

Χημική Κινητική



Χημική Κινητική

Γενικά . . .

Μελετά..

- την **ταχύτητα** των χημικών αντιδράσεων
- τους **παράγοντες** που επηρεάζουν την ταχύτητα χημικής αντίδρασης
- τον **μηχανισμό** της αντίδρασης (τα επιμέρους, ή ενδιάμεσα στάδια από τα αντιδρώντα στα προϊόντα)

Χημική Κινητική

Θεωρία των Συγκρούσεων

Θεωρία του Arrhenius (1889)

Αποτελεσματικές συγκρούσεις :

- 1. κατάλληλη ταχύτητα (κινητική ενέργεια)**
- 2. Σωστό προσανατολισμό**

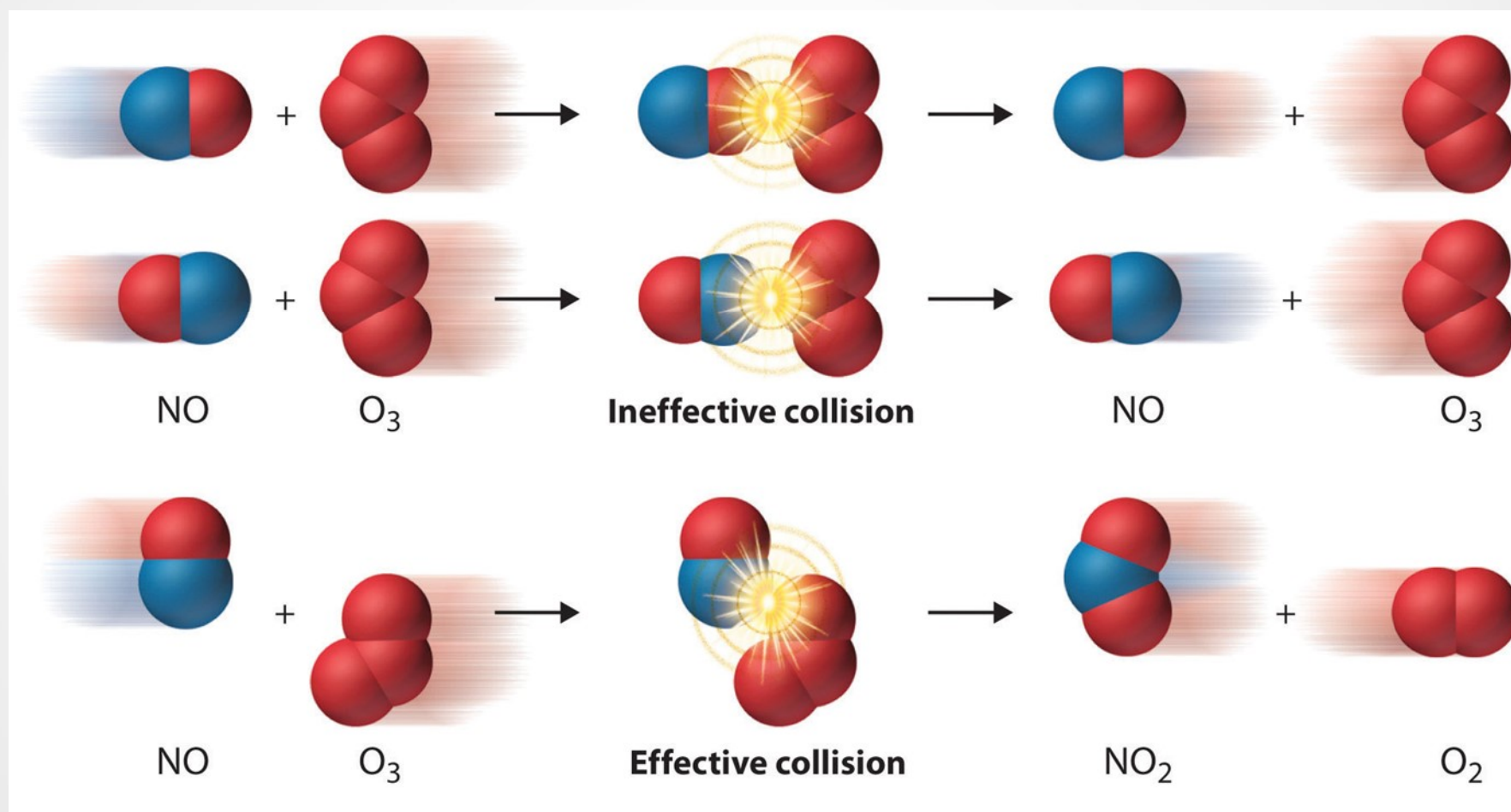
Σημείωση :

σε όγκο 1L (αερίων σε STP) $\rightarrow 10^{32}$ συγκρούσεις/sec.

Από αυτές, μόνον 10^{-8} αποτελεσματικές συγκρούσεις

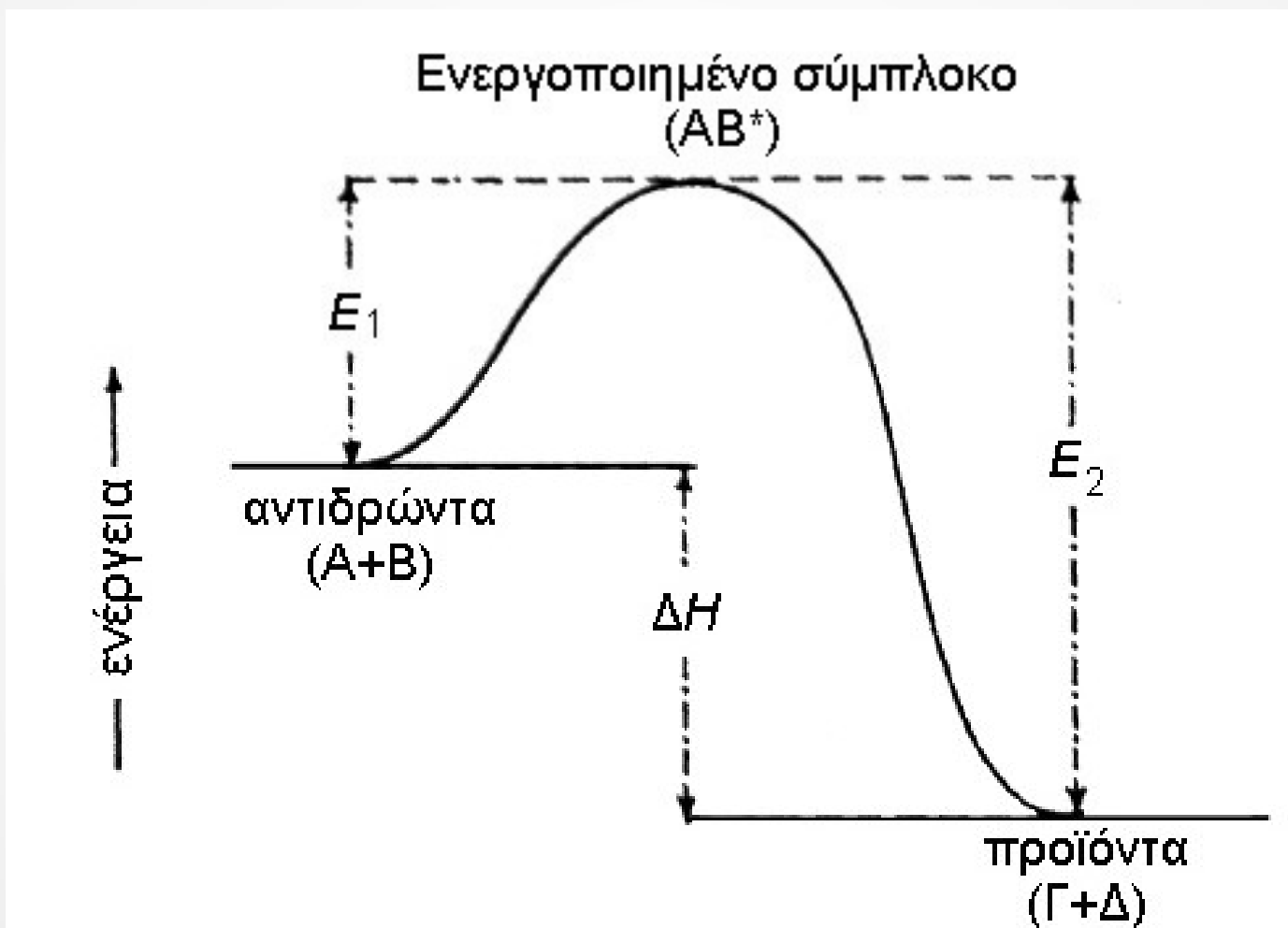
Χημική Κινητική

Θεωρία των Συγκρούσεων



Χημική Κινητική

Θεωρία μεταβατικής κατάστασης



Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης

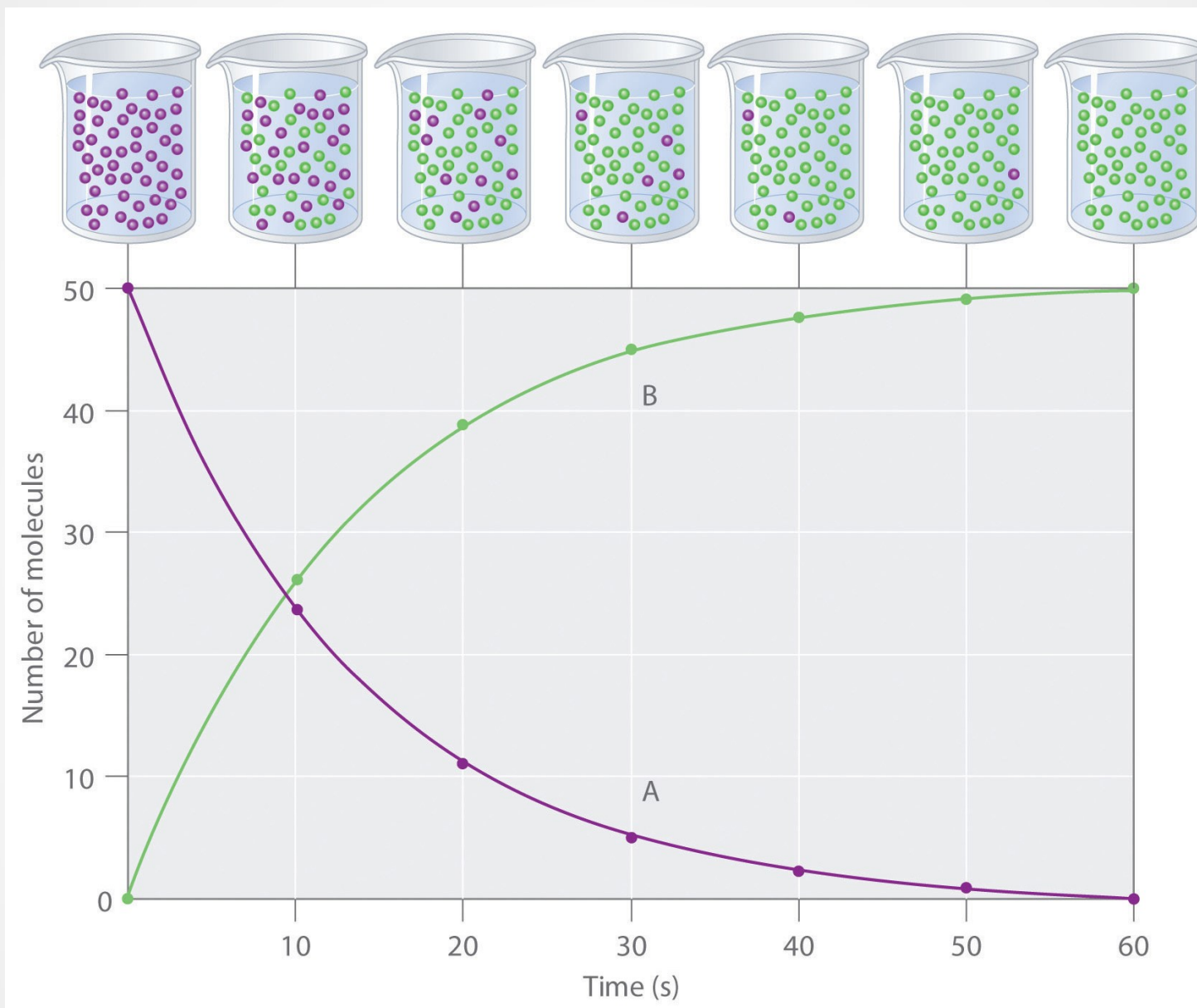
Ταχύτητα Γενικά:

αλλαγή μιας μεταβλητής (μετρήσιμου μεγέθους) στην μονάδα του χρόνου

$$\text{πχ } v = \Delta S / \Delta t$$

Ταχύτητα αντίδρασης :

Η μετρήσιμη μεταβλητή στις χημικές αντιδράσεις είναι η **συγκέντρωση** ($C = n / V$) κάποιου αντιδρώντος που αναλώνεται ή κάποιου προϊόντος που παράγεται **στο χρόνο**.



Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης

Ας πάρουμε την αντίδραση διάσπασης του HI



$$v_{\text{HI}} = -\Delta[\text{HI}] / \Delta t, \quad v_{\text{H}_2} = +\Delta[\text{H}_2] / \Delta t = v_{\text{I}_2} = +\Delta[\text{I}_2] / \Delta t$$

Ποια είναι όμως η σχέση ανάμεσα στις v_{HI} & $v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2}$

Για κάθε **2 μόρια HI** που διασπώνται, **1 μόριο H₂** και **1 μόριο I₂** παράγονται.

Δηλαδή, το HI καταναλώνεται με διπλάσιο ρυθμό σε σχέση με την παραγωγή των προϊόντων H₂ και I₂.

Παρατηρούμε ότι η σχέση αυτή είναι ανάλογη των στοιχειομετρικών αναλογιών !

Η ταχύτητα της αντίδρασης όμως πρέπει να είναι ΜΙΑ, όπως και αν την μετράμε !

Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης

Ας πάρουμε ακόμη μια γνωστή αντίδραση η διάρκεια της οποίας είναι $t = 12 \text{ min}$ και στον αντιδραστήρα αρχικά έχουμε:



Δεδομένα σε (M: mol/L):

Αρχικά	3	3	0	mol/L
Αντιδρούν (-) Παράγονται (+)	-x	-3x	+2x	mol/L
Τελικά	3-x	3-3x	2x	mol/L

Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης

Εάν αναλωθεί όλο το H_2 τότε $x = 1\text{M}$ και η τελική σύσταση του H_2 μετά την αντίδραση θα είναι μηδέν :



Δεδομένα σε (M: mol/L):

Αρχικά	3	3	0	mol/L
Τελικά	$3-1=2$	$3-3=0$	2	mol/L

Ας υπολογίσουμε την ταχύτητα κατανάλωσης του H_2 :

$$v(\text{H}_2) = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{0-3}{12} = \frac{-3}{12} \text{ M/min}$$

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει την ανάλωση του H_2 !

Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης

Εάν αναλωθεί όλο το H_2 τότε $x = 1\text{M}$ και η τελική σύσταση του N_2 μετά την αντίδραση θα είναι 2 mol/L :



Δεδομένα σε (M: mol/L):

Αρχικά	3	3	0	mol/L
Τελικά	$3-1=2$	$3-3=0$	2	mol/L

Ας υπολογίσουμε την ταχύτητα κατανάλωσης του N_2 :

$$v(\text{N}_2) = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{2-3}{12} = \frac{-1}{12} \text{ M/min}$$

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει την ανάλωση του N_2 !

Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης

Εάν αναλωθεί όλο το H_2 τότε $x = 1\text{M}$ και η τελική σύσταση της NH_3 μετά την αντίδραση θα είναι 2 mol/L :



Δεδομένα σε (M: mol/L):

Αρχικά	3	3	0	mol/L
Τελικά	$3-1=2$	$3-3=0$	2	mol/L

Ας υπολογίσουμε την ταχύτητα κατανάλωσης του N_2 :

$$v(\text{NH}_3) = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{2-0}{12} = \frac{2}{12} \text{ M/min}$$

Το θετικό πρόσημο δηλώνει την παραγωγή της NH_3 !

Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης



Ας συγκρίνουμε τις τρεις ταχύτητες (M/min):

$$v(\text{N}_2) = \frac{-1}{12}, \quad v(\text{H}_2) = \frac{-3}{12}, \quad v(\text{NH}_3) = \frac{2}{12}$$

Με γενίκευση για την ταχύτητα της ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, η οποία φυσικά είναι ΜΙΑ και ανεξάρτητη από το ποιο συστατικό της αντίδρασης μετρούμε, θα έχουμε:

$$v_{\text{αντίδρασης}} = -\frac{1}{1} \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

Χημική Κινητική

Ταχύτητα Αντίδρασης



Παρατηρούμε ότι από τις σχέσεις αυτές :

$$v_{\text{αντίδρασης}} = -\frac{1}{1} \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

Η ταχύτητα της Αντίδρασης είναι ΙΣΗ με τον ρυθμό (κατανάλωσης ή παραγωγής) του (ή των) συστατικών που έχουν στοιχειομετρικό συντελεστή = 1.

Χημική Κινητική

Στιγμιαία Ταχύτητα Αντίδρασης

Ας γενικεύσουμε, με βάση την αντίδραση



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

$$\begin{aligned} v_{\text{αντίδρασης}} &= -\frac{1}{\alpha} \times (\text{ρυθμό ανάλωσης}) A \\ &= -\frac{1}{\beta} \times (\text{ρυθμό ανάλωσης}) B \\ &= +\frac{1}{\gamma} \times (\text{ρυθμό παραγωγής}) \Gamma \\ &= +\frac{1}{\delta} \times (\text{ρυθμό παραγωγής}) \Delta \end{aligned}$$

Χημική Κινητική

Στιγμιαία Ταχύτητα Αντίδρασης

Για την στιγμιαία ταχύτητα της γενικής αντίδρασης, η διαφορά $\Delta \rightarrow d$ δηλαδή απειροελάχιστη .

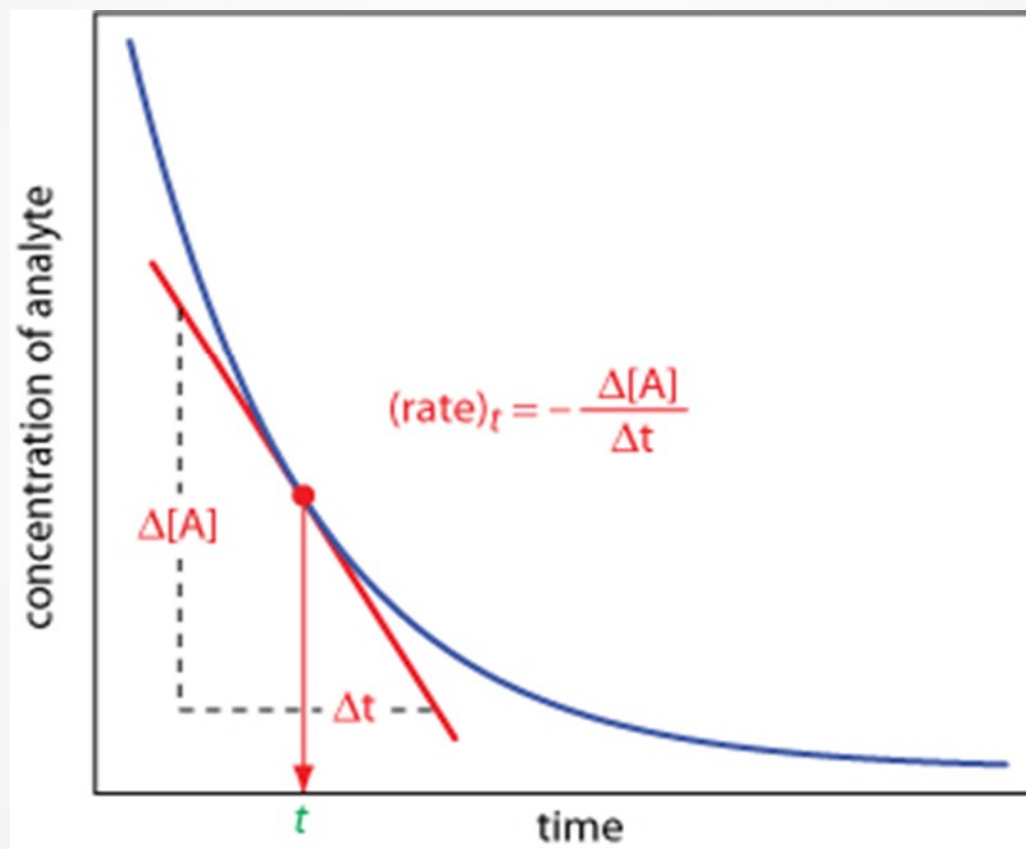


$$v_{\text{αντίδρασης}} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[\Delta]}{dt}$$

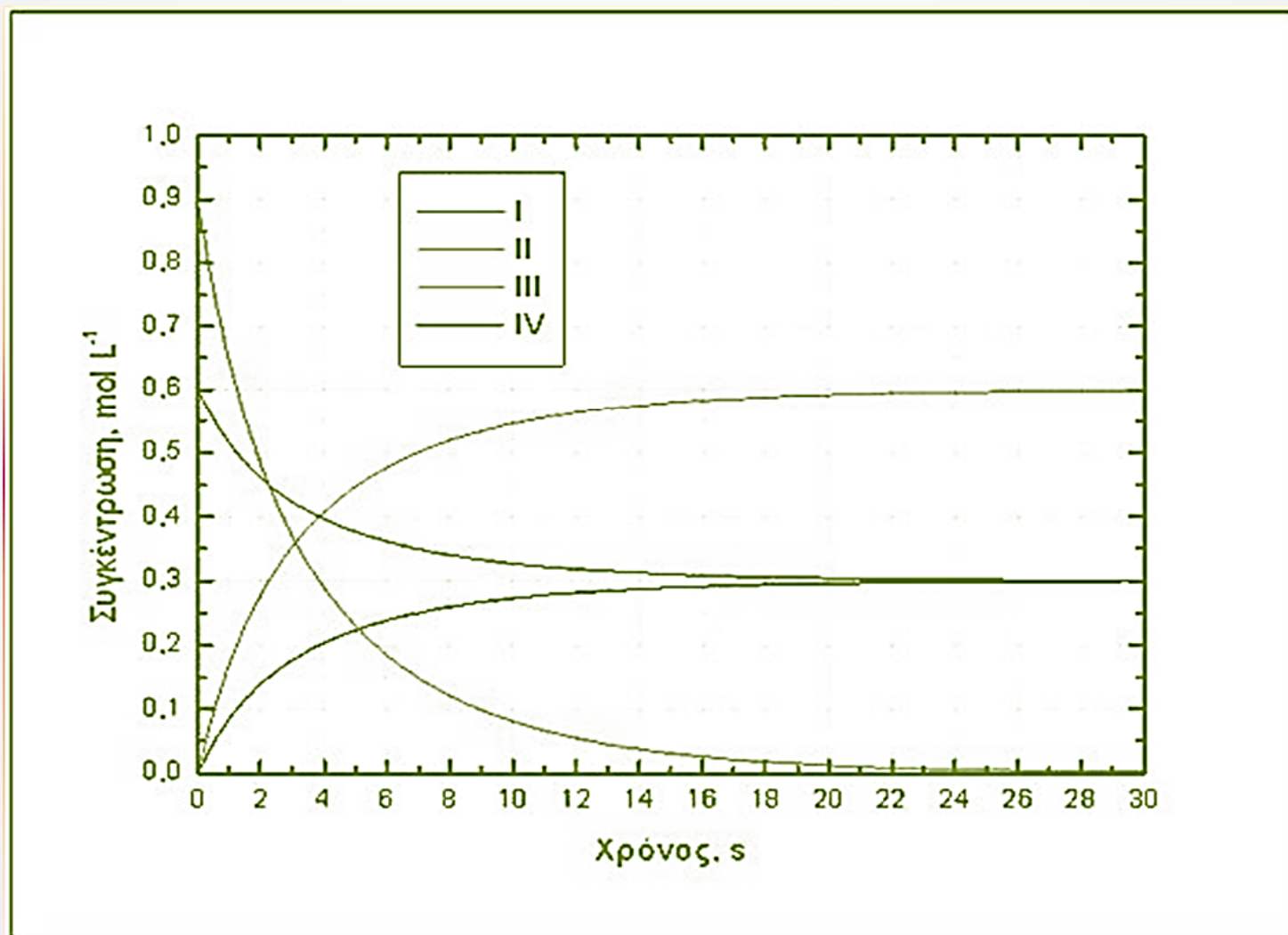
Η **στιγμιαία ταχύτητα** μπορεί να υπολογιστεί από την «καμπύλη» της αντίδρασης, σε οποιοδήποτε σημείο της οποίας, η εφαπτομένη (κλίση) είναι η στιγμιαία ταχύτητα στο συγκεκριμένο χρονικό σημείο.

Χημική Κινητική

Στιγμιαία Ταχύτητα Αντίδρασης



Χημική Κινητική – ταχύτητα αντίδρασης



Χημική Κινητική

Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

Για μια **συγκεκριμένη αντίδραση**, οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων και άρα και την ταχύτητά της είναι:

1. Συγκέντρωση των Αντιδρώντων
2. Πίεση των αερίων
3. Επιφάνεια στερεών
4. Θερμοκρασία
5. Ακτινοβολίες
6. Καταλύτες

Χημική Κινητική

Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

1. Συγκέντρωση των Αντιδρώντων

Αύξηση $C \rightarrow$ αύξηση αποτελ. συγκρ. $\rightarrow$ αύξηση v

2. Πίεση των αερίων

$p = CRT$ Αύξηση p με ελάττωση $V \rightarrow$ αύξηση $C \dots$

3. Επιφάνεια στερεών

Αύξηση επιφάνειας στερεού $\rightarrow$ αύξηση ταχύτητας

4. Θερμοκρασία

Αύξηση θερμοκρασίας $\rightarrow$ αύξηση κινητικής ενέργειας

5. Ακτινοβολίες

Ακτινοβολίες $\rightarrow$ μοριακές μεταβολές & αύξηση της ταχύτητας

6. Καταλύτες

Αύξηση ταχύτητας μέσω άλλης «διαδρομής»

Χημική Κινητική καταλύτες και ταχύτητα αντίδρασης

6. Καταλύτες

Αύξηση ταχύτητας. Ο καταλύτης προσφέρει στην αντίδραση μια εναλλακτική διαδρομή.

Καταλύει τις αμφίδρομες αντιδράσεις **και προς τις δύο κατευθύνσεις.**

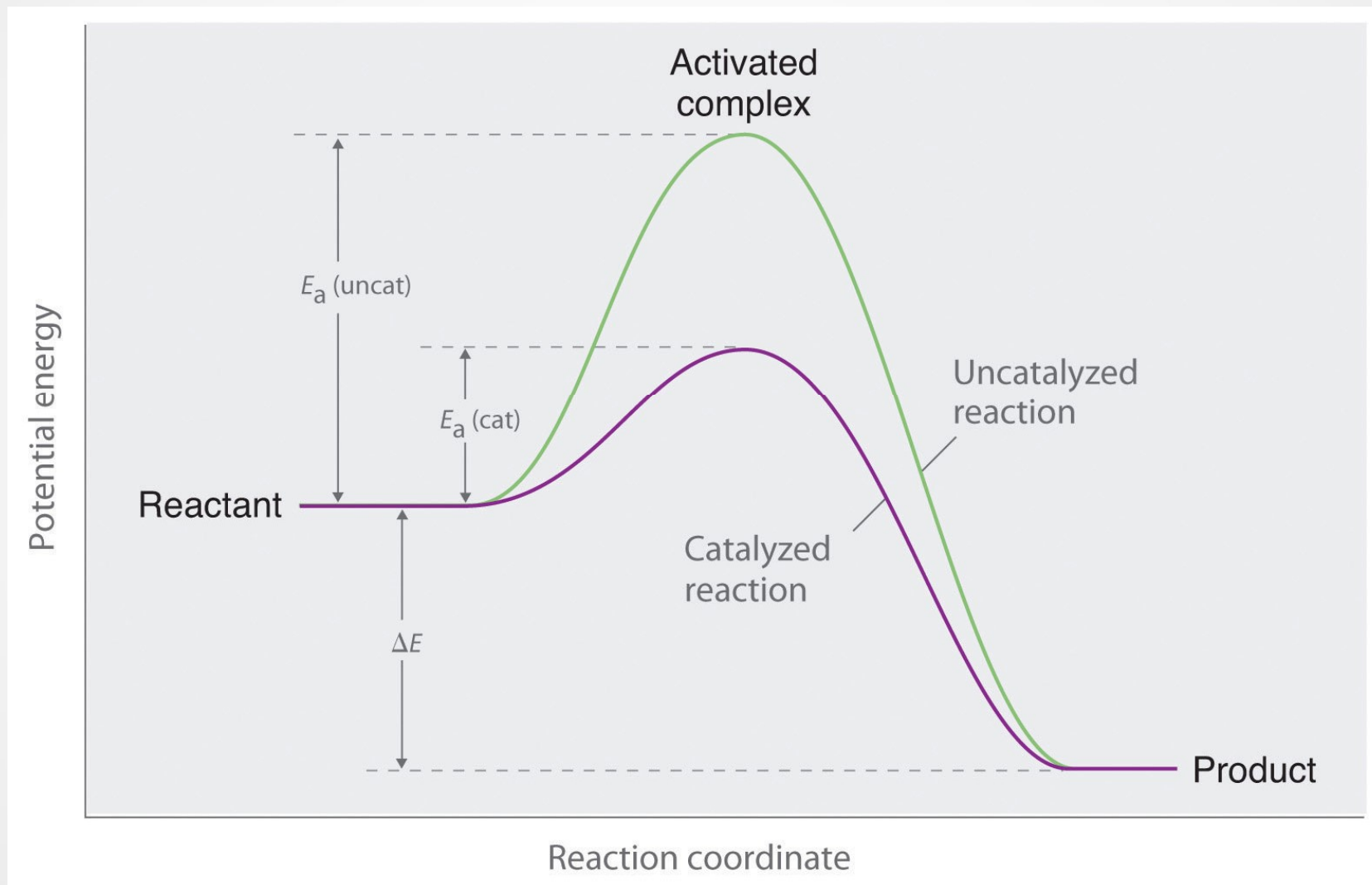
Ομογενής κατάλυση – Ίδια φάση τα αντιδρώντα και ο καταλύτης

Ετερογενής κατάλυση – Σε διαφορετικές φάσεις τα αντιδρώντα και ο καταλύτης

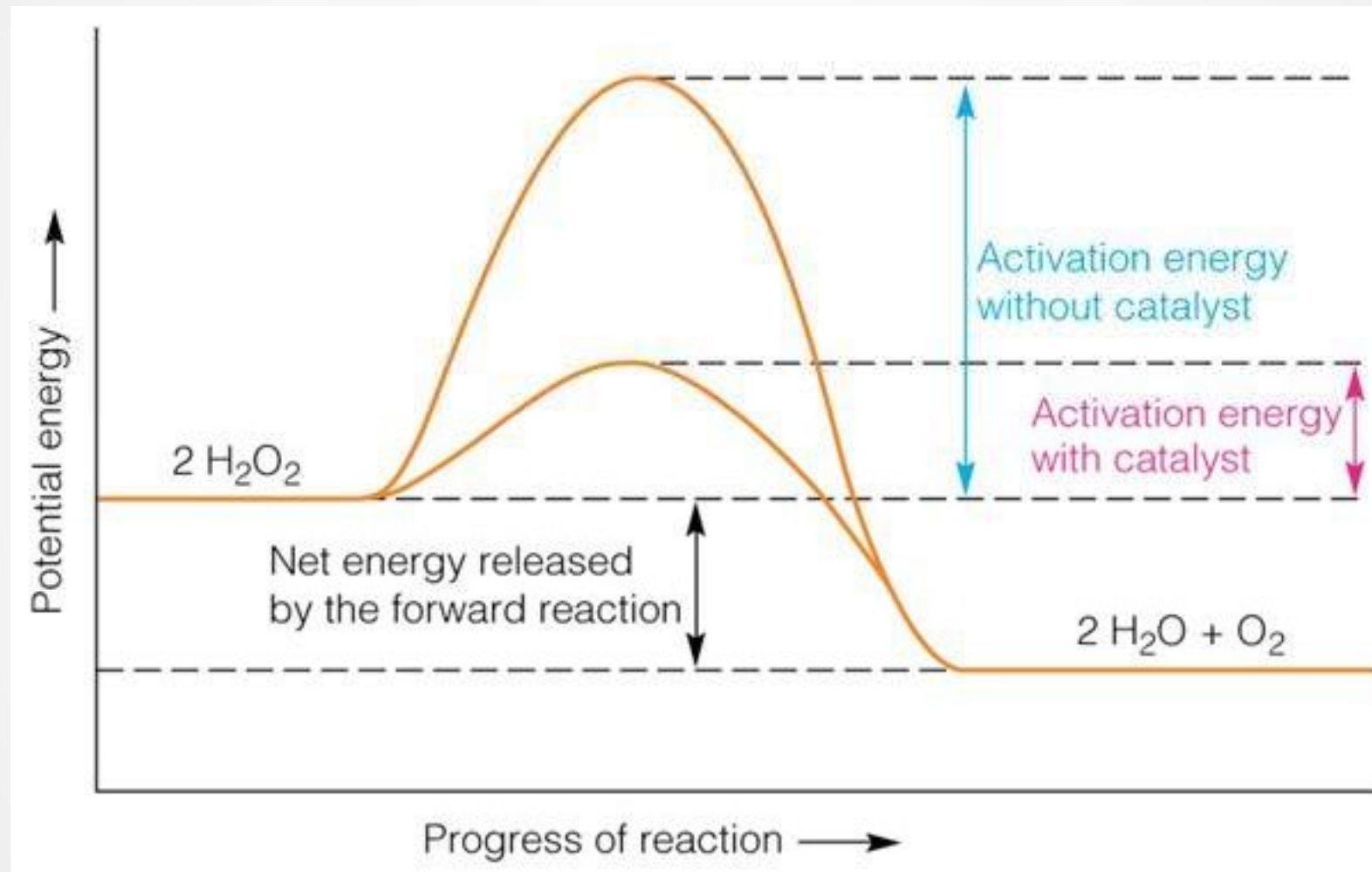
Αυτοκατάλυση – ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης είναι ο καταλύτης. Αργή στο ξεκίνημα, επιταχύνει όταν αρχίζει η παραγωγή του προϊόντος καταλύτη.

Χημική Κινητική

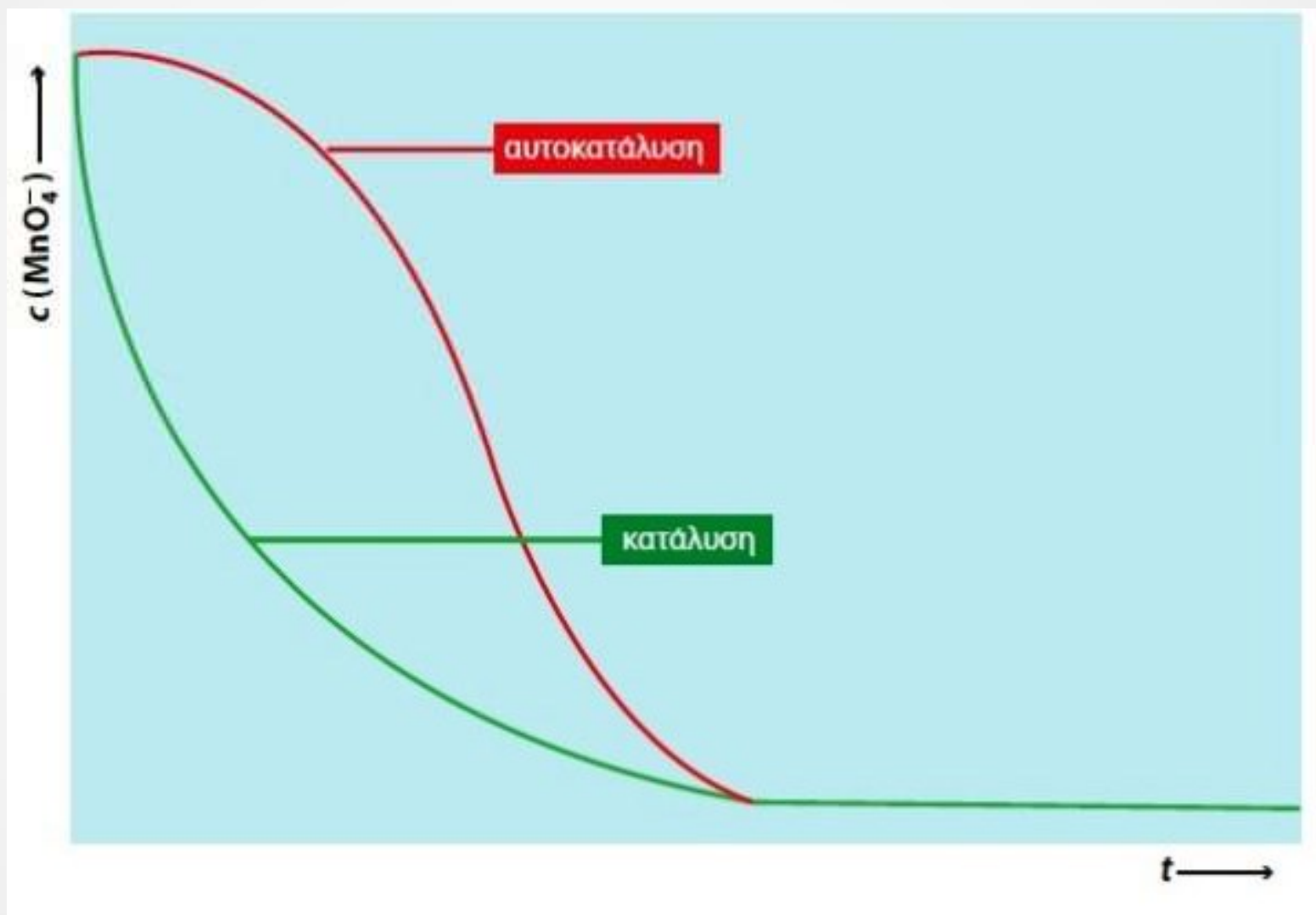
καταλύτες και ταχύτητα αντίδρασης



καταλύτης και ταχύτητα διάσπασης H_2O_2



Καμπύλη αυτοκατάλυσης



Χημική Κινητική

Ειδικοί καταλύτες: βιοκαταλύτες (ή ένζυμα)

Βιοκαταλύτες (Ένζυμα)

Τα ένζυμα έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά:

1. Πολύπλοκη Δομή ($M_r > 10^5$)
2. Εξειδικευμένη Δράση (κλειδί – κλειδαριά)
3. Εξάρτηση από T & pH (ευαισθησία)
4. Πολύ αποτελεσματικά

Χημική Κινητική

Ερμηνεία Δράσης Καταλυτών

Αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης λόγω καταλύτη, διότι δημιουργεί μια νέα πορεία για την αντίδραση, με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

ΠΡΟΣΟΧΗ:

η αντίδραση πρέπει (!) να μπορεί να πραγματοποιηθεί

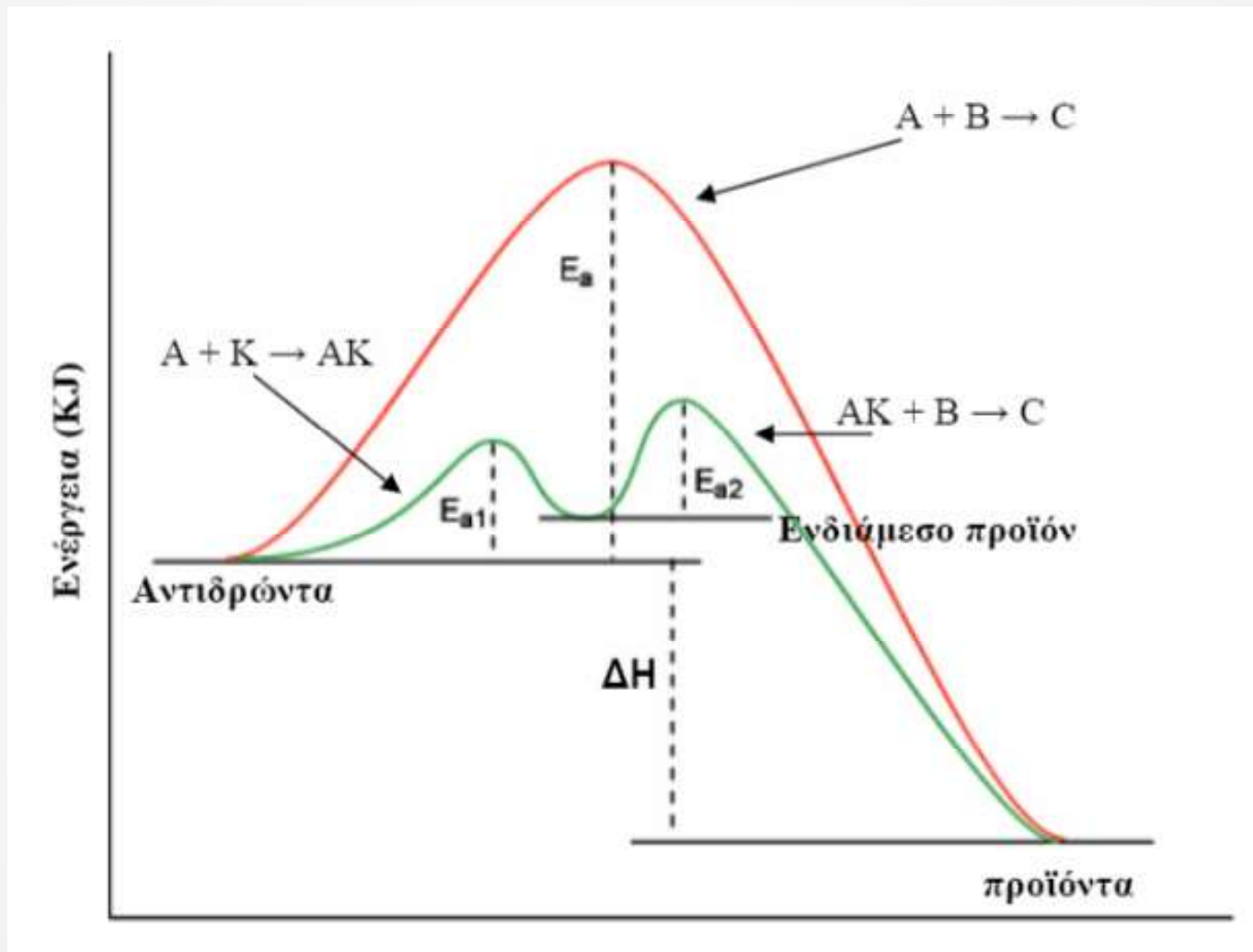
Θεωρίες δράσης:

1. Ενδιάμεσων προϊόντων (περισσότερα του ενός στάδια)
2. Προσρόφησης (ετερογενής κατάλυση)

Η αντίδραση που πραγματοποιείται σε περισσότερα από ένα στάδια (2, 3 ή πιο πολλά), έχει κάποιο αργό στάδιο (αργή αντίδραση) που καθορίζει και την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης.

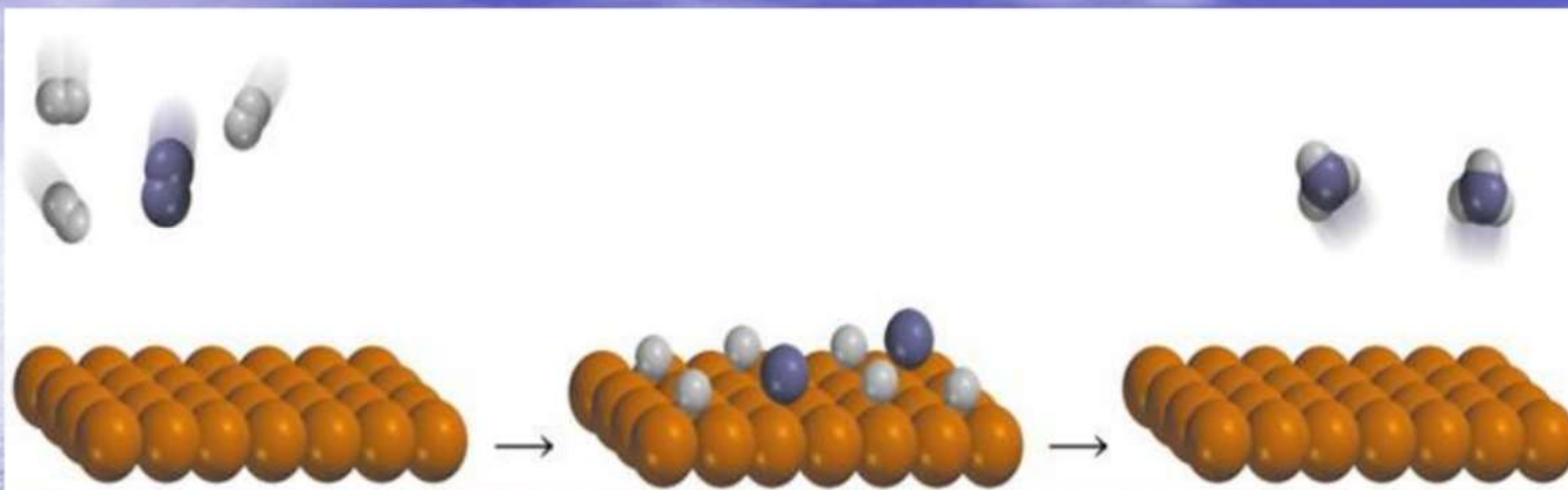
Χημική Κινητική

Θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων



Χημική Κινητική Θεωρία προσρόφησης

μέθοδος σύνθεσης NH_3 Haber



Χημική Κινητική

Νόμος της Ταχύτητας



$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

Όπου:

k η σταθερά ταχύτητας, εξαρτάται από την θερμοκρασία

m τάξης ως προς το A

n τάξης ως προς το B

m+n ολικής τάξης (ως προς A+B)

> Τα στερεά παραλείπονται από την εξίσωση

> Οι μονάδες ποικίλουν ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης

> Τα *m*, *n* (συνήθως ακέραιοι) ισχύουν για τις συγκεκριμένες συνθήκες που υπολογίστηκαν.

Χημική Κινητική

Νόμος της Ταχύτητας



$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

Όταν οι εκθέτες m & n ταυτίζονται με τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης α & β , δηλαδή $m = \alpha$ και $n = \beta$, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως απλή και πραγματοποιείται όπως η χημική της εξίσωση.

Όταν $m \neq \alpha$ και $n \neq \beta$, τότε η αντίδραση δεν χαρακτηρίζεται ως απλή και πραγματοποιείται σε περισσότερα στάδια.

Χημική Κινητική

Νόμος της Ταχύτητας



Αντίδραση μηδενικής τάξης: $v = k$

Αντίδραση πρώτης τάξης: $v = k \cdot [A]$

Αντίδραση δεύτερης τάξης:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{ή}$$
$$v = k \cdot [A]^2 \quad (\text{ή } v = k \cdot [B]^2)$$

Αντίδραση τρίτης τάξης
(όπου N τρίτο αντιδρών):

$$v = k \cdot [A]^3 \quad \text{ή}$$
$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \quad \text{ή}$$
$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [N]$$

Χημική Κινητική

Σταθερά Ταχύτητας k

