

1^ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΘΕΩΡΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΜΕΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ

ΣΤΙΓΜΙΑΙΑ ΤΑΧΥΤΗΤΑ

ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Βλέποντας μία χημική εξίσωση δεν λαμβάνουμε καμία πληροφορία για την απαιτούμενη χρονική διάρκεια πραγματοποίησής της. Η Χημική Κινητική είναι ο κλάδος της Χημείας που μελετά την ταχύτητα πραγματοποίησης μιας αντίδρασης, τους παράγοντες που την επηρεάζουν καθώς και τον αναλυτικό μηχανισμό βάσει του οποίου πραγματοποιείται η αντίδραση.

Υπάρχουν χημικές αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται ταχύτητα π.χ. η έκρηξη της νιτρογλυκερίνης, αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται πάρα πολύ αργά π.χ. η αλλοίωση των μαρμάρων από την όξινη βροχή, αλλά επίσης, υπάρχουν και αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με έναν μέτριο ρυθμό (τέτοιο ώστε να μπορούμε να τις μελετάμε) π.χ. το σκούριασμα του σιδήρου.

ΠΩΣ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΜΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Υπάρχουν δύο επικρατέστερες θεωρίες που εξηγούν τον μηχανισμό πραγματοποίησης μιας χημικής αντίδρασης : **α) η θεωρία των αποτελεσματικών συγκρούσεων και β) η θεωρία της μεταβατικής κατάστασης ή ενεργοποιημένου συμπλόκου.**

A. Σύμφωνα με την **θεωρία των αποτελεσματικών συγκρούσεων** του Arrhenius, για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση, πρέπει τα μόρια των αντιδρώντων να πληρούν δύο προϋποθέσεις :

α) να έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό, και

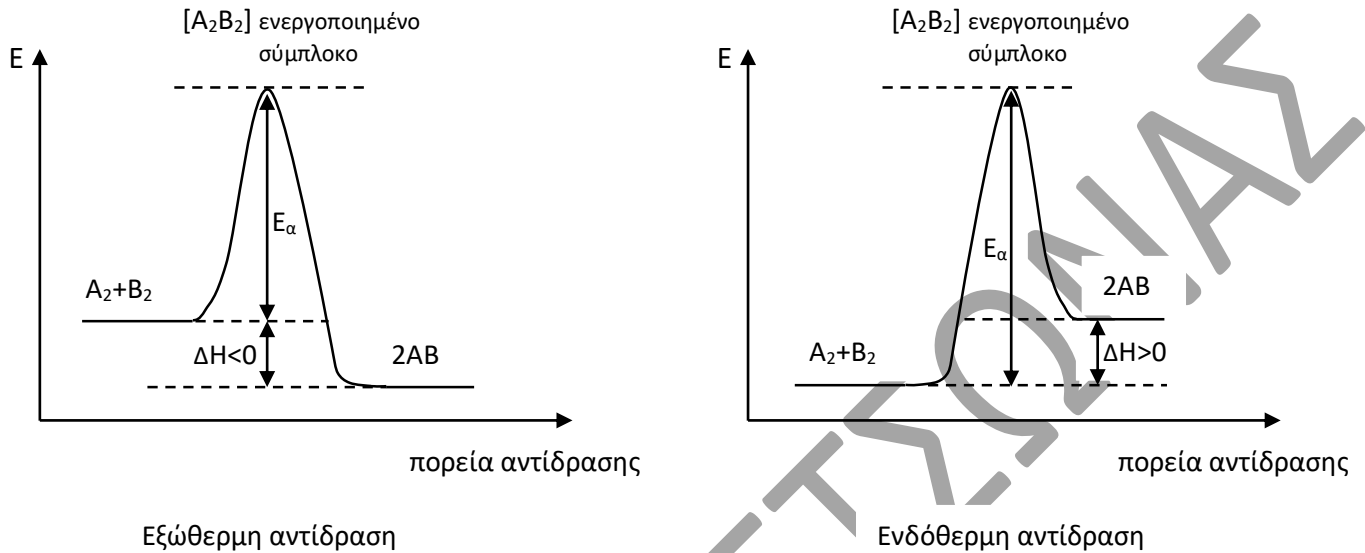
β) να έχουν την κατάλληλη ταχύτητα.

Έχοντας τα αντιδρώντα μόρια την κατάλληλη ταχύτητα, αποκτούν ενέργεια μεγαλύτερη από μία ελάχιστη τιμή ενέργειας που πρέπει να έχουν, ώστε να σπάσουν τους παλιούς δεσμούς, να γίνει ανακατανομή μεταξύ των ατόμων και των ηλεκτρονίων που θα οδηγήσει στην δημιουργία νέων δεσμών, καταλήγοντας συνεπώς στα προϊόντα της αντίδρασης. Αυτή η ελάχιστη τιμή ενέργειας ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης (E_a)**. Ισχύει δηλαδή ότι : $E \geq E_a$. Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης εξαρτάται από την φύση των αντιδρώντων ενώ η παρουσία καταλύτη μειώνει την τιμή της. Για τον λόγο αυτό, οι χημικές αντιδράσεις επιταχύνονται με την χρήση καταλύτη. Μία τέτοια σύγκρουση που οδηγεί στην δημιουργία των προϊόντων, ο Arrhenius την ονόμασε **αποτελεσματική ή ενεργή**. Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό όλων των συγκρούσεων των αντιδρώντων μορίων πληροί τις προϋποθέσεις, άρα είναι αποτελεσματικές και καταλήγουν στην δημιουργία των προϊόντων. Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, τόσο μεγαλύτερο ποσοστό συγκρούσεων είναι αποτελεσματικές, άρα πιο γρήγορα πραγματοποιείται η χημική αντίδραση.

B. Σύμφωνα με την **θεωρία της μεταβατικής κατάστασης**, για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση, πρέπει κατά την σύγκρουση των αντιδρώντων μορίων, να σχηματιστεί ένα ασταθές ενδιάμεσο προϊόν, το **ενεργοποιημένο σύμπλοκο**, η διάσπαση του οποίου οδηγεί στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο, έχει μεγαλύτερη ενέργεια από τα αντιδρώντα, είναι ασταθές και υπάρχει στιγμιαία.

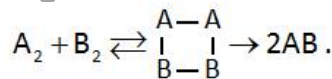
Κατ' αυτή την θεωρία, ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), είναι η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να απορροφήσουν τα αντιδρώντα μόρια έτσι ώστε να δημιουργηθεί το ενεργοποιημένο σύμπλοκο. **Συγκεκριμένα η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίση με την διαφορά ενέργειας μεταξύ του ενεργοποιημένου συμπλόκου και των αντιδρώντων μορίων, ανεξάρτητα αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.**

Συγκεκριμένα για την τυχαία αντίδραση : $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$, ισχύουν τα παρακάτω :



Παρατηρούμε ότι ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) είναι η ενεργειακή διαφορά ενεργοποιημένου συμπλόκου και αντιδρώντων, ενώ η μεταβολή της ενθαλπίας είναι η ενεργειακή διαφορά αντιδρώντων και προϊόντων.

Επίσης, να επισημάνουμε ότι από την στιγμή που δημιουργήθηκε το ενεργοποιημένο σύμπλοκο ΔΕΝ είναι υποχρεωτική η δημιουργία των προϊόντων. Μπορεί να ξανασηματιστούν τα αντιδρώντα και άρα η αντίδραση να μην μπορεί ενεργειακά να πραγματοποιηθεί. Δηλαδή να ισχύει :



ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Σύμφωνα με την θεωρία των συγκρούσεων, η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι ανάλογη του αριθμού (δηλαδή της συχνότητας) των συγκρούσεων που συμβαίνουν ανά δευτερόλεπτο και σε συγκεκριμένο όγκο. Έτσι, όσα περισσότερα μόρια αντιδρώντων έχουμε (άρα και περισσότερα moles $n = \frac{N}{N_A}$) τα οποία κινούνται σε μικρότερο χώρο, άρα και όγκο, τόσο περισσότερο αποτελεσματικές είναι οι συγκρούσεις τους, οπότε έχουμε και μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης. Επομένως, ως ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης ενός εκ των αντιδρώντων ή προϊόντων της αντίδρασης. Δηλαδή :

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

όπου $\Delta c = c_{\text{τελ.}} - c_{\text{αρχ.}}$ είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης (mol/l) και $\Delta t = t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}$ (s) είναι η αντίστοιχη μεταβολή του χρόνου. Μονάδα μέτρησης της ταχύτητας της αντίδρασης είναι το $\frac{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}{\text{s}} = \frac{\text{M}}{\text{s}}$

ΠΡΟΣΟΧΗ : Η συγκέντρωση ορίζεται ως : $c = \frac{n}{V}$. Οπότε, αν η ουσία που μελετάμε είναι αέρια $V = V_{\text{δοχείου}}$,

αν είναι διάλυμα $V = V_{\text{διαλύματος}}$, ενώ αν είναι καθαρό υγρό ή στερεή η συγκέντρωσή της **ΔΕΝ** μεταβάλλεται,

γιατί : $c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M_r}}{V} = \frac{m}{V \cdot M_r} \Rightarrow c = \frac{\rho}{M_r}$, δηλαδή η συγκέντρωση είναι ανάλογη της πυκνότητας του στερεού

που είναι σταθερή, άρα $\Delta c_{\text{στερεού}} = 0$.

ΜΕΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Επειδή η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις, οι οποίες κατά την διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης συνεχώς μεταβάλλονται, και η ταχύτητα της αντίδρασης συνεχώς μεταβάλλεται. Αρχικά, έχει μεγάλη τιμή, η οποία με την πάροδο του χρόνου ολοένα και μειώνεται, μιας και μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Οπότε καλύτερα, είναι να ορίσουμε την **μέση ταχύτητα αντίδρασης** η οποία, για την τυχαία αντίδραση $\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightarrow \gamma \Gamma_{(g)} + \delta \Delta_{(g)}$, ορίζεται ως :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\Delta C_\Gamma}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{\Delta C_\Delta}{\Delta t},$$

όπου $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ είναι οι αντίστοιχοι συντελεστές με τους οποίους παίρνουν μέρος στην στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης τα αντιδρώντα A, B και προϊόντα Γ, Δ, αντίστοιχα. Επειδή, όπως προαναφέραμε, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων μειώνονται $\Delta C_A < 0, \Delta C_B < 0$, και για αυτό τον λόγο μπαίνει το αρνητικό πρόσημο στην παραπάνω σχέση.

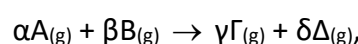
Όταν $\Delta t \rightarrow 0$, τότε η μέση ταχύτητα αντίδρασης μετονομάζεται σε στιγμιαία ταχύτητα αντίδρασης και το

σύμβολο $\frac{\Delta}{\Delta t} \rightarrow \frac{d}{dt}$.

Οπότε, η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από την μεταβολή της συγκέντρωσης οποιουδήποτε από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα, αρκεί να λάβουμε υπ' όψη μας και τον στοιχειομετρικό συντελεστή με τον οποίο παίρνει μέρος η ουσία στην αντίδραση.

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΟΣ

Από τα προηγούμενα, καταλαβαίνουμε ότι η ταχύτητα παραγωγής ή κατανάλωσης μιας ουσίας, είναι το κλάσμα του ρυθμού μεταβολής **ΧΩΡΙΣ** τους στοιχειομετρικούς συντελεστές. Οπότε για την αντίδραση :



η ταχύτητα κατανάλωσης αντιδρώντων, είναι : $v_{\text{καταν.}} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}$,

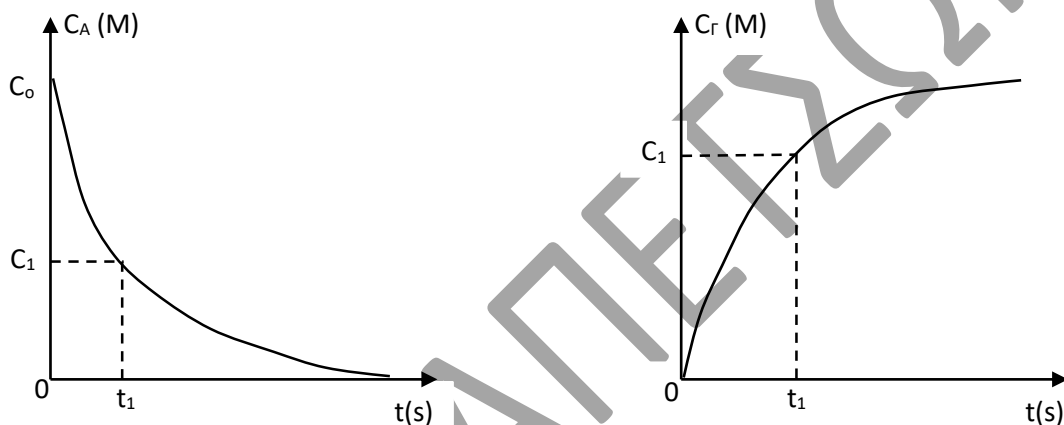
ενώ, αντίστοιχα, η ταχύτητα παραγωγής προϊόντων, είναι : $u = \frac{\Delta C_r}{\Delta t} = \frac{\Delta C_\Delta}{\Delta t}$.

Οπότε, καταλήγουμε ότι : $u = \frac{u_A}{\alpha} = \frac{u_B}{\beta} = \frac{u_r}{\gamma} = \frac{u_\Delta}{\delta}$.

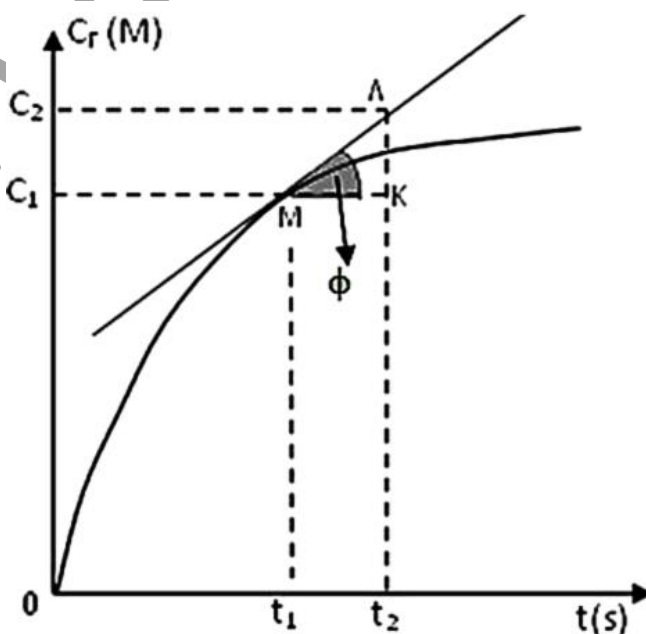
ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Καμπύλη αντίδρασης, ονομάζεται η γραφική παράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης ενός εκ των αντιδρώντων ή προϊόντων συναρτήσει του χρόνου. Η γενική μορφή μιας καμπύλης, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Παρατηρούμε ότι για ένα αντιδρών, η καμπύλη ξεκινάει από την αρχική συγκέντρωσή του C_0 και φθίνει εκθετικά, ενώ για ένα προϊόν αρχίζει να αυξάνεται εκθετικά από την τιμή μηδέν.



Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, μπορούμε να υπολογίσουμε την στιγμιαία ταχύτητα της χημικής αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης είναι ίση με την κλίση της εφαπτόμενης ευθείας της καμπύλης στο σημείο που αντιστοιχεί στην επιθυμητή χρονική στιγμή t_1 .



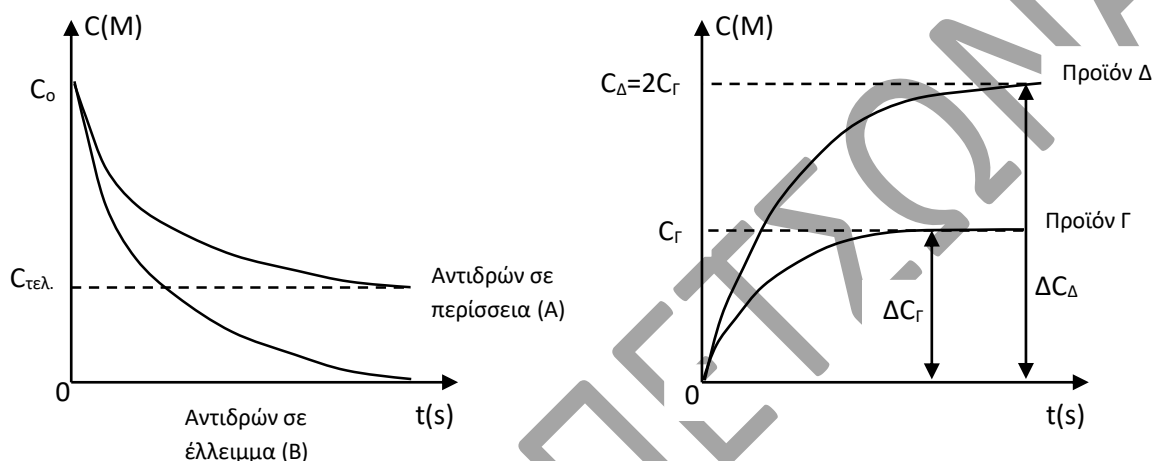
Στο μικρό ορθογώνιο τρίγωνο που σχηματίζεται ισχύει :

$$\varepsilon\phi\phi = \frac{K\Lambda}{MK} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = u_r.$$

Άρα, η στιγμιαία ταχύτητα μιας αντίδρασης μια στιγμή t , ισούται με την κλίση (εφαπτομένη) της καμπύλης την δεδομένη χρονική στιγμή t .

Παρατήρηση :

Επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης, εξαρτάται από τους στοιχειομετρικούς συντελεστές, θα έχουν και ανάλογες μορφές και οι καμπύλες συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων. Για παράδειγμα για την τυχαία αντίδραση : $A + B \rightarrow \Gamma + 2\Delta$, όπου το αντιδρών A είναι σε περίσσεια, οι αντίστοιχες καμπύλες θα έχουν την μορφή :



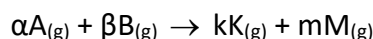
Παρατηρούμε ότι μετά το τέλος της αντίδρασης έχει απομείνει κάποια $C_{τελ}$ από το αντιδρών που βρίσκεται σε περίσσεια, ενώ το αντιδρών που η αρχική του ποσότητα ήταν συμβατή με την στοιχειομετρία του, μετά το πέρας της αντίδρασης έχει μηδενιστεί η συγκέντρωσή του. Οι υπολογισμοί γίνονται με βάση το αντιδρών που δεν βρίσκεται σε περίσσεια. Αντίστοιχα, στα προϊόντα παρατηρούμε ότι $C_{\Delta}=2C_{\Gamma}$, γιατί :

$$u = \frac{u_{\Gamma}}{1} = \frac{u_{\Delta}}{2} \Leftrightarrow u_{\Gamma} = \frac{u_{\Delta}}{2} \Leftrightarrow \frac{\Delta C_{\Gamma}}{\Delta t} = \frac{\Delta C_{\Delta}}{2} \Leftrightarrow \frac{\Delta C_{\Gamma}}{\Delta t} = \frac{\Delta C_{\Delta}}{2\Delta t} \Leftrightarrow \Delta C_{\Gamma} = \frac{\Delta C_{\Delta}}{2} \Leftrightarrow \Delta C_{\Delta} = 2 \cdot \Delta C_{\Gamma}.$$

ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Ο νόμος ταχύτητας, είναι μια πειραματική μαθηματική σχέση που συνδέει την στιγμιαία ταχύτητα με τις στιγμιαίες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Έστω έχουμε την αντίδραση :



Ο πειραματικός νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης δίνεται από την σχέση :

$$u = k[A]^x[B]^y,$$

όπου,

u (M/s) είναι η στιγμιαία ταχύτητα και

$[A]$, $[B]$ (M) είναι οι στιγμιαίες τιμές της συγκέντρωσης των αντιδρώντων A και B .

x, y είναι αριθμοί που προσδιορίζονται βάσει των πειραματικών δεδομένων και δεν συμπίπτουν υποχρεωτικά με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές (α και β) της αντίδρασης. Το άθροισμα $x+y$ ονομάζεται **τάξη της αντίδρασης**.

Πρέπει να επισημανθεί πως στον νόμο της ταχύτητας αντίδρασης εμφανίζονται μόνο οι **αέριες ουσίες** καθώς οι στερεές αντιδρούν μόνο επιφανειακά. Άρα π.χ. για την αντίδραση :



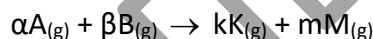
ενώ για την : $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$, από την σχέση $v=k$.

Η σταθερά k ονομάζεται σταθερά αναλογίας και τόσο η αριθμητική της τιμή όσο και η μονάδα μέτρησής της εξαρτάται από την εκάστοτε αντίδραση. Η τιμή της εξαρτάται από την **φύση των αντιδρώντων** και από την **θερμοκρασία**.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

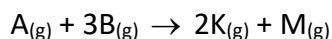
Μια χημική αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί ως **απλή** ή **στοιχειώδης**, αν εξελίσσεται σε ένα μόνο στάδιο ή **σύνθετη** ή **πολύπλοκη** αν εξελίσσεται σε περισσότερα στάδια. Μηχανισμός αντίδρασης είναι το σύνολο των στοιχειωδών αντιδράσεων που ακολουθεί μία αντίδραση κατά την διάρκεια της εξέλιξής της.

Αν έχουμε την απλή αντίδραση :



τότε ο νόμος της αντίδρασης είναι : $v=k[A]^\alpha[B]^\beta$, δηλαδή οι εκθέτες των συγκεντρώσεων ταυτίζονται με τους στοιχειομετρικούς.

Σε μία πολύπλοκη όμως αντίδραση, ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι σύνθετος, οι εκθέτες των συγκεντρώσεων δεν ταυτίζονται με τους στοιχειομετρικούς και ο νόμος της ταχύτητας προσδιορίζεται πειραματικά από το πιο αργό στάδιο. Π.χ. έστω η αντίδραση :



περιγράφεται από τον νόμο αντίδρασης $v=k[A][B]^2$. Να περιγράψετε έναν πιθανό μηχανισμό αντίδρασης. Παρατηρούμε ότι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης ΔΕΝ ταυτίζονται με τους εκθέτες των συγκεντρώσεων στον νόμο της αντίδρασης. Άρα η αντίδραση είναι σύνθετη. Η αντίδραση είναι 3^{ης} τάξης και όχι 4^{ης} σύμφωνα με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές. Οπότε ένας πιθανός μηχανισμός θα πρέπει να περιέχει την ουσία B με συντελεστή 2 στο αργότερο στάδιο, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ο :

