

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Χημική κινητική είναι ο κλάδος της Χημείας ο οποίος ασχολείται:

- με τη μελέτη της ταχύτητας με την οποία εξελίσσονται οι αντιδράσεις,
- με τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα των αντιδράσεων,
- με το μηχανισμό της αντίδρασης, δηλαδή με τα ενδιάμεσα στάδια που ακολουθεί η αντίδραση όταν τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα.

• Ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης:

Έστω αντίδραση με γενική μορφή: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των **αντιδρώντων** είναι: $\frac{-(\text{μεταβολή συγκέντρωσης αντιδρώντος})}{\text{αντίστοιχο χρονικό διάστημα}}$

Δηλαδή, ο ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης του A είναι: $v_A = \frac{-\Delta c_A}{\Delta t}$ ή $v_A = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t}$

Όπου: Δc_A , $\Delta[A]$: Η μεταβολή της συγκέντρωσης του A σε M ή mol/L.

Δt : Το χρονικό διάστημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η μεταβολή της συγκέντρωσης, σε s ή min.

v_A : Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του A σε M/s ή M/min.

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των **προϊόντων** είναι: $\frac{\text{μεταβολή συγκέντρωσης προϊόντος}}{\text{αντίστοιχο χρονικό διάστημα}}$

Δηλαδή, ο ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης του Γ είναι: $v_\Gamma = \frac{\Delta c_\Gamma}{\Delta t}$ ή $v_\Gamma = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$

Το αρνητικό πρόσημο στη μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, εισάγεται ώστε ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσής τους να έχει θετική τιμή. Αυτό γιατί κατά τη διάρκεια μίας αντίδρασης η συγκέντρωσή τους ελαττώνεται, με αποτέλεσμα: $\Delta c = c_{\text{τελ.}} - c_{\text{αρχ.}} < 0$.

Π.χ.: Στην αντίδραση $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ οι ρυθμοί μεταβολής της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι:

$$v_{N_2} = \frac{-\Delta[N_2]}{\Delta t}, v_{H_2} = \frac{-\Delta[H_2]}{\Delta t}, v_{NH_3} = \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Παρατήρηση:

- Επειδή τα αντιδρώντα “καταναλώνονται” κατά τη διάρκεια μίας αντίδρασης, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσής τους ονομάζεται και ταχύτητα ή ρυθμός κατανάλωσης.
- Επειδή τα προϊόντα “σχηματίζονται” κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσής τους ονομάζεται και ταχύτητα ή ρυθμός σχηματισμού.
- Σε αντιδράσεις διάσπασης, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της ένωσης που διασπάται ονομάζεται και ταχύτητα ή ρυθμός διάσπασης.

π.χ. Στην αντίδραση: $COCl_2(g) \rightarrow CO(g) + Cl_2(g)$

Ο ρυθμός διάσπασης του φωσγενίου είναι: $\frac{\Delta[COCl_2]}{\Delta t}$

• Ταχύτητα αντίδρασης

Έστω αντίδραση με γενική μορφή: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

Η μέση ταχύτητα της παραπάνω αντίδρασης για ένα χρονικό διάστημα Δt είναι:

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

Η ταχύτητα της αντίδρασης $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ υπολογίζεται από την σχέση:

$$v = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Παρατήρηση:

- Η ταχύτητα μίας αντίδρασης δεν είναι σταθερή σε όλη τη διάρκειά της. Πιο συγκεκριμένα, η ταχύτητα μίας αντίδρασης στην αρχή είναι μέγιστη, ενώ με τη πάροδο του χρόνου ελαττώνεται, ώσπου τελικά μηδενίζεται.
- Η ταχύτητα μίας αντίδρασης είναι ίση με το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή προϊόντων που έχουν συντελεστή 1 στη χημική της εξίσωση.

Παρατηρήστε ότι η σχέση των ταχυτήτων είναι ίδια με την αναλογία των συντελεστών της χημικής εξίσωσης. Γενικότερα αποδεικνύεται ότι, η αναλογία μεταξύ των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής συμπίπτει με την αναλογία των συντελεστών της χημικής εξίσωσης.

Η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ για ορισμένη χρονική στιγμή t είναι:

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

Όπου: $d[X]$ μία απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης.

dt η απειροελάχιστη μεταβολή του χρόνου στην οποία πραγματοποιήθηκε η μεταβολή $d[X]$.

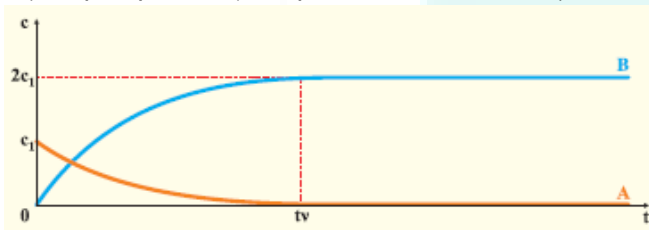
- **Καμπύλη αντίδρασης:**

Ονομάζεται η γραφική παράσταση που μας δείχνει πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος ή προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο, κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης.

Π.χ. Έστω η αντίδραση: $A(g) \rightarrow 2B(g)$

Αν η αρχική συγκέντρωση του A είναι c_1 , τότε οι συγκεντρώσεις των A και B που αντιδρούν και παράγονται, φαίνονται στον διπλανό πίνακα.

Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των A και B φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Αντίδραση:	$A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)}$
Αρχικά:	c_1
Αντιδρούν	$-c_1$
Παράγονται:	$2c_1$
Τελικά:	$2c_1$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος ελαττώνεται με **φθίνοντα ρυθμό** (σχετικά γρήγορα στην αρχή, αργά στη συνέχεια και πολύ αργά προς το τέλος), ενώ του προϊόντος αυξάνεται με **φθίνοντα ρυθμό**. Τη χρονική στιγμή t_v , η αντίδραση σταματά και η ταχύτητά της μηδενίζεται.

- **Υπολογισμός στιγμιαίας ταχύτητας από τη καμπύλη αντίδρασης:**

Για να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης μία ορισμένη χρονική στιγμή t_1 , φέρνουμε την εφαπτομένη της καμπύλης στο σημείο t_1 , και υπολογίζουμε τη κλίση της.

Η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_1 , υπολογίζεται με τη βοήθεια της κλίσης της εφαπτομένης.

Π.χ. Για την αντίδραση: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

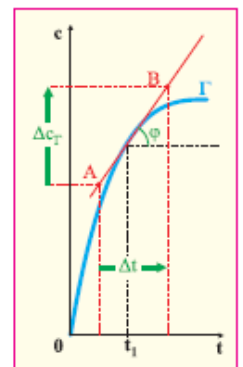
Η μεταβολή της συγκέντρωσης του Γ σε συνάρτηση με το χρόνο, φαίνεται στο διάγραμμα.

Για να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_1 , φέρνουμε την εφαπτομένη της καμπύλης που αντιστοιχεί στο σημείο αυτό. Πάνω στην εφαπτομένη ορίζουμε δύο σημεία A και B.

Η κλίση της εφαπτομένης (εφφ) θα ισούται με το πηλίκο της κάθετης απόστασης των A και B προς την οριζόντια απόσταση A και B.

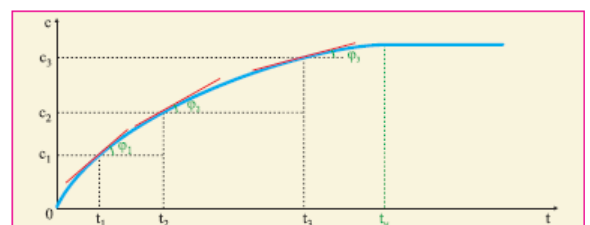
Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι η κάθετη απόσταση των A και B είναι ίση με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Γ (Δc_Γ) ενώ η οριζόντια απόσταση είναι ίση με τη μεταβολή του χρόνου. Άρα: $\text{εφφ} = \Delta c_\Gamma / \Delta t$

$$: v_{t_1} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta c_\Gamma}{\Delta t} \text{ Άρα, } v_{t_1} = \frac{1}{\gamma} \text{εφφ}$$



Παρατήρηση:

Όταν ο συντελεστής του σώματος, με βάση το οποίο υπολογίζουμε τη στιγμιαία ταχύτητα με τη βοήθεια του διαγράμματος, είναι μονάδα, η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης είναι ίση με τη κλίση της εφαπτομένης ευθείας (εφφ).



Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται καθαρά ότι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του προϊόντος της αντίδρασης δεν είναι σταθερός, αλλά ελαττώνεται με τη πάροδο του χρόνου και τελικά μηδενίζεται.

Παρατηρούμε ότι $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$, οπότε και $\epsilon\varphi\varphi_1 > \epsilon\varphi\varphi_2 > \epsilon\varphi\varphi_3$, συνεπώς και η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης αρχικά έχει τη μέγιστη τιμή και βαθμιαία ελαττώνεται.

Μετά τη χρονική στιγμή t_n η συγκέντρωση του προϊόντος είναι σταθερή. Συνεπώς, η ευθεία είναι παράλληλη στον άξονα του χρόνου, δηλαδή έχει κλίση μηδέν, άρα η ταχύτητα μηδενίζεται.

Ασκήσεις που αναφέρονται σε περίσσεια κάποιου αντιδρώντος:

Όταν δίνονται οι αρχικές ποσότητες και των δύο αντιδρώντων, θα πρέπει να ελέγχουμε αν κάποιο από αυτά είναι σε περίσσεια. **Η συγκέντρωση του αντιδρώντος που βρίσκεται σε περίσσεια δεν μηδενίζεται μετά το τέλος της αντίδρασης.**

- **Μηχανισμός αντίδρασης:**

Ο μηχανισμός μίας αντίδρασης είναι μία λεπτομερής περιγραφή των επιμέρους αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Οι επιμέρους αντιδράσεις ονομάζονται στοιχειώδεις αντιδράσεις ή ενδιάμεσα στάδια.

Απλές ή στοιχειώδεις χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ένα στάδιο, ενώ πολύπλοκες αυτές που πραγματοποιούνται σε δύο ή περισσότερα στάδια.

- **Θεωρία συγκρούσεων:**

Τα σωματίδια των αντιδρώντων (άτομα, μόρια ή ιόντα) για να αντιδράσουν μεταξύ τους θα πρέπει να συγκρουστούν αποτελεσματικά. Για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική πρέπει τα σωματίδια να έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό και μία ελάχιστη τιμή ενέργειας η οποία ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (E_a).

Κατά τη διάρκεια μίας αντίδρασης πραγματοποιείται ένας τεράστιος αριθμός συγκρούσεων. Από αυτές, ένας πολύ μικρός αριθμός δίνει προϊόντα, αποτελεσματικές συγκρούσεις, ενώ οι υπόλοιπες, μη αποτελεσματικές συγκρούσεις, δεν δίνουν προϊόντα.

Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ταχύτητα μίας αντίδρασης.

Παρατήρηση: Στις αποτελεσματικές συγκρούσεις σπάνε οι αρχικοί δεσμοί μεταξύ των σωματιδίων των αντιδρώντων και δημιουργούνται νέοι μεταξύ των σωματιδίων των προϊόντων

- **Θεωρία μεταβατικής κατάστασης:**

Κατά τη σύγκρουση των σωματιδίων των αντιδρώντων δημιουργείται ένα ασταθές ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο το οποίο απορροφά την **ενέργεια ενεργοποίησης**.

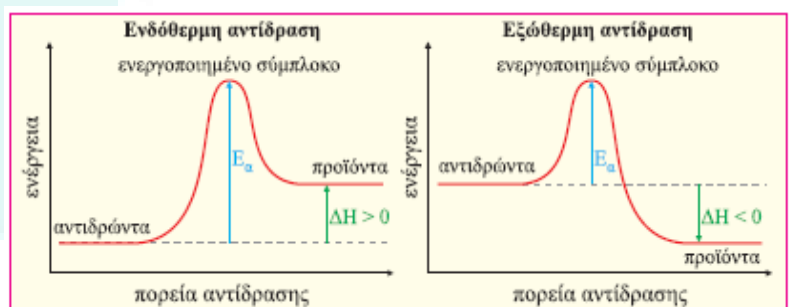
Το **ελάχιστο ποσό κινητικής ενέργειας**, που πρέπει να έχουν τα συγκρουόμενα μόρια των αντιδρώντων για να μετασχηματιστούν σε προϊόντα, ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης**.

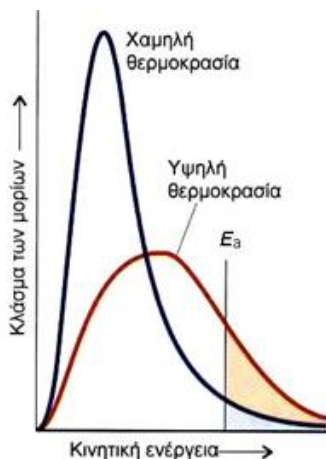
Δηλαδή, η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ενέργειας του ενεργοποιημένου συμπλόκου και της ενέργειας των αντιδρώντων λέγεται **ενέργεια ενεργοποίησης** και συμβολίζεται με E_a .

Να σημειωθεί ότι από τον τεράστιο αριθμό συγκρούσεων που γίνονται σε ένα δοχείο που περιέχει αέρια αντιδρώντα, κατά μέσο όρο μόνο μια κάθε 10^8 συγκρούσεις (μία κάθε εκατό εκατομμύρια) τηρεί τις προϋποθέσεις για να είναι αποτελεσματική.

Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση, είτε ενδόθερμη είτε εξώθερμη, θα πρέπει πρώτα να σπάσουν ορισμένοι δεσμοί των αντιδρώντων, διαδικασία που απαιτεί ενέργεια.

Κατά την πρόοδο της αντίδρασης τα αντιδρώντα περνούν από τη μεταβατική κατάσταση, η οποία αντιστοιχεί στην υψηλότερη δυναμική ενέργεια του συστήματος.





Πρόκειται για μία διαμόρφωση ατόμων και δεσμών που είναι ενδιάμεση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων, είναι ασταθής και λέγεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ενέργειας του ενεργοποιημένου συμπλόκου και της ενέργειας των αντιδρώντων λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης και συμβολίζεται με E_a .

Σε όλες τις αντιδράσεις, ενδόθερμες ή εξώθερμες, το ενεργοποιημένο σύμπλοκο έχει μεγαλύτερη ενέργεια από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Παρακάτω φαίνονται τα ενεργειακά διαγράμματα μίας εξώθερμης και μίας ενδόθερμης αντίδρασης, σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης:

• Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης:

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μίας αντίδρασης είναι αυτοί που μεταβάλλουν το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αποτελεσματικές συγκρούσεις. Δηλαδή:

- α. η συγκέντρωση των αντιδρώντων.
- β. η πίεση.
- γ. η επιφάνεια επαφής των στερεών.
- δ. η θερμοκρασία.
- ε. οι ακτινοβολίες.
- ζ. οι καταλύτες

Οι παράγοντες **α. έως δ.** μεταβάλλουν το πλήθος των αποτελεσματικών συγκρούσεων, στη μονάδα του χρόνου. Οι παράγοντες **ε. και ζ.** αλλάζουν το μηχανισμό της αντίδρασης, αυξάνοντας πάντα την ταχύτητάς της. Ειδικότερα, ο **ζ.** παράγοντας δρα δημιουργώντας μια νέα μεταβατική κατάσταση (ενεργοποιημένο σύμπλοκο) χαμηλότερης ενέργειας από την προηγούμενη μεταβατική κατάσταση, διευκολύνοντας ενεργειακά το μετασχηματισμό των αντιδρώντων σε προϊόντα.

Ειδικότερα:

α. Συγκέντρωση των αντιδρώντων:

Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων, τόσο μεγαλύτερος είναι κι ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων που πραγματοποιούνται. Συνεπώς, **αύξηση της συγκέντρωσης προκαλεί αύξηση της ταχύτητας.**

Παρατήρηση: Σε μία αντίδραση, με την πάροδο του χρόνου, η συγκέντρωση των αντιδρώντων ελαττώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης.

β. Πίεση:

Η τιμή της πίεσης επηρεάζει τη ταχύτητα μίας αντίδρασης **μόνο όταν μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχουν αέρια**. Αύξηση της πίεσης με ελάττωση του όγκου προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Συνεπώς, **σε μία αντίδραση που συμμετέχουν αέρια, αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση της ταχύτητας**

Αν σε δοχείο σταθερού όγκου, προσθέσω **ευγενές αέριο** αυξάνεται η πίεση αλλά οι συγκεντρώσεις παραμένουν σταθερές άρα **δεν επηρεάζεται η ταχύτητα τη χημ. αντίδρασης**

γ. Επιφάνεια επαφής των στερεών:

Τα στερεά σώματα συμμετέχουν σε μία αντίδραση μόνο με την επιφάνειά τους, η οποία εξαρτάται από το βαθμό κατάτμισης του στερεού. Για ορισμένη ποσότητα στερεού, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κατάτμισης τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων, άρα και η ταχύτητα της αντίδρασης.

Συνεπώς, σε μία αντίδραση που συμμετέχουν στερεά, **αύξηση του βαθμού κατάτμισης του στερεού προκαλεί αύξηση της ταχύτητας.**

δ. Θερμοκρασία:

Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία ενός σώματος τόσο περισσότερα είναι τα σωματίδιά του που έχουν κινητική ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η αύξηση της θερμοκρασίας σε μία αντίδραση να αυξάνει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

Συνεπώς, **αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί πάντα αύξηση της ταχύτητας.**

Παρατήρηση:

- α. Η **αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνει τη ταχύτητα** και των ενδόθερμων και των εξώθερμων αντιδράσεων.
- β. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι αύξηση της θερμοκρασίας κατά **10 °C** προκαλεί γενικά **διπλασιασμό της ταχύτητας** μίας αντίδρασης.
- γ. Η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει την E_a .

ε. Ακτινοβολίες:

Σε ορισμένες αντιδράσεις οι **ακτινοβολίες** προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα με αποτέλεσμα να **αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης** και να αυξάνει η ταχύτητά της. Άλλες φορές η ενέργεια που μεταφέρουν οι ακτινοβολίες απορροφάται από τα σωματίδια των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να **αυξάνεται** η κινητική τους ενέργεια, άρα ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων και η **ταχύτητα της αντίδρασης**.

ζ. Καταλύτες:

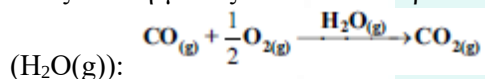
Καταλύτες ονομάζονται τα σώματα που με τη παρουσία τους σε μικρά ποσά αυξάνουν τη ταχύτητα μίας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα, τόσο ποιοτικά (δηλαδή στη χημική τους σύσταση) όσο και ποσοτικά (δηλαδή στη μάζα τους).

- **Ομογενής κατάλυση**

Μία κατάλυση ονομάζεται ομογενής όταν ο **καταλύτης** και τα **αντιδρώντα σώματα** βρίσκονται στην **ίδια φάση**.

Παράδειγμα:

Η οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) προς διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) καταλύεται από υδρατμούς

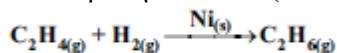


- **Ετερογενής κατάλυση**

Μία κατάλυση ονομάζεται ετερογενής όταν ο **καταλύτης** και τα **αντιδρώντα σώματα** βρίσκονται σε **διαφορετικές φάσεις**.

Παράδειγμα:

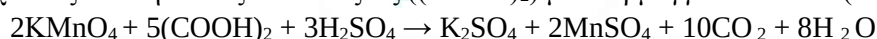
Η αντίδραση αιθενίου (C₂H₄) με υδρογόνο (H₂) προς σχηματισμό αιθανίου (C₂H₆), καταλύεται από νικέλιο



- **Αυτοκατάλυση**

Είναι η περίπτωση στην οποία **κάποιο** από τα **προϊόντα** της αντίδρασης **δρα ως καταλύτης**.

Π.χ. Η οξείδωση του οξαλικού οξέος ((COOH)₂) με υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄) παρουσία θειικού οξέος:



Στην αντίδραση αυτή τα κατιόντα μαγγανίου (Mn²⁺) δρουν ως καταλύτης.

Παρατήρηση: Στις αντιδράσεις στις οποίες παρατηρείται φαινόμενο αυτοκατάλυσης, κάποιες φορές η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με τη πάροδο του χρόνου.

- **Ένζυμα ή βιοκαταλύτες ή βιοχημικοί καταλύτες:**

Πρόκειται για ουσίες που δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις. Τα **ιδιαίτερα χαρακτηριστικά** που έχουν σε σχέση με άλλους καταλύτες είναι:

- **Πολύπλοκη δομή**, συνήθως είναι μόρια πρωτεϊνικής φύσης με μεγάλες σχετικές μοριακές μάζες που κυμαίνονται από 10^5 έως 10^6 .
- **Πολύ εξειδικευμένη δράση**, συνήθως καταλύουν μία μόνο αντίδραση.
- **Επηρεάζονται από το pH και τη θερμοκρασία**, τα περισσότερα ένζυμα αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $50\text{ }^\circ\text{C}$.
- Είναι **πολύ πιο αποτελεσματικά** από τους μη βιοχημικούς καταλύτες.

Παρατήρηση: Ουσίες οι οποίες αναστέλλουν τη δράση των καταλυτών ονομάζονται δηλητήρια καταλυτών, π.χ. HCN , H_2S , βαρέα μέταλλα (Pb , Hg).

• Ερμηνεία της δράσης των καταλυτών:

Οι καταλύτες γενικά επεμβαίνουν στο μηχανισμό της αντίδρασης με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μία νέα πορεία με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων άρα και η ταχύτητα της αντίδρασης. Η δράση των καταλυτών ερμηνεύεται με τις παρακάτω θεωρίες:

▪ Θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων:

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η αργή αντίδραση της μορφής: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ παρουσία καταλύτη ακολουθεί ένα άλλο μηχανισμό δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο ο καταλύτης (K) δημιουργεί ένα ενδιάμεσο προϊόν AK, ενώ στο δεύτερο δημιουργείται το τελικό προϊόν AB και ο καταλύτης αναγεννάται. Δηλαδή:

Απουσία καταλύτη: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ (αργή αντίδραση)

Παρουσία καταλύτη: $\text{A} + \text{K} \rightarrow \text{AK}$ (γρήγορη αντίδραση) 1^ο στάδιο

$\text{AK} + \text{B} \rightarrow \text{AB} + \text{K}$ (γρήγορη αντίδραση) 2^ο στάδιο

Συνολική αντίδραση: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$

Παρατηρούμε ότι ούτε ο καταλύτης, ούτε το ενδιάμεσο προϊόν AK εμφανίζονται στη χημική εξίσωση της συνολικής αντίδρασης.

▪ Θεωρία προσρόφησης:

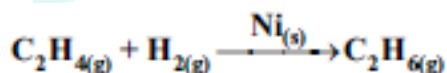
Η θεωρία αυτή ερμηνεύει το φαινόμενο της κατάλυσης όταν ο καταλύτης είναι στερεός και σε λεπτό διαμερισμό, ενώ τα αντιδρώντα στην αέρια ή στην υγρή φάση.

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, τα μόρια των αντιδρώντων προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα οι δεσμοί μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων να εξασθενούν και να αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων στο χώρο, γύρω από την επιφάνεια του καταλύτη. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Να σημειώσουμε ότι η καταλυτική δράση δεν παρατηρείται σε όλη τη μάζα του καταλύτη, αλλά μόνο σε ένα πολύ μικρό αριθμό σημείων που ονομάζονται ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Η θεωρία της προσρόφησης μπορούμε να πούμε εναλλακτικά ότι ερμηνεύει φαινόμενα ετερογενούς κατάλυσης και περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

- α. τα αντιδρώντα μόρια προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, ο οποίος είναι σε λεπτόκοκκη ή σπογγώδη μορφή,
- β. εξασθενούν ή διασπώνται οι δεσμοί των μορίων των αντιδρώντων,
- γ. σχηματίζονται οι δεσμοί των προϊόντων,
- δ. τα προϊόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη

Π.χ. Η αντίδραση προσθήκης υδρογόνου στο αιθένιο καταλύεται από νικέλιο:



Σύμφωνα με τη θεωρία της προσρόφησης, τα μόρια του αιθενίου και του υδρογόνου προσροφώνται στην επιφάνεια του νικελίου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

Παρατήρηση: Αν μία αντίδραση γίνεται παρουσία ουσίας, η οποία δημιουργεί νέα πορεία με μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από αυτή που έχει η αντίδραση χωρίς την παρουσία της, τότε το σύστημα δεν ακολουθεί τη νέα πορεία αλλά αυτή με τη μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Συνεπώς, **δεν υπάρχουν αρνητικοί καταλύτες.**

ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ -ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Έστω η χημική αντίδραση: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$. Για αυτή ισχύει:

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

u: στιγμιαία ταχύτητα

k: σταθερά ταχύτητας. Προσδιορίζεται πειραματικά και **εξαρτάται** από τη **φύση** των αντιδρώντων και τη **θερμοκρασία**, ή εξαρτάται από όλους τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ταχύτητα της αντίδρασης, εκτός από την συγκέντρωση.

k: σταθερά. **Εκφράζει** την ταχύτητα της αντίδρασης όταν κάθε μία από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι 1M. Οι μονάδες μέτρησης είναι: $M^{1-(x+y)} \cdot s^{-1}$, δηλαδή εξαρτώνται από τις τιμές των x, y .

x, y : αριθμοί που προκύπτουν πειραματικά, συνήθως έχουν τιμές 0,1,2,3. Πολύ σπάνια έχουν βρεθεί και κλασματικοί ή ακόμη και αρνητικοί αριθμοί, οι περιπτώσεις όμως αυτές ξεπερνούν τα όρια της μελέτης μας.

$[A]^x [B]^y$: ενεργές μάζες

Νόμος ταχύτητας της αντίδρασης ονομάζεται η **μαθηματική σχέση** η οποία δίνει τη **στιγμιαία** ταχύτητα της αντίδρασης σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων σε ορισμένη θερμοκρασία. Προσδιορίζεται πειραματικά.

Μηχανισμός μιας χημικής αντίδρασης είναι το σύνολο των σταδίων ή στοιχειωδών αντιδράσεων που ακολουθούν τα αντιδρώντα για να καταλήξουν σε προϊόντα. Ο μηχανισμός κάθε χημικής αντίδρασης προσδιορίζεται πειραματικά.

Τάξη αντίδρασης ονομάζεται το άθροισμα των εκθετών $x + y$. Οι τιμές των x, y προσδιορίζονται πειραματικά.

- Τάξη της αντίδρασης ως προς το A: Είναι το x .
- Τάξη της αντίδρασης ως προς το B: Είναι το y .

Στις **ετερογενείς** αντιδράσεις στις οποίες μετέχουν **στερεά αντιδρώντα**, η συγκέντρωση του στερεού **παραλείπεται** από την έκφραση του **νόμου** της ταχύτητας.

Απλή αντίδραση ονομάζεται αυτή στην οποία η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα γίνεται σε **ένα στάδιο**.

Στις απλές αντιδράσεις οι τιμές των x, y **ταυτίζονται** με τους συντελεστές των A και B, στη χημική εξίσωση της αντίδρασης. Δηλαδή: $x = \alpha, y = \beta$.

Έστω η απλή αντίδραση: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

Ο νόμος της ταχύτητας αντίδρασης δίνεται από τη σχέση: $u = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$

Δηλαδή σε μία απλή αντίδραση οι εκθέτες των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων στην έκφραση του νόμου της ταχύτητας ταυτίζονται με τους συντελεστές των αντίστοιχων σωμάτων στη χημική εξίσωση της αντίδρασης.

Η ταχύτητα της **συνολικής** αντίδρασης καθορίζεται από το **βραδύτερο** στάδιο του μηχανισμού.

Πολύπλοκη αντίδραση ονομάζεται αυτή στην οποία η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα γίνεται σε **περισσότερα από ένα στάδια**.

Στις πολύπλοκες αντιδράσεις οι τιμές των x, y είναι δεν ταυτίζονται απαραίτητα με τους συντελεστές των A και B, στη χημική εξίσωση της αντίδρασης.

Δηλαδή: $x \neq \alpha$ ή $y \neq \beta$.

Στις πολύπλοκες αντιδράσεις το στάδιο που καθορίζει το νόμο της ταχύτητας είναι το βραδύτερο, δηλαδή αυτό με τη μικρότερη ταχύτητα.

Παράδειγμα:

α. Ο νόμος της ταχύτητας για την **απλή** αντίδραση $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ είναι: $u = k[NO][O_3]$

Δηλαδή η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης.

β. Η **πολύπλοκη** αντίδραση $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ βρέθηκε ότι πραγματοποιείται σε δύο στάδια: 1^ο στάδιο: $2NO_2(g) \rightarrow NO_3(g) + NO(g)$ (αργή αντίδραση)

2^ο στάδιο: $NO_3(g) + CO(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$ (γρήγορη αντίδραση)

Το πρώτο στάδιο είναι βραδύτερο, συνεπώς, αυτό θα καθορίζει το νόμο της ταχύτητας, ο οποίος θα είναι:
 $v = k[\text{NO}_2]^2$. Δηλαδή, η ολική τάξη της αντίδρασης είναι δεύτερης ενώ η αντίδραση είναι **δεύτερης** τάξης ως προς το NO_2 και **μηδενικής** ως προς το CO .

Παρατήρηση:

- Οι τιμές των x , ψ , ισχύουν μόνο για τις πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε ο προσδιορισμός τους.
- Τα x , ψ , παίρνουν συνήθως τιμές 0, 1, 2, 3... χωρίς να αποκλείονται όμως κλασματικοί και αρνητικοί αριθμοί.
- Σε ετερογενείς αντιδράσεις, τα στερεά και τα καθαρά υγρά παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας, γιατί η συγκέντρωσή τους είναι ανάλογη της πυκνότητάς τους και διατηρείται σταθερή:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m / M_r}{V} = \frac{\rho}{V}$$

π.χ. Ο νόμος της ταχύτητας για τις απλές αντιδράσεις:

- $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ είναι: $v = k[\text{O}_2]$ (Ο άνθρακας παραλείπεται γιατί είναι στερεό)
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{S(g)}$ είναι: $v = k[\text{H}_2]$ (Το θείο παραλείπεται γιατί είναι υγρό)