

3 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

3.1 Γενικά για τη χημική κινητική και τη χημική αντίδραση - Ταχύτητα αντίδρασης

1. Τι μελετά η χημική κινητική;

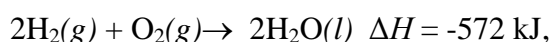
Απάντηση:

Η χημική κινητική μελετά

- Την **ταχύτητα** (ή το ρυθμό) που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση.
- Τους **παράγοντες** που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
- Το **μηχανισμό της αντίδρασης**,

Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά **ονομάζονται στοιχειώδεις αντιδράσεις ή ενδιάμεσα στάδια** και το σύνολό τους αποτελεί το μηχανισμό της αντίδρασης.

Να παρατηρήσουμε ότι μια χημική εξίσωση, όπως π.χ.



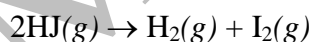
μας πληροφορεί για την ανακατανομή ύλης και ενέργειας που λαμβάνει χώρα. Στο παράδειγμα, 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ αντιδρούν με 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ σχηματίζοντας 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, ενώ παράλληλα ελευθερώνεται θερμότητα 572 kJ. Η χημική εξίσωση, όμως, δεν μας παρέχει κανένα στοιχείο, **ούτε για την ταχύτητα, ούτε για το μηχανισμό της αντίδρασης**. Η χημική κινητική αντλεί τα δεδομένα που χρειάζεται όχι από τη μορφή της εξίσωσης, αλλά από **πειραματικές μετρήσεις**, όπως είναι π.χ. ο προσδιορισμός της ποσότητας του εκλυόμενου αερίου προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο.

Αργές και γρήγορες αντιδράσεις

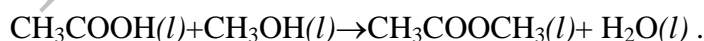
Υπάρχουν αντιδράσεις που γίνονται **ακαριαία** και που δύσκολα μπορούμε να παρακολουθήσουμε την πορεία τους, όπως π.χ. η καύση του προπανίου:



Άλλες, **πάλι, πραγματοποιούνται σε χιλιάδες χρόνια**, όπως οι γεωλογικές μεταβολές. Εκτός απ' αυτές, τις ακραίες περιπτώσεις, **υπάρχουν αντιδράσεις που γίνονται σχετικά αργά**, δηλαδή, σε χρόνους που επιτρέπουν τη μελέτη τους. Τέτοιες αντιδράσεις είναι για παράδειγμα η διάσπαση του HI:



ή η εστεροποίηση:



2. Πως πραγματοποιείται μια αντίδραση σύμφωνα με τη θεωρία των κατάλληλων ή ενεργών ή αποτελεσματικών συγκρούσεων;

Απάντηση:

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, που πρότεινε ο **Arrhenius το 1889**, για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να **συγκρουστούν κατάλληλα ή αποτελεσματικά. Να έχουν δηλαδή,**

α) την κατάλληλη ταχύτητα (άρα ορισμένη ελάχιστη κινητική ενέργεια που ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης) και

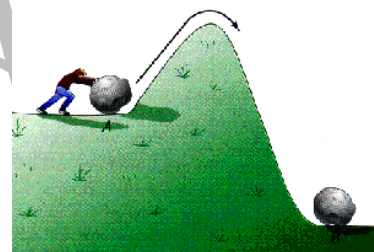
β) τον κατάλληλο προσανατολισμό. Αποτέλεσμα αυτής της σύγκρουσης είναι να «σπάσουν» οι αρχικοί δεσμοί των μορίων (αντιδρώντων) και να δημιουργηθούν νέοι (των προϊόντων).

Όταν δύο αέρια αναμιχθούν σε ένα δοχείο, τότε ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων είναι τεράστιος. Απ' αυτές έχει υπολογιστεί ότι μόνο το $1/10^8$ είναι **αποτελεσματικές συγκρούσεις**

3. Τι ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης E_a ;

Απάντηση:

Η ελάχιστη τιμή **κινητικής ενέργειας**, που πρέπει να έχουν τα μόρια, ώστε να αντιδράσουν αποτελεσματικά, ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης**



Για να γίνει μια χημική αντίδραση

$A \rightarrow B$ χρειάζεται ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, που ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης

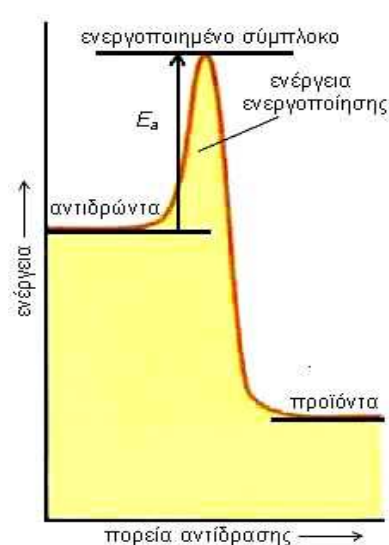
- Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης
- Η E_a εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων.

4. Πως πραγματοποιείται μια αντίδραση σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

Απάντηση:

Σύμφωνα με μια άλλη θεωρία, τη **θεωρία της μεταβατικής κατάστασης**, για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να σχηματιστεί κατά τη σύγκρουση των αντιδρώντων ένα ενδιάμεσο προϊόν. Το προϊόν αυτό απορροφά την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται **ενεργοποιημένο σύμπλοκο**.

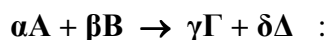
Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν μια ελάχιστη τιμή ενέργειας (ενέργεια ενεργοποίησης, E_a).



5. Πως ορίζεται η αχύτητα αντίδρασης - Ορισμός

Απάντηση:

Γενικά ορίζεται **ταχύτητα v μιας χημικής αντίδρασης** της μορφής



$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης $2\text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$ είναι:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της. Στην αρχή (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) η ταχύτητα είναι η μέγιστη. Ελαττώνεται, όμως, με την πάροδο του χρόνου, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ώσπου στο τέλος να μηδενιστεί. Είναι λοιπόν αυτονόητο, ότι οι μετρήσεις μεταβολών συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή προϊόντων σε κάποιο χρονικό διάστημα, Δt , αφορούν τον προσδιορισμό της **μέσης ταχύτητας** της αντίδρασης για το χρονικό αυτό διάστημα.

Στιγμιαία ταχύτητα χημικής αντίδρασης, που έχει τη γενική μορφή



ορίζεται ως:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dc[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dc[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{dc[\Delta]}{dt}$$

όπου dc είναι μια απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης c , κατά την απειροελάχιστη μεταβολή dt του χρόνου στη χρονική στιγμή t .

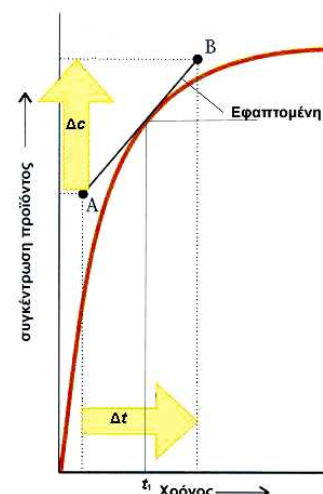
6. Τι ονομάζεται καμπύλη αντίδρασης

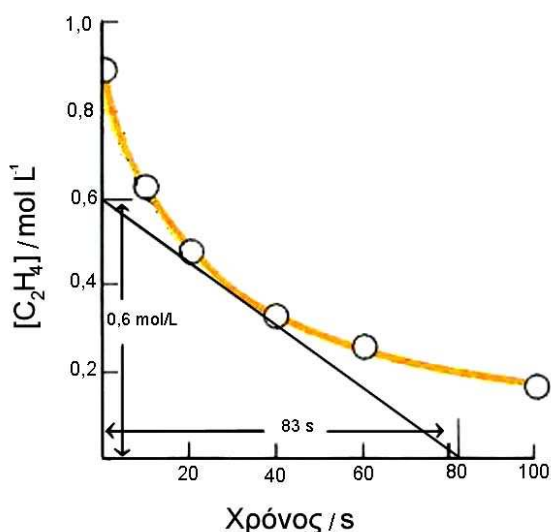
Απάντηση:

Η **καμπύλη αντίδρασης** μας δείχνει πως μεταβάλλεται η **συγκέντρωση** ενός από τα **αντιδρώντα ή τα προϊόντα** με το χρόνο.

Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, που προκύπτει πειραματικά, μπορούμε να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης κάποια χρονική στιγμή t_1 , ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα:

Για να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα τη χρονική στιγμή t_1 , φέρνουμε την εφαπτομένη της καμπύλης που αντιστοιχεί στο σημείο t_1 και υπολογίζουμε τη κλίση της. Η κλίση της ευθείας αυτής βρίσκεται αν πάρουμε δύο σημεία της A και B και υπολογίσουμε το Δc και Δt . Η στιγμιαία ταχύτητα U_{t_1} τη χρονική στιγμή t_1 δίνεται από τη σχέση: $U_{t_1} = \Delta c / \Delta t$





3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης. Καταλύτες

7. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Απάντηση:

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Είναι προφανές ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν τον αριθμό αυτών των συγκρούσεων, επηρεάζουν και την ταχύτητα της αντίδρασης. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι εξής:

1. η συγκέντρωση των αντιδρώντων
2. η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα σώματα είναι αέριο
3. η επιφάνεια επαφής των στερεών
4. η θερμοκρασία
5. οι ακτινοβολίες
6. οι καταλύτες.

Συγκέντρωση

- Αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης
- η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης προοδευτικά ελαττώνεται, αφού, όσο προχωράει η αντίδραση, ελαττώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων.

Πίεση

- Η πίεση επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης, μόνο εφ' όσον μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχουν αέρια.

- Γενικά αύξηση της πίεσης με ελάττωση του όγκου του δοχείου, προκαλεί αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων (ίδιος αριθμός mol αερίου σε μικρότερο όγκο).

Επιφάνεια επαφής στερεών

- Η αύξηση της επιφάνειας επαφής ενός στερεού προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, καθώς μ' αυτό τον τρόπο μεγαλώνει ο αριθμός των ενεργών συγκρούσεων των αντιδρώντων.
- Γι' αυτό φροντίζουμε τα στερεά που συμμετέχουν σε αντιδράσεις να είναι σε λεπτό διαμερισμό, δηλαδή σε σκόνη. Έτσι, εξηγείται γιατί ένα φάρμακό δρα πιο αργά όταν είναι σε μορφή ταμπλέτας, απ' ότι αν είναι σε μορφή σκόνης.

Θερμοκρασία

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης γενικώς, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα, αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C προκαλεί διπλασιασμό στην ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της μέσης κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων με συνέπεια να αυξάνει ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων.



Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, ανάλογα με την αντίδραση, από 1,5 έως 4 φορές.

Ακτινοβολίες

Ορισμένες χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση ακτινοβολιών. Οι **ακτινοβολίες** στις περιπτώσεις αυτές προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα, με αποτέλεσμα να αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης, οπότε αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

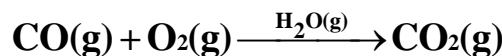
Καταλύτες

- Η ταχύτητα πολλών χημικών αντιδράσεων αυξάνεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ορισμένων ουσιών, οι οποίες τελικά δεν αλλοιώνονται και ονομάζονται **καταλύτες**.
- Ο καταλύτης **επεμβαίνει στο μηχανισμό της αντίδρασης**, χωρίς να καταναλώνεται, προσφέροντας ένα ευκολότερο δρόμο για την αντίδραση.

Καταλύτης ονομάζεται μια ουσία, η οποία με την παρουσία του σε μικρά ποσά, αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος τόσο στη μάζα όσο και στη χημική του σύσταση.

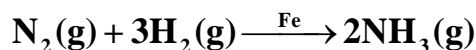
- Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, δηλαδή τα αντιδρώντα σώματα, βρίσκονται στην ίδια φάση, η κατάλυση ονομάζεται ομογενής.

Π.χ. οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα με καταλύτη $\text{H}_2\text{O}(g)$.



- Η κατάλυση ονομάζεται ετερογενής όταν σε άλλη φάση βρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα και σε άλλη ο καταλύτης.

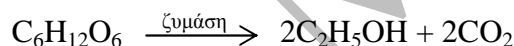
Παράδειγμα είναι η σύνθεση της αμμωνίας (NH_3) παρουσία σιδήρου (Fe)



Υπάρχει περίπτωση ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης να δρα ως καταλύτης αυτής της αντίδρασης. Η περίπτωση αυτή ονομάζεται αυτοκατάλυση.

Ένζυμα ή βιοκαταλύτες

Τα ένζυμα είναι ουσίες πολύπλοκης δομής που δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις (στους ζώντες οργανισμούς). Π.χ. η πτυαλίνη είναι ένζυμο που υπάρχει στο σάλιο και επιταχύνει τη μετατροπή του αμύλου σε σάκχαρο. Πολλά ένζυμα βρίσκουν σήμερα εφαρμογή στη βιομηχανική παραγωγή διαφόρων προϊόντων, όπως π.χ. αντιβιοτικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενζυματικής δράσης με μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον αποτελεί η αλκοολική ζύμωση:



Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που έχουν τα ένζυμα σε σχέση με τους άλλους καταλύτες είναι:

- **Πολύπλοκη δομή.** Τα περισσότερα είναι πρωτεϊνικής φύσης, με σχετικές μοριακές μάζες, M_r , που κυμαίνονται συνήθως από 10^5 έως 10^6 .
- **πολύ εξειδικευμένη δράση.** Ορισμένα ένζυμα έχουν απόλυτη εξειδίκευση (σχέση κλειδί-κλειδαριά).
- η δράση τους επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και την τιμή του pH. Τα πρωτεϊνικής φύσης ένζυμα αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50°C .
- Τα ένζυμα είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τους μη βιοχημικούς καταλύτες

Ερμηνεία της δράσης του καταλύτη

Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, καθώς δημιουργεί μια νέα πορεία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, που έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στο σχήμα. Κατ' αυτό τον τρόπο στην ίδια θερμοκρασία περισσότερα μόρια μπορούν να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης. Έτσι, ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων γίνεται μεγαλύτερος και συνεπώς η ταχύτητα αυξάνεται.

Να παρατηρήσουμε ότι, αν μια αντίδραση γίνει παρουσία ουσίας που δημιουργεί νέα πορεία μεγαλύτερης ενέργειας ενεργοποίησης από αυτή που δίνει η αντίδραση χωρίς καταλύτη, τότε το σύστημα δεν ακολουθεί αυτή την πορεία, αλλά τη «συντομότερη», χωρίς τον καταλύτη. **Με τη λογική αυτή, δεν υπάρχουν αρνητικοί καταλύτες.**

8. Πως ερμηνεύεται η δράση των καταλυτών;

Απάντηση:

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών, όπως :

1. η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και

2 η θεωρία της προσρόφησης.

Καθεμιά απ' αυτές ερμηνεύει ικανοποιητικά ορισμένες περιπτώσεις κατάλυσης.

1.Σύμφωνα με τη *θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων*, η αντίδραση:

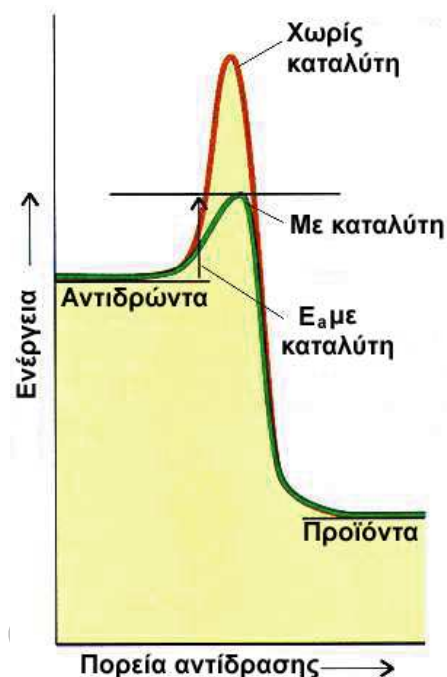
$A+B \rightarrow AB$ (αργή αντίδραση) ακολουθεί ένα μηχανισμό δύο βημάτων (σταδίων):

$A+K \rightarrow AK$ (γρήγορη αντίδραση) και

$AK+B \rightarrow AB+K$ (γρήγορη αντίδραση)

όπου, K είναι ο καταλύτης. Παρατηρούμε δηλαδή ότι ο καταλύτης καταναλώνεται στο πρώτο στάδιο για να σχηματίσει ένα ενδιάμεσο προϊόν και αναγεννάται στο δεύτερο. **Συνεπώς, μόνο μια μικρή ποσότητα καταλύτη είναι απαραίτητη για τη δράση αυτή.**

2.Η *θεωρία της προσρόφησης* μπορεί να ερμηνεύσει με ικανοποιητικό τρόπο την ετερογενή κατάλυση. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή τα αντιδρώντα μόρια (αέρια ή υγρά) προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, οποίος είναι σε λεπτόκοκκο ή σπογγώδη μορφή. Κάτω από της συνθήκες αυτές οι δεσμοί των μορίων εξασθενίζουν ή ακόμα διασπώνται, οπότε υποβοηθείται η αντίδραση (βλέπε σχήμα 3.8). Να παρατηρήσουμε ότι η καταλυτική δράση δεν εκτείνεται σε όλα τα σημεία του καταλύτη, αλλά σε ένα σχετικά πολύ μικρό αριθμό σημείων, που ονομάζονται ενεργά κέντρα του καταλύτη.



3.3 Νόμος ταχύτητας - Μηχανισμός αντίδρασης

9. Να αναφέρετε το νόμο της ταχύτητας μιας αντίδρασης

Απάντηση:

Οι αντιδράσεις μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες τις *απλές ή στοιχειώδεις*, που πραγματοποιούνται σ' ένα στάδιο και τις *πολύπλοκες*, που πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια. Στην δεύτερη περίπτωση, **το βραδύτερο στάδιο** καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Για μια αντίδραση της γενικής μορφής $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ βρίσκεται *πειραματικά*:

$$v = k [A]^x [B]^y \text{ νόμος της ταχύτητας αντίδρασης}$$

όπου,

k: είναι η **σταθερά ταχύτητας**, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων και είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 mol L^{-1} .

[A], [B]: οι συγκεντρώσεις των A και B σε mol L^{-1} .

***χ, ψ*: αριθμοί που προκύπτουν πειραματικά.**

Η αντίδραση χαρακτηρίζεται ***χ* τάξης ως προς A** και ***ψ* τάξης ως προς B**, ενώ η **ολική τάξη** της αντίδρασης είναι ***χ + ψ***. Σε περίπτωση που οι εκθέτες *χ, ψ* ταυτίζονται με τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης α και β , δηλαδή $\chi = \alpha$ και $\psi = \beta$, τότε η αντίδραση πραγματοποιείται με τον απλό μηχανισμό που περιγράφει η χημική εξίσωση. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή $\chi \neq \alpha$ ή $\psi \neq \beta$, τότε η αντίδραση δεν είναι απλή δηλαδή πραγματοποιείται σε περισσότερα στάδια.

Να παρατηρήσουμε επίσης ότι:

1. **Τα στερεά σώματα παραλείπονται από την έκφραση** του νόμου της ταχύτητα Αυτό συμβαίνει γιατί τα στερεά αντιδρούν μόνο επιφανειακά και επομένως η ταχύτητα εξαρτάται απ' το εμβαδόν της επιφάνειας τους και όχι από τη συνολική μάζα τους. Π.χ. στην καύση τού άνθρακα

$\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$ ο νόμος της ταχύτητας είναι $v = k[\text{O}_2]$.

2. Οι μονάδες σταθεράς ταχύτητας ποικίλλουν ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης. π.χ. σε μια αντίδραση $1^{\text{ης}}$ τάξης οι μονάδες του *k* είναι $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3. Οι εκθέτες, *χ, ψ* παίρνουν συνήθως τιμές: 0, 1, 2, 3, χωρίς όμως να αποκλείονται οι κλασματικοί ή και αρνητικοί αριθμοί, και ισχύουν μόνο για τις πειραματικές συνθήκες, κάτω από τις οποίες έγινε ο προσδιορισμός τους.

Έστω για παράδειγμα η αντίδραση $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \Gamma + 2\Delta$ για την οποία προσδιορίστηκε πειραματικά ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς A και πρώτης τάξεως ως προς B, δηλαδή ο νόμος της ταχύτητας είναι:

$$v = k [\text{A}] [\text{B}]$$

Η αντίδραση δηλαδή δεν ακολουθεί τον απλό μηχανισμό, που περιγράφει η χημική της εξίσωση. Ο προτεινόμενος μηχανισμός στην περίπτωση αυτή μπορεί να είναι ο ακόλουθος:



Η πειραματικά προσδιοριζόμενη ταχύτητα, για τη συνολική αντίδραση καθορίζεται **από το βραδύ στάδιο**. Δηλαδή, $v = k [\text{A}] [\text{B}]$.