



---

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ II

---

**“ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΑΛΚΑΛΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΙΚΟΥ  
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ BATCH”**

Κωνσταντίνος Παπαγεωργίου

# Τι είναι η κινητική των αντιδράσεων;

Μελέτη του **ρυθμού** των χημικών αντιδράσεων

# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Μελέτη του **ρυθμού** των χημικών αντιδράσεων

## Πειραματική μεθοδολογία:

Διερεύνηση διαφορετικών  
πειραματικών συνθηκών



Εξαγωγή πληροφοριών για τον **μηχανισμό της αντίδρασης**  
και κατασκευή μαθηματικού μοντέλου που τον περιγράφει

# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Μελέτη του **ρυθμού** των χημικών αντιδράσεων

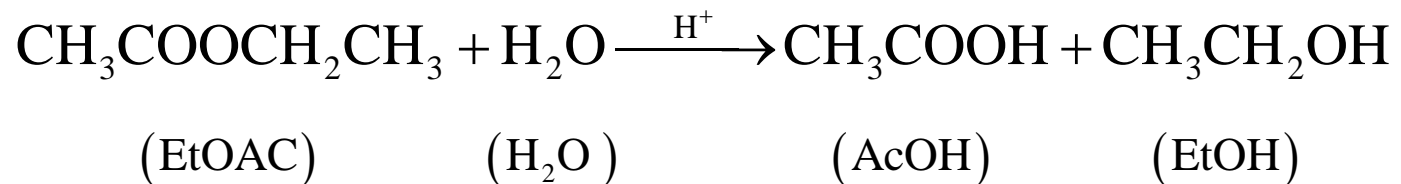
## Πειραματική μεθοδολογία:

Διερεύνηση διαφορετικών  
πειραματικών συνθηκών



Εξαγωγή πληροφοριών για τον **μηχανισμό της αντίδρασης**  
και κατασκευή μαθηματικού μοντέλου που τον περιγράφει

Π.χ. Ώξινη υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα



Αρχικός ρυθμός κατανάλωσης EtOAc

$$-\frac{d[\text{EtOAc}]}{dt} = k [\text{EtOAc}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta$$

# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Μελέτη του **ρυθμού** των χημικών αντιδράσεων

## Πειραματική μεθοδολογία:

Διερεύνηση διαφορετικών  
πειραματικών συνθηκών



Εξαγωγή πληροφοριών για τον **μηχανισμό της αντίδρασης**  
και κατασκευή μαθηματικού μοντέλου που τον περιγράφει

Αν η αντίδραση έχει προχωρήσει

$$-\frac{d[\text{EtOAc}]}{dt} = k[\text{EtOAc}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta - k'[\text{AcOH}]^\gamma [\text{EtOH}]^\delta$$

αποδεικνύεται ότι  $K_{\text{eq}} = \frac{k}{k'}$

# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Μελέτη του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων

## Πειραματική μεθοδολογία:

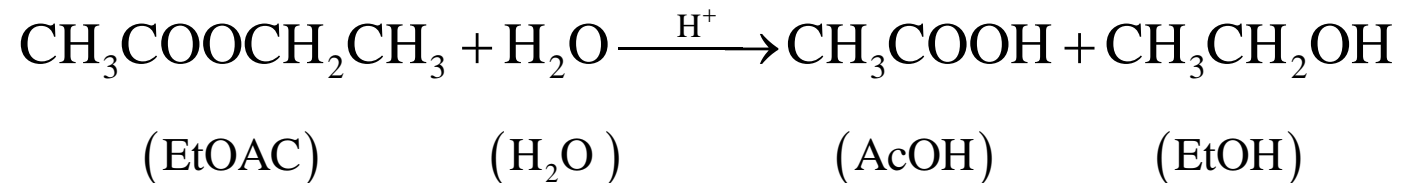
Διερεύνηση διαφορετικών  
πειραματικών συνθηκών



Εξαγωγή πληροφοριών για τον μηχανισμό της αντίδρασης  
και κατασκευή μαθηματικού μοντέλου που τον περιγράφει

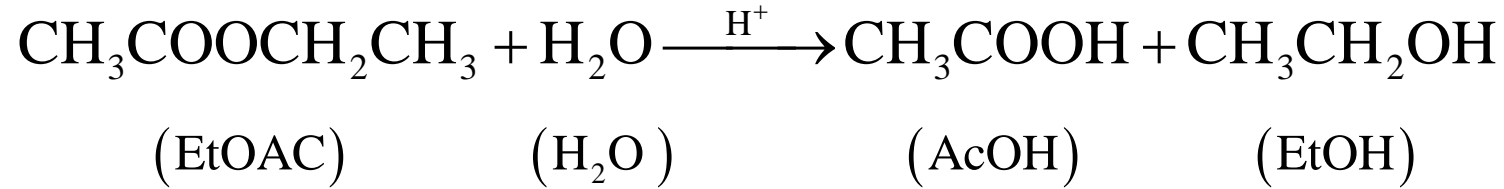
Αν η αντίδραση έχει προχωρήσει

$$-\frac{d[\text{EtOAc}]}{dt} = k[\text{EtOAc}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta - k'[\text{AcOH}]^\gamma [\text{EtOH}]^\delta$$

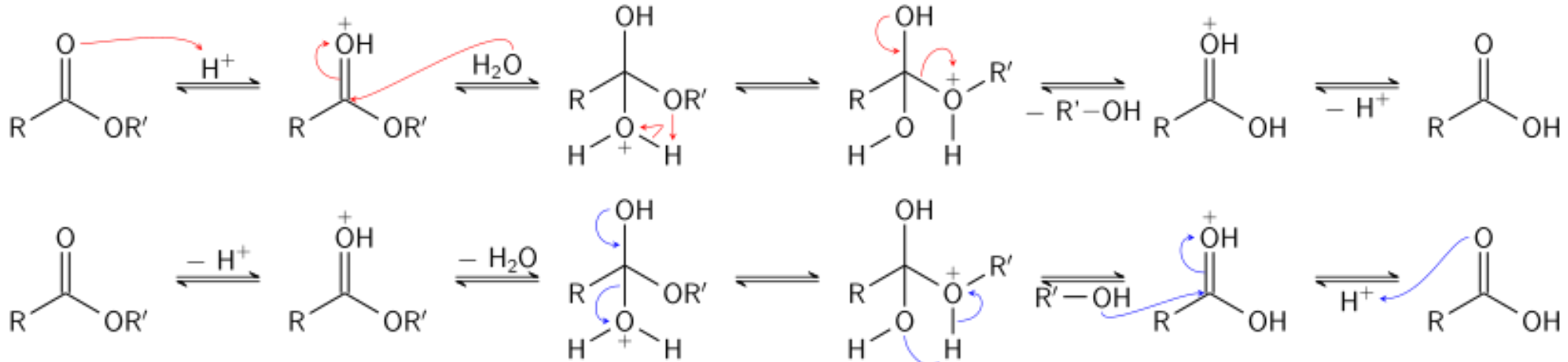


# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Όξινη υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα



**Forward Direction: Acid catalyzed hydrolysis**

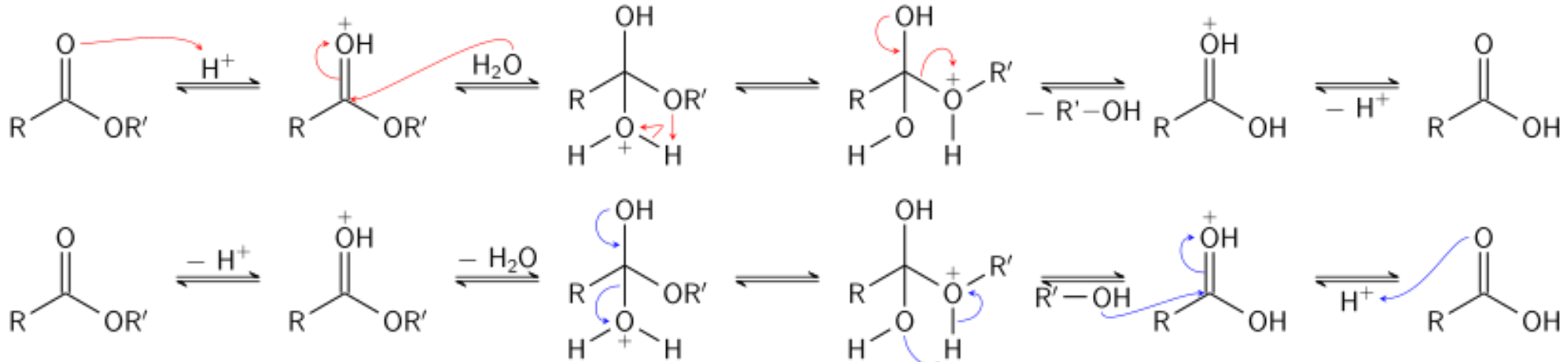


**Reverse Direction: Fischer esterification**

# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Χρειάζεται να μελετάμε τους μηχανισμούς τόσο αναλυτικά; **Εξαρτάται!**

**Forward Direction: Acid catalyzed hydrolysis**



**Reverse Direction: Fischer esterification**



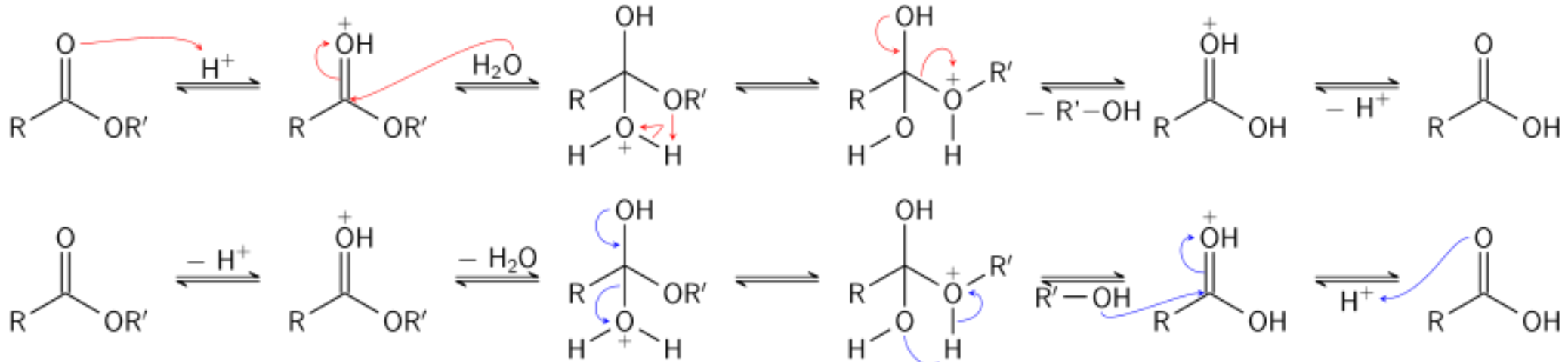
# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Χρειάζεται να μελετάμε τους μηχανισμούς τόσο αναλυτικά; **Εξαρτάται!**

Ως μηχανικοί ενδιαφερόμαστε κυρίως για τον **εγγενή ρυθμό**,  $r_0$  για να τον συμπεριλάβουμε σε ισοζύγια και σχεδιαστικές εξισώσεις:

$$\text{π.χ. } r_0 = k[\text{EtOAc}][\text{H}_2\text{O}]$$

**Forward Direction: Acid catalyzed hydrolysis**



**Reverse Direction: Fischer esterification**

# Τι είναι η κινητική των αντιδράσεων;

Ειδικά στην **ετερογενή κατάλυση** η πρόβλεψη του μηχανισμού μας οδηγεί στην σωστή έκφραση του ρυθμού

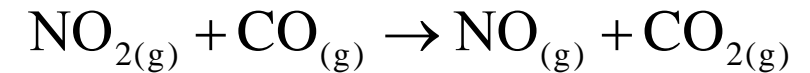
Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι διαφορετικός για διαφορετικούς καταλύτες, για διαφορετικές θερμοκρασίες και για διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων/προϊόντων

**Διαφορετικοί μηχανισμοί δίνουν διαφορετικές εκφράσεις του ρυθμού!**

Type of reaction	Number	Elementary reactions	
RWGS	1	$H_2 + 2X \leftrightarrow 2HX$	RDS
	2	$CO_2 + HX \leftrightarrow CO_2HX$	
	3	$CO_2HX \leftrightarrow CO + OHX$	
	4	$OHX + HX \leftrightarrow H_2O + 2X$	
		<b><math>CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O</math></b>	
FTS	1	$CO + X \leftrightarrow COX$	RDS
	2	$H_2 + 2X \leftrightarrow 2HX$	
	3	$COX + H_2 \rightarrow CHOHX$	
	4	$CHOHX + HX \leftrightarrow CHX + H_2O + X$	
	5	$CHX + HX \leftrightarrow CH_2X + X$	
	6	$CH_2X \leftrightarrow -CH_2- + X$	

## Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Πολλές φορές η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης σε κάποιες συνθήκες διαφέρει αρκετά από τον ρυθμό μιας στοιχειακής αντίδρασης (elementary reaction) γιατί αυτή είναι συνδυασμός δύο και άνω στοιχειακών αντιδράσεων

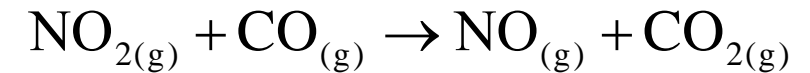


θα περίμενε κανεις :  $r = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$

αλλα σε κάποιες συνθήκες είναι :  $r = k[\text{NO}_2]^2$

## Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

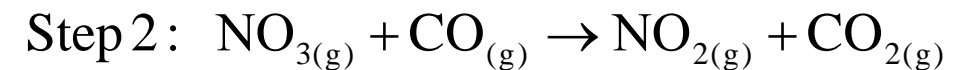
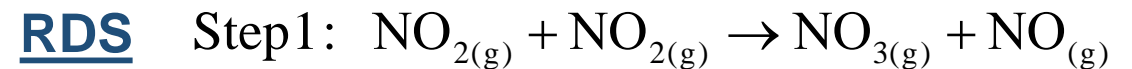
Πολλές φορές η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης σε κάποιες συνθήκες διαφέρει αρκετά από τον ρυθμό για μια στοιχειακή αντίδραση (elementary reaction) γιατί αυτή είναι συνδυασμός δύο και άνω στοιχειακών αντιδράσεων με διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα



θα περίμενε κανεις :  $r = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$

αλλα σε κάποιες συνθήκες είναι :  $r = k[\text{NO}_2]^2$

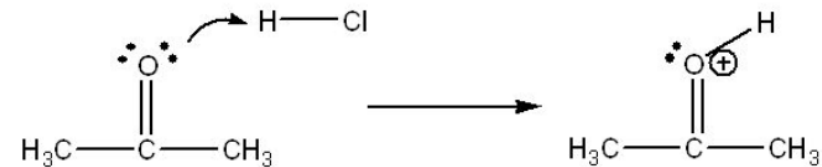
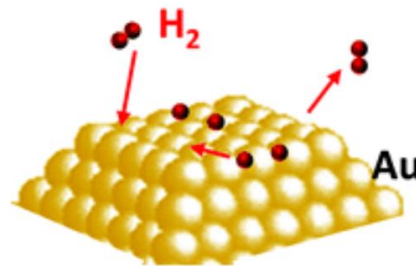
Ο μηχανισμός που θα προταθεί μπορεί να ικανοποιεί πειραματικές μετρήσεις αλλά δεν μπορεί να αποδειχθεί εύκολα



# Τι είναι η κινητική των αντιδρασεων;

Πως μπορούμε να προβλέψουμε εκφράσεις ρυθμού σε κάποιες συνθήκες;

- Γνώση συστήματος (ετερογενής, ομογενής, προϊόντα/αντιδρώντα/ενδιάμεσα, θερμοδυναμική)
- Γνώσεις χημείας/κατάλυσης για υπόθεση πιθανών βημάτων με βάση τις παρατηρήσεις και τα χαρακτηριστικά του συστήματος (π.χ. διασπαστική ρόφηση υδρογόνου σε χρυσό, επίθεση πυρηνόφιλης καρβυλομάδας σε πρωτόνιο)



- Κατάλληλα πειράματα για εύρεση εξαρτήσεων του ρυθμού από τις συγκεντρώσεις
- Χρήση κατάλληλης μεθόδου για επαλήθευση του ρυθμού (**διαφορική, ολοκληρωτική, non linear regression**)

# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Ολοκληρωτική

Διαφορική

Μη γραμμική ανάλυση  
με ελάχιστα τεράγωνα  
(Non-linear regression)

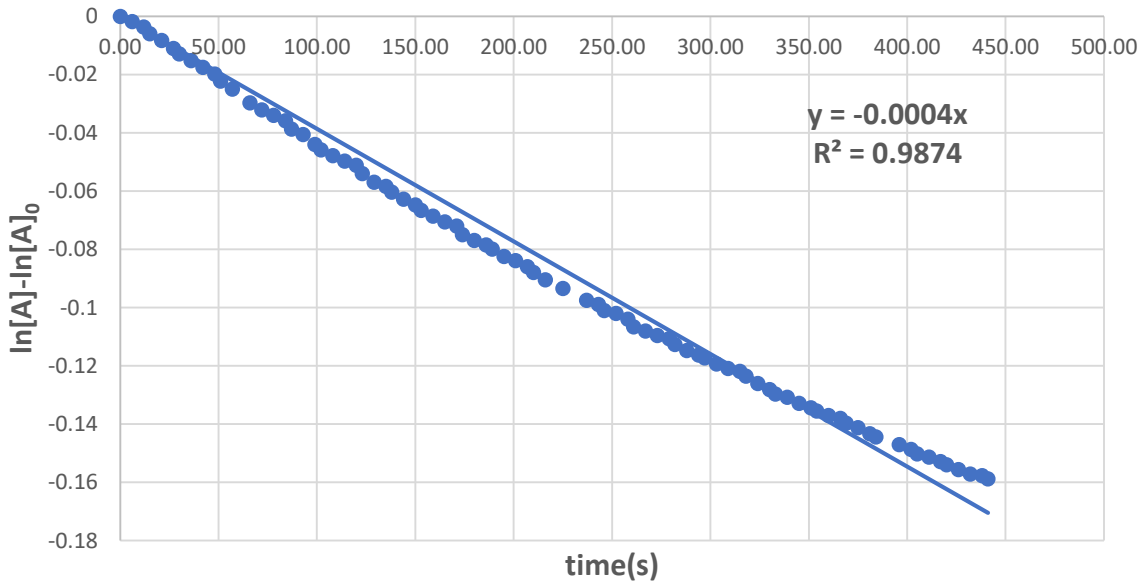
# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Ολοκληρωτική

Υποθέτουμε την τάξη της αντίδρασης και ολοκληρώνουμε την έκφραση του ρυθμού για να βρούμε πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση του αντιδρώντος με το χρόνο

π.χ. για πρώτης τάξης αντίδραση  $r = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \rightarrow \frac{1}{[A]} d[A] = -k dt \rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$

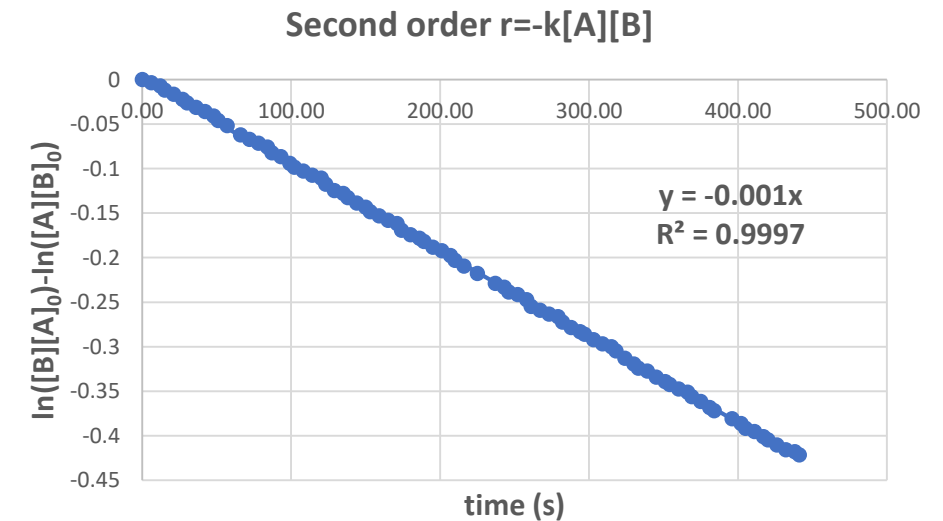
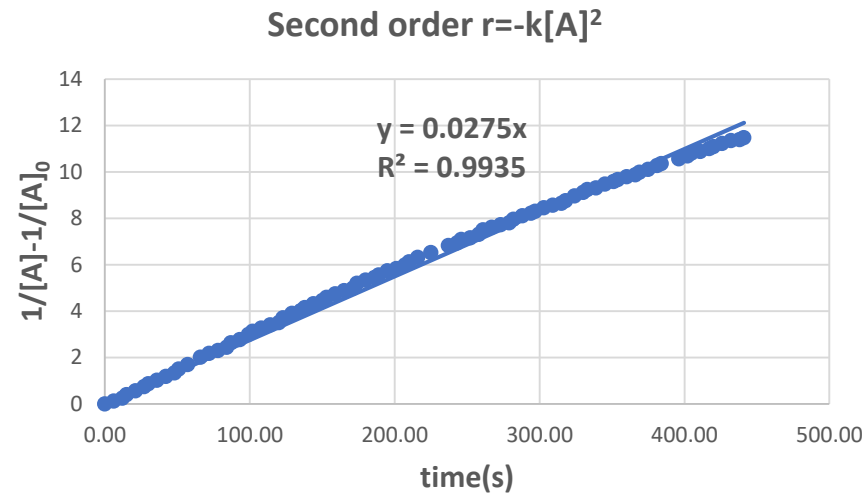
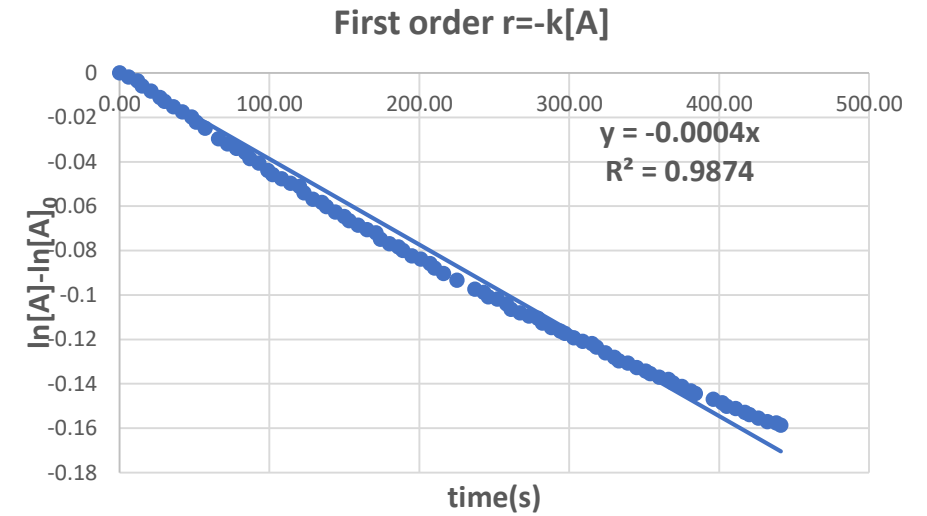
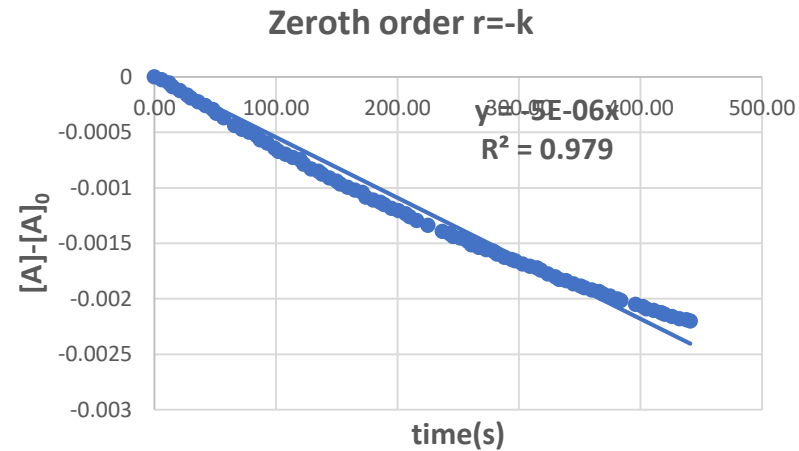
First order  $r=-k[A]$



Τα δεδομένα είναι από την άσκηση υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα για αρχική συγκέντρωση **EtOAc [A]=0.015 M** και αρχική συγκέντρωση **NaOH [B]=0.005 M** μέχρι μετατροπή περίπου 15%

# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

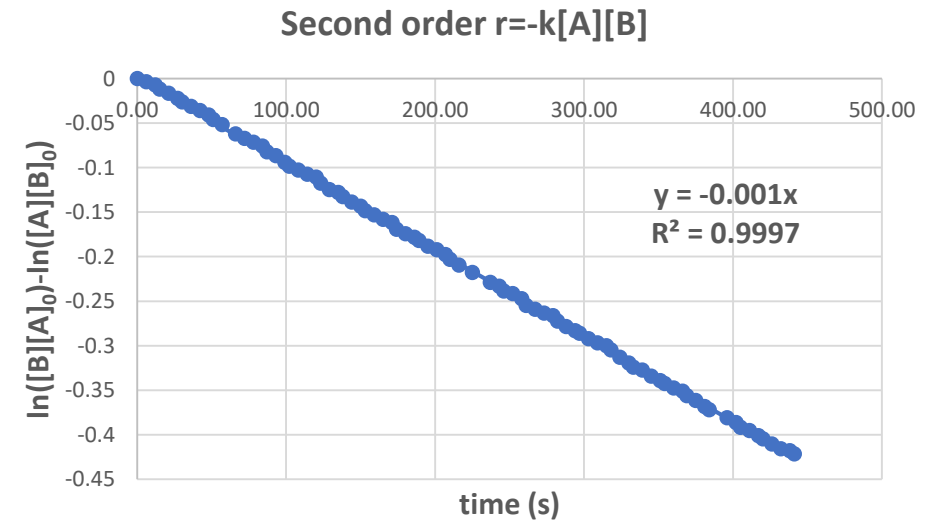
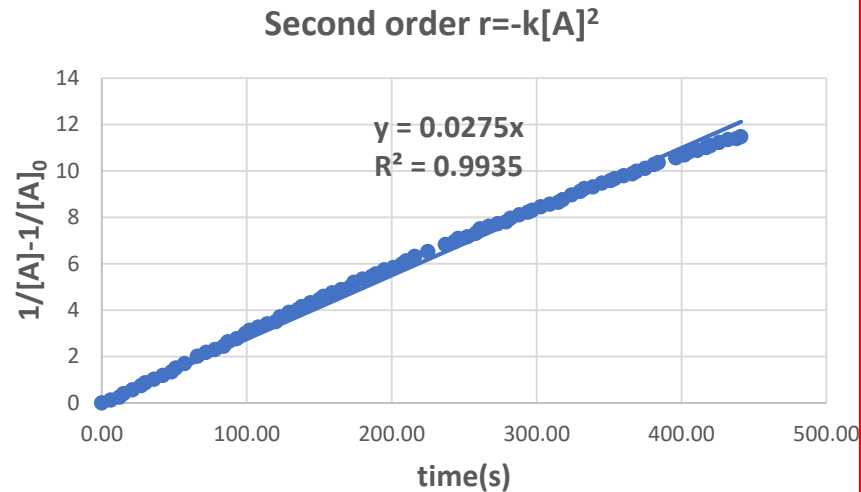
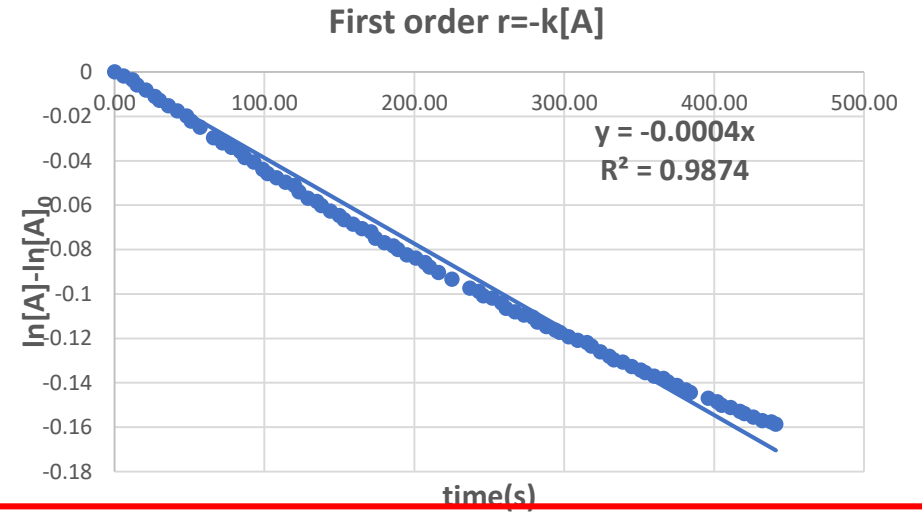
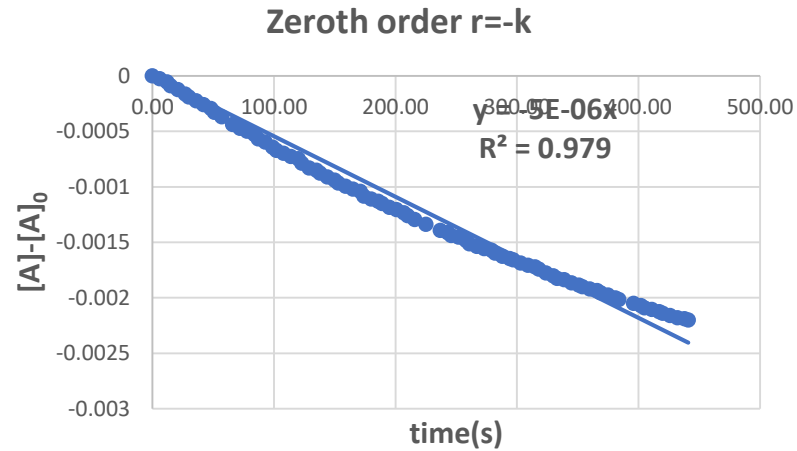
Ολοκληρωτική





# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Ολοκληρωτική

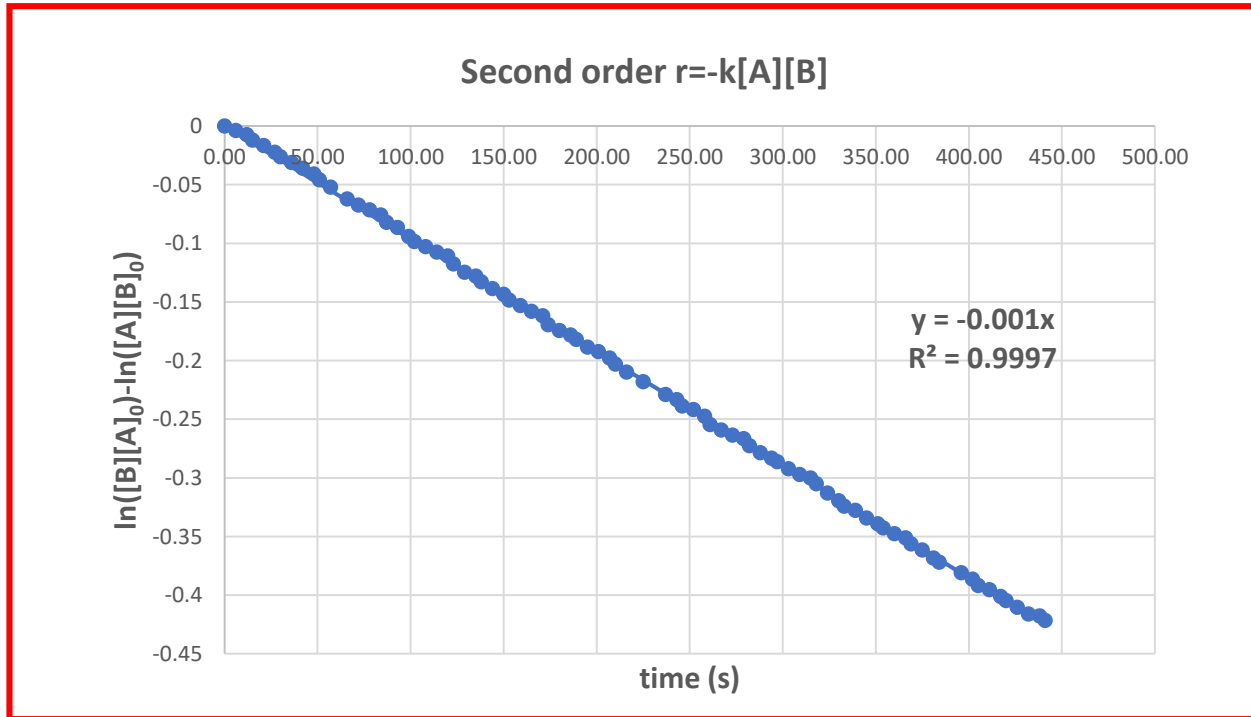


# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

## Ολοκληρωτική

- Εύχρηστη μέθοδος για απλές κινητικές αλλά η αναλυτική ολοκλήρωση είναι αδύνατη για πιο σύνθετες εκφράσεις
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλο το εύρος της αντίδρασης

Προσοχή θα πρέπει να χρησιμοποιούνται δεδομένα αρκετά μακριά χρονικά μεταξύ τους γιατί σε πολύ μικρό εύρος χρόνου μπορεί να φαίνεται γραμμική. Π.χ. για αρκετά μικρούς χρόνους μέχρι 150 s όλες οι παραπάνω εκφράσεις φαίνονται γραμμικές



# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

## Διαφορική

Στην διαφορική μέθοδο η προτεινόμενη έκφραση του ρυθμού δεν ολοκληρώνεται αλλά αφήνεται ως έχει και γίνεται προσπάθεια να γραμμικοποιηθεί για να “κατέβει” ο εκθέτης (τάξη) κάτω.

π.χ. για αντίδραση άγνωστης τάξης  $r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \rightarrow \ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln[A] + \beta \ln[B]$

Άρα σε πειράματα batch που τα δεδομένα είναι συγκέντρωση ως προς χρόνο θα πρέπει να υπολογίζεται σε κάθε σημείο η εφαπτόμενη για να βρεθεί ο ρυθμός.

Το πρόβλημα με αυτή τη γενική μορφή είναι ότι υπάρχουν δύο συγκεντρώσεις που μεταβάλλονται. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα θα χρησιμοποιήσουμε τους **αρχικούς ρυθμούς**, δηλαδή την εφαπτόμενη του  $[A]$  vs  $t$  στο σημείο  $t=0$  έτσι ώστε στις συγκεντρώσεις να χρησιμοποιούνται μόνο οι αρχικές. Καταστρώνουμε ένα σετ πειραμάτων όπου σε κάποια από αυτά η αρχική συγκέντρωση του ενός είναι η ίδια και του άλλου μεταβάλλεται.

# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Διαφορική

Στην διαφορική μέθοδο η προτεινόμενη έκφραση του ρυθμού δεν ολοκληρώνεται αλλά αφήνεται ως έχει και γίνεται προσπάθεια να γραμμικοποιηθεί για να “κατέβει” ο εκθέτης (τάξη) κάτω.

π.χ. για αντίδραση άγνωστης τάξης  $r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \rightarrow \ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln[A] + \beta \ln[B]$

Initial rate (mol/l s)	[A] <sub>0</sub>	[B] <sub>0</sub>
2.03E-06	0.005	0.005
3.76E-06	0.01	0.005
6.50E-06	0.015	0.005
8.35E-06	0.02	0.005
8.92E-06	0.02	0.005
5.90E-06	0.02	0.004
5.49E-06	0.02	0.003
3.01E-06	0.02	0.002

# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Διαφορική

Στην διαφορική μέθοδο η προτεινόμενη έκφραση του ρυθμού δεν ολοκληρώνεται αλλά αφήνεται ως έχει και γίνεται προσπάθεια να γραμμικοποιηθεί για να “κατέβει” ο εκθέτης (τάξη) κάτω.

π.χ. για αντίδραση άγνωστης τάξης  $r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \rightarrow \ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln[A] + \beta \ln[B]$

Initial rate (mol/l s)	[A] <sub>0</sub>	[B] <sub>0</sub>
2.03E-06	0.005	0.005
3.76E-06	0.01	0.005
6.50E-06	0.015	0.005
8.35E-06	0.02	0.005
8.92E-06	0.02	0.005
5.90E-06	0.02	0.004
5.49E-06	0.02	0.003
3.01E-06	0.02	0.002

# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Διαφορική

- Εύχρηστη μέθοδος για πιο σύνθετες κινητικές ειδικά κινητικές σε μορφή power law π.χ.  
 $r=[A]^a[B]^b[C]^c\dots$
- Έχει νόημα να χρησιμοποιείται με αρχικούς ρυθμούς που η αμφίδρομη αντίδραση δεν έχει αρχίσει να γίνεται έντονη.
- Δεν δουλεύει με αμφίδρομες γιατί οι εκφράσεις τους δεν γραμμικοποιούνται με λογαρίθμιση.
- Πολλές φορές είναι δύσκολο να πάρουμε αρχικούς ρυθμούς (π.χ. προβλήματα ανάμιξης)
- Η δυσκολία σε σχέση με την ολοκληρωτική είναι ότι με τους αρχικούς ρυθμούς θα πρέπει να γίνουν αρκετά πειράματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις
- Η μέθοδος αυτή συνήθως μεγαλώνει το σφάλμα από τα πειράματα γιατί περιλαμβάνει τον υπολογισμό παραγώγου το οποίο προσθέτει σφάλμα

## Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Μη γραμμική ανάλυση  
με ελάχιστα τεράγωνα  
(Non-linear regression)

Σε αυτήν τη μέθοδο δε χρειάζεται να πειράξουμε την εξίσωση ρυθμού. Καταstrώνουμε ένα πρόγραμμα που χρησιμοποιεί τα δεδομένα των συγκεντρώσεων για να υπολογίσει τον ρυθμό μέσα από την προτεινόμενη εξίσωση ρυθμού με αρχικές εκτιμήσεις για τις παραμέτρους. Έπειτα βρίσκεται το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών του πραγματικού ρυθμού με τον εκτιμώμενο και γίνεται ελαχιστοποίηση του αθροίσματος με αλλαγή των παραμέτρων.

# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικων σταθερών

Μη γραμμική ανάλυση  
με ελάχιστα τεράγωνα  
(Non-linear regression)

$$\text{π.χ. } r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

↓  
Αρχική εκτίμηση  
παραμέτρων π.χ.  
 $k=0.1, \alpha=1, \beta=1$

Υπολογισμός ρυθμών με  
χρήση των δεδομένων  
συγκέντρωσης

→  
Εύρεση αθροίσματος  
τετραγώνων διαφορών  
μεταξύ πραγματικού και  
εκτιμώμενου ρυθμού

→  
Ελαχιστοποίηση αυτού  
του αθροίσματος με  
αλλαγή των παραμέτρων

→  
Σύγκλιση των  
παραμέτρων

Initial rate (mol/l s)	[A] <sub>0</sub>	[B] <sub>0</sub>
2.03E-06	0.005	0.005
3.76E-06	0.01	0.005
6.50E-06	0.015	0.005
8.35E-06	0.02	0.005
8.92E-06	0.02	0.005
5.90E-06	0.02	0.004
5.49E-06	0.02	0.003
3.01E-06	0.02	0.002



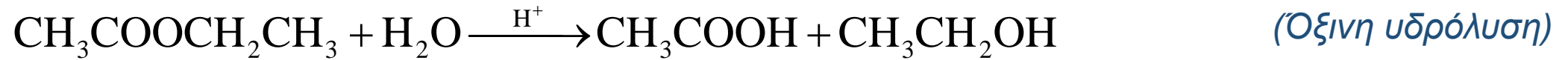
# Μέθοδοι εύρεσης τάξης αντίδρασης και κινητικών σταθερών

Μη γραμμική ανάλυση  
με ελάχιστα τεράγωνα  
(Non-linear regression)

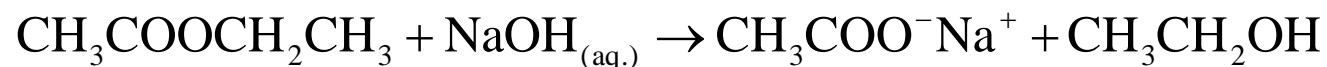
- Εύχρηστη μέθοδος για κάθε είδους κινητική ακόμα και αμφίδρομες
- Χρησιμοποιεί οποιαδήποτε δεδομένα σε οποιοδήποτε σημείο της αντίδρασης αλλά πάντα ελέγχουμε εκεί που μας ενδιαφέρει
- Μέθοδος βελτιστοποίησης άρα θα πρέπει πάντα να γίνεται έλεγχος για την ορθότητα του αποτελέσματος και την χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία
- Πολλά προγράμματα ακόμα και το excel με το solver add-on μπορεί να εκτελέσει απλή βελτιστοποίηση αλλά υπάρχουν και πιο εξειδικευμένα προγράμματα για αυτήν τη δουλειά με πιο πολλά στατιστικά εργαλεία (π.χ. Athena)

# Υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα

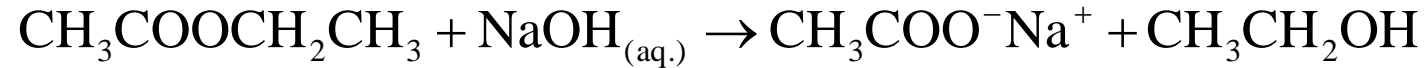
- Μπορεί να πραγματοποιηθεί και με **οξύ** και από **βάση** (π.χ. NaOH, KOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....)
- Η αντίδραση καταλήγει σε ισορροπία και στις δύο περιπτώσεις (**αμφίδρομες**)



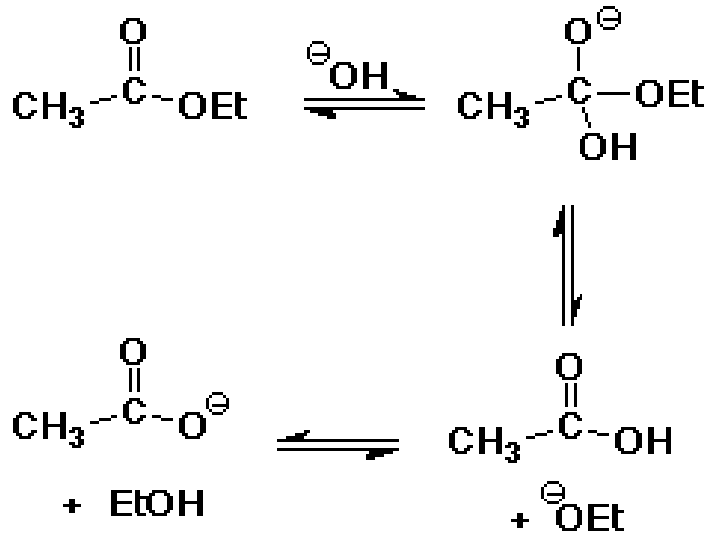
- Η αντίστροφη αντίδραση λέγεται **εστεροποίηση**
- Η υδρόλυση με βάση λέγεται και **σαπωνοποίηση**
- Είναι **εξώθερμες** αντιδράσεις
- Θα μελετήσουμε την αλκαλική υδρόλυση σε συνθήκες **αρχικού ρυθμού** όπου η εξίσωση είναι πρακτικά **μονόδρομη**



## Αλκαλική υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα

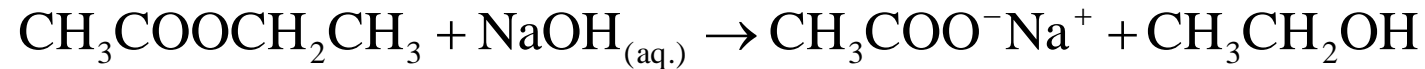


$$r = k[\text{EtOAc}][^- \text{OH}]$$



- Η βάση (NaOH) συμμετέχει στην αντίδραση
- Τα ιόντα  $^- \text{OH}$  καταναλώνονται κατά την αντίδραση
- Ονομάζεται υδρόλυση λόγω ομοιότητας με την όξινη και ομογενή αλλά το  $\text{H}_2\text{O}$  δε συμμετέχει σαν αντιδρών. Επιτρέπει όμως την μετακίνηση ιόντων που απαιτείται για την διεξαγωγή της αντίδρασης.

## Αλκαλική υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα



$$r = k[\text{EtOAc}][^-\text{OH}]$$

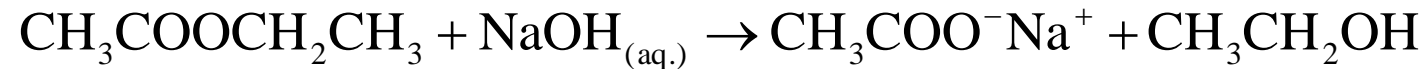
### Πειραματική Μεθοδολογία για εύρεση του ρυθμού της αντίδρασης

- Υπόθεση γενικής μορφής εξίσωσης:  $r = k[\text{EtOAc}]^\alpha [^-\text{OH}]^\beta$
- Εύρεση τάξης ( $\alpha, \beta$ ) αντίδρασης και κινητικής σταθεράς ( $k$ ) από πειραματικά δεδομένα αρχικού ρυθμού
- Εύρεση ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$  και προεκθετικού παράγοντα  $A$  της εξίσωσης Arrhenius από πειράματα αρχικού ρυθμού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

# Calibration συγκεντρώσεων

## Calibration συγκεντρώσεων

- Θα πρέπει η συγκέντρωση να συσχετιστεί με μια μετρήσιμη ιδιότητα (εδώ αγωγιμότητα)

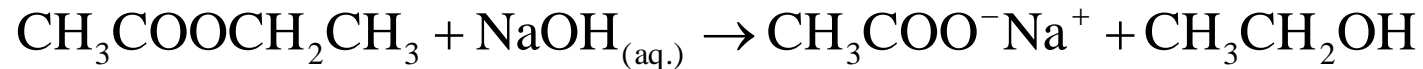


- Τα είδη που μπορούν να δώσουν σήμα αγωγιμότητας είναι **Na<sup>+</sup>**, **-OH** και **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**
- Τα **Na<sup>+</sup>** δεν καταναλώνονται κατά μήκος της αντίδρασης
- Τα **-OH** όμως μετατρέπονται σε **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** τα οποία έχουν μικρότερη ιοντική κινητικότητα
- Όσο προχωρά η αντίδραση η αγωγιμότητα μεταβάλλεται

# Calibration συγκεντρώσεων

## Calibration συγκεντρώσεων

- Θα πρέπει η συγκέντρωση να συσχετιστεί με μια μετρήσιμη ιδιότητα (εδώ αγωγιμότητα)



- Η συγκέντρωση του καταναλισκόμενου EtOAc θα δίνεται από τον τύπο:  $C_A = \frac{(\kappa_{t=0} - \kappa_{t=t})}{\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-}} \text{ M}$

- Όπου:  $\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-} = \frac{(\kappa_{\text{NaOH}} - \kappa_{\text{NaOAc}})}{C_0} \frac{\text{mS}}{\text{cm M}}$

# Κατάστρωση πειραμάτων

## Πειράματα για εύρεση τάξης αντίδρασης

$$r = k[\text{EtOAc}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$$

**Γραμμικοποιημένη** η παραπάνω γράφεται:  $\ln(r) = \ln(k) + \alpha \ln([\text{EtOAc}]) + \beta \ln([\text{OH}^-])$

- a) Πραγματοποιούνται μετρήσεις **αρχικού ρυθμού**
- b) Για πειράματα με **σταθερή συγκέντρωση σε EtOAc** η κλίση είναι  **$\beta$**
- c) Για πειράματα με **σταθερή συγκέντρωση σε NaOH** η κλίση είναι  **$\alpha$**
- d) Από την αποτέμνουσα υπολογίζεται η κινητική σταθερά  **$k$**

# Κατάστρωση πειραμάτων

## Πειράματα για παραμέτρους Arrhenius

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

Γραμμικοποιημένη η παραπάνω γράφεται:  $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$

- Πραγματοποιούνται πειράματα αρχικού ρυθμού σε **διαφορετικές θερμοκρασίες**
- Οι τάξεις ως προς τα αντιδρώντα  $\alpha, \beta$  θεωρούνται γνωστά από το προηγούμενο πείραμα
- Υπολογίζεται η **κινητική σταθερά** σε κάθε θερμοκρασία από τις μετρήσεις αρχικού ρυθμού
- Η κλίση δίνει την **ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$**  (πάντα θετική) και η **αποτέμνουσα** τον **προεκθετικό παράγοντα  $A$**



## Προτεινόμενη βιβλιογραφία

Το βιβλίο του Davis είναι ανοιχτό online και έχει πολλές πληροφορίες γύρω από την μηχανική αντιδράσεων για όποιον θέλει να εμβαθύνει παραπάνω

<https://authors.library.caltech.edu/25070/1/FundChemReaxEng.pdf>