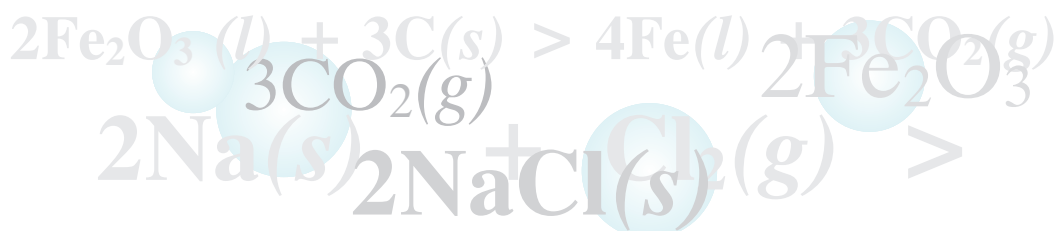


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ

# 2

## Χημικές Διεργασίες



# 2

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ

# Χημικές Διεργασίες

Κατά κανόνα η βιομηχανική παραγωγή ενός προϊόντος περιλαμβάνει μία πολύπλοκη μεταποιητική διαδικασία. Η διαδικασία αυτή είναι δυνατό να αναλυθεί σε απλούστερες **διεργασίες** οι οποίες, για λόγους μεθοδολογικούς, συνήθως διακρίνονται σε φυσικές, χημικές, βιοχημικές ή ηλεκτροχημικές. Οι **φυσικές διεργασίες** (όπως η απόσταξη, η εξάτμιση, η ξήρανση, η ροή ρευστών, η μετάδοση θερμότητας, η μεταφορά μάζας κ.ά.) βασίζονται σε φυσικά ή φυσικοχημικά φαινόμενα. Οι **χημικές διεργασίες** πάντοτε περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις, επομένως καταλήγουν σε μεταβολή της χημικής σύστασης των μορίων των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά.

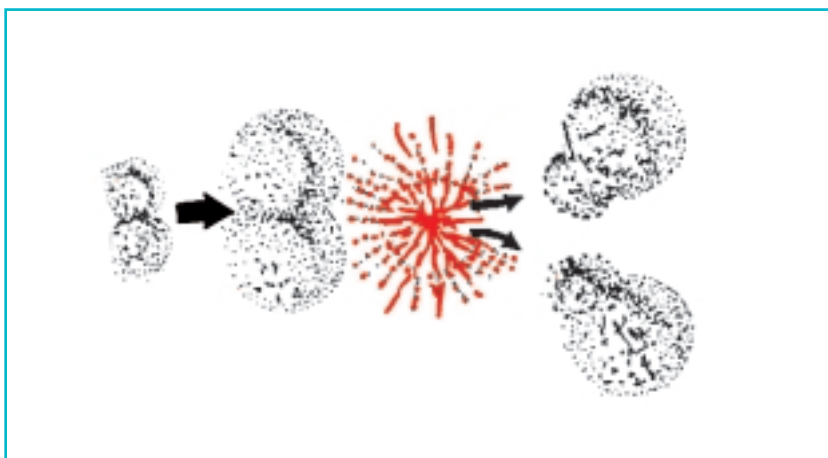
Στη χημική βιομηχανία οι πρώτες ύλες υπόκεινται σε ορισμένες φυσικές διεργασίες προκειμένου να αποκτήσουν την κατάλληλη μορφή για να αντιδράσουν χημικά. Στη συνέχεια, εισέρχονται στο χημικό αντιδραστήρα, όπου αντιδρούν. Τέλος, τα προϊόντα υπόκεινται σε νέες φυσικές διεργασίες (διαχωρισμοί, καθαρισμοί κ.ά.) για την παραλαβή των τελικών προϊόντων.

## 2.1 Χημική αντίδραση μεταξύ στερεών, υγρών ή αερίων

Η χημική αντίδραση μεταξύ ορισμένων αρχικών σωμάτων (αντιδρώντα) οδηγεί στην ανακατάταξη των ατόμων των σωμάτων αυτών και τη δημιουργία τελικών σωμάτων (προϊόντα), τα οποία, υπό τις συνθήκες της αντίδρασης, είναι σταθερότερα από τα αντιδρώντα. Για να συμβεί η μετα-

βολή αυτή απαιτείται η διάσπαση των χημικών δεσμών που συνδέουν τα άτομα κατά τη συγκρότηση του κάθε αντιδρώντος και η σύναψη νέων χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων, ώστε να συγκροτηθούν τα προϊόντα.

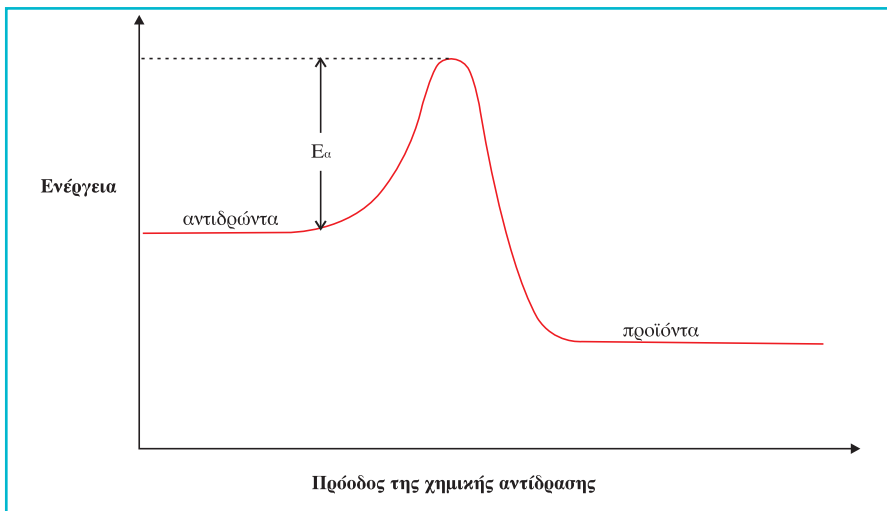
Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα είναι **αέρια** ή **υγρά**, η διάσπαση των δεσμών γίνεται μέσω συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων (**θεωρία των συγκρούσεων**). Ωστόσο, από τις συγκρούσεις που πραγματοποιούνται συνολικά, ορισμένες μόνο είναι αποτελεσματικές (οδηγούν δηλαδή στην πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης), ανάλογα με τον προσανατολισμό των συγκρουόμενων μορίων και την κινητική τους ενέργεια (βλ. σχ. 2.1).



**Σχήμα 2.1**

Συγκρούσεις μεταξύ των αντιδρώντων μορίων για την παραγωγή προϊόντων.

Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα είναι **στερεά** δε γίνονται διαμοριακές συγκρούσεις, αφού τα σωματίδια του στερεού (όσο λεπτά και αν είναι *διαμερισμένο*) είναι πάντοτε πολύ μεγαλύτερα από τα μόρια από τα οποία αποτελούνται. Ωστόσο, ο λεπτότερος *διαμερισμός* των στερεών (δημιουργία νέων ελεύθερων επιφανειών) και η ανάδευση των υγρών μιγμάτων που τα περιέχουν (αύξηση της πιθανότητας επιφανειακής επαφής των αντιδρώντων σωματιδίων) είναι δυνατό να διευκολύνει τη χημική τους αντίδραση.

**Σχήμα 2.2**

Ενεργειακές μεταβολές σε αντιδρόν σύστημα κατά την εξέλιξη της χημικής αντίδρασης.

Από τα προηγούμενα γίνεται φανερό ότι, για να πραγματοποιηθεί μία χημική αντίδραση, τα αντιδρώντα σώματα πρέπει να αποκτήσουν ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, το οποίο θα τους επιτρέψει να αντιδράσουν. Το ποσό αυτό της ενέργειας ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$**  (βλ. σχ. 2.2).

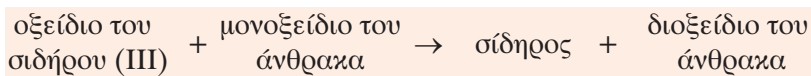
Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης μίας αντίδρασης, τόσο λιγότερο πιθανό είναι να συμβεί η αντίδραση αυτή. Η χημική αντίδραση π.χ. του οκτανίου που περιέχεται στη βενζίνη με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο έχει υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και για το λόγο αυτό η αντίδραση δεν πραγματοποιείται μέσα στο ρεζερβουάρ του αυτοκινήτου. Για τον ίδιο λόγο το ατμοσφαιρικό άζωτο (περίπου 78% του ατμοσφαιρικού αέρα) δεν αντιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (περίπου 21% του ατμοσφαιρικού αέρα) σε συνήθεις συνθήκες (η ενέργεια ενεργοποίησης έχει υψηλή τιμή λόγω της δυσκολίας διάσπασης του ισχυρότατου τριπλού δεσμού στο μόριο του αζώτου  $N \equiv N$ ). Αν γινόταν η αντίδραση αυτή, δε θα υπήρχε ζωή στον πλανήτη, αφού θα δεσμευόταν ολόκληρη η ποσότητα του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από την περίσσεια του αζώτου. Αντίθετα, στις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων, όπου οι θερμοκρασίες είναι πολύ υψηλότερες, τα αντιδρώντα μόρια έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και σχηματίζουν οξειδία του αζώτου (σημαντικοί ατμοσφαιρικοί ρύποι).

Για την εξήγηση της χημικής αντίδρασης, εκτός από τη θεωρία των συγκρούσεων χρησιμοποιείται και η **θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου**. Η θεωρία αυτή δέχεται ότι κατά τη σύγκρουση των σωματιδίων των αντιδρώντων σχηματίζεται παροδικά ένα ενεργοποιημένο σύμπλοκο, το οποίο ακολούθως διασπάται σχηματίζοντας τα προϊόντα της αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

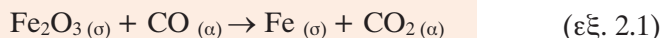
Στη Χημεία ο συμβολισμός των χημικών αντιδράσεων γίνεται με τη βοήθεια των **χημικών εξισώσεων**, δηλαδή των εξισώσεων οι οποίες περιλαμβάνουν στο αριστερό τους μέλος τούς μοριακούς τύπους και τις αναλογίες των αντιδρώντων και στο δεξιό τους μέλος τούς μοριακούς τύπους και τις αναλογίες των προϊόντων. Κατά την πραγματοποίηση μίας συνηθισμένης χημικής αντίδρασης, ο αριθμός των ατόμων κάθε στοιχείου είναι ο ίδιος και στα δύο μέλη της χημικής εξίσωσης. Έτσι, προκειμένου να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις, χρησιμοποιούμε κατάλληλους στοιχειομετρικούς συντελεστές.

Ο **αιματίτης** π.χ. είναι ένας τύπος σιδηρομεταλλεύματος ο οποίος χημικά αντιστοιχεί στο οξειδίο του σιδήρου (III):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Όταν ο αιματίτης αντιδρά με το μονοξείδιο του άνθρακα μέσα στην υψικάμνο, παράγεται σίδηρος και διοξείδιο του άνθρακα. Τα δύο πρώτα σώματα είναι τα αντιδρώντα και τα δύο τελευταία τα προϊόντα της χημικής αντίδρασης.

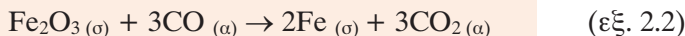
(α) Χημική αντίδραση:



(β) Χημική εξίσωση (μη συμπληρωμένη):



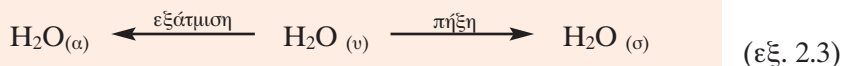
(γ) Χημική εξίσωση (συμπληρωμένη):



Τα σύμβολα (σ), (α) και (υ) χρησιμοποιούνται για να δηλώσουν τη φυσική κατάσταση των σωμάτων (στερεό, αέριο και υγρό, αντίστοιχα).

Αντίθετα, οι ακόλουθες φυσικές διεργασίες, στις οποίες υπόκειται το

νερό, δεν περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις:



## 2.2 Ταχύτητα χημικής αντίδρασης

### A. Γενικά για την ταχύτητα αντίδρασης

Από την πλευρά των χημικών διεργασιών, η χημική βιομηχανία επικεντρώνει το ενδιαφέρον της σε δύο κυρίως παραμέτρους:

- (α) την **απόδοση** των χημικών αντιδράσεων (ο στόχος είναι η απόδοση να προσεγγίσει όσο το δυνατό περισσότερο το 100%) και
- (β) την **ταχύτητα της αντίδρασης**.

Και οι δύο παράμετροι επιδρούν στον καθορισμό του κόστους παραγωγής. Αν μία αντίδραση παραγωγής π.χ. θειικού οξέος έχει μεγάλη *απόδοση*, αλλά μικρή ταχύτητα, τότε η χρησιμοποίηση της αντίδρασης αυτής σε βιομηχανικό επίπεδο μπορεί να είναι αντισυμβατική.

Η ταχύτητα αντίδρασης κυμαίνεται εντός ευρύτατων ορίων. Υπάρχουν βραδύτατες γεωλογικές αντιδράσεις, των οποίων η ολοκλήρωση απαιτεί παρέλευση εκατομμυρίων ετών και ταχύτατες, ουσιαστικά ακαριαίες, αντιδράσεις μεταξύ *iónτων* (π.χ.  $\text{H}^+$  και  $\text{OH}^-$ ), οι οποίες ολοκληρώνονται εντός λίγων εκατομμυριοστών του δευτερολέπτου. Ακόμη, μία έκρηξη είναι εξαιρετικά ταχεία αντίδραση, ενώ η διάβρωση του σιδήρου (οξειδωση μεταλλικού Fe προς  $\text{Fe}^{2+}$ , παρουσία  $\text{O}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , βλ. σχ. 2.3) αργή. Ομοίως, αργή είναι η επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και των *iónτων* υδρογόνου στο χαρτί (τα *iónτα* υδρογόνου παράγονται από την αντίδραση των *iónτων* αργιλίου του χαρτιού με την υγρασία).



**Σχήμα 2.3**

Η διάβρωση του σιδήρου είναι μία αργή χημική αντίδραση με σημαντικές όμως επιπτώσεις στην αντοχή των μεταλλικών κατασκευών.

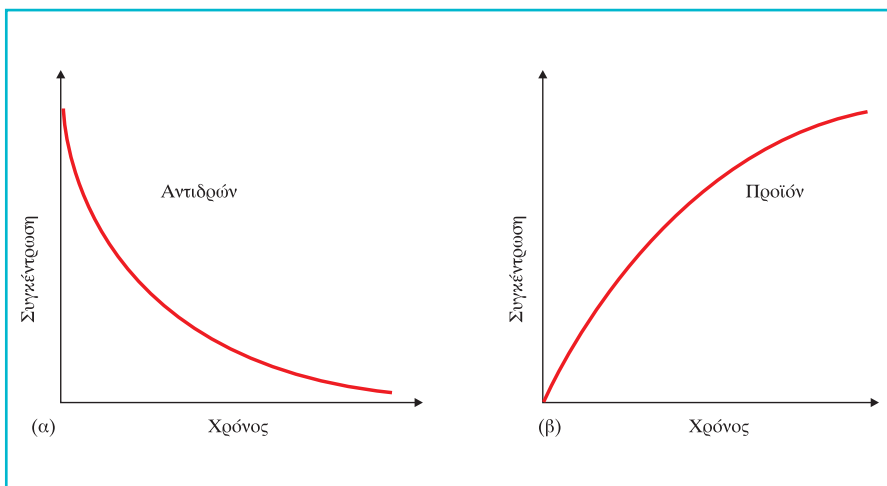
Ο χρόνος διατήρησης των φρούτων εξαρτάται από την ταχύτητα της ενζυμικής αντίδρασης της οξείδωσής τους (βλ. σχ. 2.4), η οποία μειώνεται, όταν αυτά τοποθετηθούν στο ψυγείο.



**Σχήμα 2.4**

Η διατηρησιμότητα των μήλων εξαρτάται από την ταχύτητα της ενζυμικής τους οξείδωσης.

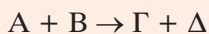
Κατά τη διάρκεια της προόδου μίας χημικής αντίδρασης οι ποσότητες των αντιδρώντων σταδιακά μειώνονται, αφού τα αντιδρώντα καταναλώνονται για να παραχθούν τα προϊόντα, των οποίων έτσι οι ποσότητες αυξάνονται (βλ. σχ. 2.5). Γενικά, ως **ταχύτητα αντίδρασης** χαρακτηρίζεται ο ρυθμός μεταβολής (αύξησης για τα προϊόντα ή μείωσης για τα αντιδρώντα) της ποσότητας ή ακριβέστερα της *συγκέντρωσης* (ποσότητα ανά μονάδα όγκου) των σωμάτων που λαμβάνουν μέρος σε μία χημική αντίδραση.



**Σχήμα 2.5**

Μεταβολή της συγκέντρωσης (α) των αντιδρώντων και (β) των προϊόντων κατά την εξέλιξη χημικής αντίδρασης.

Έστω λοιπόν η αντίδραση:



(εξ. 2.4)

Αρχικά ( $t=0$ ) το σύστημα αποτελείται από τα σώματα A και B τα οποία δεν έχουν αρχίσει να αντιδρούν. Σε χρόνο  $t' > 0$ , ένα τμήμα των αρχικών σωμάτων θα έχει μετατραπεί σε προϊόντα, οπότε το σύστημα θα περιέχει τα σώματα A, B,  $\Gamma$  και  $\Delta$ . Εντός του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος  $\Delta t = t' - t = t'$ , η *συγκέντρωση* π.χ. του σώματος  $\Gamma$  θα έχει μεταβληθεί κατά  $\Delta C_{\Gamma} = C_{\Gamma'} - C_{\Gamma} = C_{\Gamma'}$ . Αντίστοιχα ισχύουν και για τα υπόλοιπα σώματα (με τη διαφορά ότι εξαιτίας της κατανάλωσής τους  $\Delta C_A$  και  $\Delta C_B < 0$ ).



Τότε ως ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται:

$$v = \Delta C_{\Gamma} / \Delta t = \Delta C_{\Delta} / \Delta t = - \Delta C_A / \Delta t = - \Delta C_B / \Delta t$$

(το αρνητικό πρόσημο αποδίδεται στο γεγονός ότι  $\Delta C_A$  και  $\Delta C_B < 0$ )

Η ταχύτητα αυτή είναι η **μέση ταχύτητα** εντός του χρονικού διαστήματος  $\Delta t$ . Αν όμως το χρονικό διάστημα  $\Delta t$  επιλεγεί απειροελάχιστο (σχεδόν μηδέν), τότε το μέγεθος που υπολογίζεται από τις παραπάνω εξισώσεις είναι η **στιγμαία ταχύτητα**.

Εξάλλου, σημειώνεται ότι στη γενική περίπτωση των στοιχειομετρικών συντελεστών  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  της χημικής αντίδρασης:



Η ταχύτητα της αντίδρασης ως προς κάθε σώμα που συμμετέχει είναι διαφορετική (αφού είναι π.χ.  $(1/\gamma) \cdot \Delta C_{\Gamma} = (1/\delta) \cdot \Delta C_{\Delta}$ ). Επομένως, αν  $v_i$  είναι η ταχύτητα της αντίδρασης ως προς το  $i$  σώμα, τότε για την ταχύτητα της αντίδρασης ( $v$ ) ισχύει η σχέση:

$$v = (1/\gamma) \cdot v_{\Gamma} = (1/\delta) \cdot v_{\Delta} = - (1/\alpha) \cdot v_A = - (1/\beta) \cdot v_B \quad \text{ή} \\ (1/\gamma) \cdot \Delta C_{\Gamma} / \Delta t = (1/\delta) \cdot \Delta C_{\Delta} / \Delta t = - (1/\alpha) \cdot \Delta C_A / \Delta t = - (1/\beta) \cdot \Delta C_B / \Delta t$$

Με τη μελέτη θεμάτων που σχετίζονται με την ταχύτητα αντίδρασης ασχολείται η **χημική κινητική**.

## B. Τρόποι μέτρησης της ταχύτητας αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μετρείται με φυσικές ή με χημικές μεθόδους. Με τις **φυσικές μεθόδους** παρακολουθείται η μεταβολή κατάλληλης φυσικής ιδιότητας (*πυκνότητα*, ηλεκτρική αγωγιμότητα, δείκτης διάθλασης, στροφική ικανότητα, οπτική πυκνότητα κ.ά.) με την πάροδο του χρόνου. Η φυσική ιδιότητα που επιλέγεται κάθε φορά πρέπει να εξαρτάται από τη *συγκέντρωση* των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, ώστε οι μεταβολές της στη μονάδα του χρόνου να ανάγονται σε μεταβολές της *συγκέντρωσης* ανά μονάδα χρόνου, να εκφράζουν επομένως την

ταχύτητα της αντίδρασης. Τα πλεονεκτήματα των φυσικών μεθόδων είναι η μη καταστροφή του αντιδρώντος συστήματος και η δυνατότητα συνεχούς χρονικής παρακολούθησης της εξέλιξης της αντίδρασης.

Με τις **χημικές μεθόδους** γίνεται λήψη ανά τακτά χρονικά διαστήματα μικρής ποσότητας αντιδρώντος μίγματος και εκτελείται ποσοτικός προσδιορισμός (δηλαδή προσδιορισμός της *συγκέντρωσης*) των συστατικών του, από τα αποτελέσματα του οποίου υπολογίζεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Οι μέθοδοι αυτές μειονεκτούν ως προς την αλλοίωση που επιφέρουν οι συνεχείς δειγματοληψίες στο αρχικό σύστημα και την ασυνεχή χρονικά παρακολούθηση των αποτελεσμάτων.

## **Γ. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης**

Η γνώση των παραγόντων που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης επιτρέπει τον κατάλληλο χειρισμό ορισμένων από αυτούς, προκειμένου να επιταχυνθούν οι χημικές διεργασίες που εφαρμόζονται στη χημική βιομηχανία.

### **(α) Φύση των αντιδρώντων**

Η φύση των αντιδρώντων είναι ο σημαντικότερος ίσως παράγοντας καθορισμού της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης. Με τον όρο αυτό εννοείται π.χ. η ιοντική ή μοριακή μορφή των αντιδρώντων (συνήθως, οι αντιδράσεις μεταξύ ιόντων είναι πολύ ταχύτερες από τις αντιδράσεις μεταξύ μορίων) ή η ισχύς του δεσμού (ο οποίος πρέπει να διασπαστεί) μεταξύ των ατόμων στα μόρια των αντιδρώντων.

### **(β) Επιφάνεια επαφής**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αύξηση της επιφάνειας επαφής των στερεών αντιδρώντων σωμάτων, αυξάνει την πιθανότητα συγκρούσεων, επομένως αυξάνει και την ταχύτητα της αντίδρασής τους.

### **(γ) Θερμοκρασία**

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης, ανάλογα με τη φύση των αντιδρώντων και την αρχική τιμή της θερμοκρασίας. Η αύξηση αυτή αποδίδεται αφενός στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των συγκρουομένων σωματιδίων, συνεπώς και την αύξη-

ση του συνολικού αριθμού των συγκρούσεων και αφετέρου στην αύξηση του αριθμού των ενεργών μορίων (των μορίων δηλαδή που έχουν ενέργεια ίση τουλάχιστο με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης), συνεπώς και την αύξηση του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων. Συνήθως, αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $10^{\circ}\text{C}$  συνεπάγεται περίπου διπλασιασμό της ταχύτητας της αντίδρασης. Ωστόσο, στη χημική βιομηχανία συγκρίνεται το οικονομικό όφελος από την επιτάχυνση μιας χημικής διεργασίας με το κόστος της ενέργειας που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας).

#### (δ) Συγκέντρωση αντιδρώντων

Η αύξηση της *συγκέντρωσης* ενός αντιδρώντος συνεπάγεται μεγαλύτερο αριθμό κινούμενων σωματιδίων ανά μονάδα όγκου, δηλαδή και μεγαλύτερο αριθμό συγκρούσεων, άρα και μεγαλύτερη πιθανότητα αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή τελικά μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης. Η ποσοτική σχέση της *συγκέντρωσης* των αντιδρώντων με την ταχύτητα αντίδρασης καθορίζεται από το νόμο δράσεως των μαζών (1867, Guldberg και Waage). Σύμφωνα με το νόμο δράσεως των μαζών η ταχύτητα της αντίδρασης:



δίνεται από την εξίσωση:

$$v = k \cdot \text{C}_\text{A}^\alpha \cdot \text{C}_\text{B}^\beta$$

όπου  $k$  είναι η **σταθερά ταχύτητας**. Η εξίσωση αυτή ονομάζεται και **νόμος της ταχύτητας**. Η σταθερά ταχύτητας  $k$  εκφράζει την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι ίσες με τη μονάδα.

Η σταθερά ταχύτητας  $k$  εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων και τη θερμοκρασία και υπολογίζεται από τον τύπο του Arrhenius:

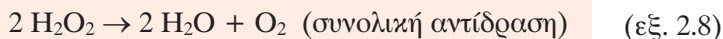
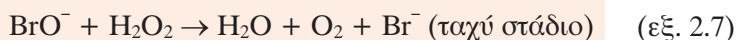
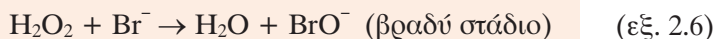
$$k = A e^{-(E/RT)},$$

όπου  $A$  μία σταθερά,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $\approx 0,082 \text{ Atm}\cdot\text{l/mol}\cdot\text{K}$  ή

1,987 cal/mol·°K),  $e$  η βάση των νεπέρων λογάριθμων ( $\approx 2,718$ ) και  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης των μορίων. Ο τύπος αυτός ποσοτικοποιεί και την επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα αντίδρασης.

Εξάλλου, στο νόμο της ταχύτητας δεν υπεισέρχονται οι συγκεντρώσεις στερεών σωμάτων, αφού η ταχύτητα της αντίδρασής τους εξαρτάται από την επιφάνεια αντίδρασης και όχι από τη συνολική τους μάζα.

Σημειώνεται ότι οι εκθέτες  $\alpha$  και  $\beta$  που χρησιμοποιούνται στο νόμο της ταχύτητας (το άθροισμα τους,  $\alpha + \beta$ , ονομάζεται **τάξη της αντίδρασης**) είναι ίσοι με τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές της χημικής εξίσωσης μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις απλών αντιδράσεων (η ιδιότητα αυτή, που ισχύει στις απλές αντιδράσεις, λέγεται **κανόνας Van't Hoff**). Επομένως, η τάξη κάθε αντίδρασης (ο βαθμός δηλαδή της εξάρτησης της ταχύτητάς της από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων) προσδιορίζεται πειραματικά και όχι από τη χημική της εξίσωση. Πάντως, η διαφοροποίηση της τάξης της αντίδρασης από το άθροισμα των αντίστοιχων στοιχειομετρικών συντελεστών υπαινίσσεται ότι η αντίδραση πραγματοποιείται σε περισσότερα του ενός ενδιάμεσα στάδια. Στην περίπτωση δε αυτή η ταχύτητα της όλης αντίδρασης καθορίζεται από την ταχύτητα του **βραδύτερου σταδίου**, ενώ η τάξη της αντίδρασης εκφράζεται από την τάξη του βραδύτερου σταδίου. Έτσι, π.χ. η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία ιόντων βρωμίου, ως καταλύτη (βλ. § 2.4) πραγματοποιείται σε δύο στάδια:



Η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από το πρώτο (βραδύτερο στάδιο) και για το λόγο αυτό ο νόμος της ταχύτητας γράφεται ως εξής:

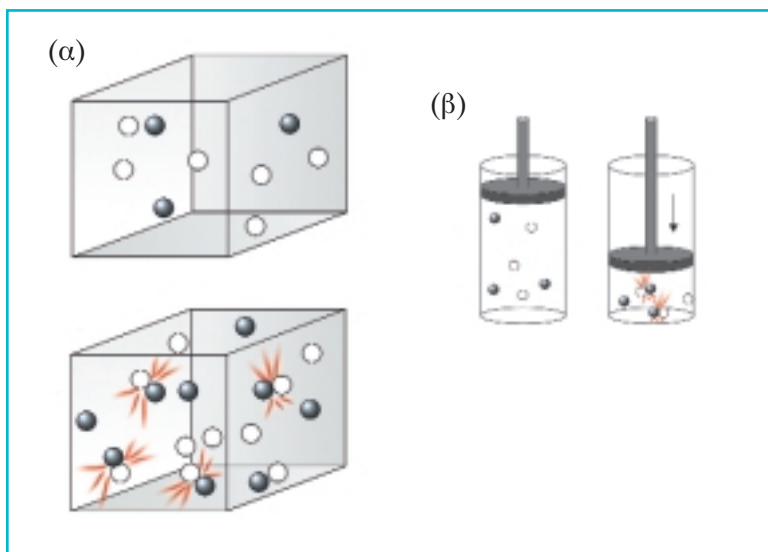
$$u = k \cdot \text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_{\text{Br}^-}$$

Άρα, η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης. Επομένως, **δρώσα μάζα** ("νόμος δράσεως των μαζών") δεν είναι μόνο η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$ , όπως

θα ήταν αναμενόμενο βάσει της συνολικής χημικής εξίσωσης, αλλά και η συγκέντρωση των *ιόντων* βρωμίου.

### (ε) Άλλοι παράγοντες

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης είναι η **ακτινοβολία**, η **πίεση** και η ύπαρξη **καταλυτών** (για τους τελευταίους βλ. §2.4). Οι φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ή επιταχύνονται στο **φως**. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ιδίως οι ακτινοβολίες με μικρό μήκος κύματος (υπεριώδεις), όταν απορροφούνται, αυξάνουν την ενέργεια των μορίων των αντιδρώντων (π.χ. η αντίδραση διάσπασης των αλογονούχων ενώσεων του αργύρου που χρησιμοποιείται στη φωτογραφική). Η **πίεση** αυξάνει την ταχύτητα εκείνων μόνο των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε αέρια φάση. Αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μείωση του όγκου του αντιδρώντος συστήματος, δηλαδή αύξηση της πιθανότητας συγκρούσεων των σωματιδίων. Η αύξηση της πίεσης οδηγεί στην πραγματικότητα σε αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, επομένως ουσιαστικά συνυπολογίζεται, όταν μελετάται η επίδραση της *συγκέντρωσης* στην ταχύτητα της αντίδρασης (βλ. σχ. 2.6).



**Σχήμα 2.6**

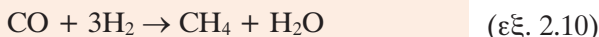
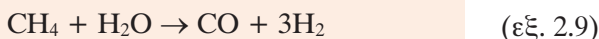
Επίδραση της αύξησης (α) της συγκέντρωσης και (β) της πίεσης (υπό σταθερή θερμοκρασία) στην ταχύτητα αντίδρασης αερίων σωμάτων.

## 2.3 Χημική ισορροπία

### A. Γενικά για τη χημική ισορροπία

Οι περισσότερες αντιδράσεις δεν είναι **ποσοτικές**, έχουν δηλαδή *απόδοση* μικρότερη του 100%.

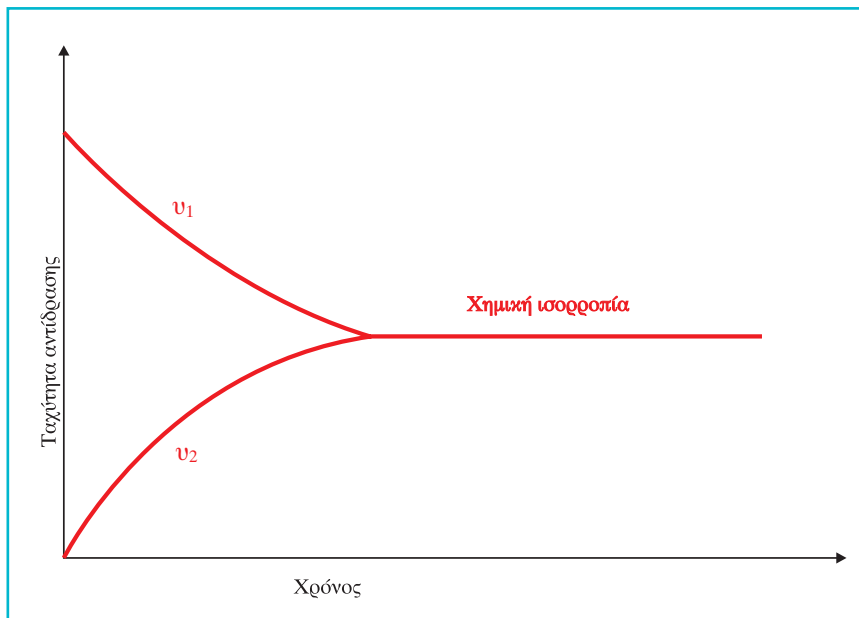
Π.χ. σε ορισμένη θερμοκρασία είναι δυνατό να συμβούν οι εξής αντιδράσεις:



Ο νόμος της ταχύτητας για κάθε αντίδραση έχει ως εξής:

$v_1 = k_1 \cdot \text{C}_{\text{CH}_4} \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$  για την αντίδραση (2.9) και  $v_2 = k_2 \cdot \text{C}_{\text{CO}} \cdot \text{C}_{\text{H}_2}^3$  για την αντίδραση (2.10).

Η δυνατότητα πραγματοποίησης των δύο αντίθετων αντιδράσεων δλώνει ότι, αν σε ένα κλειστό δοχείο (ώστε να μην απομακρύνονται τα προϊόντα) αντιδράσει μεθάνιο με υδρατμούς (αντιδρώντα εξίσωσης 2.9), θα σχηματιστεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (προϊόντα εξίσωσης 2.10). Αμέσως μετά το σχηματισμό τους, το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο (αντιδρώντα εξίσωσης 2.10) θα αντιδράσουν και θα επανασηματίσουν μεθάνιο και νερό (προϊόντα εξίσωσης 2.10). Αρχικά οι συγκεντρώσεις του μεθανίου και του νερού είναι υψηλές. Επομένως, σύμφωνα με το νόμο της ταχύτητας για την αντίδραση (2.9), η  $v_1$  είναι υψηλή. Το αντίθετο συμβαίνει με τη  $v_2$ . Στη συνέχεια όμως, καθώς τα αντιδρώντα της αντίδρασης (2.9) καταναλώνονται και τα προϊόντα της ίδιας αντίδρασης συσσωρεύονται, η κατάσταση αντιστρέφεται: η  $v_1$  μειώνεται σταδιακά, ενώ η  $v_2$  αυξάνεται (βλ. σχ. 2.7).



**Σχήμα 2.7**

Μεταβολή των ταχυτήτων  $v_1$  και  $v_2$  σε συνάρτηση με το χρόνο.

Αρχικά λοιπόν οι δύο αντίθετες αντιδράσεις έχουν διαφορετικές ταχύτητες (κυρίως λόγω των διαφορετικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων καθεμιάς). Μετά την πάροδο όμως ικανού χρονικού διαστήματος (όπως φαίνεται και στο σχ. 2.7) οι δύο αυτές ταχύτητες εξισώνονται, καταλήγοντας σε μία κατάσταση **δυναμικής ισορροπίας**. Στην κατάσταση αυτή το κλειστό σύστημα δεν έχει σταματήσει να αντιδρά, απλώς, όσες ποσότητες CO και  $H_2$  παράγονται στη μονάδα του χρόνου, τόσες καταναλώνονται για την παραγωγή  $CH_4$  και  $H_2O$ . Δηλαδή και τα τέσσερα σώματα συνυπάρχουν υπό καθορισμένη αναλογία. Συνεπώς, στην κατάσταση της **χημικής ισορροπίας** ισχύει η ισότητα:

$$v_1 = k_1 \cdot C_{CH_4} \cdot C_{H_2O} = v_2 = k_2 \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2}^3$$

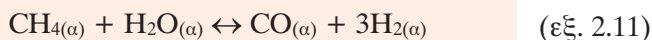
Επομένως,

$$K = k_1 / k_2 = (C_{CO} \cdot C_{H_2}^3) / (C_{CH_4} \cdot C_{H_2O})$$

Η σταθερά  $K$  ονομάζεται **σταθερά της χημικής ισορροπίας**. Η τιμή της σταθεράς αυτής υπολογίζεται πειραματικά και είναι ανεξάρτητη των συγκεντρώσεων, ενώ εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Μεγάλες τιμές της  $K$  ( $K \gg 1$ ) υποδηλώνουν σχεδόν πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα (πρακτικά αναντίστροπτη αντίδραση), ενώ μικρές τιμές της ( $K < 1$ ) υποδηλώνουν ότι η αντίδραση πρακτικά δεν πραγματοποιείται.

Θεωρητικά όλες οι αντιδράσεις προσεγγίζουν μία κατάσταση χημικής ισορροπίας μεταξύ των σωμάτων στο αριστερό και των σωμάτων στο δεξιό μέλος τους.

Επομένως η συγκεκριμένη αντίδραση είναι **αμφίδρομη** και συμβολίζεται ως εξής:



Ως θέση της χημικής ισορροπίας χαρακτηρίζεται η σύσταση του μίγματος ως προς τα επιμέρους συστατικά του, όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία.

Οι σχετικοί **υπολογισμοί** γίνονται ως εξής:

Έστω ότι το αρχικό μίγμα περιείχε  $x$  moles/l  $\text{CH}_4$  και  $y$  moles/l  $\text{H}_2\text{O}$ . Κατά την *αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας* έχουν αντιδράσει  $\alpha$  moles/l  $\text{CH}_4$  και  $\alpha$  moles/l  $\text{H}_2\text{O}$  και έχουν παραχθεί  $\alpha$  moles/l  $\text{CO}$  και  $3\alpha$  moles/l  $\text{H}_2$ . Επομένως η θέση της χημικής ισορροπίας καθορίζεται από τις εξής συγκεντρώσεις:

$$C_{\text{CH}_4} = (x - \alpha) \text{ moles/l}, C_{\text{H}_2\text{O}} = (y - \alpha) \text{ moles/l}, C_{\text{CO}} = \alpha \text{ moles/l} \text{ και } C_{\text{H}_2} = 3\alpha \text{ moles/l}$$

$$\text{δηλαδή, } K = k_1 / k_2 = (\alpha \cdot 27\alpha^3) / (x - \alpha) \cdot (y - \alpha) = 27\alpha^4 / (x - \alpha) \cdot (y - \alpha)$$

Επειδή όμως τα σώματα της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι όλα αέρια, εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων:

$$PV = nRT \text{ ή } P = (n / V)RT \text{ ή } P = cRT, \text{ ισχύει επίσης:}$$

$$K_P = (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3) / (P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) = [(C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2}^3) \cdot (RT)^4] / [(C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (RT)^2] = K \cdot (RT)^2,$$

όπου  $K_P$  η σταθερά της χημικής ισορροπίας που υπολογίζεται με βάση τις *μερικές πιέσεις* και  $P_i$  η *μερική πίεση* του  $i$  συστατικού.



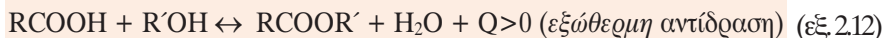
Σημειώνεται και πάλι ότι, όπως στο νόμο της ταχύτητας αντίδρασης έ-  
τσι και στην έκφραση της σταθεράς της χημικής ισορροπίας, δε συμμετέ-  
χουν οι συγκεντρώσεις στερεών σωμάτων ούτε υγρών διαλυτών των οποί-  
ων η *συγκέντρωση* δε μεταβάλλεται ουσιαστικά κατά την αντίδραση. Οι  
*συγκεντρώσεις* των σωμάτων αυτών ενσωματώνονται στην τιμή της σταθε-  
ράς ισορροπίας.

## B. Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική ισορροπία

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορ-  
ροπίας είναι η θερμοκρασία, η πίεση και *συγκέντρωση*. Οι παράγοντες  
αυτοί λέγονται και **συντελεστές της χημικής ισορροπίας**. Η κατεύθυνση  
προς την οποία μετατοπίζεται η θέση της χημικής ισορροπίας, όταν μετα-  
βάλλεται η τιμή κάποιου από τους παράγοντες αυτούς, καθορίζεται με βά-  
ση την **αρχή των Le Chatelier - Van't Hoff** ("αρχή της φυγής προ της βί-  
ας"), σύμφωνα με την οποία: η μεταβολή της τιμής οποιουδήποτε από τους  
συντελεστές της χημικής ισορροπίας οδηγεί σε μετατόπιση της θέσης της  
χημικής ισορροπίας προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή προς την κα-  
τεύθυνση εκείνη που τείνει να εξουδετερώσει την επιφερόμενη μεταβολή.

Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη αρχή, αν η αντίδραση είναι *εξώθερμη*,  
αύξηση της **θερμοκρασίας** με προσαγωγή θερμότητας στο σύστημα μετα-  
τοπίζει τη θέση της ισορροπίας προς την κατεύθυνση των αντιδρώντων,  
προκειμένου να περιοριστεί η έκλυση θερμότητας. Μείωση της θερμο-  
κρασίας μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας της *εξώθερμης* αντίδρασης  
προς την κατεύθυνση των προϊόντων. Τα αντίθετα συμβαίνουν, αν η αντι-  
δραση είναι *ενδόθερμη*.

Η **εστεροποίηση** π.χ. αποτελεί μία σημαντική βιομηχανική αντίδραση:

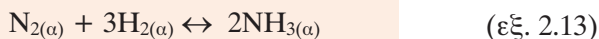


όπου R και R' είναι αλκύλια (π.χ.  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ ) ή αρύλια (π.χ.  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ )

Όταν αντιδρά ένας εστέρας ( $\text{RCOOH}$ ), με μία αλκοόλη ( $\text{R}'\text{OH}$ ) πα-  
ράγεται θερμότητα. Επομένως, αύξηση της θερμοκρασίας της εστεροποι-  
ησης θα μετατοπίσει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς την κατεύθυν-  
ση των αντιδρώντων, μειώνοντας έτσι την απόδοση της αντίδρασης. Σύμ-  
φωνα όμως με όσα εκτέθηκαν στην § 2.2, η αύξηση της θερμοκρασίας  
οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της εστεροποίησης (σε μείωση δηλαδή

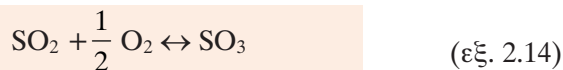
του χρόνου που απαιτείται για την προσέγγιση της χημικής ισορροπίας). Για το λόγο αυτό, στη βιομηχανία γίνεται ένας συμβιβασμός ως προς την επιλεγόμενη θερμοκρασία της εστεροποίησης, σε τρόπο ώστε τόσο η ταχύτητα όσο και η απόδοση της αντίδρασης να κυμαίνονται σε αποδεκτά επίπεδα. Γενικά μεταβολή της θερμοκρασίας συνεπάγεται μεταβολή της τιμής της σταθεράς της χημικής ισορροπίας  $K$ .

Η μεταβολή της **πίεσης** επιδρά στη θέση της χημικής ισορροπίας όταν στην αντίδραση συμμετέχουν αέρια και η πραγματοποίησή της συνοδεύεται από μεταβολή του όγκου. Σύμφωνα με την αρχή των Le Chatelier - Van't Hoff αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μετατόπιση της θέσης της ισορροπίας προς εκείνη την κατεύθυνση που ευνοεί το σχηματισμό αερίων με το μικρότερο όγκο. Έτσι, κατά τη χημική ισορροπία της αντίδρασης ολικής σύνθεσης της αμμωνίας:



αύξηση της ολικής πίεσης του συστήματος θα μετατοπίσει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς την κατεύθυνση της αμμωνίας, αφού έτσι θα μειωθεί ο όγκος των παραγόμενων αερίων (πλήρης μετατροπή 1 όγκου αζώτου και 3 όγκων υδρογόνου προς 2 όγκους αμμωνίας συνοδεύεται από μείωση του συνολικού όγκου κατά 50%).

Η αλλαγή της **συγκέντρωσης** ενός σώματος από αυτά που συμμετέχουν στη χημική ισορροπία μετατοπίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας. Σύμφωνα με την αρχή των Le Chatelier - Van't Hoff αύξηση της **συγκέντρωσης** ενός σώματος οδηγεί σε μετατόπιση της θέσης της ισορροπίας προς την κατεύθυνση κατανάλωσης (και επομένως της μείωσης της **συγκέντρωσης**) του σώματος αυτού. Έτσι κατά τη χημική ισορροπία της αντίδρασης σύνθεσης τριοξειδίου του θείου από διοξείδιο του θείου και οξυγόνο:



Αύξηση της **συγκέντρωσης** του διοξειδίου του θείου οδηγεί σε μετατόπιση της χημικής ισορροπίας προς την κατεύθυνση παραγωγής τριοξειδίου του θείου. Το ίδιο αποτέλεσμα θα έχει η απομάκρυνση του παραγόμενου τριοξειδίου του θείου, η μείωση δηλαδή της συγκέντρωσής του. Εξάλλου, σύμφωνα με το νόμο δράσεως των μαζών, αύξηση της **συγκέντρωσης** διαλυμένου αντιδρώντος έχει ως συνέπεια την αύξηση της ταχύτητας της μετατροπής του σε προϊόν. Πάντως, η μεταβολή τόσο της πίεσης όσο και

της *συγκέντρωσης* δε συνεπάγεται μεταβολή της τιμής της σταθεράς ισορροπίας.

Τέλος, σημειώνεται ότι η χημική ισορροπία που περιγράφηκε προηγουμένως αντιστοιχεί σε μία **θεωρητική ισορροπία**, η οποία στην πράξη δεν πραγματοποιείται απολύτως, σχεδόν ποτέ. Έτσι, κυρίως λόγω της παράλληλης πραγματοποίησης και άλλων παράπλευρων αντιδράσεων, τα πειραματικά δεδομένα δεν περιγράφουν τη θεωρητική, αλλά την πειραματικά **εφικτή ισορροπία**.

## 2.4 Κατάλυση

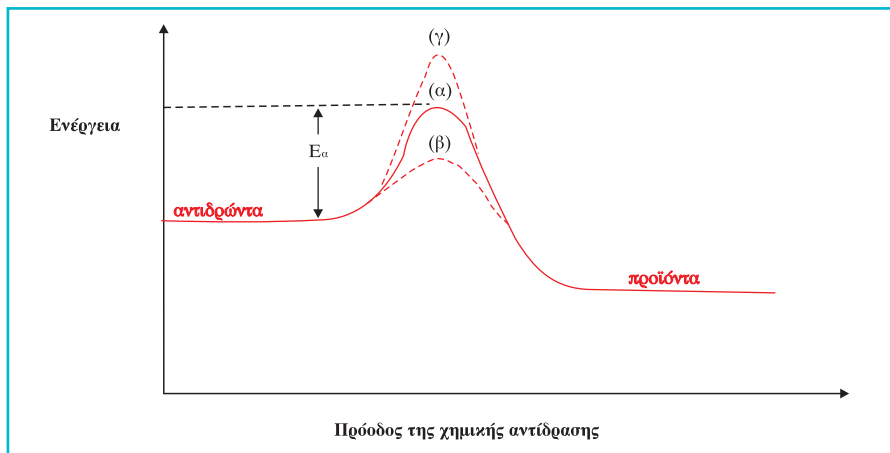
Όπως σημειώθηκε ήδη στην § 2.2, η ταχύτητα ορισμένων αντιδράσεων (καταλυτικές αντιδράσεις) είναι δυνατό να τροποποιηθεί με τη βοήθεια σωμάτων (αερίων, υγρών ή στερεών) τα οποία γενικά δε συμπεριλαμβάνονται ούτε στα αντιδρώντα ούτε στα προϊόντα της συνολικής χημικής εξίσωσης. Τα σώματα αυτά ονομάζονται **καταλύτες**. Το φαινόμενο της επιτάχυνσης μιας χημικής αντίδρασης με την προσθήκη κατάλληλου καταλύτη λέγεται **(θετική) κατάλυση**, ενώ το φαινόμενο της επιβράδυνσης μιας χημικής αντίδρασης με την προσθήκη κατάλληλου καταλύτη λέγεται **αρνητική κατάλυση** (ή *αντικατάλυση*). Ειδική περίπτωση κατάλυσης είναι η **αυτοκατάλυση**, το φαινόμενο δηλαδή της κατάλυσης μιας αντίδρασης από κάποιο από τα προϊόντα της (π.χ. η οξείδωση του σιδήρου καταλύεται από το παραγόμενο οξείδιο του σιδήρου -φαινόμενο διάβρωσης-, βλ. σχ. 2.3).

Τα κύρια χαρακτηριστικά των καταλυτών συνοψίζονται ως εξής:

- Επιταχύνουν ή επιβραδύνουν την αντίδραση (θετικοί ή αρνητικοί καταλύτες αντίστοιχα).
- Δεν προκαλούν την έναρξη αντιδράσεων οι οποίες δεν είναι δυνατό να συμβούν χωρίς αυτούς. Ωστόσο, μπορούν να προκαλέσουν μία χημική αντίδραση, ακόμη και όταν η ταχύτητά της είναι πρακτικά μηδενική (δηλαδή, έστω και αν είναι υπερβολικά μικρή).
- Η σύσταση και η ποσότητα των καταλυτών δε μεταβάλλονται λόγω της συμμετοχής του καταλύτη στην καταλυτική αντίδραση. Δηλαδή, παρόλο που οι καταλύτες υφίστανται ενδιάμεσες μεταβολές, στο τέλος της αντίδρασης ανακτώνται σχεδόν άθικτοι (ο *ιδανικός καταλύτης* βρίσκεται ανέπαφος στα προϊόντα της αντίδρασης).
- Οι καταλύτες εκδηλώνουν τη δράση τους ακόμη και σε ελάχιστες ποσότητες (ίχνη).

- Οι καταλύτες επιδρούν εξίσου στην ταχύτητα των δύο αντίθετων αντιδράσεων μιας αμφίδρομης αντίδρασης. Επομένως στις αμφίδρομες αντιδράσεις οι καταλύτες μεταβάλλουν το χρόνο που απαιτείται για να επιτευχθεί η χημική ισορροπία, δεν επηρεάζουν όμως τη θέση της χημικής ισορροπίας (αν συνέβαινε κάτι τέτοιο, θα ήταν δυνατή η παραγωγή ενέργειας εκ του μηδενός). Με άλλα λόγια οι καταλύτες δε μεταβάλλουν την *απόδοση* μιας αντίδρασης (δεν μπορούν να την μετατρέψουν π.χ. σε περισσότερη ποσοτική).
- Ο βαθμός που ένας καταλύτης επιδρά στην ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από την ποσότητα και κυρίως την ελεύθερη επιφάνεια του καταλύτη.
- Οι καταλύτες είναι **εξειδικευμένοι**, ο καθένας έχει δηλαδή την ικανότητα να καταλύει συγκεκριμένο μόνο τύπο αντίδρασης (π.χ. οξειδωση ή υδρόλυση ή υδρογόνωση).
- Οι καταλύτες είναι **επιλεκτικοί**, καταλύουν δηλαδή, όχι μόνο συγκεκριμένο τύπο αντίδρασης, αλλά και την παραγωγή συγκεκριμένου προϊόντος (π.χ. από την οξειδωση των αλκενίων να παράγεται καρβοξυλικό οξύ και όχι εποξειδίο).
- Η **ενεργότητα** ενός καταλύτη (μετριέται με την ποσότητα του αντιδρώντος που καταναλώνεται ή του προϊόντος που παράγεται, ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα μάζας του καταλύτη) μειώνεται όταν κάποια πρόσμιξη της πρώτης ύλης στη βιομηχανία ή κάποιο ενδιάμεσο ή τελικό προϊόν ενωθεί χημικά με τον καταλύτη, σχηματίζοντας στην επιφάνειά του ενώσεις που παρεμποδίζουν την εκδήλωση της καταλυτικής του δράσης (φαινόμενο **δηλητηρίασης** του καταλύτη). Για τους μεταλλικούς καταλύτες π.χ. συνήθη δηλητήρια είναι ο Hg, το H<sub>2</sub>S, το CO κ.ά.. Η απομάκρυνση της ουσίας αυτής από την επιφάνεια του καταλύτη οδηγεί στην **αναγέννηση** του καταλύτη.

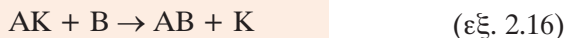
Η δράση των καταλυτών ερμηνεύεται καταρχήν με τη βοήθεια της έννοιας της **ενέργειας ενεργοποίησης**, η οποία έχει ήδη αναφερθεί στην § 2.1. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.8, ο καταλύτης μεταβάλλει την ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδρώντων, μετατοπίζει επομένως τον ενεργειακό φραγμό της αντίδρασης χαμηλότερα (θετική κατάλυση) ή υψηλότερα (αρνητική κατάλυση), προσφέροντας στην αντίδραση μία εναλλακτική ενεργειακή διαδρομή.



Σχήμα 2.8

Ενεργειακές πορείες αντίδρασης (α) χωρίς καταλύτη, (β) με (θετικό) καταλύτη και (γ) με αρνητικό καταλύτη.

Όσον αφορά τον τρόπο, με τον οποίο ο καταλύτης επιτυγχάνει την τροποποίηση της ενέργειας ενεργοποίησης, σύμφωνα με την επικρατέστερη θεωρία ο καταλύτης (K) θεωρείται ότι σχηματίζει ένα **ενδιάμεσο προϊόν** με κάποιο από τα αντιδρώντα (A) της καταλυτικής αντίδρασης, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά ευκολότερα (μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης) με το άλλο από τα αντιδρώντα (B) (μία τέτοια περίπτωση είναι η διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  παρουσία ιόντων  $\text{Br}^-$  που αναφέρθηκε ήδη):



(συνολική χημική εξίσωση χωρίς τη συμμετοχή του K):



Επιπλέον, ένα άλλο φαινόμενο το οποίο διευκολύνει την ερμηνεία του τρόπου δράσης των καταλυτών είναι η προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη και μάλιστα σε ειδικές περιοχές της επιφάνειάς του, τα λεγόμενα **ενεργά κέντρα**, με συνέπεια τη συσσώρευση των

αντιδρώντων. Αυτή όμως η αύξηση της *συγκέντρωσης* των αντιδρώντων οδηγεί, όπως είναι ήδη γνωστό (βλ. § 2.2) σύμφωνα με το νόμο δράσεως των μαζών, στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Τέλος, δεδομένης της σημασίας του βραδύτερου σταδίου στον καθορισμό της ταχύτητας της αντίδρασης, υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση αντιδράσεων με πολύπλοκο μηχανισμό, ο καταλύτης επεμβαίνει στο **βραδύτερο στάδιο**.

Οι **τύποι καταλυτών** διακρίνονται ανάλογα με τον τύπο της κατάλυσης. Στην **ομογενή κατάλυση** ο καταλύτης και τα σώματα που συμμετέχουν στην αντίδραση βρίσκονται όλα στην ίδια (συνήθως υγρή ή αέρια) φάση. Παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης είναι η οξειδωση του διοξειδίου του θείου (αέριο) με οξυγόνο (αέριο) προς τριοξείδιο του θείου (αέριο) υπό την καταλυτική επίδραση μονοξειδίου του αζώτου (αέριο). Ωστόσο, ο πιο συνηθισμένος τύπος κατάλυσης στην ανόργανη χημική βιομηχανία είναι η ετερογενής κατάλυση. Στην **ετερογενή κατάλυση** τα αντιδρώντα είναι συνήθως αέρια ή υγρά, ενώ ο καταλύτης στερεός. Έτσι π.χ. κατά τη σύνθεση αμμωνίας (βλ. Κεφάλαιο 6) με τη μέθοδο Haber, αντιδρά άζωτο (αέριο) με υδρογόνο (αέριο) για την παραγωγή αμμωνίας (αέριο) υπό την καταλυτική επίδραση σιδήρου (στερεό).

Στη χημική βιομηχανία συνήθως οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι μέταλλα (όπως Na, Li, K για διμερισμό, πολυμερισμό ή ισομερίωση, Pt, Ag για οξειδωση, Pt, Pd, Ni, Co, Rh, Fe για υδρογόνωση), οξείδια μετάλλων (όπως  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  για θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  για ενυδάτωση-αφυδάτωση,  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  για υδρογόνωση-αυδρογόνωση,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  για οξείδωση), άλατα ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  για υδρόλυση λιπών,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  για χλωρίωση) ή οξέα ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  για ισομερίωση και ολιγομερισμό).

Τέλος, μία σημαντική κατηγορία καταλυτών είναι τα **ένζυμα** ή βιοκαταλύτες. Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες, παράγονται από ζωντανά κύτταρα, έχουν πολύπλοκη δομή, καταλύουν σειρά βιοχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στους ζωντανούς οργανισμούς, αλλά και στη βιοτεχνολογική βιομηχανία, είναι απολύτως εξειδικευμένα και διαφέρουν από τους μη βιολογικούς καταλύτες ως προς τη δυνατότητα δράσης τους μόνο εντός συγκεκριμένων και περιορισμένων ορίων θερμοκρασίας (συνήθως 25-40°C) και pH (συνήθως 7), καθώς και την πολύ μεγαλύτερη ενεργότητά τους (μεγαλύτερη από την ενεργότητα των ανόργανων καταλυτών κατά εκατομμύρια φορές). Τα ένζυμα ανακτώνται σε βιομηχανική κλίμακα μετά από την απομόνωσή τους από τους μικροοργανισμούς που τα παράγουν και ακολούθως κρυστάλλωση. Τα ονόματα των ενζύμων είναι χαρακτηριστικά του είδους των αντιδράσεων που καταλύουν, όπως π.χ. αφυ-

δρογονάσες, οξειδάσες, πρωτεάσες, ισομεράσες, υδρολάσες κ.ο.κ.. Οι αμυλάσες π.χ. χρησιμοποιούνται στην υφαντουργία και τη χαρτοποιία για την απομάκρυνση του αμύλου και την αύξηση έτσι της αντοχής των νημάτων και του χαρτιού αντίστοιχα.

Οι στερεοί καταλύτες χρησιμοποιούνται σε *κολλοειδή* μορφή, σε μορφή σπόγγου, σκελετού, σκόνης, φιλμ ή πάνω σε διάφορους φορείς.

Η **επιλογή** του κατάλληλου καταλύτη για κάθε βιομηχανική χημική διεργασία γίνεται συνήθως με εμπειρικά κριτήρια. Έτσι, π.χ. αν τα θεωρητικά μοντέλα ερμηνείας μιας συγκεκριμένης καταλυτικής δράσης επιβάλλουν την επιλογή πορώδους καταλύτη με μικρό μέγεθος σωματιδίων, είναι πιθανό στην πράξη ένας τέτοιος καταλύτης να αποδειχθεί ακατάλληλος, εξαιτίας της μικρής μηχανικής αντοχής του. Στην περίπτωση αυτή η επιλογή θα πρέπει να στηριχθεί στο βέλτιστο συνδυασμό του πορώδους, της μηχανικής αντοχής, του κόστους αγοράς και του λειτουργικού κόστους του καταλύτη.

Γενικά ορισμένοι από τους παράγοντες που πρέπει να συνεκτιμηθούν κατά την επιλογή του καταλύτη είναι οι εξής: ποια είναι η γεωμετρία του καταλύτη, πως επιδρά ο τρόπος παρασκευής στην ενεργότητα του καταλύτη, ποιοι παράγοντες ελέγχουν την απενεργοποίηση του καταλύτη (συγκρίνοντας τις φυσικές και χημικές ιδιότητες αχρησιμοποίητου και χρησιμοποιημένου καταλύτη), αν υπάρχει δυνατότητα αναγέννησής του, ποιο είναι το κόστος και η ποια η ευχέρεια της προμήθειάς του.

## 2.5 Παραδείγματα ταχύτητας και επιτάχυνσης αντίδρασης

### A. Εκρηκτικές ύλες

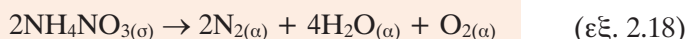
Ως **εκρηκτική ύλη** χαρακτηρίζεται κάθε ουσία ή σύστημα που, όταν οδηγηθεί σε χημική αντίδραση, εκλύονται μεγάλοι όγκοι αερίων, οι οποίοι προκαλούν ισχυρή πίεση στο περιβάλλον. Εκείνο που έχει ιδιαίτερη σημασία για την παραγωγή των καταστροφικών αποτελεσμάτων της έκρηξης δεν είναι τόσο το μέγεθος της εκλυόμενης δυναμικής ενέργειας, όσο η ταχύτητα έκλυσής της.

Τα συνηθισμένα χημικά εκρηκτικά είναι ο βροντώδης υδράργυρος, το τρινιτροτολουόλιο, η νιτρογλυκερίνη (πρώτη ύλη δυναμίτιδας), το νιτρικό αμμώνιο, ο νιτρομαννίτης, το δινιτροτολουόλιο, η νιτροκυταρίνη, το υ-



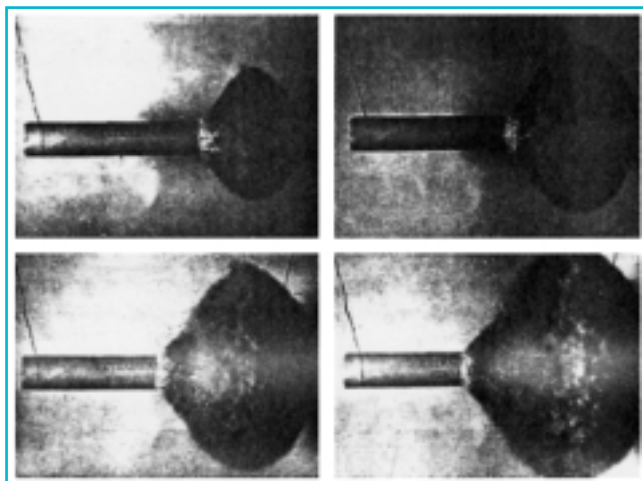
περχλωρικό αμμώνιο κ.ά.. Μέχρι το 1930 χρησιμοποιούνταν ευρέως και η μαύρη πυρίτιδα (μίγμα νιτρικού καλίου, ξυλάνθρακα και θείου). Εκτός από στρατιωτικές εφαρμογές, τα εκρηκτικά έχουν σημαντικές εφαρμογές στην εξόρυξη ορυκτών, τις θεμελιώσεις και κατεδαφίσεις κτιρίων, την εκρίζωση μεγάλων δέντρων, τις διάφορες εκσκαφές κ.α..

Ο μεγάλος όγκος των αερίων προϊόντων της εκρηκτικής αντίδρασης σε συνδυασμό με την ταχύτατη παραγωγή τους, όπως σημειώθηκε ήδη, αποτελεί το κύριο χαρακτηριστικό της δράσης των εκρηκτικών. Έτσι στην περίπτωση του νιτρικού αμμωνίου, σε κανονικές συνθήκες, από 160 g νιτρικού αμμωνίου παράγονται περίπου 157 l αερίων (στη θερμοκρασία που αναπτύσσεται, ο όγκος αυτός πολλαπλασιάζεται):



Το παραγόμενο οξυγόνο καταναλώνεται από το υγρό καύσιμο ή κάποιο εύκολα οξειδώσιμο μέταλλο (Al ή Mg) που συνυπάρχει στο εκρηκτικό, παράγοντας ακόμη μεγαλύτερη θερμότητα κατά την έκρηξη.

Κύριο χαρακτηριστικό της εκρηκτικής αντίδρασης είναι η μεγάλη της ταχύτητα. Η ταχύτητα αυτή είναι δυνατό να μετρηθεί προσδιορίζοντας την ταχύτητα με την οποία μετατοπίζεται το μέτωπο της αντίδρασης μέσα σε ένα κυλινδρικό σωλήνα πληρωμένο με την εκρηκτική ύλη (ο προσδιορισμός γίνεται π.χ. με υπερταχεία φωτογράφιση, σχ. 2.9).



**Σχήμα 2.9**

Διαδοχικές φάσεις έκρηξης φυσίγγιου δυναμίτιδας ανά  $5 \times 10^{-6}$  s.



Από ένα σημείο και μετά η ταχύτητα της έκρηξης γίνεται υπερηχητική (είναι της τάξης των 5.000 m/s). Η ταχύτητα της έκρηξης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ίδιας της εκρηκτικής ύλης (ποιοτική και ποσοτική σύσταση, κοκκομετρία), την *πυκνότητα* και τη διάμετρο της γομώσεως. Αύξηση της ταχύτητας γίνεται με μείωση του μεγέθους των κόκκων (αύξηση *ειδικής επιφάνειας*) και με αύξηση της διαμέτρου και της *πυκνότητας* της γομώσεως.

Εξετάστηκε επομένως η έκρηξη ως μια περίπτωση ταχύτατης αντίδρασης παραγωγής αερίων, στην οποία η ταχύτητα της αντίδρασης δε μετρείται με το συνηθισμένο χημικό τρόπο (μεταβολή συγκεντρώσεων των σωμάτων ανά μονάδα χρόνου, mol/l·s) αλλά με φυσική μέθοδο (γραμμική ταχύτητα μετώπου έκρηξης, m/s).

## Β. Παραγωγή πλαστικών

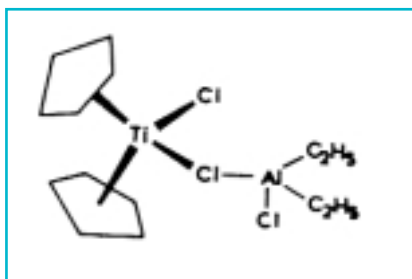
Οι εξαιρετικές ιδιότητες των πολυμερών (μικρό *ειδικό βάρος*, μεγάλη αντοχή, ευχέρεια μορφοποίησης) τα καθιστούν ανταγωνιστικές πρώτες ύλες για την παραγωγή μεγάλης ποικιλίας αντικειμένων (πλαστικά) (βλ. σχ. 2.10).



**Σχήμα 2.10**

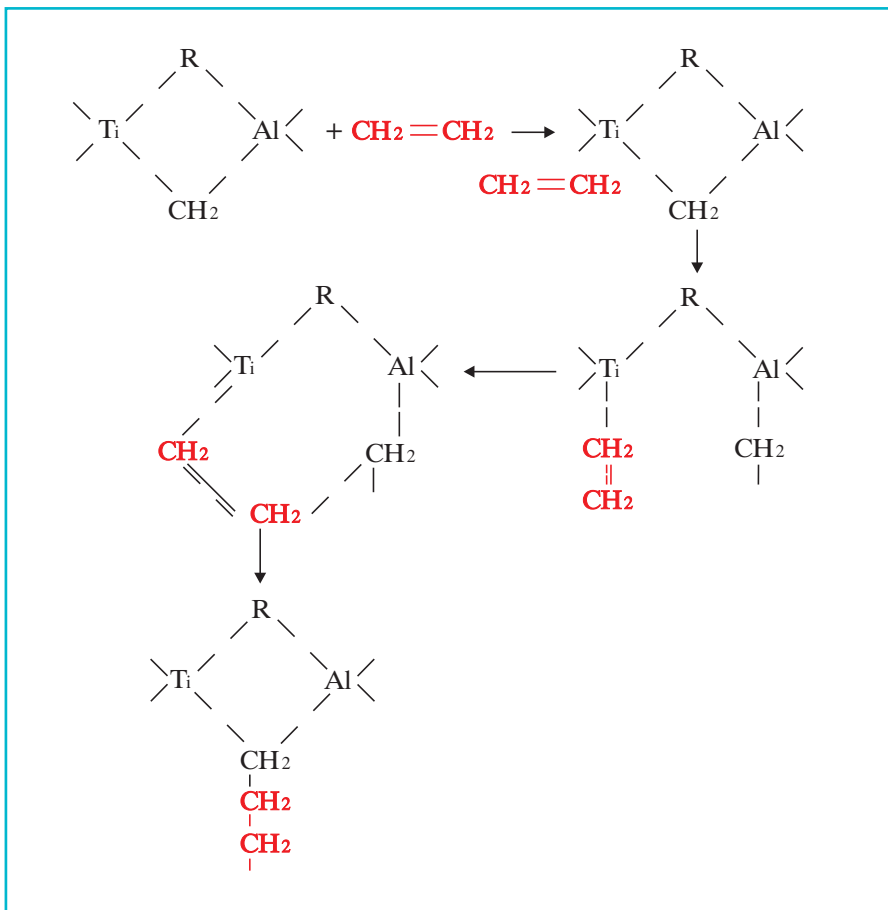
Πλαστικά αντικείμενα κατασκευασμένα από οργανικά πολυμερή (PET-πολυτρεφθαλικός αιθυλενεστέρας-, βακελίτης, πολυαιθυλένιο).

Ο πολυμερισμός είναι μία επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση μεταξύ ενός ή περισσότερων μονομερών για το σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς. Για την παραγωγή των πολυμερών πραγματοποιούνται ουσιαστικά δύο τύποι αντιδράσεων: οι αντιδράσεις **σταδιακού πολυμερισμού** (αντιδρούν δύο οποιαδήποτε μόρια που βρίσκονται στο μίγμα της αντίδρασης, όπως *μονομερές με μονομερές*, *μονομερές με ολιγομερές κ.ο.κ.*) και οι αντιδράσεις **αλυσωτού πολυμερισμού** (η αντίδραση προχωρεί μόνο μεταξύ της αυξανόμενης αλυσίδας του πολυμερούς και ενός μορίου μονομερούς). Στους αλυσωτούς πολυμερισμούς ετερογενούς κατάλυσης ο καταλύτης φέρεται σε στερεή φάση διασκορπισμένος μέσα στο αντιδρών μίγμα.



**Σχήμα 2.11**

Δομή του καταλύτη Ziegler-Natta  
(οι κυκλικοί δακτύλιοι αντιστοιχούν στην ομάδα  $C_2H_5^-$ ).



Σχήμα 2.12

Μηχανισμός ετερογενούς κατάλυσης αλυσωτού πολυμερισμού με καταλύτη Ziegler-Natta.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε τέσσερις ομάδες: καταλύτες Alfin, καταλύτες Ziegler-Natta, καταλύτες μεταλλικών οξειδίων και μετάλλων και καταλύτες θειικού οξέος-θειικού άλατος. Ειδικότερα, οι **καταλύτες Ziegler-Natta** (οι Ziegler και Natta έλαβαν το βραβείο Nobel το 1963 για τη σύνθεση των καταλυτών αυτών) είναι πολύπλοκες ενώσεις του τύπου  $(C_2H_5)_2TiCl_2AlR_2$ , όπου το R είναι αλκύλιο, (βλ. σχ. 2.11) και ευνοούν τη σύνθεση πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους με μεγάλη κανονικότητα στη δομή τους.

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας της στερεοχημικής τους δομής (και κυρίως λόγω των κυκλικών δακτυλίων που περιέχουν) οι καταλύτες Ziegler-

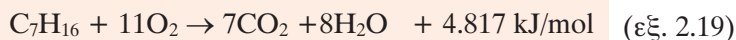
Natta επιτρέπουν στο μόριο του μονομερούς να προσεγγίσει το ενεργό τους κέντρο με τον ίδιο πάντοτε προσανατολισμό. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η κανονικότητα της δομής του παραγόμενου πολυμερούς.

Σύμφωνα με την κυριαρχούσα άποψη, η οποία παριστάνεται στο σχ. 2.12, ο μηχανισμός δράσης του καταλύτη είναι ο εξής: αρχικά το μονομερές πλησιάζει το τιτάνιο, δημιουργείται σύμπλοκο με αυτό, το σύμπλοκο μεταφέρεται κοντά στο αργίλιο, αποκαθίσταται η αρχική δομή του συμπλόκου και επαναλαμβάνεται η διαδικασία. Έτσι πραγματοποιείται η σταδιακή αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του παραγόμενου πολυμερούς (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο, πολυϊσοπρένιο).

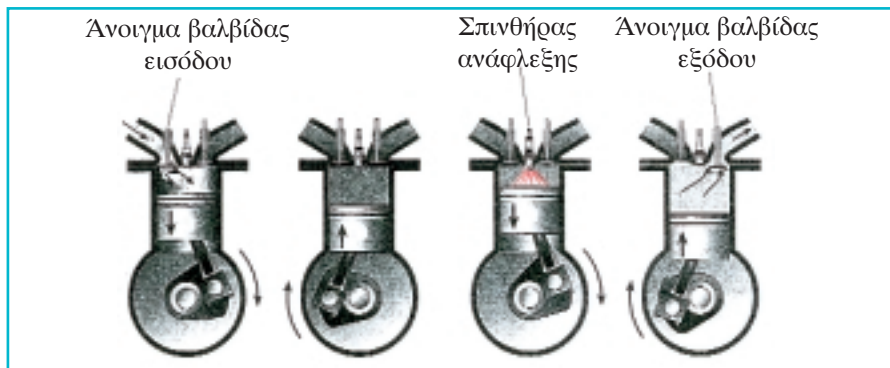
## Γ. Η λειτουργία των βενζινομηχανών

Οι βενζινομηχανές είναι μηχανές εσωτερικής καύσης (η καύση του καυσίμου γίνεται στο εσωτερικό των μηχανών), στις οποίες ένας σπινθήρας προκαλεί την αντίδραση της αεριοποιημένης βενζίνης και του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα (βλ. σχ. 2.13).

Ένα από τα περιεχόμενα αλκάνια (επτάνιο) καίγεται σύμφωνα με την εξίσωση:



Η συμπίεση του μίγματος καυσίμου-αέρα στο εσωτερικό της βενζινομηχανής οδηγεί σε μείωση του όγκου του μίγματος στο 10% του κανονικού του όγκου. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων, καθώς και η πιθανότητα συγκρούσεων των αντιδρώντων μορίων (αυξάνεται η *συγκέντρωση* των αντιδρώντων, συνεπώς και η ταχύτητα της αντίδρασης καύσης). Ο σπινθήρας παρέχει την επιπλέον απαιτούμενη ενέργεια για την κάλυψη της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης καύσης των αλκανίων που περιέχει το καύσιμο, απελευθερώνοντας μεγάλη ποσότητα θερμότητας.

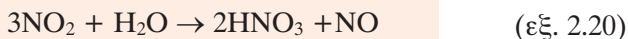


**Σχήμα 2.13**

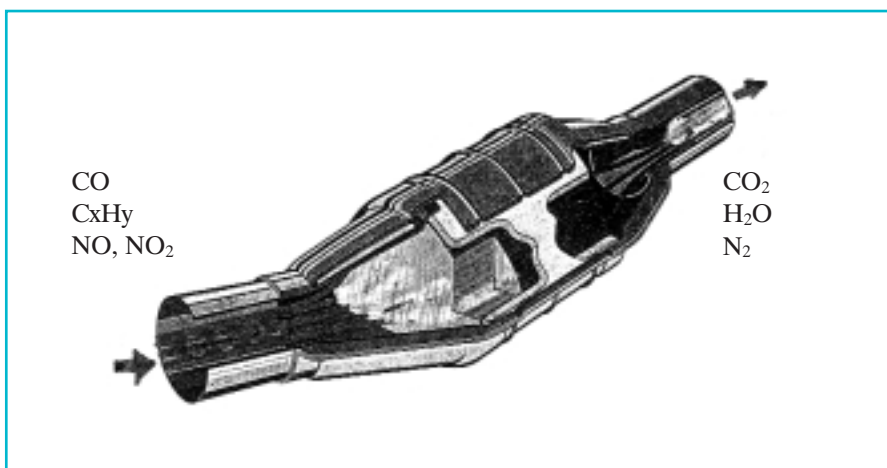
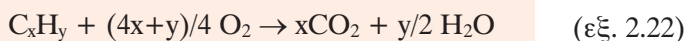
Λειτουργία τετράχρονης βενζινομηχανής: (1) αναρρόφηση καυσίμου, (2) συμπίεση μίγματος καυσίμου-αέρα, (3) έκρηξη μίγματος και απώθηση εμβόλου, (4) εκδίωξη προϊόντων καύσης.

#### Δ. Ο ρόλος των καταλυτών αυτοκινήτων

Κατά την καύση της βενζίνης υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου οι βενζινομηχανές εκπέμπουν **μονοξείδιο του άνθρακα** (το αέριο αυτό είναι εξαιρετικά τοξικό αφού δεσμεύει τις θέσεις πρόσδεσης του οξυγόνου στην αιμοσφαιρίνη του αίματος, μη επιτρέποντας την οξυγόνωση των ιστών και οδηγώντας τελικά τον οργανισμό σε θάνατο από ασφυξία) και **άκαυστους υδρογονάνθρακες** (μακροπρόθεσμα προκαλούν δυσλειτουργία στους πνεύμονες και μερικές φορές καρκίνο). Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται στις μηχανές εσωτερικής καύσης (περίπου 1.000°C) οδηγεί στην οξείδωση του αζώτου που περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας (βλ. και § 2.1) προς **οξείδια του αζώτου** (κυρίως NO, αλλά και NO<sub>2</sub> το οποίο προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα). Επίσης, το παραγόμενο NO<sub>2</sub> συμβάλλει στο φαινόμενο της όξινης βροχής, αφού αντιδρά με το νερό και σχηματίζει νιτρικό οξύ:



Τα ανεπιθύμητα αυτά αέρια (ατμοσφαιρικοί ρύποι: μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογονάνθρακες, οξείδια του αζώτου) είναι δυνατό να μετατραπούν σε λιγότερο επικίνδυνα ή εντελώς ακίνδυνα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



**Σχήμα 2.14**

Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας που χρησιμοποιείται σε αυτοκίνητα.

Οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από συγκεκριμένους **καταλυτικούς μετατροπείς**, οι οποίοι αποτελούνται από μίγμα πλατίνας (Pt) και ροδίου (Rh), τοποθετημένο σε κατάλληλο φορέα (βλ. σχ. 2.14). Ο καταλύτης λέγεται **τριοδικός** διότι καταλύει και τα τρία είδη αντιδράσεων που αναφέρθηκαν προηγουμένως (η πλατίνα τις αντιδράσεις 2.21, 2.22 και το ρόδιο τις αντιδράσεις 2.23, 2.24).

Ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βενζίνη για αύξηση του αριθμού οκτανίου, δηλαδή της συμπίεσης του μίγματος βενζίνης-αέρα χωρίς την εμφάνιση κρότου. Ο λόγος για τον οποίο οι καταλυτικοί κινητήρες καταναλώνουν μόνο αμόλυβδη βενζίνη είναι ότι ο μόλυβδος **δηλητηριάζει** τον καταλύτη. Επιπλέον, η έκλυση μολύβδου στην ατμόσφαιρα προκαλεί σημαντική επιβάρυνση στο περιβάλλον. Στην Ελλάδα, όπως και στην υπόλοιπη Ευρώπη, για την αύξηση

του αριθμού οκτανίου στην αμόλυβδη βενζίνη, γίνεται προσθήκη άλλων συστατικών, όπως ο μεθυλοβουτυλαιθέρας (μπορεί να χρησιμοποιηθούν επίσης μεθανόλη, αιθανόλη ή βουτανόλη ή να εφαρμοστούν άλλες χημικές διεργασίες αναμόρφωσης του καυσίμου).

## ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Στη χημική βιομηχανία εφαρμόζονται φυσικές και **χημικές διεργασίες** για τη μετατροπή των πρώτων υλών σε επιθυμητά προϊόντα. Οι χημικές διεργασίες επιφέρουν μεταβολή στη χημική σύσταση των σωμάτων που παίρνουν μέρος σε αυτές. Η πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης και η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται εξαρτώνται από τη δυνατότητα των αντιδρώντων μορίων να ξεπεράσουν τον ενεργειακό φραγμό της αντίδρασης, δηλαδή την **ενέργεια ενεργοποίησης**, ώστε να συγκρουστούν αποτελεσματικά μεταξύ τους. Ειδικότερα, η **ταχύτητα αντίδρασης** εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων, την επιφάνεια επαφής τους, τη θερμοκρασία και κυρίως τη **συγκέντρωση** των αντιδρώντων και την παρουσία καταλυτών. Δεδομένου ότι όλες σχεδόν οι χημικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, εκτός από την ταχύτητα πραγματοποίησής τους, στη χημική βιομηχανία κρίσιμη είναι και η **απόδοση** των αντιδράσεων. Η μετατόπιση της **θέσης της χημικής ισορροπίας** (δηλαδή της σύστασης του μίγματος σε κατάσταση χημικής ισορροπίας) επιτυγχάνεται με κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας, της πίεσης ή της **συγκέντρωσης** των αντιδρώντων ή προϊόντων. Σύμφωνα με την **αρχή των Le Chatelier - Van't Hoff**, η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει την επιφερόμενη εξωτερική μεταβολή. Οι **θετικοί ή αρνητικοί καταλύτες**, μειώνοντας ή αυξάνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης μιας χημικής αντίδρασης, την επιταχύνουν ή την επιβραδύνουν, αντίστοιχα. Οι (θετικοί) καταλύτες δε μεταβάλλουν τη θέση της χημικής ισορροπίας (δηλαδή την **απόδοση** των βιομηχανικών αντιδράσεων), απλώς μειώνουν τον απαιτούμενο χρόνο για την αποκατάστασή της. Η χρήση καταλυτών είναι ευρέως διαδεδομένη όχι μόνο στη βιομηχανία, αλλά και στα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα με σκοπό τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (σε μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και υδρογονάνθρακες).

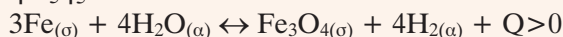


### ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Τι ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης και ποιος είναι ο ρόλος της στην πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης;
2. Να γραφούν και να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις για τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες σχετίζονται με την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα: (α) διάσπαση ανθρακικού ασβεστίου σε οξειδίο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα, (β) αντίδραση μαγγανίου με οξυγόνο για την παραγωγή οξειδίου του μαγγανίου (II) (απομάκρυνση μαγγανίου), (γ) αντίδραση φωσφόρου με οξυγόνο για την παραγωγή οξειδίου του φωσφόρου (V) (απομάκρυνση φωσφόρου), (δ) αντίδραση οξειδίου του σιδήρου (III) με σίδηρο για την παραγωγή οξειδίου του σιδήρου (II).
3. Έστω η αντίδραση :  $A + 2B \rightarrow 3\Gamma$ . Αν η ταχύτητα της αντίδρασης ως προς το σώμα B είναι  $-0,2 \text{ M/sec}$ , να υπολογιστούν (α) οι ταχύτητες ως προς τα υπόλοιπα σώματα, (β) οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων 5 sec μετά την έναρξη της αντίδρασης, αν υποποτεθεί ότι αρχικά ήταν  $C_A = 1 \text{ M}$  και  $C_B = 3 \text{ M}$   
*Απάντηση:* (α)  $v_\Gamma = 0,3 \text{ M/sec}$ ,  $v_A = -0,1 \text{ M/sec}$  (β)  $C_\Gamma = 1,5 \text{ M}$ ,  $C_A = 0,5 \text{ M}$ ,  $C_B = 2 \text{ M}$
4. Για την αντίδραση  $2A + B \rightarrow 3\Gamma + 4\Delta$ , εντός των δύο πρώτων δευτερολέπτων παρατηρείται υποτριπλασιασμός της αρχικής συγκέντρωσης του σώματος A. Αν η αρχική συγκέντρωση ήταν:  $C_A = 2 \text{ M}$ , να υπολογιστούν οι ταχύτητες της αντίδρασης ως προς καθένα από τα σώματα που συμμετέχουν σε αυτήν.  
*Απάντηση:*  $v_A = -2/3 \text{ M/sec}$ ,  $v_B = -1/3 \text{ M/sec}$ ,  $v_\Gamma = 1 \text{ M/sec}$ ,  $v_\Delta = 4/3 \text{ M/sec}$
5. Πώς προσδιορίζεται πειραματικά η στιγμιαία ταχύτητα μιας αντίδρασης;
6. Από ποιους παράγοντες επηρεάζεται η ταχύτητα αντίδρασης και με ποιο τρόπο;
7. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης πυρόλυσης του αιθανίου είναι περίπου ίση με  $75.000 \text{ cal}$ . Πόσο ταχύτερη γίνεται η αντίδραση διάσπασης, αν η θερμοκρασία πραγματοποιήσής της αυξηθεί από  $500^\circ\text{C}$  στους  $600^\circ\text{C}$ ;  
*Απάντηση:* 268 φορές
8. Να προσδιοριστεί η επίδραση που θα είχαν οι ακόλουθες μετα-

βολές στην ταχύτητα της αντίδρασης δύο αερίων που περιέχονται σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία, υποθέτοντας ότι η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο: (α) αύξηση των συγκεντρώσεων και των δύο αερίων, (β) αύξηση της συγκέντρωσης του ενός αερίου, διατηρώντας τη συγκέντρωση του άλλου σταθερή, (γ) αύξηση της συγκέντρωσης του ενός και μείωση της συγκέντρωσης του άλλου αερίου, (δ) αύξηση της πίεσης, (ε) αντικατάσταση του δοχείου με άλλο μεγαλύτερου όγκου, (στ) αύξηση της θερμοκρασίας.

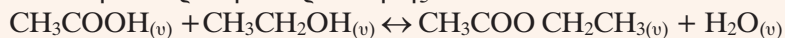
9. Τι εννοείται λέγοντας ότι η χημική ισορροπία είναι φαινόμενο δυναμικό;
10. Από ποιους παράγοντες εξαρτάται η θέση της χημικής ισορροπίας και με ποιον τρόπο, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier - Van't Hoff;
11. Κατά τη διαβίβαση υδρατμών πάνω από ερυθροπυρωμένο σίδηρο σχηματίζεται επιτεταρτοξειδίο του σιδήρου (μαγνητίτης) και υδρογόνο. Η χημική ισορροπία που τελικά αποκαθίσταται είναι η εξής:



Πώς επιδρά καθεμία από τις ακόλουθες μεταβολές στη θέση της χημικής ισορροπίας; (α) προσθήκη ποσότητας σιδήρου, (β) μείωση της συγκέντρωσης του υδρογόνου, (γ) αύξηση της πίεσης, (δ) μείωση της θερμοκρασίας.

12. Αφού γράψετε τη χημική εξίσωση της εξώθερμης αντίδρασης του υδρογόνου με το ιώδιο για το σχηματισμό υδροϊωδίου (όλα τα σώματα είναι αέρια), να προτείνετε τρεις τρόπους με τους οποίους να αυξάνεται η απόδοση σχηματισμού υδροϊωδίου.

13. Έστω η αντίδραση εστεροποίησης:



Αν η τιμή της σταθεράς ισορροπίας είναι 4 (α) ποια είναι η τιμή της σταθεράς ισορροπίας της αντίθετης αντίδρασης; (υδρολύση αιθανοϊκού αιθυλεστέρα) (β) ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης εστεροποίησης αν η αρχική συγκέντρωση της αλκοόλης ήταν 2 mol/l και του οξέος 3 mol/l; (γ) ποιες είναι οι συγκεντρώσεις των σωμάτων στη χημική ισορροπία;

*Απάντηση:* (α) 0,25 (β) 78,5% (γ) 1,43, 0,43, 1,57, 1,57 mol/l

14. Ποια είναι τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των καταλυτών;

15. Πώς εξηγείται η δράση των καταλυτών;
16. Ποια είναι η διαφορά μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης ; Να δοθεί ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση.
17. Ποια είναι τα κριτήρια επιλογής ενός καταλύτη;
18. Ποιες ιδιότητες των εκρηκτικών υλών αξιοποιούνται κατά την πραγματοποίηση των εκρηκτικών αντιδράσεων;
19. Ποια είναι η χρησιμότητα του καταλυτικού μετατροπέα που χρησιμοποιείται στα αυτοκίνητα;