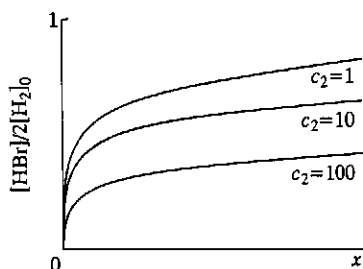
Υπάρχουν τώρα δύο τρόποι επίλυσης του προβλήματος. Ο ένας είναι να λύσουμε το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων αριθμητικά, χωρίς καμία άλλη προσέγγιση. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να υπολογιστούν όλες οι συγκεντρώσεις και να προσαρμοστούν οι σταθερές ταχύτητας έτσι ώστε να επιτευχθεί μέγιστη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Ένας άλλος τρόπος (ο μοναδικός μέχρι πρόσφατα) είναι η αναζήτηση προσεγγιστικών λύσεων, έτσι ώστε να υπάρχει συμφωνία με τον εμπειρικό νόμο ταχύτητας. Εφαρμόζουμε λοιπόν την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για τις συγκεντρώσεις όλων των ενδιάμεσων (στο παράδειγμά μας,  $\cdot\text{H}$  και  $\cdot\text{Br}$ ), οπότε γράφουμε:

$$d[\text{H}]/dt = k_b[\text{Br}][\text{H}_2] - k'_b[\text{H}][\text{Br}_2] - k_c[\text{H}][\text{HBr}] = 0,$$

$$d[\text{Br}]/dt = 2k_a[\text{Br}_2] - k_b[\text{Br}][\text{H}_2] + k'_b[\text{H}][\text{Br}_2] + k_c[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_d[\text{Br}]^2 = 0.$$

Λύνοντας το σύστημα των εξισώσεων ως προς  $[\text{H}]$  και  $[\text{Br}]$ , και αντικαθιστώντας στην Εξ. (29.1.3), προκύπτει η έκφραση:

$$d[\text{HBr}]/dt = \frac{2k_b(k_a/k_d)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_c/k'_b)[\text{HBr}]} \quad (29.1.4)$$



Σχ. 29.1: Η αριθμητική ολοκλήρωση του νόμου ταχύτητας για το HBr (Εξ. (29.1.4)) μπορεί να μας δείξει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του HBr ως προς το χρόνο. Οι ολοκληρώσεις έχουν γίνει με στοιχειομετρικές αρχικές αναλογίες των  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , όπου  $x = c_1 t$ ,  $c_1 = \frac{1}{2} k[\text{H}_2]_0$ ,  $c_2 = 2k' - 1$ .

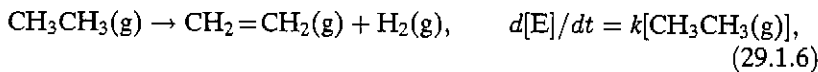
Η έκφραση αυτή είναι ίδια με τον εμπειρικό νόμο (Εξ. (29.1.1)), και, όπως φαίνεται, για τις δύο εμπειρικές σταθερές ταχύτητας ισχύουν οι:

$$k = 2k_b(k_a/k_d)^{1/2}, \quad k' = k_c/k'_b. \quad (29.1.5)$$

Το σημείο αυτό συνήθως ήταν το τέλος των υπολογισμών. Όμως τώρα μπορούμε να κάνουμε χρήση υπολογιστών – κάτι που δεν κάναμε κατά την έρευνα του νόμου ταχύτητας – ώστε να ολοκληρώσουμε αριθμητικά τον προσεγγιστικό νόμο ταχύτητας. Έτσι έχουμε τη δυνατότητα να προβλέψουμε τη χρονική εξάρτηση της συγκέντρωσης του HBr. Μερικά τυπικά αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ. 29.1: δείχνουν πώς η ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων είναι βραδεία όταν το στάδιο παρεμπόδισης είναι σημαντικό.

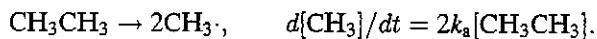
Μερικές αλυσιδωτές αντιδράσεις συμβαίνει να δίνουν απλούς νόμους ταχύτητας, γεγονός που υπογραμμίζει το ότι θα πρέπει να είμαστε προσεκτικοί κατά την ανάλυση των κινητικών δεδομένων. Για παράδειγμα,

η αφυδρογόνωση του αιθανίου σε αιθένιο (E) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως:

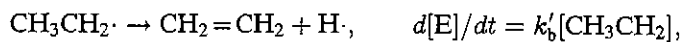
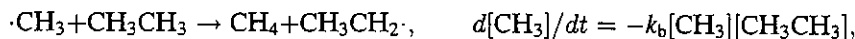


και η “προφανής” εξήγηση είναι ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα με ένα μηχανισμό Lindemann-Hinshelwood. Παρ’ όλ’ αυτά, νεότερα πειράματα έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σχηματίζονται οι ρίζες μεθυλίου και αιθυλίου, που σημαίνει ότι η αντίδραση συμβαίνει με έναν αλυσιδωτό μηχανισμό. Έχει προταθεί ο μηχανισμός Rice-Herzfeld:

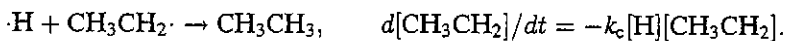
(α) Έναρξη:



(β) Διάδοση:



(γ) Τερματισμός:



Η εφαρμογή της προσέγγισης της στάσιμης κατάστασης καθώς και η επιβολή ορισμένων συνθηκών σχετικά με τα μεγέθη των σταθερών ταχύτητας (Πρόβλημα 29.2) δίνουν το νόμο ταχύτητας

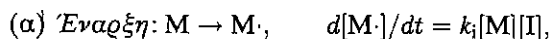
$$d[\text{E}]/dt = (k_a k'_b k''_b / k_c)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CH}_3],$$

σε συμφωνία με την παρατηρούμενη κινητική πρώτης τάξεως.

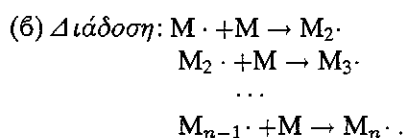
### 29.1(6) Πολυμερισμός

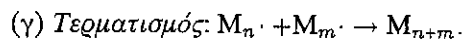
Υπάρχουν δύο γενικοί τύποι αντιδράσεων πολυμερισμού, ο αλυσιδωτός πολυμερισμός και ο σταδιακός πολυμερισμός.

Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό, ένα ενεργοποιημένο μονομερές (M) αντιδρά με ένα άλλο μονομερές, ενώνεται με αυτό, η νέα μονάδα αντιδρά με ένα άλλο μονομερές, κ.ο.κ., με αποτέλεσμα την απότομη ανάπτυξη μιας επιμέρους πολυμερικής αλυσίδας από κάθε ενεργοποιημένο μονομερές. Οι πολυμερισμοί προσθήκης του αιθυλενίου, του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και του στυρενίου αποτελούν παραδείγματα αυτής της διαδικασίας. Σε κάθε τέτοια αντίδραση υπάρχουν τρία βασικά στάδια:



όπου I είναι ο καταλύτης έναρξης. Εδώ δείχνουμε μια αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό μιας ρίζας, σε μερικούς όμως πολυμερισμούς το στάδιο έναρξης οδηγεί στο σχηματισμό ενός κατιοντικού ή ανιοντικού φορέα της αλυσίδας.





Εάν υποθέσουμε ότι η ταχύτητα τερματισμού είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας, ο νόμος ταχύτητας για τον τερματισμό μπορεί να γραφεί ως

$$d[R]/dt = -2k_t[R]^2,$$

όπου  $[R]$  είναι η ολική συγκέντρωση της ρίζας. Στην πράξη μπορεί να συμμετέχουν και άλλα στάδια τερματισμού ή παράλληλες αντιδράσεις, όπως η μεταφορά σχηματισμού αλυσίδας, όπου η αντίδραση  $R \cdot + M \rightarrow R + M \cdot$  δημιουργεί μία νέα αλυσίδα σε βάρος της αρχικής.

Κατά το μεγαλύτερο μέρος της διάρκειας του πολυμερισμού, η ολική συγκέντρωση των ριζών παραμένει περίπου σταθερή (ενώ τα μήκη των αλυσίδων μεγαλώνουν), οπότε μπορούμε να εφαρμόσουμε την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης και να γράψουμε

$$d[R]/dt = k_i[M][I] - 2k_t[R]^2 = 0.$$

Η συγκέντρωση των ριζών στη στάσιμη κατάσταση είναι

$$[R] = \{(k_i/2k_t)[M][I]\}^{1/2}. \quad (29.1.7)$$

Η ταχύτητα διάδοσης των αλυσίδων (η ταχύτητα με την οποία το μονομερές καταναλώνεται) είναι

$$d[M]/dt = -k_p[R][M].$$

Έτσι,

$$d[M]/dt = -k_p(k_i/2k_t)^{1/2}[I]^{1/2}[M]^{3/2}. \quad (29.1.8)$$

Ως *κινητικό μήκος της αλυσίδας* (σύμβολο:  $\chi$ ) ορίζεται ο λόγος της ταχύτητας διάδοσης προς την ταχύτητα έναρξης:

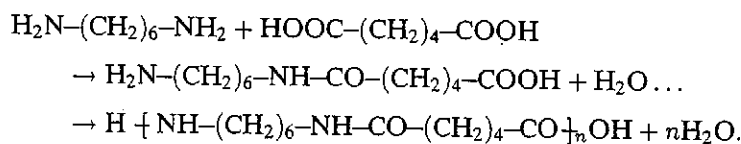
$$\chi = \text{Ταχύτητα διάδοσης/ταχύτητα έναρξης}. \quad (29.1.9)$$

Στην προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης μπορούμε να γράψουμε

$$\begin{aligned} \chi &= k_p(k_i/2k_t)^{1/2}[I]^{1/2}[M]^{3/2}/k_i[M][I] \\ &= \{k_p/(2k_t k_i)^{1/2}\}[M]^{1/2}/[I]^{1/2}. \end{aligned}$$

Επιπλέον, όταν τα στάδια τερματισμού συμβαίνουν πιο αργά από τα στάδια έναρξης τότε το μέσο μήκος του πολυμερούς είναι μεγάλο. Εάν έχουν την ίδια ταχύτητα, τότε τα πολυμερή δεν μεγαλώνουν και το μέσο μήκος είναι περίπου ίσο με τη μονάδα. Το μήκος του πολυμερούς μπορεί τότε να ταυτιστεί με το κινητικό μήκος της αλυσίδας, και από την τελευταία εξίσωση συμπεραίνουμε ότι όσο πιο μικρή είναι η ταχύτητα έναρξης (όπως καθορίζεται από τη σταθερά ταχύτητας  $k_i$  και τη συγκέντρωση του καταλύτη έναρξης  $[I]$ ) τόσο μακρύτερο είναι το μέσο μήκος αλυσίδας, άρα και μεγαλύτερο το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Μερικές συνέπειες του μοριακού βάρους των μακρομορίων εξετάστηκαν στο Κεφάλαιο 25: εδώ βλέπουμε πώς αυτές μπορούν να ελεγχθούν μέσω της κινητικής μελέτης.

Ο δεύτερος τύπος πολυμερισμού είναι ο σταδιακός πολυμερισμός όπου το πολυμερές οικοδομείται με μια σειρά επιμέρους αντιδράσεων, που συμβαίνουν με απόσπαση ενός μικρού μορίου (συνήθως  $H_2O$ ). Τέτοιος είναι και ο μηχανισμός για την παραγωγή πολυαμιδίων (νάυλον):



Οι πολυεστέρες και οι πολυουρεθάνες σχηματίζονται με τον ίδιο τρόπο (οι τελευταίες χωρίς απόσπαση). Ένας πολυεστέρας, για παράδειγμα, μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμα της σταδιακής συμπύκνωσης ενός υδροξυοξέος  $HO \dots COOH$ . Θεωρώντας ότι ένας πολυεστέρας σχηματίζεται από το μονομερές  $A - B$ , όπου το  $A$  είναι η όξινη ομάδα και το  $B$  η βασική ομάδα, θα δείξουμε με ποιο τρόπο μπορούμε από το μηχανισμό αντίδρασης να προβλέψουμε την κατανομή των μοριακών βαρών.

Υποθέτουμε ότι η σταθερά ταχύτητας για τη συμπύκνωση είναι ανεξάρτητη του μήκους της αλυσίδας. Η συμπύκνωση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δευτέρας τάξεως ως προς τη συγκέντρωση μιας από τις δραστικές ομάδες (π.χ. της  $A$ ):

$$d[A]/dt = -k[A]^2.$$

Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση που ο πολυμερισμός καταλύεται από την πρόσθεση ενός οξέος του οποίου η συγκέντρωση διατηρείται σταθερή: όταν η όξινη κατάλυση γίνεται από το ίδιο το μονομερές, τότε ο νόμος ταχύτητας θα είναι τρίτης τάξεως ως προς  $[A]$ . Η λύση του παραπάνω νόμου ταχύτητας δίνεται από την Εξ. (28.2.17) και είναι:

$$[A] = [A]_0 / (1 + kt[A]_0). \quad (29.1.10)$$

Το ποσοστό των  $A$  ομάδων που έχουν συμπυκνωθεί σε χρόνο  $t$  είναι

$$p = ([A]_0 - [A]) / [A]_0, \quad (29.1.11)$$

έτσι από την Εξ. (29.1.10) έχουμε

$$1/(1 - p) = 1 + kt[A]_0. \quad (29.1.12)$$

Το επόμενο βήμα είναι να συσχετίσουμε το  $p$  με το μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς. Το  $p$  είναι ίσο με την πιθανότητα μια ομάδα (π.χ. η  $A$ ) να έχει σχηματίσει δεσμό με ένα άλλο μόριο (στην αρχή της αντίδρασης  $p = 0$  στο τέλος  $p = 1$ ). Η πιθανότητα ένα πολυμερές να αποτελείται από  $n$  μονομερή (δηλαδή να είναι  $n$ -μερές) είναι ίση με την πιθανότητα να έχει  $n - 1$   $A$  ομάδες που αντέδρασαν και μία  $A$  ομάδα που δεν αντέδρασε. Η πρώτη πιθανότητα είναι  $p^{n-1}$ , η δεύτερη πιθανότητα είναι  $1 - p$  έτσι, η ολική πιθανότητα να βρεθεί ένα  $n$ -μερές είναι

$$P_n = p^{n-1}(1-p). \quad (29.1.13)$$

Αυτή είναι η βασική εξίσωση για την πρόβλεψη του μοριακού βάρους.

Κατ' αρχάς, ελέγξτε ότι η πιθανότητα είναι ορθά κανονικοποιημένη. Δηλαδή, η ολική πιθανότητα επιλογής οποιουδήποτε  $n$ -μερούς, για  $n$  από 1 μέχρι  $N$ , πρέπει να είναι μονάδα:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} P_n &= (1-p) \sum_{n=1}^{\infty} p^{n-1} = \{(1-p)/p\} \sum_{n=1}^{\infty} p^n \\ &= \{(1-p)/p\} \left\{ \left( \sum_{n=0}^{\infty} p^n \right) - 1 \right\} = 1, \end{aligned}$$

όπου έχει χρησιμοποιηθεί ότι

$$\sum_{n=0}^{\infty} p^n = 1 + p + p^2 + \dots = 1/(1-p).$$

Στη συνέχεια υπολογίστε το μέσο μήκος της αλυσίδας ( $\chi$ ). Αυτό είναι η μέση τιμή του  $n$ , δηλαδή το σταθμισμένο άθροισμα των  $n$ , με βάρος την πιθανότητα εμφάνισης του καθενός (Εξ. (26.1.6)):

$$\begin{aligned} \chi = \langle n \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} n P_n = (1-p) \sum_{n=1}^{\infty} n p^{n-1} \\ &= (1-p)(d/dp) \sum_{n=1}^{\infty} p^n = (1-p)(d/dp) \{p/(1-p)\} \\ &= 1/(1-p). \end{aligned} \quad (29.1.14)$$

Η μορφή της συνάρτησης αυτής φαίνεται στο Σχ. 29.2. Είναι φανερό ότι χρειάζεται το  $p$  να είναι πολύ κοντά στη μονάδα για να έχουμε πολυμερή υψηλών μοριακών βαρών. Συνδυάζοντας την έκφραση αυτή με την Εξ. (29.1.12), καταλήγουμε στην απλή σχέση

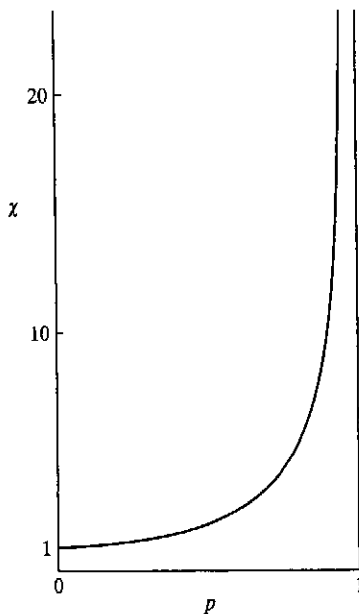
$$\chi = 1 + kt[A]_0 \quad (29.1.15)$$

για την αύξηση του μέσου μήκους της πολυμερούς αλυσίδας.

### Παράδειγμα 29.1

Εξάγετε μία έκφραση για το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς συμπίκνωσης.

- *Μέθοδος.* Το μέσο μοριακό βάρος ορίζεται από την Εξ. (25.1.2α). Η μάζα ενός  $n$ -μερούς είναι  $nM_{\text{μον}}$ , όπου  $M_{\text{μον}}$  είναι η μάζα ενός μονομερούς (αγνοούμε μικρές αλληλεπιδράσεις των άκρων της αλυσίδας). Το κλάσμα μάζας στο δείγμα είναι  $nM_{\text{μον}}P_n/M$ , όπου  $M$  είναι η ολική μάζα του δείγματος (το άθροισμα σε όλα τα  $nM_{\text{μον}}P_n$ ). Υπολογίστε τα αθροίσματα χρησιμοποιώντας την έκφραση της  $P_n$  από την Εξ. (29.1.13). Χρησιμοποιήστε το τέχνασμα της διαφορίσης για το συσχετισμό των αθροισμάτων  $np^n$  με τα αθροίσματα  $p^n$ .



Σχ. 29.2: Το μέσο μήκος της αλυσίδας ενός πολυμερούς ως συνάρτηση του ποσοστού,  $p$ , των μονομερών που αντέδρασαν. Παρατηρήστε ότι το  $p$  πρέπει να είναι πολύ κοντά στη μονάδα για να προκύπτουν μακρές αλυσίδες.



- *Απάντηση.* Η ολική μάζα είναι

$$M = M_{\mu\omicron\nu} \sum_n n P_n = M_{\mu\omicron\nu} \chi = M_{\mu\omicron\nu} / (1 - p).$$

Άρα, το μέσο μοριακό βάρος κατά μάζα είναι

$$\begin{aligned} \langle M_f \rangle_M &= (1/M) \sum_n M_n M_{f,n} = \{(1-p)/M_{\mu\omicron\nu}\} \sum_n \{n M_{\mu\omicron\nu} P_n\} \{n M_{\mu\omicron\nu}\} \\ &= M_{\mu\omicron\nu} (1-p) \sum_n n^2 P_n = M_{\mu\omicron\nu} (1-p)^2 \sum_n n^2 p^{n-1} \\ &= M_{\mu\omicron\nu} (1-p)^2 \{(1+p)/(1-p)^3\} = M_{\mu\omicron\nu} (1+p)/(1-p). \end{aligned}$$

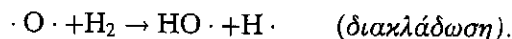
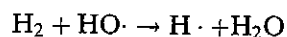
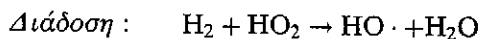
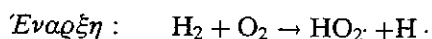
- *Σχόλιο.* Το μέσο μοριακό βάρος κατά μάζα προσδιορίζεται με μία από τις μεθόδους που αναλύονται στο Κεφάλαιο 25 (π.χ. σκέδαση φωτός).
- *Άσκηση.* Υπολογίστε (α) το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και (β) το λόγο των μέσων μοριακών βαρών κατά μάζα και κατά αριθμό.

$$[(\alpha) M_{\mu\omicron\nu} / (1-p), (\beta) 1+p]$$

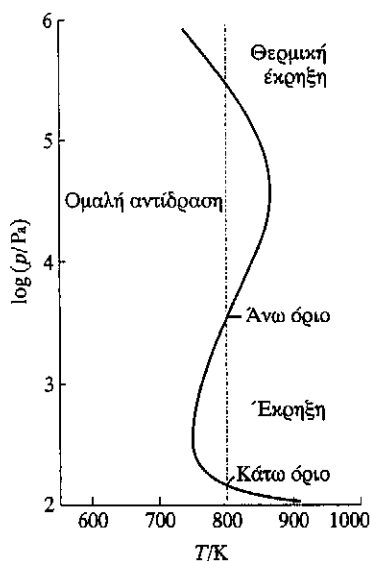
### 29.1(γ) Εκρήξεις

Ορισμένες αντιδράσεις οδηγούν σε έκρηξη, είτε λόγω σχεδιασμού, είτε λόγω ατυχήματος. Υπάρχουν δύο τύποι εκρήξεων. Η *θερμική έκρηξη* οφείλεται στην αλότομη αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία. Εάν η ενέργεια μιας εξώθερμης αντίδρασης δεν μπορεί να διαφύγει, η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται, και η αντίδραση επιταχύνεται. Έτσι ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας αυξάνεται ακόμα περισσότερο, και η αντίδραση επιταχύνεται ακόμη περισσότερο με καταστροφικούς ρυθμούς. Η *διακλαδισμένη αλυσιδωτή έκρηξη* συμβαίνει όταν σε μια αντίδραση εμφανίζονται στάδια διακλάδωσης· ο αριθμός των ριζών που διαδίδουν την αλυσίδα αυξάνεται τότε εκθετικά, και η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη.

Ένα παράδειγμα και των δύο τύπων εκρήξεων αποτελεί η αντίδραση υδρογόνου/οξυγόνου,  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Αν και η ολική αντίδραση είναι πολύ απλή, ο μηχανισμός είναι αρκετά πολύπλοκος και δεν έχει ακόμη πλήρως διευκρινιστεί. Είναι γνωστό ότι υπεισέρχεται μία αλυσιδωτή αντίδραση, και ότι στους *φορείς της αλυσίδας* (οι ρίζες που εμφανίζονται στα στάδια διάδοσης) περιλαμβάνονται οι ρίζες H, O, HO και HO<sub>2</sub>. Κάποια από τα στάδια είναι τα παρακάτω:

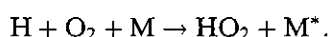


Τα τελευταία δύο στάδια διακλάδωσης είναι σε θέση να οδηγήσουν σε διακλαδισμένη αλυσιδωτή έκρηξη. Παρ' όλ' αυτά, η πιθανότητα μιας έκρηξης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση του συστήματος, και οι περιοχές έκρηξης της αντίδρασης φαίνονται στο Σχ. 29.3. Σε πολύ χαμηλές πιέσεις το σύστημα είναι έξω από την περιοχή έκρηξης



Σχ. 29.3: Τα όρια έκρηξης για την αντίδραση  $H_2 + O_2$ . Στις περιοχές έκρηξης η αντίδραση οδηγεί σε έκρηξη όταν η θέρμανση γίνεται ομογενώς.

και το μείγμα αντιδρά ομαλά. Σ' αυτές τις χαμηλές πιέσεις οι φορείς της αλυσίδας που παράγονται στα στάδια διακλάδωσης φτάνουν έως τα τοιχώματα του δοχείου όπου και επανασυνδέονται (με απόδοση που εξαρτάται από τη σύσταση των τοιχωμάτων). Η αύξηση της πίεσης (κατά μήκος της διακεκομμένης γραμμής στο σχήμα), οδηγεί το σύστημα πέρα από το *πρώτο όριο έκρηξης* (προσέξτε ότι η θερμοκρασία πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 730 K). Το μείγμα τότε εκρήγνυται, επειδή οι φορείς της αλυσίδας αντιδρούν πριν φτάσουν στα τοιχώματα και οι αντιδράσεις διακλάδωσης είναι ικανές να οδηγήσουν σε έκρηξη. Για πιέσεις μεγαλύτερες από το *δεύτερο όριο έκρηξης*, η αντίδραση είναι ομαλή. Η πίεση είναι τώρα τόσο μεγάλη ώστε οι ρίζες που παράγονται από τις αντιδράσεις διακλάδωσης επανασυνδέονται μέσα στο ίδιο το αέριο, όπου συμβαίνουν αντιδράσεις όπως η  $H + O_2 \rightarrow HO_2$ . Τέτοιες αντιδράσεις επανασύνδεσης συμβαίνουν με κρούσεις τριών σωμάτων, όπου το τρίτο σώμα (M) απαγάγει την περίσσεια ενέργεια επανασύνδεσης:



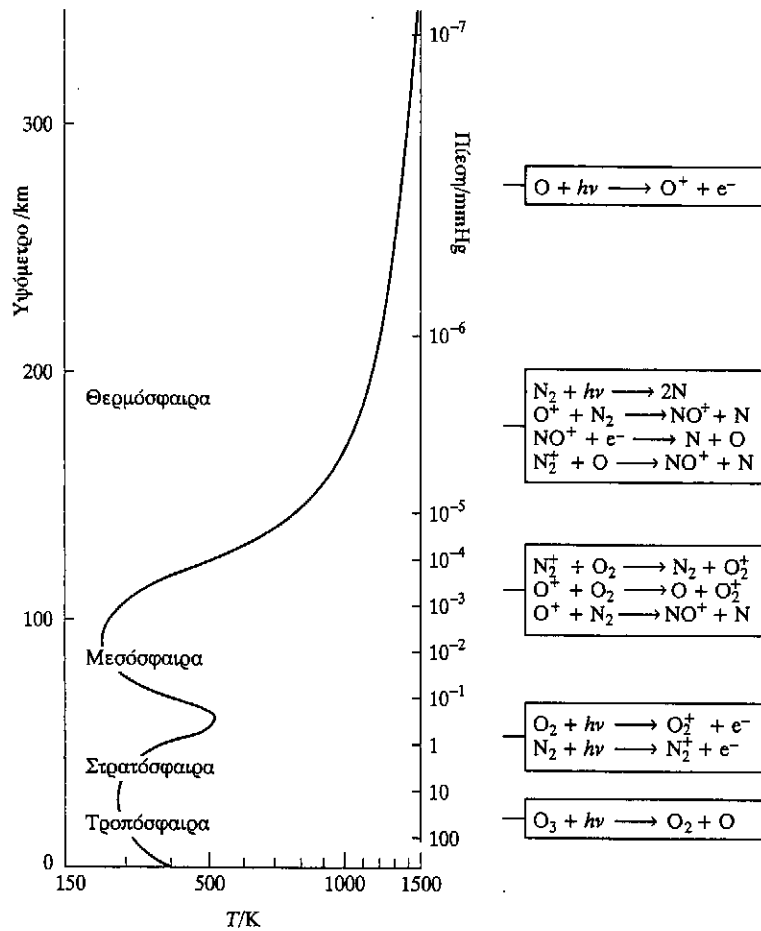
Στις χαμηλές πιέσεις, οι κρούσεις τριών σωμάτων είναι ασήμαντες, και τέτοιες αντιδράσεις δεν μπορούν να συμβούν. Στις υψηλότερες πιέσεις, όπου οι κρούσεις τριών σωμάτων είναι σημαντικές, η εκρηκτική διάδοση της αλυσίδας (λόγω των ριζών του σταδίου διακλάδωσης) παρεμποδίζεται διότι το  $HO_2$  δεν συμμετέχει στη διακλάδωση. Εάν η πίεση αυξηθεί ακόμη πιο πολύ (πάνω από το *τρίτο όριο έκρηξης*), η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται τόσο πολύ ώστε να συμβαίνει θερμική έκρηξη.

## 29.2 Φωτοχημικές αντιδράσεις

Πολλές αντιδράσεις μπορούν να ενεργοποιηθούν με την απορρόφηση φωτός. Οι πιο σημαντικές είναι οι φωτοχημικές διεργασίες που απορροφούν την ενέργεια ακτινοβολίας του ήλιου. Διεργασίες σαν αυτές οδηγούν στη θέρμανση της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της ημέρας με την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας με μία σειρά αντιδράσεων (όπως αυτές που φαίνονται στο Σχ. 29.4). Άλλο παράδειγμα αποτελεί η απορρόφηση ερυθρού και μπλε φωτός από τη χλωροφύλλη, ενέργεια που στη συνέχεια χρησιμοποιείται για τη σύνθεση υδρογονανθράκων. Οι φωτοχημικές διεργασίες μπορούν να προκαλέσουν και ανεπιθύμητα φαινόμενα, όπως η αποσύνθεση των πολυμερών και ο σχηματισμός του φωτοχημικού νέφους, αλλά έχουν και καλλιτεχνικές εφαρμογές, όπως στην τέχνη της φωτογραφίας. Χωρίς φωτοχημικές διεργασίες, ο κόσμος θα ήταν απλά ένας θερμός άγονος βράχος. Μία περίληψη των διεργασιών που μπορούν να συμβούν έπειτα από μια φωτοχημική διέγερση δίνεται στο Πλαίσιο 29.1.

### 29.2(α) Κβαντική απόδοση

Ένα μόριο αποκτά αρκετή ενέργεια για να αντιδράσει, απορροφώντας φωτόνια. Ο *Νόμος των Einstein-Stark* λέει ότι ένα μόνο φωτόνιο απορροφάται από κάθε μόριο που είναι υπεύθυνο για το πρώτο στάδιο φωτοχημικής διεργασίας. Όμως ο νόμος αυτός δεν ισχύει σε όλες τις συνθήκες: σε μία δέσμη laser η πυκνότητα φωτονίων είναι τόσο υψηλή, ώστε ένα μόριο μπορεί να απορροφήσει περισσότερα από ένα φωτόνια. Πράγματι, στη μέθοδο διαχωρισμού ισοτόπων με laser, που περιγράφουμε πιο κάτω, ένα μόνο μόριο μπορεί να απορροφήσει δεκάδες



Σχ. 29.4: Η κατανομή της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα, και μερικές από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν. Το μέγιστο της θερμοκρασίας στα 50 km περίπου οφείλεται στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω των αντιδράσεων ιονισμού των  $O_2$  και  $N_2$ .

υπέρυθρων φωτονίων από μια δέσμη laser  $CO_2$  μεγάλης έντασης. Κάτω από συνήθεις συνθήκες, ο Νόμος των Einstein-Stark ισχύει, αλλά δεν συνεπάγεται ότι για κάθε φωτόνιο που απορροφάται καταστρέφεται ένα μόνο αντιδρόν μόριο. Διότι, ενώ κάθε φωτόνιο διασπά (ή διεγείρει) ένα μόριο, μια επακόλουθη αλυσιδωτή αντίδραση μπορεί να οδηγήσει στην καταστροφή περισσότερων μορίων (και στο σχηματισμό αρκετών μορίων προϊόντων, πιθανώς διαφορετικών ειδών). Ο λόγος του αριθμού των μορίων που αντιδρούν προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται, λέγεται *κβαντική απόδοση της αντίδρασης* (σύμβολο:  $\Phi$ ):

$$\Phi = \frac{\text{Αριθμός αντιδρώντων μορίων που καταστράφηκαν}}{\text{Αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} \quad (29.2.1)$$

Στη φωτόλυση του HI, για παράδειγμα, οι διαδικασίες είναι  $HI + h\nu \rightarrow H + I$ ,  $H + HI \rightarrow H_2 + I$ ,  $2I \rightarrow I_2$ , και έτσι η κβαντική απόδοση έχει την τιμή δύο επειδή η απορρόφηση ενός φωτονίου οδηγεί στην καταστροφή δύο μορίων HI. Σε μια αλυσιδωτή αντίδραση η κβαντική απόδοση μπορεί

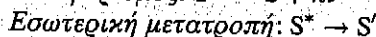
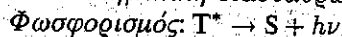
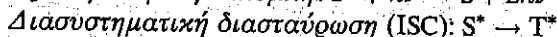
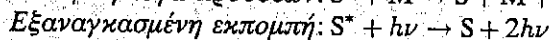
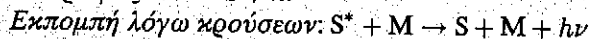
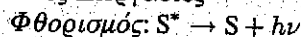
να είναι πολύ μεγάλη, και τιμές γύρω στο  $10^4$  είναι συνηθισμένες. Σε αυτές τις περιπτώσεις η αλυσιδωτή αντίδραση ενεργεί ως ενισχυτής του αρχικού σταδίου απορρόφησης.

### Πλαίσιο 29.1 Φωτοχημικές διεργασίες

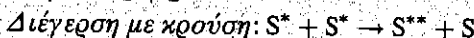
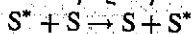
Στα επόμενα συμβολίζουμε με S τις απλές καταστάσεις και με T τις τριπλές καταστάσεις. Τα A, B και M είναι αυθαίρετα.

Πρωτογενής απορρόφηση:  $S \rightarrow S^*$  ακολουθούμενη από δονητική και περιστροφική αποδιέγερση.

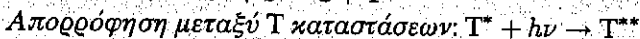
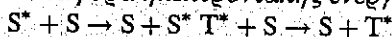
Φυσικές Διεργασίες



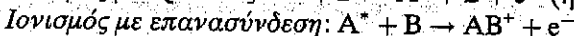
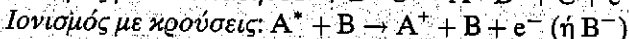
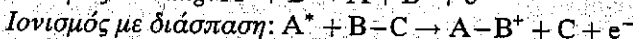
Μεταφορά ηλεκτρονιακής ενέργειας S καταστάσεων:



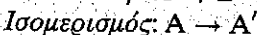
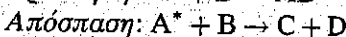
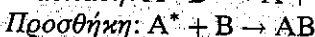
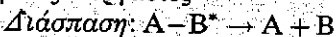
Μεταφορά ηλεκτρονιακής ενέργειας T καταστάσεων:



Ιονισμός:



Χημικές διεργασίες



### Παράδειγμα 29.2

Η κβαντική απόδοση του σχηματισμού αιθανίου από 4-επτανόνη με φως 313 nm είναι 0,21. Πόσα μόρια κετόνης ανά δευτερόλεπτο, και πόσα γραμμομόρια ανά δευτερόλεπτο καταστρέφονται όταν το δείγμα ακτινοβολείται από μια πηγή 50 W και 313 nm κάτω από συνθήκες ολικής απορρόφησης;

- *Μέθοδος.* Υπολογίστε τον αριθμό φωτονίων που εκπέμπονται από τη λάμπα ανά δευτερόλεπτο· όλα απορροφώνται (εκ παραδοχής)· ο αριθμός μορίων που καταστρέφονται ανά δευτερόλεπτο είναι ο αριθμός φωτονίων που απορροφώνται επί την κβαντική απόδοση.
- *Απάντηση.* Η ενέργεια ενός φωτονίου 313 nm είναι

$$hc/\lambda = 6,35 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

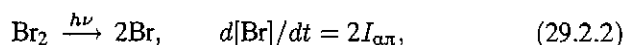
Μια πηγή 50 W επομένως, εκπέμπει φωτόνια με ρυθμό

$$(50 \text{ J s}^{-1}) / (6,35 \times 10^{-19} \text{ J}) = 7,9 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}.$$

Ο αριθμός μορίων 4-επιτανόνης που καταστρέφονται ανά δευτερόλεπτο είναι 0,21 φορές αυτή η ποσότητα, ή  $1,7 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ . Αυτός αντιστοιχεί σε  $2,8 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ .

- **Σχόλιο.** Παρατηρήστε ότι η κβαντική απόδοση εξαρτάται από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός. Η ποσότητα 1 mol φωτονίων λέγεται 1 *einstein*.
- **Άσκηση.** Η κβαντική απόδοση για ένα άλλο μόριο στα 290 nm είναι 0,30. Σε πόσο χρόνο θα έχει καταστραφεί 1 mol μορίων από ακτινοβολία 100 W; [3, 8 h]

Ως παράδειγμα παρεμβολής ενός σταδίου φωτοχημικής διέγερσης στο μηχανισμό μιας αντίδρασης, θεωρούμε τη φωτοχημική διέγερση στην αντίδραση  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ . Στη θέση της Εξ. (29.1.2α) για τη θερμική αντίδραση έχουμε



όπου  $I_{\text{απ}}$  είναι ο αριθμός φωτονίων της κατάλληλης συχνότητας, που απορροφώνται στη μονάδα του χρόνου. Επομένως το  $I_{\text{απ}}$  λαμβάνει τη θέση του  $k_a[\text{Br}_2]$  στο μηχανισμό θερμικής αντίδρασης, και από την Εξ. (29.1.4) λαμβάνουμε

$$d[\text{HBr}]/dt = \frac{2k_b(1/k_d)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]I_{\text{απ}}^{1/2}}{[\text{Br}_2] + (k_c/k'_b)[\text{HBr}]} \quad (29.2.3)$$

Η έκφραση αυτή προβλέπει ότι η ταχύτητα αντίδρασης θα πρέπει να εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης του απορροφώμενου φωτός, κάτι που επιβεβαιώνεται πειραματικά.

### 29.2(6) Διαχωρισμός ισοτόπων

Η ακτινοβολία laser είναι τόσο μονοχρωματική, ώστε μπορεί να απορροφάται επιλεκτικά από ένα μόριο αλλά όχι από το αντίστοιχο ισότοπο μόριο, διότι η συχνότητά της δεν αντιστοιχεί σε κάποια από τις γραμμές απορρόφησης του δεύτερου. Αυτή είναι η αρχή του *διαχωρισμού ισοτόπων με laser*, όπου δείγματα με διαφορετικά ισότοπα ακτινοβολούνται με μια ισχυρή δέσμη υπέρυθρων φωτονίων από ένα laser  $\text{CO}_2$ . Η απορρόφηση των πρώτων λίγων υπέρυθρων φωτονίων εξαρτάται αποκλειστικά από τη σύμπτωση της συχνότητάς τους με τις δονητικές (και περιστροφικές) μεταπτώσεις των μορίων (που εξαρτώνται από τις μάζες των ατόμων, και διαφέρουν για κάθε ισότοπο). Παρ' όλ' αυτά, αφού γίνει η αρχική διέγερση, μπορούν να απορροφηθούν μερικές δεκάδες επιπλέον φωτόνια, τα οποία οδηγούν στη διάσπαση και αντίδραση του μορίου και των θραυσμάτων του. Επειδή η αρχική απορρόφηση είναι καθοριστική για τη διάσπαση που ακολουθεί, τα ισότοπα μπορούν να διαχωριστούν. Μια άλλη προσέγγιση είναι να διεγείρουμε τις δονήσεις ενός επιλεγμένου ισοτοπικού μορίου (π.χ.  $\text{UF}_6$ ) με υπέρυθη ακτινοβολία laser, και μετά να χρησιμοποιήσουμε υπεριώδη δέσμη για να φωτοδιασπάσουμε τα δονητικά διεγερμένα μόρια.

### 29.2(γ) Φωτοευαισθητοποίηση

Όταν ένα μόριο δεν μπορεί να απορροφήσει φως, η αντίδραση μπορεί να φωτοευαισθητοποιηθεί με την παρουσία ενός άλλου μορίου που απορροφά, από το οποίο μπορεί να μεταφερθεί ενέργεια στο πρώτο μέσω κρούσεων. Ένα παράδειγμα αποτελεί η διαδικασία που συχνά χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατομικού υδρογόνου όπου αέριο υδρογόνο με ίχνη υδραργύρου ακτινοβολείται χρησιμοποιώντας φως 254 nm από μία λάμπα υδραργύρου. Τα άτομα υδραργύρου διεγείρονται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας, και ακολούθως συγκρούονται με μόρια υδρογόνου. Έτσι λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις:



Στη δεύτερη, που παρατηρείται ανιχνεύοντας το HgH φασματοσκοπικά, αντιστοιχεί το 67% της απόδοσης (και το 76% όταν χρησιμοποιείται δευτέριο αντί υδρογόνου). Η διαδικασία αυτή αποτελεί επίσης σημαντικό στάδιο και για άλλες φωτοευαισθητοποιήσεις, όπως είναι η σύνθεση φορμαλδεύδης (HCHO) από το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο:



Η φωτοευαισθητοποίηση παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην κινητική των διαλυμάτων όπου μόρια με τη χρωμοφόρο ομάδα του καρβονυλίου, όπως η βενζοφαινόνη ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ), χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση φωτός, και τη μεταφορά της ενέργειας σε άλλα δραστικά μόρια.

### 29.3 Κατάλυση

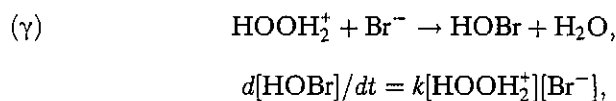
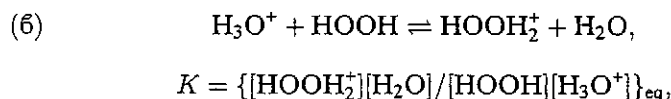
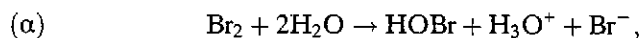
Εάν η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης είναι υψηλή, μόνο ένα μικρό ποσοστό μοριακών κρούσεων έχουν τη δυνατότητα να οδηγήσουν σε αντίδραση σε συνήθεις θερμοκρασίες. Ένας καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης (δημιουργώντας μια εναλλακτική διαδρομή που παρακάμπτει τη βραδεία διαδρομή, που είναι καθοριστική για την αντίδραση χωρίς καταλύτη) και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης στην ίδια θερμοκρασία. (Έχουμε παρατηρήσει στην Ενότητα 10.2 ότι ένας καταλύτης δεν αλλάζει τη θέση ισορροπίας.) Οι καταλύτες μπορούν να είναι πολύ αποτελεσματικοί: για παράδειγμα, η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε διάλυμα είναι  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$ , και η αντίδραση είναι βραδεία σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν προστεθεί λίγο ιώδιο, η ενέργεια ενεργοποίησης ελαττώνεται στα  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ , και η ταχύτητα αυξάνεται 2000 φορές. Τα ένζυμα, τα οποία είναι βιολογικοί καταλύτες, έχουν πολύ καθορισμένη επιλεκτική δράση, και μπορούν να επιφέρουν δραματικά αποτελέσματα σε αντιδράσεις που ελέγχουν. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την όξινη υδρόλυση της σακχαρόζης είναι  $107 \text{ kJ mol}^{-1}$  και το ένζυμο της σακχαράσης την ελαττώνει στα  $36 \text{ kJ mol}^{-1}$ , που αντιστοιχεί σε μια επιτάχυνση της αντίδρασης κατά  $10^{12}$  φορές στη θερμοκρασία αίματος (310 K).

Υπάρχουν δύο κατηγορίες καταλυτών. Ομογενής καταλύτης είναι αυτός που βρίσκεται στην ίδια φάση με το αντιδρόν μείγμα (π.χ. ένα οξύ που προστίθεται σε υδατικό διάλυμα). Ο ετερογενής καταλύτης είναι σε διαφορετική φάση (π.χ. ένας στερεός καταλύτης για μια αντίδραση στην αέρια φάση). Την ετερογενή κατάλυση θα την εξετάσουμε

αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 31. Εδώ θα εξετάσουμε μόνο την ομογενή κατάλυση.

### 29.3(α) Ομογενής κατάλυση

Μια ιδέα για τον τρόπο δράσης των ομογενών καταλυτών μπορεί να δοθεί με την εξέταση της κινητικής που ακολουθείται στη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία βρωμίου ως καταλύτη, όπου η ολική αντίδραση είναι  $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Η αντίδραση πιστεύεται ότι συμβαίνει με τα ακόλουθα στάδια:

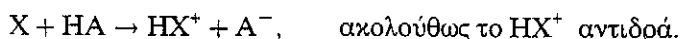


Το στάδιο (γ) είναι καθοριστικό για την ταχύτητα, ενώ το στάδιο (β) είναι μια προ-ισορροπία. Συνδυάζοντας τα (β) και (γ) καταλήγουμε στο νόμο ταχύτητας για την ολική αντίδραση

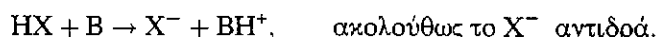
$$d[\text{O}_2]/dt = kK[\text{HOOH}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-],$$

που είναι σε συμφωνία με την πειραματική εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση του  $\text{Br}^-$  και το pH του διαλύματος. Η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στην ισοδύναμη σταθερά ταχύτητας  $kK$ . Απουσία του  $\text{Br}_2$  η αντίδραση εξελίσσεται με έναν διαφορετικό μηχανισμό και παρατηρείται μια πολύ μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης.

Δύο σημαντικές κατηγορίες ομογενούς κατάλυσης είναι η *όξινη κατάλυση* και η *βασική κατάλυση*, που βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές οργανικές αντιδράσεις (πολλές φορές και οι δύο μαζί). Η όξινη κατάλυση είναι η μεταφορά ενός πρωτονίου στο υπόστρωμα:



Αυτό είναι το κύριο στάδιο στην επιδιалύτωση των εστέρων, στην ταυτομέρεια της κετόνης-ενόλης και στην αναστροφή της σακχαρόζης. Η βασική κατάλυση είναι η μεταφορά ενός πρωτονίου από το υπόστρωμα στη βάση:



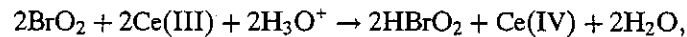
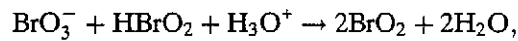
Αυτό είναι το κύριο στάδιο στον ισομερισμό και την αλογόνωση των οργανικών ενώσεων, καθώς και στις αντιδράσεις του Claisen και της αλδολής. Η σχέση μεταξύ της ενεργότητας και της ισχύος των καταλυτών αυτών (όπως εκτιμάται από το  $pK_a$  ή το  $pK_b$ , Ενότητα 12.4(γ)) αποτελεί έναν σημαντικό σύνδεσμο μεταξύ Φυσικοχημείας και Οργανικής Χημείας.

## 29.4 Αυτοκατάλυση και ταλαντευόμενες αντιδράσεις

Όταν τα προϊόντα μιας αντίδρασης (ή κάποια ενδιάμεσα) μπορούν να συμμετέχουν στα προηγούμενα στάδια της αντίδρασης, τότε τα φαινόμενα που συμβαίνουν είναι μάλλον ιδιόμορφα.

### 29.4(α) Αυτοκατάλυση

Το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης είναι η κατάλυση της αντίδρασης από τα προϊόντα της. Για παράδειγμα, σε μια αντίδραση  $A \rightarrow P$  μπορεί να βρεθεί ότι ο νόμος ταχύτητας είναι  $d[P]/dt = k[A][P]$ , οπότε η ταχύτητα αυξάνεται με το σχηματισμό των προϊόντων. (Η αντίδραση αρχίζει επειδή υπάρχουν συνήθως άλλες αντιδράσεις που δημιουργούν αρχικά λίγο  $P$ , το οποίο ακολούθως συμμετέχει στην αυτοκαταλυτική αντίδραση.) Ένα παράδειγμα αυτοκατάλυσης αποτελούν δύο από τα στάδια της αντίδρασης *Belousov-Zhabotinskii* (αντίδραση BZ) που θα μελετηθεί αργότερα στο κεφάλαιο αυτό:



όπου το προϊόν  $\text{HBrO}_2$  συμμετέχει ως αντιδρόν στο πρώτο στάδιο.

### Παράδειγμα 29.3

Σχηματίστε και λύστε την εξίσωση ταχύτητας για την αντίδραση αυτοκατάλυσης  $A \rightarrow P$  που αναφέραμε πιο πάνω.

- *Μέθοδος.* Γράψτε  $[A] = [A]_0 - x$ ,  $[P] = [P]_0 + x$ , και ολοκληρώστε την εξίσωση ταχύτητας με  $x = 0$  σε  $t = 0$ .
- *Απάντηση.* Ο νόμος ταχύτητας είναι

$$dx/dt = k([A]_0 - x)([P]_0 + x).$$

Η ολοκλήρωση, με τη χρήση της σχέσης

$$1/([A]_0 - x)([P]_0 + x) = \{1/([A]_0 + [P]_0)\} \{1/([A]_0 - x) + 1/([P]_0 + x)\}$$

δίνει

$$\{1/([A]_0 + [P]_0)\} \ln\{([P]_0 + x)[A]_0/([A]_0 - x)[P]_0\} = kt.$$

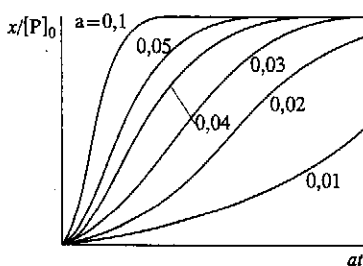
Η έκφραση αυτή αναδιατάσσεται στην

$$x/[P]_0 = (e^{at} - 1)/(1 + be^{at}),$$

με  $a = ([A]_0 + [P]_0)k$  και  $b = [P]_0/[A]_0$ .

- *Σχόλιο.* Η λύση παριστάνεται στο Σχ. 29.5. Η αντίδραση είναι βραδεία στην αρχή (υπάρχει λίγο  $P$ ), μετά ταχεία (όταν τα  $A$  και  $P$  είναι και τα δύο παρόντα), και τελικά πάλι βραδεία (όταν έχει εξαφανιστεί το  $A$ ).

- *Ασκήση.* Σε ποια χρονική στιγμή είναι η ταχύτητα αντίδρασης μέγιστη;  $[t_{\max} = (1/ka) \ln(1/b)]$



Σχ. 29.5: Η συγκέντρωση του προϊόντος κατά τη διάρκεια της αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης  $A \rightarrow P$  που εξετάζεται στο Παράδειγμα 29.3 ( $b = 0,1$ ).

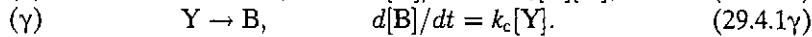
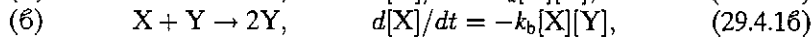
Η βιομηχανική σημασία της αυτοκατάλυσης (που συμβαίνει σε έναν μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, όπως είναι οι οξειδώσεις) είναι ότι η ταχύτητα αντίδρασης μπορεί να μεγιστοποιηθεί, εξασφαλίζοντας τη



συνεχή παρουσία των κατάλληλων συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί σε αντιδραστήρες ανάδευσης (CSTR, Ενότητα 28.3(β)) όπου οι ταχύτητες ροής ρυθμίζονται κατάλληλα και η συνεχής ανάδευση εξασφαλίζει την ομαλή ανάμειξη προϊόντων και προστιθέμενων ενώσεων.

### 29.4(β) Ταλαντώσεις

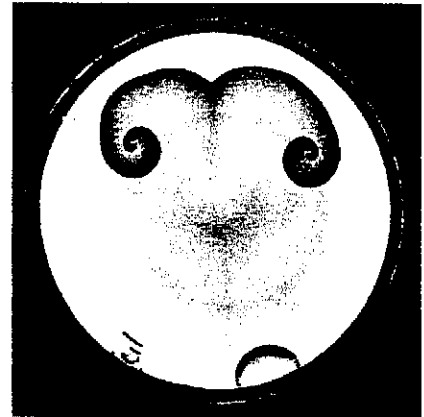
Μια άλλη συνέπεια της αυτοκατάλυσης είναι η *ταλάντωση* της αντίδρασης (όπως το φαινόμενο της ανάδρασης σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα), όπου οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων μεταβάλλονται περιοδικά στο χώρο ή στο χρόνο (Σχ. 29.6). Η αυτοκαταλυτική αντίδραση του τύπου *Lotka-Volterra* φανερώνει τη δημιουργία τέτοιων ταλαντώσεων (αν και τα περισσότερα από τα μέχρι τώρα γνωστά παραδείγματα έχουν διαφορετικό μηχανισμό, όπως θα δούμε). Ο μηχανισμός Lotka-Volterra έχει ως εξής:



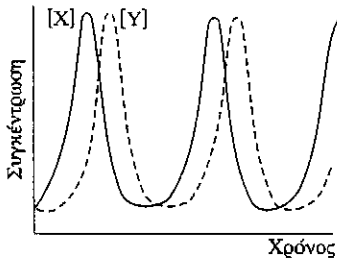
Τα στάδια (α) και (β) είναι αυτοκαταλυτικά. Η συγκέντρωση του A διατηρείται σταθερή με την προσθήκη αναγκαίων ποσοτήτων A στον αντιδραστήρα. (Το B δεν παίζει ρόλο στην αντίδραση από τη στιγμή που παράγεται, οπότε δεν απαιτείται και η απομάκρυνσή του· πρακτικά όμως απομακρύνεται.) Επομένως, οι μόνες μεταβλητές είναι οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων, [X] και [Y]. Προσέξτε ότι θεωρούμε συνθήκες *στάσιμης κατάστασης*, η οποία διατηρείται μέσω της ροής του A στον αντιδραστήρα. Αυτή η στάσιμη κατάσταση δεν πρέπει να συγχέεται με την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης που έγινε στα προηγούμενα: Σ' αυτή την περίπτωση θα επιλύσουμε *ακριβώς* τις εξισώσεις ταχύτητας χωρίς προσεγγίσεις ως προς τις μεταβλητές συγκεντρώσεις των X και Y, διατηρώντας την [A] σε μια αυθαίρετη αλλά σταθερή τιμή. Επειδή η στάσιμη κατάσταση διατηρείται τεχνητά, έχουμε να κάνουμε με μία κατάσταση *μη ισορροπίας* για την αντίδραση, οπότε αναμένουμε μια μάλλον ιδιαίτερη συμπεριφορά.

Οι εξισώσεις Lotka-Volterra μπορούν να λυθούν αριθμητικά όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, και τα αποτελέσματα μπορούν να παρουσιαστούν με δύο τρόπους. Ένας τρόπος είναι να κάνουμε τη γραφική παράσταση των [X] και [Y] ως προς το χρόνο (Σχ. 29.7). Οι ίδιες πληροφορίες μπορούν να δοθούν σαφέστερα, παριστάνοντας τη μία συγκέντρωση ως προς την άλλη: αυτό δίνει μία σειρά κλειστών καμπυλών που φαίνονται στο Σχ. 29.8.

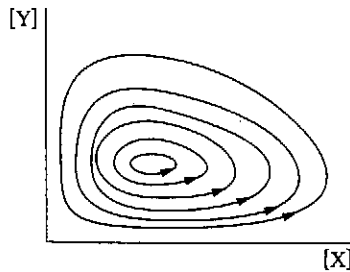
Η περιοδική μεταβολή στις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Σε κάποια στιγμή υπάρχει ελάχιστο X, αλλά η αντίδραση (α) παράγει περισσότερο, και αυτοκαταλύει την παραγωγή ακόμα περισσότερου X. Επομένως γίνεται μια υπερπαραγωγή σε X. Με το σχηματισμό όμως του X, ενεργοποιείται η αντίδραση (β). Στην αρχή είναι βραδεία γιατί η [Y] είναι μικρή, αλλά η αυτοκατάλυση οδηγεί σε υπερπαραγωγή του Y. Αυτή όμως η υπερπαραγωγή ελαττώνει το X, οπότε και η αντίδραση (α) επιβραδύνεται, και παράγεται λιγότερο X. Έτσι επιβραδύνεται η αντίδραση (β) αφού έχουμε λιγότερο X. Άρα, λιγότερο Y είναι διαθέσιμο για την απομάκρυνση του X, οπότε το X αυξάνεται πάλι και ούτω καθεξής.



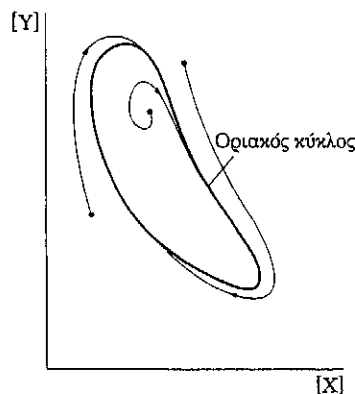
Σχ. 29.6: Κάποιες αντιδράσεις παρουσιάζουν ταλαντώσεις στο χρόνο· άλλες παρουσιάζουν χωρικά περιοδικές μεταβολές. Στη σειρά αυτή των φωτογραφιών φαίνεται η εξέλιξη ενός χωρικού σχηματισμού.



Σχ. 29.7: Η περιοδική μεταβολή των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων X και Y σε μια αντίδραση Lotka-Volterra (Εξ. (29.4.1)). Το σύστημα βρίσκεται σε μια στάσιμη κατάσταση αλλά όχι σε ισορροπία.

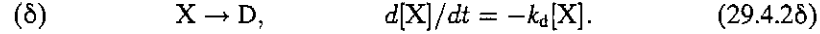
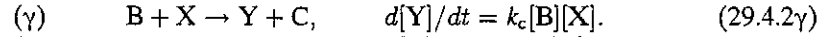
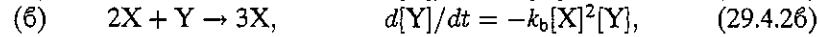
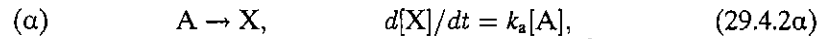


Σχ. 29.8: Μια παρουσίαση της περιοδικής μεταβολής των [X] και [Y] είναι να παρασταθεί η μία ως προς την άλλη. Το σύστημα ακολουθεί τότε κλειστές τροχιές, οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με τις αρχικές συνθήκες.



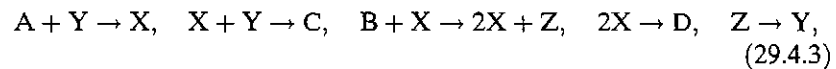
Σχ. 29.9: Κάποιες ταλαντευόμενες αντιδράσεις προσεγγίζουν μια κλειστή τροχιά, για οποιοδήποτε αρχικές συνθήκες. Αυτή η κλειστή τροχιά λέγεται οριακός κύκλος.

Ένα άλλο πολύ ενδιαφέρον σύστημα εξισώσεων καλείται *brusselator* (επειδή επινοήθηκε από την ομάδα του Ilya Prigogine στις Βρυξέλλες (Brussels)):



Τα αντιδρώντα (A και B) διατηρούνται σε σταθερή συγκέντρωση, και έτσι οι δύο μεταβλητές είναι οι συγκεντρώσεις των X και Y. Αυτές μπορούν να υπολογιστούν λύνοντας αριθμητικά τις εξισώσεις ταχύτητας, και τα αποτελέσματα παριστάνονται στο Σχ. 29.9. Το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι ότι, *όποιες και να είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις των X και Y, το σύστημα καταλήγει στην ίδια περιοδική μεταβολή στις συγκεντρώσεις. Η κοινή τροχιά καλείται οριακός κύκλος, και η περιόδός της εξαρτάται από τις τιμές των σταθερών ταχύτητας.*

Μια από τις πρώτες ταλαντευόμενες αντιδράσεις που αναφέρθηκαν και μελετήθηκαν συστηματικά, ήταν η αντίδραση BZ που αναφέρθηκε νωρίτερα, η οποία συμβαίνει σε ένα μείγμα βρωμικού καλίου, μαλονικού οξέος, και ενός άλατος σερίου(IV) σε όξινο διάλυμα. Ο μηχανισμός διευκρινίστηκε από τον Richard Noyes και περιλαμβάνει 18 στοιχειώδη στάδια και 21 διαφορετικά αντιδρώντα. Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτού του τρομερά πολύπλοκου μηχανισμού μπορούν να αναπαραχθούν από το ακόλουθο σύστημα εξισώσεων *oregonator* (ο Noyes και η ομάδα του εργάστηκαν στο Oregon), όπου το X παριστάνει  $\text{HBrO}_2$ , το Y το  $\text{Br}^-$ , και το Z τα  $2\text{Ce}^{4+}$ :



όπου τα A, B, C και D διατηρούνται σταθερά (στο μοντέλο). Οι ταλαντώσεις δημιουργούνται με έναν παρόμοιο τρόπο όπως στο *brusselator*, και οφείλονται στην αυτοκατάλυση στο τρίτο στάδιο και στη σύνδεση μεταξύ των αντιδράσεων που γίνονται στα άλλα στάδια.

Η μελέτη των ταλαντευόμενων αντιδράσεων δεν γίνεται από πειραματική περιέργεια. Ενώ είναι γνωστό ότι συμβαίνουν σε λίγες μόνο περιπτώσεις στις βιομηχανικές διαδικασίες, υπάρχουν πολλά παραδείγματα σε βιοχημικά συστήματα, όπου ένα κύτταρο παίζει το ρόλο χημικού αντιδραστήρα. Ταλαντευόμενες αντιδράσεις, για παράδειγμα, διατηρούν το ρυθμό των κτύπων της καρδιάς. Είναι επίσης γνωστό ότι συμβαίνουν στον γλυκολυτικό κύκλο, όπου ένα μόριο γλυκόζης χρησιμοποιείται για να παράγει (διαμέσου αντιδράσεων του ATP που καταλύονται με ένζυμα) δύο μόρια ATP. Όλοι οι μεταβολιστές στην αλυσίδα ταλαντεύονται κάτω από ορισμένες συνθήκες, με την ίδια περίοδο αλλά με διαφορετικές φάσεις.

Το ενδιαφέρον για τις ταλαντευόμενες αντιδράσεις είναι τόσο μεγάλο, ώστε γίνονται προσπάθειες για την κατανόηση των βαθύτερων αιτιών τους, πέρα από το ρόλο της αυτοκατάλυσης. Φαίνεται ότι πρέπει να τηρούνται τρεις συνθήκες για να έχουμε ταλαντώσεις:

- (1) Οι αντιδράσεις πρέπει να βρίσκονται μακριά από την ισορροπία.
- (2) Οι αντιδράσεις πρέπει να έχουν αυτοκαταλυτικά στάδια.
- (3) Το σύστημα πρέπει να μπορεί να βρísκεται σε δύο ευσταθείς καταστάσεις.

Η τελευταία συνθήκη καλείται *διπλή ευστάθεια* (ή *διευστάθεια*), και είναι μια ιδιότητα που δεν συναντάται στα γνωστά συστήματα ισορροπίας.

### 29.4(γ) Διευστάθεια

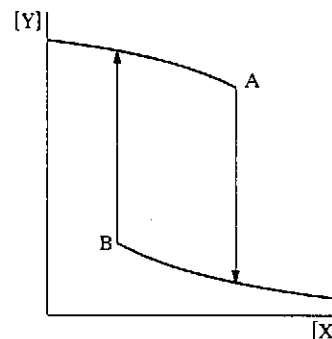
Η ιδιότητα της διευστάθειας είναι το χημικό ανάλογο της υπέρψυξης, κατά την οποία η θερμοκρασία ενός υγρού μπορεί να ελαττωθεί κάτω από το σημείο πήξης, χωρίς αυτό να στερεοποιηθεί. Θεωρήστε μια αντίδραση στην οποία υπάρχουν δύο ενδιάμεσα, X και Y. Εάν η συγκέντρωση του Y έχει μεγάλη τιμή μέσα στον αντιδραστήρα, και προστίθεται X, τότε η συγκέντρωση του Y μπορεί να ελαττωθεί, όπως φαίνεται με την πάνω γραμμή στο Σχ. 29.10. Εάν το X έχει μεγάλη τιμή, τότε ενώ προστίθεται Y, η αντίδραση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη βραδεία αύξηση του Y όπως φαίνεται με την κάτω γραμμή. Παρ' όλ' αυτά, σε κάθε περίπτωση αντιστοιχεί μία τιμή της συγκέντρωσης όπου συμβαίνει απότομη μετάβαση από τη μια καμπύλη στην άλλη (όπως μπορεί το υπέρψυκτο υγρό να στερεοποιηθεί ξαφνικά). Οι δύο καμπύλες παρουσιάζουν τις δύο ευσταθείς καταστάσεις του διευσταθούς συστήματος. Προσέξτε ότι δεν είναι καταστάσεις ισορροπίας με τη θερμοδυναμική έννοια: πραγματοποιούνται σε σταθερές καταστάσεις που είναι αρκετά μακριά από την ισορροπία, και οι συγκεντρώσεις των X και Y καθορίζονται από τη συνεχή εισροή αντιδρώντων και εκροή προϊόντων από τον αντιδραστήρα.

Τώρα, ας εξετάσουμε τι συμβαίνει όταν υπάρχει ένας τρίτος τύπος ενδιάμεσου, Z. Υποθέστε ότι το Z αντιδρά και με τα δύο X και Y. Χωρίς το Z η ροή του συστήματος αντιστοιχεί στην ευσταθή κατάσταση c στην πάνω καμπύλη του Σχ. 29.11. Εντούτοις, όσο το Z αντιδρά με το Y και παράγει X, η κατάσταση του συστήματος κινείται κατά μήκος της καμπύλης (προς τα δεξιά, καθώς το Y ελαττώνεται και το X αυξάνεται) έως το d όπου συμβαίνει απότομη μετάπτωση στην κάτω καμπύλη. Τότε το Z αντιδρά με το X και παράγει Y, που σημαίνει ότι το σύστημα κινείται προς τα αριστερά κατά μήκος της κάτω καμπύλης. Φτάνουμε όμως σε ένα σημείο όπου η συγκέντρωση του X έχει ελαττωθεί τόσο πολύ, και αυτή του Y έχει αυξηθεί τόσο πολύ, ώστε πραγματοποιείται απότομη μετάπτωση στην πάνω καμπύλη, οπότε η διαδικασία ξαναρχίζει. Η μετάπτωση αυτή από τη μια ευσταθή κατάσταση στην άλλη παρατηρείται ως απότομη αύξηση ή ελάττωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (Σχ. 29.12).

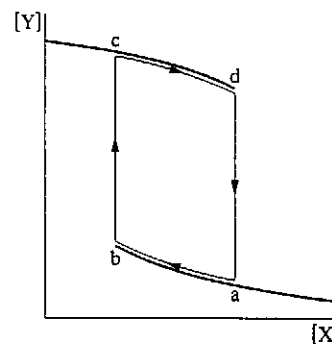
Μελετώντας τις διάφορες περιοχές συγκεντρώσεων και τις σταθερές ταχύτητας για τα επιμέρους στάδια μιας αντίδρασης, μπορούμε να προβλέψουμε την ύπαρξη διευσταθών χημικών συστημάτων και ταλαντώσεων. Είμαστε όμως μακριά ακόμη από το να μπορούμε να χρησιμοποιούμε αυτές τις ιδέες για να κατανοήσουμε την έκφραση των γονιδίων και τα χαρακτηριστικά σχήματα των τίτλων και των πεταλούδων, όπου πιστεύεται ότι οι διαδικασίες αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο.

## 29.5 Ταχείες αντιδράσεις

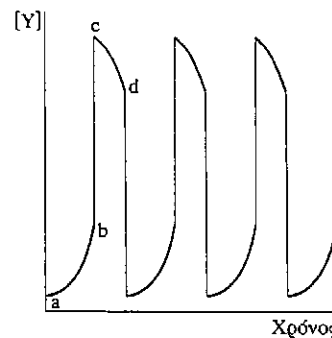
Όλες οι αντιδράσεις είναι ταχείες. Τουλάχιστον τα επιμέρους στάδια μιας αντίδρασης, όπως ο ισομερισμός ενός μορίου σε ένα μονομοριακό στάδιο ή η ανταλλαγή ατόμων σε μια διμοριακή κρούση, συμβαίνουν στην ατομική κλίμακα χρόνου και ολοκληρώνονται σε λιγότερο από περίπου  $10^{-9}$  s. Η βραδύτητα μιας αντίδρασης οφείλεται στη βραδύτητα με την



Σχ. 29.10: Ένα σύστημα που παρουσιάζει διευστάθεια. Καθώς η συγκέντρωση του X αυξάνεται (προσθέτοντας X στον αντιδραστήρα) η συγκέντρωση του Y ελαττώνεται κατά μήκος της επάνω καμπύλης αλλά στο A πέφτει απότομα σε μια χαμηλή τιμή. Αν τότε ελαττωθεί το X, η συγκέντρωση του Y αυξάνεται κατά μήκος της κάτω καμπύλης, έως το σημείο B όπου αυξάνεται απότομα σε μια υψηλή τιμή.



Σχ. 29.11: Μια χημική ταλάντωση σ' ένα διευσταθές σύστημα συμβαίνει λόγω της επίδρασης μιας τρίτης ουσίας Z, η οποία αντιδρά με το X δίνοντας Y, και με το Y δίνοντας X. Έτσι, το σύστημα κινείται περιοδικά μεταξύ της πάνω και της κάτω καμπύλης.



Σχ. 29.12: Η μετάπτωση ενός διευσταθούς συστήματος από τον ένα κλάδο στον άλλο φαίνεται στον παρατηρητή ως μια περιοδική αυξομείωση της συγκέντρωσης.

οποία τα μόρια ενεργοποιούνται ή συγκρούονται, αλλά ακόμα και η ολική ταχύτητα μπορεί να είναι μεγάλη, όταν το φράγμα ενεργοποίησης υπερπηδάται εύκολα και τα μόρια συγκρούονται μεταξύ τους με μεγάλη συχνότητα.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μεγάλη πρόοδος στη μελέτη των ταχέων αντιδράσεων, και ως τέτοιες θα θεωρήσουμε τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε λιγότερο από 1 s (και συχνά πολύ ταχύτερα), ενώ οι σύγχρονες μελέτες στη χημική κινητική εξετάζουν πολύ μικρότερες χρονικές κλίμακες. Με ειδικές τεχνικές laser είναι δυνατόν σήμερα να παρατηρούμε διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε μερικές δεκάδες femtoseconds (fs, 1 fs =  $10^{-15}$  s). Μερικές από τις υπάρχουσες τεχνικές έχουν σχεδιαστεί για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων και τον προσδιορισμό των σταθερών ταχύτητας. Σε αυτές περιλαμβάνονται η φωτόλυση λάμπης, οι τεχνικές ροής, και η τεχνική αποκατάστασης. Άλλες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της εξάρτησης της ταχύτητας αντίδρασης από το βαθμό δονητικής διέγερσης ή την ολική ενέργεια κρούσης και το ρυθμό μεταβολής της ενέργειας από μία μορφή (π.χ. δονητική) σε άλλη (π.χ. περιστροφική). Σε αυτές τις τεχνικές περιλαμβάνονται πάλι η φωτόλυση λάμπης, οι σωλήνες ωστικού κύματος και οι μοριακές δέσμες. Εδώ θα εξετάσουμε μόνο την πρώτη ομάδα για τον καθορισμό των κινητικών δεδομένων. Η δεύτερη ομάδα μελετάται στο επόμενο κεφάλαιο.

### 29.5(α) Φωτόλυση λάμπης

Στη φωτόλυση λάμπης, το δείγμα εκτίθεται σε μια αστραπιαία φωτολυτική λάμψη φωτός, και στη συνέχεια το περιεχόμενο του δοχείου αντίδρασης παρατηρείται φασματοσκοπικά. Για παλμούς των  $10^{-5}$  s, μπορούν να χρησιμοποιηθούν λάμπες εκκένωσης, αλλά τα περισσότερα πειράματα γίνονται σήμερα με laser διάρκειας  $10^{-9}$  s. Με την τεχνική *εγκλείδωσης του ρυθμού* (Ενότητα 19.4) δημιουργούνται παλμοί διάρκειας μερικών picosecond ( $1 \text{ ps} = 10^{-12}$  s), και σήμερα πραγματοποιούνται πολλές μελέτες σε αυτή τη χρονική κλίμακα. Το παγκόσμιο ρεκόρ μικρότερης διάρκειας παλμών, όταν γραφόταν το βιβλίο, κυμαινόταν γύρω στα 16 fs. Η φασματοσκοπία εκπομπής ή και απορρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση των αντιδράσεων, με παρατήρηση των φασμάτων ηλεκτρονικά ή φωτογραφικά σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα μετά τον παλμό διέγερσης.

Η φωτόλυση λάμπης με παλμούς nanosecond έχει εφαρμοστεί σε πολλά προβλήματα. Ως παράδειγμα θα θεωρήσουμε τη φωτόλυση των μοριακών αλογόνων και την επακόλουθη επανασύνδεσή τους. Ο φωτεινός παλμός προκαλεί τη διάσπαση  $X_2 \rightarrow 2X$ . Προφανώς, τα άτομα που σχηματίζονται δεν μπορούν παρά να επανασυνδεθούν, ελευθερώνοντας έτσι κάποια ποσότητα ενέργειας. Αν όμως δεν υπάρχει τρόπος να απορροφηθεί η ενέργεια αυτή, τότε θα έχουμε άμεση διάσπαση του σχηματιζόμενου  $X_2$ . Ένας τέτοιος τρόπος είναι η πραγματοποίηση κρούσεων με κάποιο τρίτο σώμα:  $X + X + M \rightarrow X_2 + M^*$ . Το τρίτο σώμα M μπορεί να είναι το τοίχωμα του δοχείου ή ένα προστιθέμενο αδρανές αέριο. Το οξείδιο του αζώτου(II), NO, είναι ένα πολύ αποτελεσματικό τρίτο σώμα, και έχουμε ήδη δει (Εξ. (28.3.24)), το ρόλο που παίζει στην προϊσορροπία. Η ίδια διαδικασία αναμένεται και εδώ: το NO συγκρούεται με ένα X σχηματίζοντας NOX, το οποίο στη συνέχεια συγκρούεται με ένα άλλο X. Στη δεύτερη σύγκρουση το NOX διαχωρίζεται και σχηματίζεται  $X_2$ . Από την παρατήρηση του φάσματος του συστήματος αμέσως

μετά τον παλμό, διαπιστώνεται η παρουσία του NOX, και επαληθεύεται ο κινητικός μηχανισμός.

### 29.5(6) Τεχνικές ροής

Η βασική ιδέα των συμβατικών τεχνικών ροής αναφέρθηκε στην Ενότητα 28.1. Ένα μειονέκτημά τους είναι η χρησιμοποίηση μεγάλου όγκου διαλύματος. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις ταχείες αντιδράσεις, όπου για να εξαπλωθεί η αντίδραση κατά μήκος του σωλήνα απαιτείται ταχεία ροή. Η τεχνική της διακοπτόμενης ροής αποφεύγει αυτή την περιπλοκή. Η συσκευή φαίνεται στο Σχ. 29.13. Η εισροή των δύο διαλυμάτων στο δοχείο αντίδρασης γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε εξασφαλίζεται η πλήρης ανάμειξή τους. Το δοχείο είναι εφοδιασμένο με έμβολο το οποίο κινείται προς τα πίσω όσο το υγρό γεμίζει το δοχείο έως κάποιο τέρμα, οπότε η ροή διακόπτεται. Η αντίδραση συνεχίζεται πλέον στο καλά αναμεμιγμένο διάλυμα. Η μελέτη γίνεται συνήθως φασματοσκοπικά με μετρήσεις που λαμβάνονται σε διάφορους χρόνους μετά την ανάμειξη.

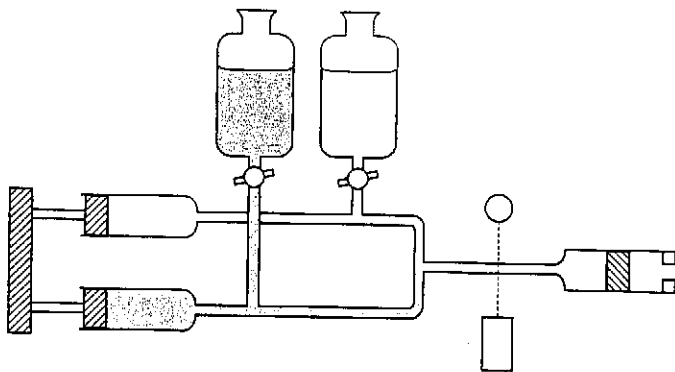
Η ικανότητα της τεχνικής της διακοπτόμενης ροής να μελετάει μικρά δείγματα την καθιστά πολύ χρήσιμη στη μελέτη βιοχημικών αντιδράσεων, έτσι έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την κινητική μελέτη της δράσης των ενζύμων. Όπως είδαμε στην Παράγραφο 28.3(ζ), ο μηχανισμός Michaelis-Menten της ενζυματικής δράσης, οδηγεί σε ένα νόμο ταχύτητας (Εξ. (28.3.33)), που μπορεί να γραφεί ως

$$d[P]/dt = k_{\text{eff}}[E]_0, \quad k_{\text{eff}} = k_b[S]/(K_M + [S]), \quad (29.5.1)$$

όπου  $K_M = (k_b + k'_a)/k_a$ . Η έκφραση για την ισοδύναμη σταθερά ταχύτητας  $k_{\text{eff}}$  μπορεί να αναδιαταχτεί στην

$$1/k_{\text{eff}} = 1/k_b + K_M/k_b[S]. \quad (29.5.2)$$

Άρα από μια γραφική παράσταση του  $1/k_{\text{eff}}$  ως προς  $1/[S]$  μπορούν να βρεθούν οι  $k_b$  και  $K_M$ , αλλά όχι οι τιμές των επιμέρους σταθερών ταχύτητας  $k_a$  και  $k'_a$  που εμφανίζονται στην  $K_M$ . Με την τεχνική της διακοπτόμενης ροής μπορούν να υπολογιστούν τα επιπλέον αυτά δεδομένα, καθώς η ταχύτητα σχηματισμού του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος μπορεί να βρεθεί παρακολουθώντας τη συγκέντρωσή του μετά την ανάμειξη του ενζύμου με το υπόστρωμα. Έτσι υπολογίζεται η  $k_a$ , και από την τιμή της  $K_M$  μπορεί τότε να βρεθεί και η  $k'_a$ .



Σχ. 29.13: Σε ένα πείραμα διακοπτόμενης ροής τα αντιδρώντα διαλύματα διοχετεύονται ταχέως στο θάλαμο μείξης και στη συνέχεια παρατηρείται η χρονική εξάρτηση των συγκεντρώσεων (φασματοσκοπικά ή ηλεκτροχημικά).

### 29.5(γ) Τεχνική αποκατάστασης

Ο όρος *αποκατάσταση* δηλώνει την επιστροφή ενός συστήματος στην ισορροπία. Στη χημική κινητική ο όρος υποδηλώνει ότι λόγω κάποιας εξωτερικής επίδρασης η θέση ισορροπίας μιας αντίδρασης μετατοπίζεται, συνήθως πολύ απότομα, και ακολούθως η αντίδραση επανέρχεται σε ισορροπία, αλλά στη νέα θέση.

Αναφέρουμε ως παράδειγμα μια απλή  $A \rightleftharpoons B$  ισορροπία, που είναι πρώτης τάξεως και προς τις δύο κατευθύνσεις. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (π.χ. θερμοκρασίας) η ταχύτητα μεταβολής της  $[A]$  είναι

$$d[A]/dt = -k'_a[A] + k'_b[B]. \quad (29.5.3)$$

Στην ισορροπία, κάτω από αυτές τις συνθήκες,  $d[A]/dt = 0$ , και οι συγκεντρώσεις είναι  $[A]'_{eq}$  και  $[B]'_{eq}$ . Έτσι,

$$k'_a[A]'_{eq} = k'_b[B]'_{eq}. \quad (29.5.4)$$

Ας αφήσουμε τώρα τις συνθήκες να μεταβληθούν (π.χ. η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα) ώστε οι σταθερές ταχύτητας να μεταβληθούν στις  $k_a$  και  $k_b$ . Οι συγκεντρώσεις των A και B βρίσκονται ακόμη, στιγμιαία, στις τιμές της προηγούμενης ισορροπίας, αλλά το σύστημα δεν είναι πια σε ισορροπία οπότε προσαρμόζεται στις συγκεντρώσεις της νέας ισορροπίας, που τώρα δίνονται από τον τύπο

$$k_a[A]_{eq} = k_b[B]_{eq}, \quad (29.5.5)$$

κάτι που συμβαίνει με ταχύτητα που εξαρτάται από τις νέες σταθερές ταχύτητας.

Γράφουμε την απόκλιση της  $[A]$  από την τιμή της νέας ισορροπίας της ως  $x$ , έτσι ώστε  $[A] = x + [A]_{eq}$ . Σε  $t = 0$  (όταν έλαβε χώρα η απότομη αλλαγή στις συνθήκες),  $[A]_0 = [A]'_{eq}$ , οπότε  $x_0 = [A]'_{eq} - [A]_{eq}$ . Η έκφραση για τη μεταβολή των συγκεντρώσεων είναι τότε:

$$d[A]/dt = -k_a\{x + [A]_{eq}\} + k_b\{-x + [B]_{eq}\} = -\{k_a + k_b\}x \quad (29.5.6)$$

επειδή οι δύο όροι που περιέχουν τις συγκεντρώσεις ισορροπίας απαλείφονται (σύμφωνα με την Εξ. (29.5.5)). Επειδή  $d[A]/dt = dx/dt$ , αυτή είναι μια απλή διαφορική εξίσωση πρώτης τάξεως με λύση

$$x_t = x_0 e^{-t/\tau}, \quad 1/\tau = k_b + k_a. \quad (29.5.7)$$

Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η συγκέντρωση του A (και του B) επανέρχεται στη νέα ισορροπία με ταχύτητα που καθορίζεται από το άθροισμα των δύο νέων σταθερών ταχύτητας. Επειδή η σταθερά ισορροπίας κάτω από τις νέες συνθήκες είναι  $K = k_a/k_b$ , η τιμή της μπορεί να συνδυαστεί με τη μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης για την εύρεση των επιμέρους  $k_a$  και  $k_b$ .

Σε μια από τις πιο σημαντικές τεχνικές αποκατάστασης χρησιμοποιείται ένα άλμα θερμοκρασίας. Η ισορροπία μετατοπίζεται προκαλώντας μια απότομη μεταβολή στη θερμοκρασία. Ένας τρόπος αύξησης της θερμοκρασίας είναι να εκφορτίσουμε ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα δείγμα, που έχει γίνει αγώγιμο με την προσθήκη ιόντων, ή να γίνει εκφόρτιση με ένα laser. Μπορούν να επιτευχθούν άλματα θερμοκρασίας μεταξύ 5 και 10 K μέσα σε  $10^{-7}$  s.

Μια σημαντική εφαρμογή της τεχνικής αυτής είναι στον καθορισμό της ταχύτητας της  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Παρακολουθώντας την αγωγιμότητα του δείγματος, μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου χρόνος αποκατάστασης 40  $\mu\text{s}$ , που αντιστοιχεί σε  $k = 1,4 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Η αντίδραση αυτή είναι από τις πιο ταχείες αντιδράσεις που γνωρίζουμε στην υγρή φάση (αλλά η αντίδραση είναι ταχύτερη στον πάγο, όπου  $k = 8,6 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

#### Παράδειγμα 29.4

Η ισορροπία  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  αποκαθίσταται σε 37  $\mu\text{s}$  σε 298 K και  $pK_w = 14,01$ . Υπολογίστε τις σταθερές ταχύτητας για την ευθεία και την αντίστροφη αντίδραση.

- *Μέθοδος.* Εξάγετε μια έκφραση για το  $\tau$  συναρτήσει των  $k_1$  (ευθεία αντίδραση, πρώτης τάξεως) και  $k_2$  (αντίστροφη αντίδραση, δευτέρας τάξεως). Υποθέστε ότι η απόκλιση  $x$  από την ισορροπία είναι τόσο μικρή ώστε όροι τάξεως  $x^2$  μπορούν να παραλειφθούν. Συσχετίστε τις  $k_1$  και  $k_2$  με τη δοήθεια της σταθεράς ισορροπίας, χρησιμοποιώντας ότι  $K = K_w/([\text{H}_2\text{O}]/M)$ .
- *Απάντηση.* Η ευθεία ταχύτητα είναι  $k_1[\text{H}_2\text{O}]$  και η αντίστροφη ταχύτητα είναι  $k_2[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ . Η ίδια πορεία όπως προηγουμένως οδηγεί στην

$$1/\tau = k_1 + k_2\{[\text{H}^+] + [\text{OH}^-]\}_e.$$

Η συνθήκη ισορροπίας είναι

$$k_1[\text{H}_2\text{O}]_e = k_2[\text{H}^+]_e[\text{OH}^-]_e,$$

οπότε  $K = k_1/(k_2M)$  με τιμή  $K = 0,98 \times 10^{-14}/55,5 = 1,8 \times 10^{-16}$ . Έτσι,

$$\begin{aligned} 1/\tau &= k_2\{(KM) + [\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e\} = k_2\{K + K_w^{1/2} + K_w^{1/2}\}M \\ &= 2,0 \times 10^{-7}k_2M. \end{aligned}$$

Άρα,  $k_2 = 1/(37 \times 10^{-6} \text{ s}) \times (2,0 \times 10^{-7} \text{ M}) = 1,4 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Έπεται ότι  $k_1 = k_2KM = 2,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

- *Σχόλιο.* Παρατηρήστε τις μονάδες: Οι  $K$  και  $K_w$  είναι αδιάστατες· η  $k_2$  εκφράζεται σε  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και η  $k_1$  σε  $\text{s}^{-1}$ .
- *Άσκηση.* Εξάγετε μία έκφραση για το χρόνο αποκατάστασης μιας συγκεκριμένης αντίδρασης  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  είναι δευτέρας τάξεως και προς τις δύο κατευθύνσεις.

$$[1/\tau = k\{[\text{A}] + [\text{B}]\}_e + k'\{[\text{C}] + [\text{D}]\}_e]$$

Η σταθερά ισορροπίας μιας αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία όσο η ενθαλπία της αντίδρασης είναι μη μηδενική (Ενότητα 10.2), και έτσι η τεχνική του άλματος θερμοκρασίας βρίσκει πολλές εφαρμογές. Η σύσταση ισορροπίας σε πολλές περιπτώσεις εξαρτάται επίσης από την πίεση, και έτσι κάποιες φορές μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι τεχνικές άλματος πίεσης. Άλλες τεχνικές αποκατάστασης περιλαμβάνουν τον μαγνητικό συντονισμό (όπως περιγράφεται στην Ενότητα 20.1) και τη διάδοση υπέρηχης ακτινοβολίας από ένα μέσο.

## Για περαιτέρω μελέτη

Αλυσιδωτές αντιδράσεις:

*Chain reactions.* V. N. Kondratiev, *Comprehensive chemical kinetics*, Vol. 2 (C. H. Bamford and C. F. Tipper, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1970.

*Kinetics of chemical chain reactions.* F. G. R. Gimblett, McGraw-Hill, New York, 1970.

*Polymer chemistry.* J. C. Bevington, *Photochemistry and reaction kinetics* (P. G. Ashmore, F. S. Dainton, and T. M. Sugden, eds.), Cambridge University Press, 1967.

*Principles of polymer chemistry*, P. Flory, Cornell University Press, 1953.

Φωτοχημεία:

*Photochemistry.* R. P. Wayne, Butterworth, London, 1970.

*Introduction to molecular photochemistry.* C. H. J. Wells, Chapman and Hall, London, 1972.

*Photochemistry.* J. G. Calvert and J. N. Pitts, Wiley, New York, 1966.

*Chemistry of the atmosphere.* M. J. McEwan and L. F. Phillips, Edward Arnold, London, 1975.

*Chemistry of atmospheres.* R. P. Wayne, Clarendon Press, Oxford, 1985.

Ταλαντευόμενες αντιδράσεις:

*Oscillating chemical reactions.* I. R. Epstein, K. Kustin, P. De Kepper, and M. Orban, *Scientific American* **248** (3), 96 (1983).

*Chemical reactor theory* (3rd edn). K. G. Denbigh and J. C. R. Turner, Cambridge University Press, 1984.

*The physical chemistry of biological organization.* A. R. Peacocke, Clarendon Press, Oxford, 1983.

Ταχείες αντιδράσεις:

*Fast reactions.* J. N. Bradley, Clarendon Press, Oxford, 1974.

*Flash photolysis.* G. Porter and M. A. West, *Techniques of chemistry* (G. G. Hammes, ed.) VIB, 367, Wiley-Interscience, New York, 1974.

*Rapid flow methods.* B. B. Chance, *Techniques of chemistry* (G. G. Hammes, ed.) VIB, 5, Wiley-Interscience, New York, 1974.

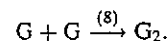
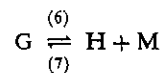
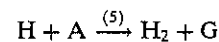
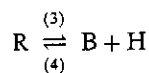
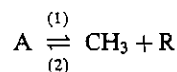
*Temperature-jump methods.* G. G. Hammes, *Techniques of chemistry* (G. G. Hammes, ed.) VIB, 147, Wiley-Interscience, New York, 1974.

*Pressure-jump methods.* W. Knoche, *Techniques of chemistry* (G. G. Hammes, ed.) VIB, 187, Wiley-Interscience, New York, 1974.

*Photostationary methods.* R. M. Noyes, *Techniques of chemistry* (G. G. Hammes, ed.) VIB, 343, Wiley-Interscience, New York, 1974.

## Εισαγωγικά προβλήματα

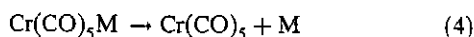
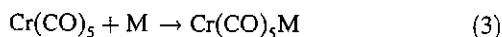
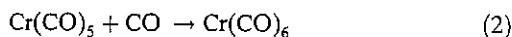
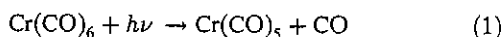
**A29.1.** Ένας κορεσμένος υδρογονάνθρακας υφίσταται πυρόλυση στους 800 K σύμφωνα με το μηχανισμό:



Τα σταθερά προϊόντα της αντίδρασης είναι τα B, H<sub>2</sub>, M και G<sub>2</sub>. Καθορίστε τα στάδια έναρξης, διάδοσης και τερματισμού της αλυσίδας.

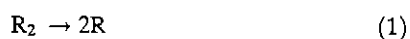


**A29.2.** Η φωτόλυση του  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  παρουσία ορισμένων μορίων  $M$ , μπορεί να δώσει την ακόλουθη σειρά αντιδράσεων:



Υποθέστε ότι η ένταση του απορροφούμενου φωτός είναι τόσο ασθενής ώστε  $I \ll k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5M]$ . Βρείτε τον παράγοντα  $f$  στην εξίσωση:  $d[\text{Cr}(\text{CO})_5M]/dt = -f[\text{Cr}(\text{CO})_5M]$ . Δείξτε ότι η γραφική παράσταση του  $f^{-1}$  ως προς  $[M]$  θα πρέπει να είναι ευθεία γραμμή.

**A29.3.** Θεωρήστε τον ακόλουθο μηχανισμό για τη θερμική διάσπαση του  $R_2$ :



όπου τα  $R_2$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  είναι σταθεροί υδρογονάνθρακες. Τα  $R$  και  $R'$  είναι ελεύθερες ρίζες. Βρείτε την εξάρτηση της ταχύτητας διάσπασης του  $R_2$  από τη συγκέντρωση του  $R_2$ .

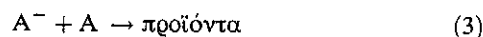
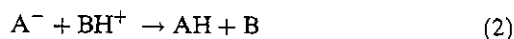
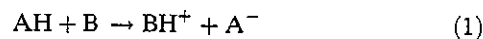
**A29.4.** Χρησιμοποιήστε το Σχ. 29.3 και καθορίστε την περιοχή πίεσης όπου συμβαίνει διακλαδισμένη αλυσιδωτή έκρηξη για την αντίδραση υδρογόνου-οξυγόνου στους 700 K, 800 K και 900 K.

**A29.5.** Σε μια φωτοχημική αντίδραση, η στοιχειομετρία της οποίας είναι  $A \rightarrow 2B + C$ , η κβαντική απόδοση με φως 500 nm είναι  $2,1 \times 10^2 \text{ mol einstein}^{-1}$ . Μετά από έκθεση 3,00 mmol του  $A$  στο φως, σχηματίστηκαν 2,28 mmol του  $B$ . Πόσα φωτόνια απορροφήθηκαν από το  $A$ ;

**A29.6.** Σε ένα πείραμα για τη μέτρηση της κβαντικής απόδοσης μιας φωτοχημικής αντίδρασης, η απορροφούμενη ουσία εξετάθη σε φως 490 nm από μια πηγή 100 W για 45 λεπτά. Η ένταση του διερχόμενου φωτός ήταν 40% της έντασης του προσπίπτοντος φωτός. Ως αποτέλεσμα της ακτινοβολίας 0,344 mole της απορροφούμενης ουσίας διασπάστηκε. Βρείτε την κβαντική απόδοση.

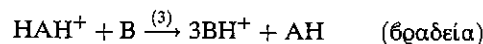
**A29.7.** Η αντίδραση συμπύκνωσης της ακετόνης  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , σε υδατικό διάλυμα καταλύεται από θάσεις,

$B$ , που αντιδρούν αντιστρεπτά με την ακετόνη και σχηματίζουν το ιόν  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^-$ . Το ιόν αντιδρά στη συνέχεια με ένα μόριο της ακετόνης για να δώσει το προϊόν. Μια απλοποιημένη μορφή του μηχανισμού μπορεί να γραφεί:



όπου το  $\text{AH}$  συμβολίζει την ακετόνη και το  $\text{A}^-$  το ιόν. Χρησιμοποιήστε τη μέθοδο της στάσιμης κατάστασης για να βρείτε τη συγκέντρωση του ιόντος και εξάγετε την εξίσωση ταχύτητας για το σχηματισμό του προϊόντος.

**A29.8.** Το σύστημα αντίδρασης που περιγράφεται από τον ακόλουθο μηχανισμό:



δείχνει μια γενική όξινη κατάλυση. Βρείτε την εξίσωση ταχύτητας και δείξτε ότι μπορεί να γίνει ανεξάρτητη από τον ειδικό όρο  $[\text{H}^+]$ .

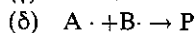
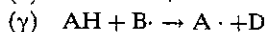
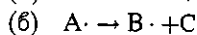
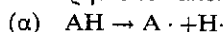
**A29.9.** Το  $pK_a$  της  $\text{NH}_3$  είναι 4,74 στους 25 °C. Η σταθερά ταχύτητας στους 25 °C για την αντίδραση του  $\text{NH}_4^+$  με  $\text{OH}^-$  για το σχηματισμό ενυδατωμένης  $\text{NH}_3$  είναι  $4,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας για τον ιονισμό της ενυδατωμένης  $\text{NH}_3$ . Τι χρόνος αποκατάστασης θα παρατηρούνταν εάν εφαρμοζόταν ένα άλμα θερμοκρασίας σε ένα διάλυμα 0,15 M  $\text{NH}_3(\text{aq})$  στους 25 °C;

**A29.10.** Το σύστημα ισορροπίας  $A \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} B + C$  στους 25 °C

υποβάλλεται σε ένα άλμα θερμοκρασίας που αυξάνει ελαφρώς τις συγκεντρώσεις των  $B$  και  $C$ . Ο μετρούμενος χρόνος αποκατάστασης είναι 3,0 microseconds. Η σταθερά ισορροπίας για το σύστημα είναι  $2,0 \times 10^{-16}$  στους 25 °C και οι συγκεντρώσεις ισορροπίας για τα  $B$  και  $C$  στους 25 °C είναι και για τα δύο  $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Υπολογίστε τις αριθμητικές τιμές των σταθερών ταχύτητας για τα στάδια (1) και (2).

## Προβλήματα

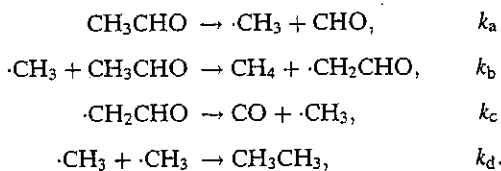
**29.1.** Θεωρήστε τον ακόλουθο αλυσιδωτό μηχανισμό:



Αναγνωρίστε τα στάδια έναρξης, διάδοσης και τερματισμού, και χρησιμοποιήστε την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για να δείξετε ότι η διάσπαση του  $\text{AH}$  είναι πρώτης τάξεως ως προς  $\text{AH}$ .

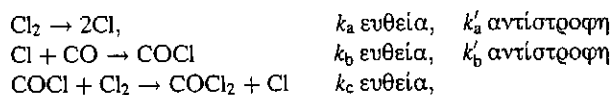
**29.2.** Ο μηχανισμός Rice-Herzfeld για την αφυδρογόνωση του αιθανίου καθορίστηκε στην Ενότητα 29.1(α), και η κινητική είναι πρώτης τάξεως. Επιβεβαιώστε αυτή την παρατήρηση, και βρείτε τις προσεγγίσεις που οδηγούν στο νόμο ταχύτητας που διατυπώθηκε εκεί. Πώς μπορούν να αλλάξουν οι συνθήκες ώστε η αντίδραση να είναι διαφορετικής τάξεως;

**29.3.** Ο ακόλουθος μηχανισμός έχει προταθεί για τη θερμική διάσπαση της ακεταλδεΐδης (αιθανάλης):



Βρείτε μια έκφραση για την ταχύτητα σχηματισμού του μεθανίου και την ταχύτητα εξαφάνισης της ακεταλδεΐδης.

**29.4.** Η αντίδραση  $\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{COCl}_2$  πιστεύεται ότι συμβαίνει με τον ακόλουθο μηχανισμό:



Εξάγετε ένα νόμο ταχύτητας για το σχηματισμό του  $\text{COCl}_2$  με την προϋπόθεση ότι τα δύο πρώτα στάδια είναι ταχεία. Ολοκληρώστε το νόμο ταχύτητας για ίσες αρχικές συγκεντρώσεις  $\text{Cl}_2$  και  $\text{CO}$ .

**29.5.** Χωρίς την υπόθεση ότι οι δύο πρώτες αντιδράσεις στο Πρόβλημα 29.3 είναι ταχείες, αλλά εφαρμόζοντας την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για τα  $\text{Cl}$  και  $\text{COCl}$  λαμβάνεται ένας βελτιωμένος νόμος ταχύτητας. Εξάγετε με αυτό τον τρόπο έναν νόμο ταχύτητας για το σχηματισμό του  $\text{COCl}_2$ .

**29.6.** Τελικά εξάγετε μία "ακριδή" έκφραση του νόμου ταχύτητας για το σχηματισμό του  $\text{COCl}_2$  με αριθμητική ολοκλήρωση των νόμων ταχύτητας. Γράψτε ένα πρόγραμμα υπολογιστή για το μηχανισμό, και μελετήστε τη χρονική εξάρτηση όλων των συστατικών της αντίδρασης.

**29.7.** Θεωρήστε μια αλυσιδωτή αντίδραση πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες, στην οποία η ταχύτητα έναρξης είναι  $k_i f[I]$ , όπου  $f$  είναι το ποσοστό των ριζών που ξεκινούν την αλυσίδα και δημιουργούν μια ρίζα  $M\cdot$ . Χρησιμοποιήστε την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για να εξάγετε το νόμο ταχύτητας για την κατανάλωση του μονομερούς, και δείξτε ότι το κινητικό μήκος της αλυσίδας είναι ανάλογο του  $[M]$  και αντιστρόφως ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας έναρξης.

**29.8.** Στην εξαγωγή της Εξ. (29.1.8) υποθέσαμε ότι οι ταχύτητες τερματισμού και διάδοσης ήταν ανεξάρτητες του μήκους αλυσίδας του πολυμερούς. Υποθέστε ότι και οι δύο αντιδράσεις γίνονται βραδύτερες όσο μεγαλώνει το μήκος αλυσίδας, και ότι η  $k_t$  εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μονομερούς με τη σχέση  $k_t = k_t^0(1 + a[M])$  και ότι η  $k_p$  έχει την εξάρτηση  $k_p = k_p^0(1 + b[M])$ . Εξάγετε μια έκφραση για την ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης του  $M$ .

**29.9.** Στην εξαγωγή του νόμου ταχύτητας που οδηγεί στην Εξ. (29.1.12) υποθέτουμε ότι ο πολυμερισμός καταλύεται με προσθήκη οξέος. Επαναλάβετε την εξαγωγή υποθέτοντας ότι η αντίδραση αυτοκαταλύεται από το  $A$ , και ότι η συμπύκνωση είναι τρίτης τάξεως ως προς  $A$ .

**29.10.** Χρησιμοποιήστε την Εξ. (29.1.12) και την έκφραση για την κατά μάζα μέση σχετική μοριακή μάζα που εξήχθη στο Παράδειγμα 29.1, για να δείξετε την εξάρτηση της τελευταίας από το χρόνο.

**29.11.** Επαναλάβετε τον υπολογισμό για τη χρονική εξάρτηση της κατά αριθμό μέσης σχετικής μοριακής μάζας και του λόγου των κατά αριθμό και μάζα μέσων σχετικών μοριακών μαζών.

**29.12.** Εκφράστε την τετραγωνική ρίζα της μέσης τιμής του τετραγώνου της απόκλισης της σχετικής μοριακής μάζας του πολυμερούς συμπύκνωσης  $\delta M_r = \{(M_r^2) - (M_r)^2\}^{1/2}$ , συναρτήσει του  $p$ , και εξάγετε τη χρονική της εξάρτηση.

**29.13.** Υπολογίστε το λόγο της μέσης τιμής του κύβου της σχετικής μοριακής μάζας με τη μέση τιμή του τετραγώνου της συναρτήσει των (α)  $p$ , (β)  $\chi$ .

**29.14.** Χρησιμοποιήστε την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης με το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων για να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του ατομικού υδρογόνου στην αντίδραση υδρογόνου/οξυγόνου, και δείξτε ότι κάτω από ορισμένες συνθήκες η συγκέντρωση μπορεί να γίνει έντονη (ως προς την έκρηξη).

(α)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ , ταχύτητα  $r_a$

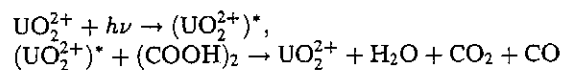
(β)  $\text{H}_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$

(γ)  $\text{O}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \cdot\text{O}\cdot$

(δ)  $\text{H}_2 + \cdot\text{O}\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}\cdot$

(ε)  $\text{H}\cdot \rightarrow \text{P}$

**29.15.** Ο αριθμός φωτονίων που πέφτουν πάνω σε ένα δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί με πολλές μεθόδους, από τις οποίες η κλασική είναι η *χημική ακτινομετρία*. Η διάσπαση του οξαλικού οξέος  $(\text{COOH})_2$ , παρουσία θειικού ουρανυλίου  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ , συμβαίνει με τα ακόλουθα στάδια



με κβαντική απόδοση 0,53 στο μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε. Το ποσό του οξαλικού οξέος που παραμένει μετά την έκθεση μπορεί να προσδιοριστεί με τιτλοδότηση (με  $\text{KMnO}_4$ ) και να χρησιμοποιηθεί ο βαθμός διάστασης για να βρεθεί ο αριθμός φωτονίων που προσπίπτουν. Σε ένα ειδικό πείραμα το διάλυμα προς ακτινομέτρηση αποτελούνταν από 5,232 g άνυδρου οξαλικού οξέος σε 25,0 cm<sup>3</sup> νερού (μαζί με το άλας ουρανυλίου). Έπειτα από έκθεση για 300 s, το εναπομείναν διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με 0,212 M  $\text{KMnO}_4$ , και χρειάστηκαν 17,0 cm<sup>3</sup> για την πλήρη οξειδωση του υπόλοιπου οξαλικού οξέος. Με ποια ταχύτητα προσπίπτουν τα φωτόνια στο μήκος κύματος του πειράματος; Εκφράστε την απάντηση σε φωτόνια/second και σε einstein/second, όπου ένα einstein είναι 1 mol φωτονίων.

**29.16.** Η ένταση φθορισμού ή φωσφορισμού από ένα διεγερμένο μόριο  $M$  εξαρτάται από την απόδοση κάθε ανταγωνιστικής χημικής διαδικασίας απόσβεσης. Θεωρήστε τον φθορισμό στην αέρια φάση από ένα διεγερμένο μόριο  $M^*$  που δημιουργείται από τη  $M + h\nu_i \rightarrow M^*$ , όπου η ένταση του απορροφούμενου φωτός είναι  $I_a$ . Την απορρόφηση ακολουθεί η  $M^* + Q \rightarrow M + Q$ , αντίδραση απόσβεσης δευτέρας τάξεως με συντελεστή ταχύτητας  $k_q$ , σε ανταγωνισμό με την ένταση του φθορισμού  $I_f$  που προέρχεται από την  $M^* \rightarrow M + h\nu_f$ , με σταθερά ταχύτητας  $k_f$ . Δείξτε ότι αυτό το σχήμα οδηγεί στη σχέση Stern-Volmer,

$$1/I_f = (1/I_a)\{1 + k_q/k_f\}[Q]\}$$

μεταξύ της έντασης και της συγκέντρωσης του αποσβέστη. Έτσι, ο λόγος  $k_q/k_f$  μπορεί να καθοριστεί από τη γραφική παράσταση του  $1/I_f$  ως προς τη συγκέντρωση του αποσβέστη. Δείξτε, επιπλέον, ότι αν μετρηθεί η ταχύτητα εξαφάνισης του φθορισμού, μπορεί να βρεθεί η ίδια η  $k_q$ .

**29.17.** Όταν η βενζοφενόνη φωτίζεται με υπεριώδες φως, διεγείρεται σε μία απλή κατάσταση. Αυτή η απλή μετατρέπεται ταχέως σε τριπλή, που φωσφορίζει. Η τριαιθυλαμίνη δρα ως αποσβέστης της τριπλής. Σε ένα πείραμα με διαλύτη μεθανόλη, η ένταση φωσφορισμού μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση της αμίνης όπως φαίνεται πιο κάτω. Ένα πείραμα φωτόλυσης με λάμψη έχει επίσης δείξει ότι η ημιζωή φθορισμού απουσία αποσβέστη είναι  $2,9 \times 10^{-7}$  s. Ποια είναι η τιμή της  $k_4$ ;

|                           |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| [Q]/M                     | 0,001 | 0,005 | 0,010 |
| $I_t$ /αυθαίρετες μονάδες | 0,41  | 0,25  | 0,16  |

**29.18.** Βρείτε μια έκφραση για την ταχύτητα εξαφάνισης ενός συστατικού A σε μια φωτοχημική αντίδραση όπου ο μηχανισμός είναι (α) έναρξη με φως έντασης  $I$ ,  $A \rightarrow 2R\cdot$ , (β) διάδοση,  $A + R\cdot \rightarrow R\cdot + B$ , με σταθερά ταχύτητας  $k_p$ , (γ) τερματισμός,  $R\cdot + R\cdot \rightarrow R_2$ , με σταθερά ταχύτητας  $k_t$ . Δείξτε ότι οι μετρήσεις ταχύτητας θα δώσουν έναν συνδυασμό των  $k_p$  και  $k_t$ , εάν επιτευχθεί στάσιμη κατάσταση, ενώ και οι δύο ταχύτητες μπορούν να βρεθούν αν δεν επιτευχθεί στάσιμη κατάσταση. Η τελευταία αποτελεί τη βάση της *τεχνικής των περιστρεφόμενων δίσκων* για τη μελέτη φωτοχημικών αντιδράσεων. (Δείτε *Περαιτέρω μελέτη*.)

**29.19.** Έχει βρεθεί ότι η φωτοχημική χλωρίωση του  $CCl_4$  στην αέρια φάση ακολουθεί το νόμο ταχύτητας  $d[CCl_4]/dt = k_{1/2}[Cl_2]^{1/2}I_a^{1/2}$ . Επινοήστε έναν μηχανισμό που οδηγεί σε αυτόν το νόμο ταχύτητας όταν η πίεση του χλωρίου είναι αρκετά υψηλή.

**29.20.** Οι συμβατικές συνθήκες ισορροπίας δεν εφαρμόζονται όταν μια αντίδραση προκαλείται από απορρόφηση φωτός. Έτσι, οι συγκεντρώσεις της στάσιμης κατάστασης των προϊόντων και αντιδρώντων μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από τις τιμές ισορροπίας: αυτή είναι η *φωτοστατική κατάσταση*. Για παράδειγμα, υποθέστε ότι η αντίδραση  $A \rightarrow B$  προκαλείται από απορρόφηση φωτός με ταχύτητα  $I_a$ , αλλά η αντίστροφη αντίδραση  $B \rightarrow A$  είναι διμοριακή και δευτέρας τάξεως με ταχύτητα  $k[B]^2$ . Ποια είναι η συγκέντρωση του B στη φωτοστατική κατάσταση; Γιατί η φωτοστατική κατάσταση διαφέρει από την κατάσταση ισορροπίας;

**29.21.** Όταν το ανθρακένιο διαλύεται στο βενζόλιο και εκτίθεται σε υπεριώδες φως, διμερίζεται. Στα πυκνά διαλύματα ο διμερισμός συμβαίνει με υψηλή κβαντική απόδοση (και λίγο φθορισμό), αλλά στα αραιά διαλύματα ο φθορισμός απενεργοποιεί τα διεγερμένα μόρια και ο διμερισμός προχωρεί με μικρή κβαντική απόδοση. Υπολογίστε την κβαντική απόδοση ως συνάρτηση της συγκέντρωσης, βασισμένοι στο μηχανισμό  $A + h\nu \rightarrow A^*$ ,  $A^* + A \rightarrow A_2$ ,  $A^* \rightarrow A + h\nu_f$ , και δικαιολογήστε τις παρατηρήσεις.

**29.22.** Μια αυτοκαταλυτική αντίδραση  $A \rightarrow P$  παρατηρείται να έχει το νόμο ταχύτητας  $d[P]/dt = k[A]^2[P]$ . Λύστε το νόμο ταχύτητας για αρχικές συγκεντρώσεις  $[A]_0$  και  $[P]_0$ .

**29.23.** Μια άλλη αντίδραση με την ίδια στοιχειομετρία έχει το νόμο ταχύτητας  $d[P]/dt = k[A][P]^2$ . Ολοκληρώστε το νόμο ταχύτητας για αρχικές συγκεντρώσεις  $[A]_0$  και  $[P]_0$ .

**29.24.** Υπολογίστε τους χρόνους στους οποίους οι ταχύτητες αυτοκατάλυσης στα Προβλήματα 29.22 και 29.23

φτάνουν σε ένα μέγιστο.

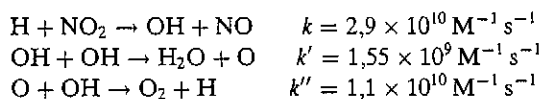
**29.25.** Γράψτε ένα πρόγραμμα για την ολοκλήρωση των εξισώσεων Lotka-Volterra (Εξ. (29.4.1)), και σχεδιάστε τη γραφική παράσταση της συγκέντρωσης Y ως προς αυτή του X. Διερευνήστε τις συνέπειες της μεταβολής των αρχικών συγκεντρώσεων στην ολοκλήρωση.

**29.26.** Βρείτε τις συνθήκες (τις συγκεντρώσεις των X και Y) που αντιστοιχούν στη στάσιμη κατάσταση των εξισώσεων Lotka-Volterra (το κεντρικό σημείο στις τροχιές του Προβλήματος 29.25).

**29.27.** Ολοκληρώστε τις εξισώσεις brusselator (Εξ. (29.4.2)), αριθμητικά, με τη χρήση του προγράμματος υπολογιστή που επινοήθηκε στο Πρόβλημα 29.25, και σχεδιάστε τη γραφική παράσταση του [Y] ως προς [X] για μια επιλογή αρχικών συγκεντρώσεων των X και Y: Οι λύσεις θα δείξουν την ύπαρξη ενός οριακού κύκλου, Σχ. 29.9.

**29.28.** Γράψτε τις εξισώσεις της συνολικής ταχύτητας για τις συγκεντρώσεις των X και Y με τη βοήθεια του oregonator (Εξ. (29.4.3)), και διερευνήστε τις περιοδικές ιδιότητες των λύσεων.

**29.29.** Οι μελέτες των αντιδράσεων καύσης εξαρτώνται από τη γνώση των συγκεντρώσεων των ατόμων υδρογόνου και της υδροξυλικής ρίζας. Μετρήσεις σε ένα σύστημα ροής με χρήση ESR για την ανίχνευση των ριζών έδωσαν πληροφορίες για τις αντιδράσεις



(J. N. Bradley, W. Hack, K. Hoyerpmann, and H. G. Wagner, *J. chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1889 (1973)). Χρησιμοποιώντας για τις αρχικές συγκεντρώσεις ατόμων υδρογόνου και  $NO_2$  τις τιμές  $4,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$  και  $5,6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$  αντίστοιχα, υπολογίστε και σχεδιάστε γραφικές παραστάσεις που να δείχνουν τις συγκεντρώσεις των O,  $O_2$  και OH ως συνάρτηση του χρόνου, στο διάστημα 0 – 10 ns.

**29.30.** Με μια τεχνική ροής μελετήθηκε η αντίδραση ατομικού οξυγόνου με χλώριο (J. N. Bradley, D. A. Whytock, and T. A. Zaleski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1251 (1973)) σε υψηλές πιέσεις χλωρίου. Γραφικές παραστάσεις του  $\ln[O]_0/[O]$  ως προς τις αποστάσεις κατά μήκος του σωλήνα ροής, όπου  $[O]_0$  είναι η συγκέντρωση οξυγόνου σε μηδενική πίεση χλωρίου, έδωσαν ευθείες γραμμές. Δεδομένης της ταχύτητας ροής  $6,66 \text{ ms}^{-1}$  και των πιο κάτω δεδομένων, βρείτε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης  $O + Cl_2 \rightarrow ClO + Cl$ .

|                |      |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|------|
| απόσταση/cm    | 0    | 2    | 4    | 6    | 8    |
| $\ln[O]_0/[O]$ | 0,27 | 0,31 | 0,34 | 0,38 | 0,45 |
| απόσταση/cm    | 10   | 12   | 14   | 16   | 18   |
| $\ln[O]_0/[O]$ | 0,46 | 0,50 | 0,55 | 0,56 | 0,60 |

$[O]_0 = 3,3 \times 10^{-8} M$ ,  $[Cl_2] = 2,54 \times 10^{-7} M$ ,  $p = 1,70 \text{ Torr}$ .  
**29.31.** Δείξτε ότι η αντίδραση  $A \rightleftharpoons B + C$ , πρώτης τάξεως η ευθεία, και δευτέρας τάξεως η αντίστροφη, αποκαθίσταται εκθετικά για μικρές διαταραχές από την ισορροπία. Βρείτε μια έκφραση για το χρόνο αποκατάστασης συναρτήσει των  $k_1$  και  $k_2$ .