

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

- **Χημική κινητική:** κλάδος της χημείας που μελετά:
 - το μηχανισμό μιας αντίδρασης
 - την ταχύτητα (ή το ρυθμό) με τον οποίο εξελίσσεται η αντίδραση
 - τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης.
- **Μηχανισμός αντίδρασης:** ονομάζεται το σύνολο των ενδιάμεσων σταδίων ή στοιχειωδών αντιδράσεων μέσω των οποίων τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα.
- * Συμπεράσματα από ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ
π.χ. από τη μορφή της χημικής εξίσωσης.
π.χ. μέτρηση ποσότητας παραχόμενου αερίου προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο.
- * Πιο εύκολη είναι η μελέτη αντιδράσεων που γίνονται σχετικά αργά.
π.χ. $2 \text{HI (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)}$
- * Θεωρίες που κάνουν πιο κατανοητή τη χημική κινητική:
 - Θεωρία των (αποτελεσματικών ή ενεργών) συγκρούσεων
 - Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

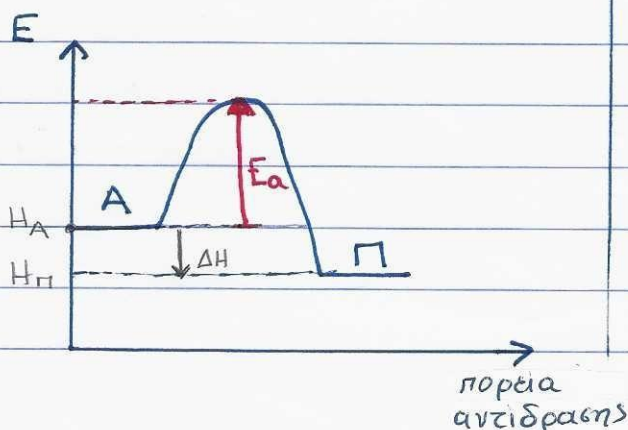
Θεωρία των αποτελεσματι- κών ή ενεργών συχυρούσεων

- Αποτελεσματική ή ενεργή
συχυρούση των αντιδρώντων
μορίων οδηγεί στη δημιουργία
των προϊόντων,
υπό την προϋπόθεση ότι
τα αντιδρώντα μόρια έχουν:
- κατάλληλο προσανατολισμό
 - επαρκή ενέργεια E_a (ταχύτητα)
- κατά τη συχυρόσή τους

- Ενέργεια ενεργοποίησης (E_a)
είναι η ελάχιστη ενέργεια
που πρέπει να έχουν τα
αντιδρώντα μόρια ώστε
να συχυρυστούν αποτεσμα-
τικά.

(δηλ να "επάδουν" οι αρχικοί
δεσφοί στα αντιδρώντα μόρια
και να δημιουργηθούν νέοι
δεσφοί των προϊόντων.)

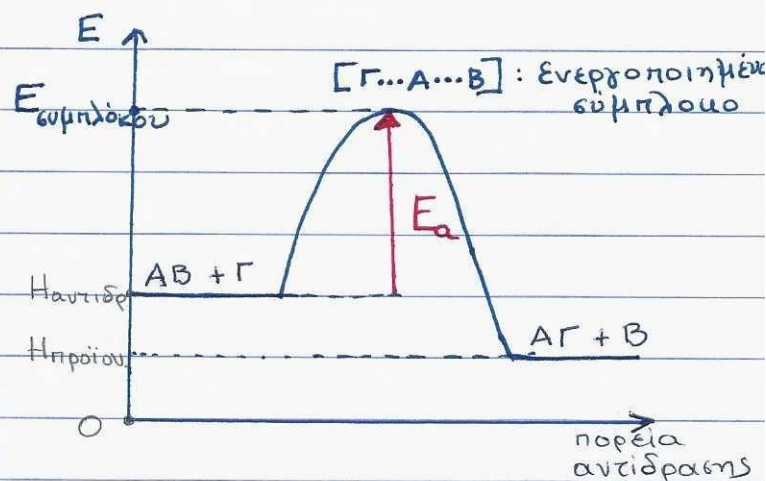
- * Μόνο $\frac{1}{10^3}$ συχυρούσεις είναι
αποτεσματική.



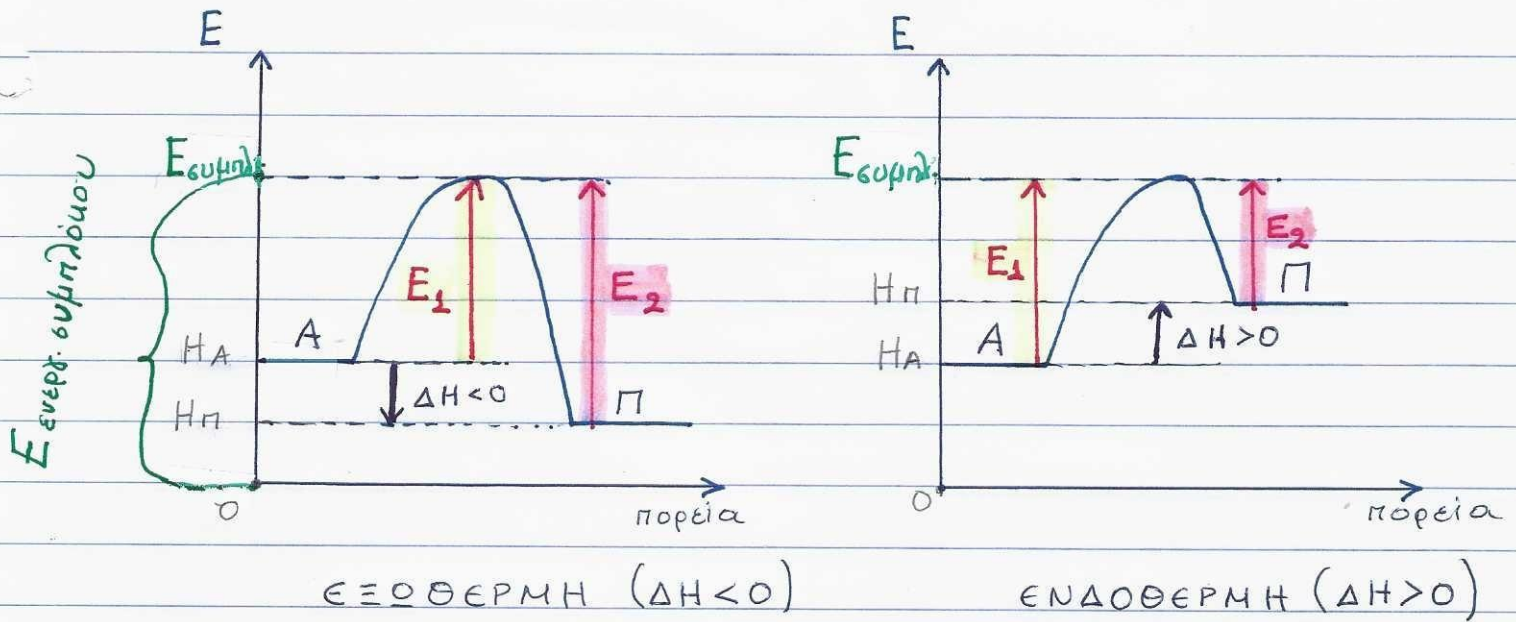
Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

- Ενεργοποιημένο σύμπλοκο
ονομάζεται το αεταθές
ενδοϊμεσο προϊόν που
δημιουργείται κατά τη
συχυρούση των αντιδρώντων
- απορροφώντας ενέργεια
ιση με την E_a .

- Ενέργεια ενεργοποίησης (E_a)
είναι η (ελάχιστη) ενέργεια
που απορροφούν τα
αντιδρώντα μόρια ώστε
να προκύψει το ενεργοποιη-
μένο σύμπλοκο
που θα μετατραπεί τελικά
(γρήγορα) σε προϊόντα.



* $E_{\text{σμπλόκου}} = H_{\text{αντιδρώντων}} + E_a$



- ⊛ Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) έχει ΠΑΝΤΑ θετική τιμή ($E_a > 0$), αφού απορροφάται από τα αντιδρώντα.
- ⊛ Η ενέργεια του ενεργοποιημένου συμπλόκου ($E_{\text{συμπλ.}}$) είναι ΠΑΝΤΑ μεγαλύτερη από την ενέργεια των αντιδρώντων ($E_{\text{συμπλ.}} > H_A$) κ' των προϊόντων ($E_{\text{συμπλ.}} > H_{\Pi}$).
- ⊛ Για την αντίδραση: $A \rightarrow \Pi$ E_1 : ενέργεια ενεργοποίησης
Για την αντίστροφη: $\Pi \rightarrow A$ E_2 : ενέργεια ενεργοποίησης.

Ισχύουν οι σχέσεις: (από τα ενεργειακά διαγράμματα)

ΕΞΟΘΕΡΜΗ: $E_1 < E_2$ κ' $E_1 + |\Delta H| = E_2$

ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ: $E_1 > E_2$ κ' $E_2 + |\Delta H| = E_1$

Γενικά:

$$\boxed{E_1 - E_2 = \Delta H} \begin{matrix} > 0 & \text{ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ} \\ < 0 & \text{ΕΞΟΘΕΡΜΗ} \end{matrix}$$

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

* Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης.

- **(Μέση) ταχύτητα :** ορίζεται ως η μεταβολή της συχμύντρωσης ($\Delta C = C_{\text{τελ.}} - C_{\text{αρχ.}}$) ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος σε ορισμένο χρονικό διάστημα (Δt) δια του χρόνου αυτού.

ή ο ρυθμός μεταβολής της συχμύντρωσης ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος.

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_{\text{τελ.}} - C_{\text{αρχ.}}}{t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}}$$

Μονάδες μέτρησης: $\frac{\frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

ή $\frac{M}{s} = M \cdot s^{-1}$ (ή $M \cdot \text{min}^{-1}$)

→ **Ταχύτητα κατανάλωσης ενός αντιδρώντος**
ή ρυθμός μεταβολής (μείωσης) της συχμύντρωσης του.

$$v_{\text{αντιδρώντος}} = \frac{-\Delta C_{\text{αντιδρώντος}}}{\Delta t} > 0$$

* $\Delta C_{\text{αντιδρώντος}} < 0$ αφού $C_{\text{τελ.}} < C_{\text{αρχ.}}$.
Το αρνητικό πρόσημο ($-\Delta C/\Delta t$) εισάγεται ώστε η $v_{\text{αντιδρώντος}}$ να έχει θετική τιμή ($-\frac{\Delta C}{\Delta t} > 0$).

→ Ταχύτητα παραγωγής ενός προϊόντος
ή ρυθμός μεταβολής (αύξησης) της συγκεντρώσεώς του

$$v_{\text{προϊόντος}} = \frac{\Delta C_{\text{προϊόντος}}}{\Delta t} > 0$$

* Για το προϊόν: $\Delta C = C_{\text{τελ}} - C_{\text{αρχ}} > 0$ αφού $C_{\text{τελ}} > C_{\text{αρχ}}$
οπότε και η $v_{\text{προϊόντος}}$ είναι θετική ($\Delta C / \Delta t > 0$).

π.χ. Έστω η αντίδραση: $2\text{HI}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$

→ Ταχύτητα καταστροφής του HI:

$$v_{\text{HI}} = \frac{-\Delta C_{\text{HI}}}{\Delta t} \quad \text{ή} \quad \frac{-\Delta [\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{-([\text{HI}]_{\text{τελ}} - [\text{HI}]_{\text{αρχ}})}{\Delta t}$$

→ Ταχύτητα παραγωγής του H_2 :

$$v_{\text{H}_2} = \frac{\Delta C_{\text{H}_2}}{\Delta t} \quad \text{ή} \quad \frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{[\text{H}_2]_{\text{τελ}} - [\text{H}_2]_{\text{αρχ}}}{\Delta t}$$

→ Ταχύτητα παραγωγής του I_2 :

$$v_{\text{I}_2} = \frac{\Delta C_{\text{I}_2}}{\Delta t} \quad \text{ή} \quad \frac{\Delta [\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{[\text{I}_2]_{\text{τελ}} - [\text{I}_2]_{\text{αρχ}}}{\Delta t}$$

* Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (συντελεστές)
προκύπτει ότι:

$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2} \quad (\text{αναλογία συντελεστών } 1:1)$$

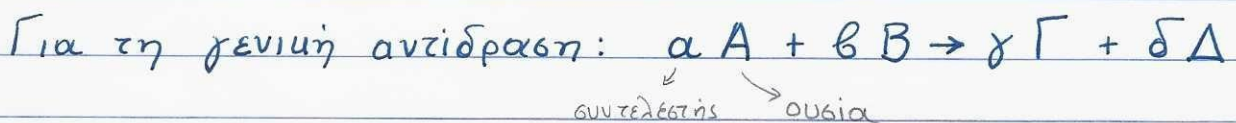
$$\text{κ' } v_{\text{HI}} = 2 \cdot v_{\text{H}_2} = 2 \cdot v_{\text{I}_2} \quad (\text{αναλογία συντελεστών } 2:1)$$

Οπότε η ταχύτητα της αντίδρασης (συνολικά) ισούται με:

$$v_{\text{αντίδρασης}} = v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \cdot v_{\text{HI}}$$

$$\Rightarrow v_{\text{αντίδρασης}} = \frac{\Delta C_{\text{H}_2}}{\Delta t} = \frac{\Delta C_{\text{I}_2}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{-\Delta C_{\text{HI}}}{\Delta t} \right)$$

→ (Μέση) ταχύτητα αντίδρασης:



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

$$\eta \quad v_{\text{αντίδρασης}} = \frac{1}{\alpha} \cdot v_A = \frac{1}{\beta} \cdot v_B = \frac{1}{\gamma} \cdot v_{\Gamma} = \frac{1}{\delta} \cdot v_{\Delta}$$

ΠΡΟΣΟΧΗ!

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η v δεν παραμένει σταθερή.

Καθώς καταναλώνονται τα αντιδρώντα κι επομένως μειώνεται η συγκέντρωσή τους, μειώνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων, άρα μειώνεται και η v .

⇒ Για χρονικό διάστημα Δt υπολογίζουμε τη μέση ταχύτητα: $v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$

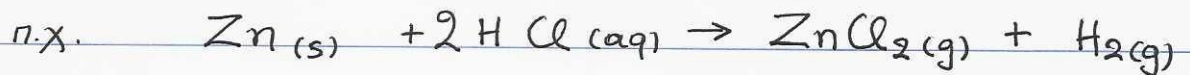
→ Στιγμιαία ταχύτητα αντίδρασης: για χρονική στιγμή t ή απειροελάχιστο χρονικό διάστημα dt :

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

ΠΡΟΣΟΧΗ! Για τα στερεά αντιδρώντα (ή τα καθαρά υγρά) δεν ορίζεται η συχμότητα (C) κι άρα δεν μπορεί να γραφτεί το πλάσμα $\frac{\Delta C}{\Delta t}$.



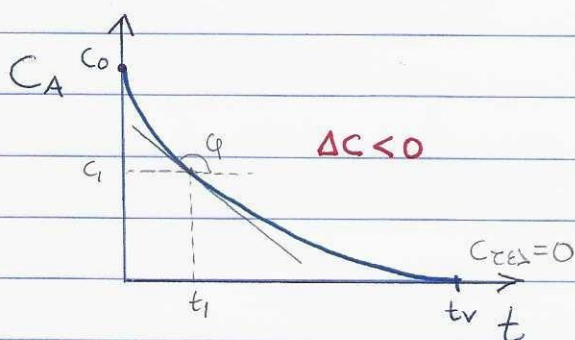
$$v_{αντ.} = \frac{-\Delta [CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta [CO]}{\Delta t}$$



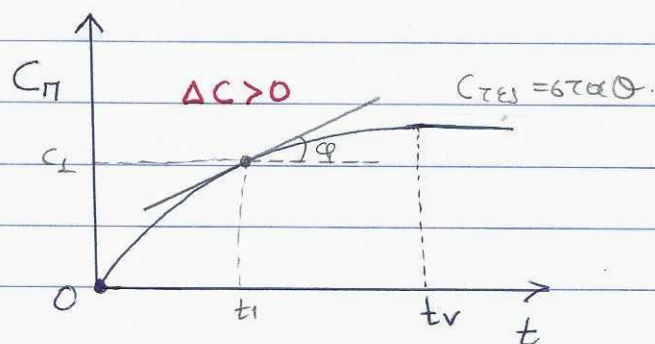
$$v_{αντ.} = \frac{-1}{2} \cdot \frac{\Delta [HCl]}{\Delta t} = \frac{\Delta [ZnCl_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta [H_2]}{\Delta t}$$

ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ: $C(t)$

ονομάζεται η γραφική παράσταση που μας δείχνει πώς μεταβάλλεται η συχέντρωση (C) ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο (t).



Καμπύλη αντιδρώντος (Α)



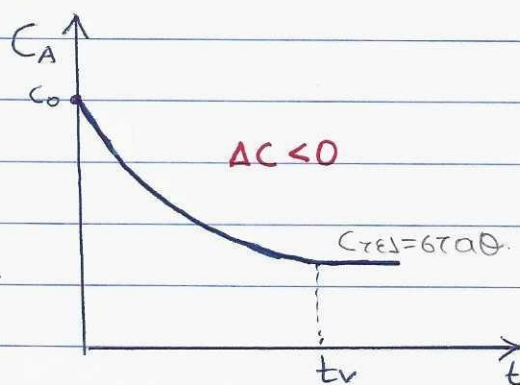
Καμπύλη προϊόντος (Π)

- * Η **κλίση (εφφ)** της καμπύλης κάθε χρονική στιγμή μας δείχνει την **ταχύτητα (επιχρυσία)** κατανάλωσης ή παραγωγής που σώματος αυτού (και κατ' επέκταση την ταχύτητα (επιχρυσία) της αντίδρασης).

$$\text{εφφ} = \frac{C_1}{t_1} \quad \text{ή} \quad \frac{dC}{dt} = v_A \quad \text{ή} \quad v_{\Pi}$$

- * Η καμπύλη αντίδρασης προκύπτει πειραματικά
π.χ. 3.2 (εχολ. βιβλίου) : πίνακας τιμών $C - t$

- * Όταν ένα αντιδρών βρίσκεται σε περίσσεια τότε η τελική του συχέντρωση σταθεροποιείται (δεν μηδενίζεται) οπότε:

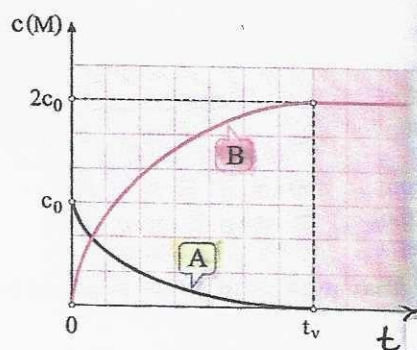


* Ο συντελεστής κάθε ουσίας σε μια χημική εξίσωση καθορίζει την **υλίσση** της αμψύλης $C(t)$ της ουσίας αυτής.

Παραδείγματα

α)

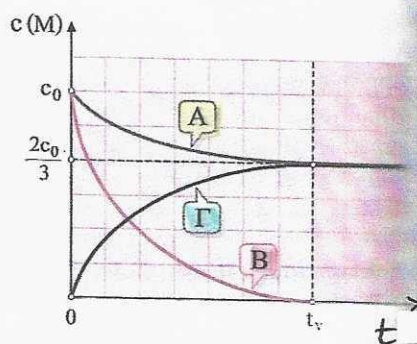
(M)	$A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)}$
Αρχικά ($t = 0$)	c_0 —
Αντιδρ. / Παράγ.	$-c_0$ $2c_0$
Τελικά (t_v)	— $2c_0$



► Στην αντίδραση συμμετέχει μόνο ένα αντιδρών, οπότε καταναλώνεται πλήρως (σε χρόνο t_v είναι $[A] = 0$).

β)

(M)	$A_{(g)} + 3B_{(g)} \rightarrow 2\Gamma_{(g)}$
Αρχικά ($t = 0$)	c_0 c_0 —
Αντιδρ. / Παράγ.	$-\frac{c_0}{3}$ $-c_0$ $\frac{2c_0}{3}$
Τελικά (t_v)	$\frac{2c_0}{3}$ — $\frac{2c_0}{3}$



► Επειδή οι αρχικές συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων Α και Β είναι ίσες ($c_A = c_B = c_0$), συμπεραίνουμε ότι το αντιδρών Α βρίσκεται σε **πείσσεια**.

ΠΡΟΣΟΧΗ!! Η **υλίσση** κάθε αμψύλης $C(t)$ δεν παραμένει σταθερή αλλά **μειώνεται** με την πάροδο του χρόνου

Αρχικά: Μέγιστη συέντρωση αντιδρώντων $\Rightarrow$ μέγιστη υλίσση $\Rightarrow$ μέγιστη ταχύτητα

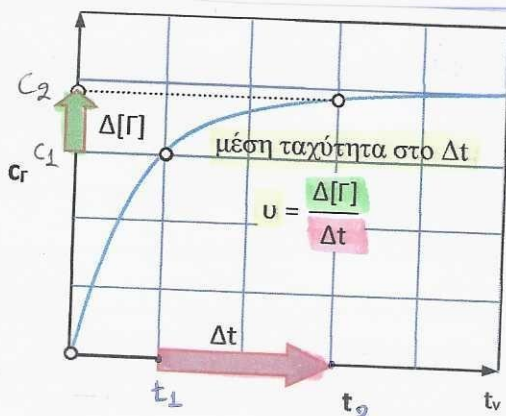
Στη συνέχεια: Μείωση συέντρωσης αντιδρώντων $\Rightarrow$ μικρότερη υλίσση $\Rightarrow$ μικρότερη ταχύτητα

Τελικά: Μηδενισμός συέντρωσης ενός τουλάχιστο αντιδρώντος $\Rightarrow$ μηδενική υλίσση (//άφοια) $\Rightarrow$ $v = 0$ ΤΕΛΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

* Η C κάθε αντιδρώντος μειώνεται με φθίνοντα ρυθμό
 * Η C κάθε προϊόντος αυξάνεται με φθίνοντα ρυθμό

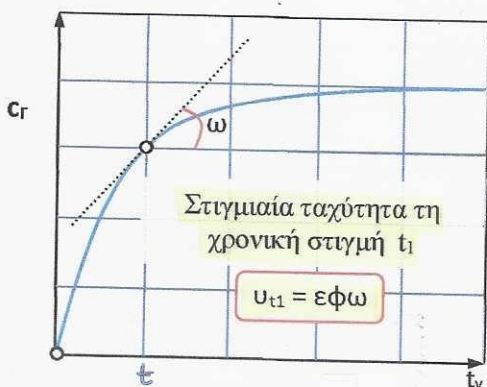
Γραφικός υπολογισμός μέσης & στιγμιαίας ταχύτητας.

α)



Υπολογισμός μέσης ταχύτητας παραγωγής του Γ για το χρονικό διάστημα (Δt) όπου η $[\Gamma]$ μεταβάλλεται κατά $\Delta[\Gamma]$.

β)



Υπολογισμός στιγμιαίας ταχύτητας παραγωγής του Γ κατά τη χρονική στιγμή t όπου έχει παραχθεί $[\Gamma]$.

* Αρκεί να υπολογίσω την $\varepsilon\phi\omega$ σε οποιοδήποτε τρίγωνο με βολεύει.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Και στις δύο περιπτώσεις (α,β) η ταχύτητα αντίδρασης υπολογίζεται από τη v_r μέσω της σχέσης τους με το συντελεστή του Γ.
π.χ. Αν γνωρίσω: $A + B \rightarrow 2\Gamma$

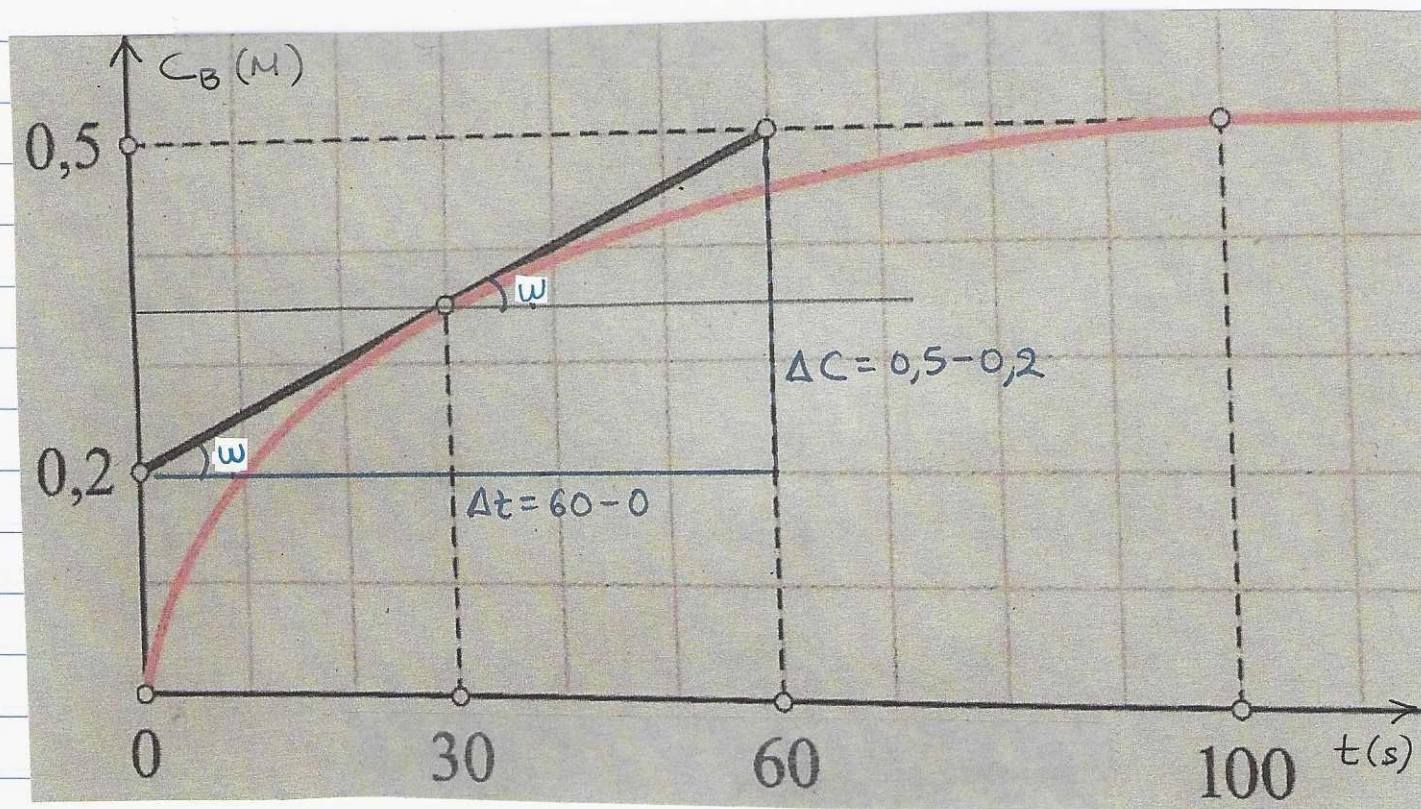
$$\bullet \quad \bar{v}_{αντιδρασης} = \frac{1}{2} \cdot v_r$$

$$\bullet \quad v_{αντ \text{ στιγμ}} = \frac{1}{2} v_{r \text{ στιγμ}}$$

π.χ. Υπολογισμός στοιχειαίας ταχύτητας αντίδρασης



για $t = 30s$, από την καμπύλη $C_B(t)$:



1^ο βήμα: Φέρνουμε ευθεία εφαπτόμενη στην καμπύλη $C_B(t)$ στο σημείο $t = 30s$ (συνήθως δίνεται έτοιμη)

2^ο βήμα: Υπολογίζουμε την εφω (όπου ω : η γωνία που σχηματίζει η εφαπτόμενη με την παράλληλη του άξονα t).

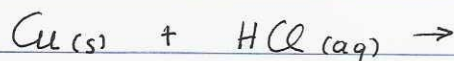
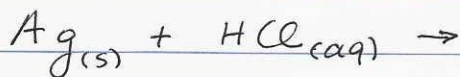
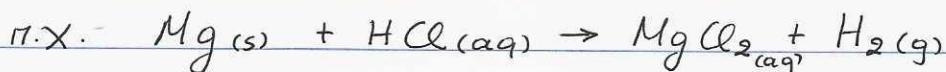
* Για ευκολία μεταφέρουμε τη γωνία ω ώστε να γνωρίζουμε τα ΔC και Δt : $\text{εφ}\omega = \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{0.5 - 0.2}{60 - 0} = \frac{0.3}{60} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s}$

3^ο βήμα: Σχετίζουμε τη $v_{B(\text{στιγμ.})} = \text{εφ}\omega$ με τη $v_{\text{αντ}(\text{στιγμ.})}$ λόγω στοιχειομετρίας της χημικής εξίσωσης

$$v_{\text{αντ}(\text{στιγμ.})} = \frac{1}{2} v_{B(\text{στιγμ.})} = \frac{1}{2} 5 \cdot 10^{-3} = 2.5 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s}$$

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

① Φύση αντιδρώντων:



② Συγκέντρωση αντιδρώντων:

- Αύξηση της συγκέντρωσης αντιδρώντων $\Rightarrow$
αύξηση του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων $\Rightarrow$
αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης

* Η μαθηματική σχέση μεταξύ $V_{αντιδρασης}$ & $C_{αντιδρώντων}$
είναι ο ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ (βλ. παρακάτω)

ΠΡΟΣΟΧΗ!

Η ταχύτητα αντίδρασης **δεν επηρεάζεται**
από την ποσότητα τυχόν **εστερών αντιδρώντων** (αφού δεν ορίζεται η [εστερού]).

π.χ. Για την αντίδραση: $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$
Με αύξηση ή μείωση της ποσότητας $C_{(s)}$
η $V_{αντιδρασης}$ παραμένει σταθερή

③ Πίεση:

- * Προϋποθέσεις: - να συμμετέχει ένα τουλάχιστο αέριο αντιδρών
κ' - η μεταβολή της πίεσης να συνοδεύεται
από μεταβολή του όγκου του δοχείου

- Αύξηση της πίεσης με μείωση του όγκου του δοχείου
($C = \frac{n}{V}$) $\Rightarrow$ αύξηση της συχνότητας των αερίων αντιδρώντων
 $\Rightarrow$ αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης

ΠΡΟΣΟΧΗ!

Κατά την εισαγωγή αδρανούς (π.χ. ευγενούς) αερίου μέσα στο δοχείο της αντίδρασης:

$\rightarrow$ Αν ο όγκος (V) μένει σταθερός τότε
οι συχνότητες των αερίων αντιδρώντων
παραμένουν σταθερές, οπότε και
η ταχύτητα αντίδρασης είναι σταθερή
[παρόλο που η πίεση (P) θα αυξηθεί

λόγω: $P \cdot V = n_{\text{αερίων}} \cdot R \cdot T$, $\uparrow n_{\text{αερίων}} \Rightarrow \uparrow P$]

$\rightarrow$ Αν η πίεση (P) μένει σταθερή τότε
θα αυξάνεται ο όγκος (V) του δοχείου

[λόγω $P \cdot V = n_{\text{αερίων}} \cdot R \cdot T$, $\uparrow n_{\text{αερίων}} \Rightarrow \uparrow V$]

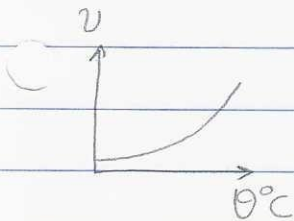
($C = \frac{n}{V}$) οπότε οι συχνότητες των αερίων αντιδρώντων μειώνονται και άρα
η ταχύτητα αντίδρασης μειώνεται.

④ Θερμότητα:

- Αύξηση της θερμότητας
 $\Rightarrow$ αύξηση ταχύτητας αντίδρασης (γενικά)

* αφού $\uparrow \theta \Rightarrow$ αύξηση της μέσης κινητικής
ενέργειας των αντιδρώντων μορίων
 $\Rightarrow$ αύξηση του αριθμού αποτελεσματι-
κών συγκρούσεων

(βλ. σχήμα 3.5: κατανομή Maxwell Boltzmann)



* Η ταχύτητα αντίδρασης μεταβάλλεται ευθετιυά με τη θερμοκρασία. (βλ. σχήμα 3.4)

Γενικά: αύξηση θ κατά $10^\circ\text{C} \Rightarrow$ (περίπου) $2 \cdot v$

π.χ. Μεταβολή θ από τους 30°C στους 60°C :

$$\begin{aligned} &+10^\circ\text{C} \begin{cases} 30^\circ\text{C} \rightarrow v \\ 40^\circ\text{C} \rightarrow 2v \end{cases} \\ &+10^\circ\text{C} \begin{cases} 40^\circ\text{C} \rightarrow 2v \\ 50^\circ\text{C} \rightarrow 2(2v) = 4v \end{cases} \\ &+10^\circ\text{C} \begin{cases} 50^\circ\text{C} \rightarrow 4v \\ 60^\circ\text{C} \rightarrow 2(4v) = 8v \end{cases} \end{aligned}$$

Άρα η $v_{\text{τελ}} = 8v$

π.χ. Μεταβολή θ από $30^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$:

$$\begin{aligned} &-10^\circ\text{C} \begin{cases} 30^\circ\text{C} \rightarrow v \\ 20^\circ\text{C} \rightarrow v/2 \end{cases} \\ &-10^\circ\text{C} \begin{cases} 20^\circ\text{C} \rightarrow v/2 \\ 10^\circ\text{C} \rightarrow \frac{1}{2}(v/2) = v/4 \end{cases} \\ &-10^\circ\text{C} \begin{cases} 10^\circ\text{C} \rightarrow v/4 \\ 0^\circ\text{C} \rightarrow \frac{1}{2}(v/4) = v/8 \end{cases} \end{aligned}$$

Άρα $v_{\text{τελ}} = \frac{v}{8}$

Εφαρμογή 1

Σε μία αντίδραση κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C τριπλασιάζει την ταχύτητά της. Κατά πόσο θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης αν η θερμοκρασία μεταβληθεί κατά 30°C ;

Έστω v η ταχύτητα της αντίδρασης στους $\theta^\circ\text{C}$. Στους $(\theta + 10)^\circ\text{C}$ η ταχύτητα θα είναι $3v$, στους $(\theta + 20)^\circ\text{C}$ η ταχύτητα θα είναι $3 \cdot (3v) = 9v$, ενώ στους $(\theta + 30)^\circ\text{C}$ η ταχύτητα θα είναι $3 \cdot (9v) = 27v$. Δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης θα 27πλασιαστεί.

Κατανομή Maxwell - Boltzmann. Η ταχύτητα με την οποία κινούνται τα μόρια ενός αερίου δεν είναι η ίδια αλλά κατανέμεται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών, από πολύ μικρές έως πολύ μεγάλες. Η κατανομή Maxwell - Boltzmann αποδίδει γραφικά την κατανομή των μορίων των αερίων σε σχέση με την κινητική τους ενέργεια (ή την ταχύτητά τους).

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (T_1) μικρό ποσοστό των μορίων ξεπερνάει το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης E_a . Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_2 > T_1$) όλο και μεγαλύτερο ποσοστό μορίων ξεπερνάει το φράγμα αυτό. Το συνολικό εμβαδόν κάτω και από τις δύο γραμμές είναι το ίδιο, καθώς αντιστοιχεί στο συνολικό αριθμό των μορίων.

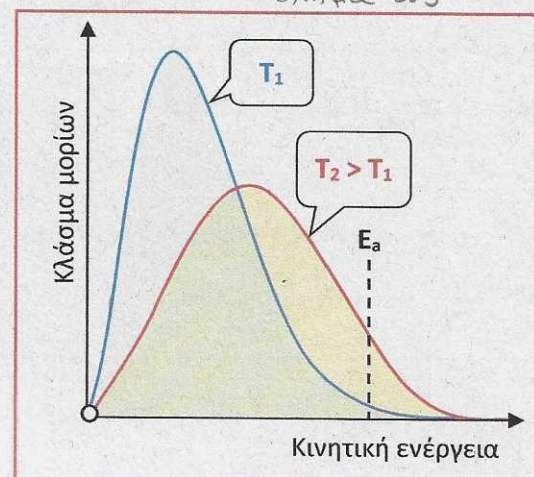
Αν και η διπλανή κατανομή ενεργειών κατά Maxwell - Boltzmann εφαρμόζεται στα (ιδανικά) αέρια, τα συμπεράσματα που βγάζουμε μπορούν να εφαρμοστούν και για αντιδράσεις σε υγρή φάση.

Σε μία αντίδραση η ταχύτητα της οποίας διπλασιάζεται με κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C , ισχύει:

$$\frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{\Delta\theta}{10}}$$

όπου $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ η αύξηση της θερμοκρασίας, v_1 η ταχύτητα της αντίδρασης σε θερμοκρασία θ_1 και v_2 η ταχύτητα σε θερμοκρασία θ_2 .

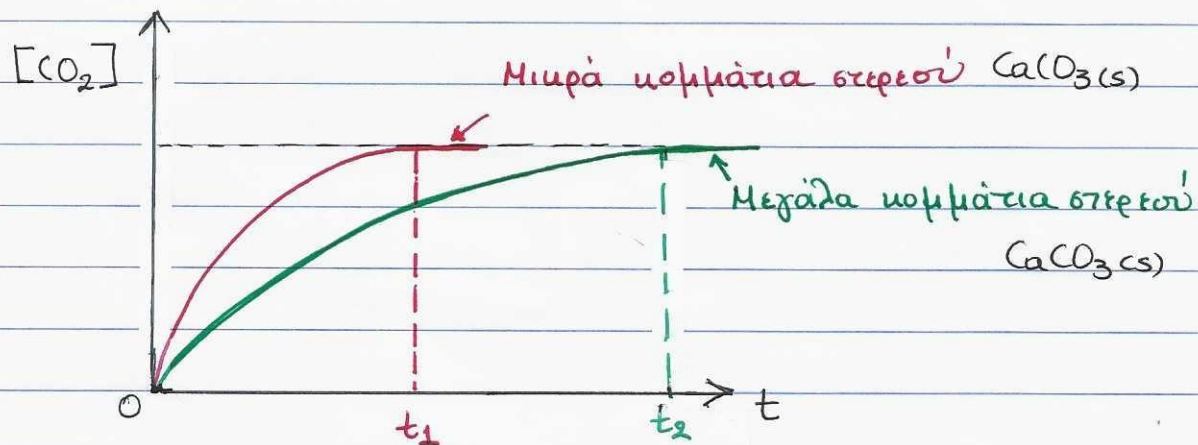
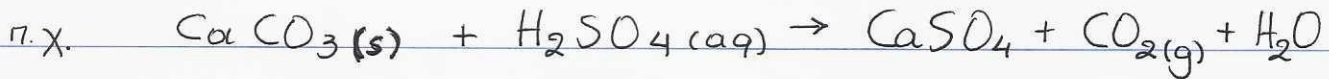
Σχήμα 3.5



⑤ Επιφάνεια επαφής στερεών:

* Προϋπόθεση: - στερεά αντιδρών σε επαφή (πιθανόν) με αέριο ή υγρό άλλο αντιδρών

- Όσο πιο μεγάλα κομμάτια στερεού (μικρός βαθμός ματάτρευσης) τόσο πιο μικρή είναι η επιφάνεια επαφής κι άρα πιο μικρή είναι η ταχύτητα της αντίδρασης.
- Όσο πιο μικρά κομμάτια στερεού (μεγάλος βαθμός ματάτρευσης, λεπτός διαμερισμός) τόσο πιο μεγάλη είναι η επιφάνεια επαφής κι άρα πιο μεγάλη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης.



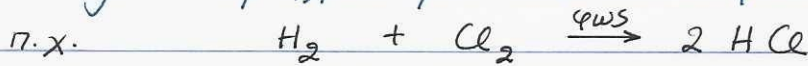
* Μεγάλα κομμάτια $\Rightarrow$ μικρή επιφάνεια επαφής
 $\Rightarrow$ μικρή ταχύτητα
(μικρή, ήπια κλίση καμπύλης (t))

* Μικρά κομμάτια $\Rightarrow$ μεγάλη επιφάνεια επαφής
 $\Rightarrow$ μεγάλη ταχύτητα
(μεγάλη, απότομη κλίση καμπύλης)

* Ίδια τελική $[\text{CO}_2]$ αλλά $t_1 < t_2$;
δηλ. η αντίδραση (υόμιστη καμπύλη) ολοκληρώνεται πιο γρήγορα.

⑥ Αυτινοβολίες :

- Σε ορισμένες αντιδράσεις οι αυτινοβολίες προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα $\Rightarrow$ αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης $\Rightarrow$ αύξηση ταχύτητας



π.χ. φωτοσύνθεση

} φωτοχημεία

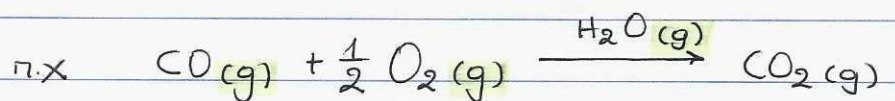
- * Απορροφούμενη αυτινοβολία = Ενέργεια ενεργοποίησης (E_a)

⑦ Καταλύτες :

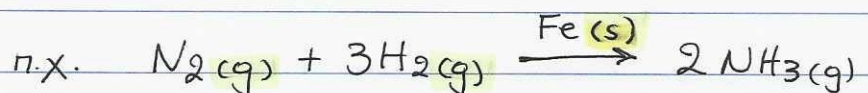
ουσίες που με την παρουσία τους σε μικρά ποσά αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένουν ουδίαστικα αμετάβλητοι τόσο στη μάζα (ποσοτικά) όσο και στη δύστασή τους (ποιοτικά).

ΕΙΔΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

- Ομογενής : αντιδρώντα $\xleftrightarrow[\text{φάση}]{\text{ίδια}}$ καταλύτης



- Ετερογενής : αντιδρώντα $\xleftrightarrow[\text{φάση}]{\text{διαφορετική}}$ καταλύτης

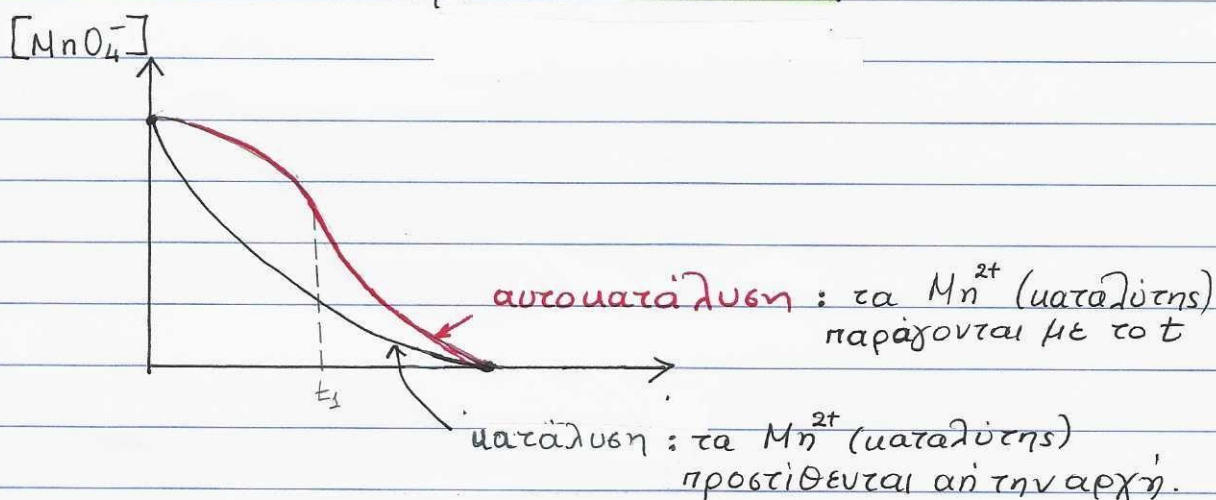
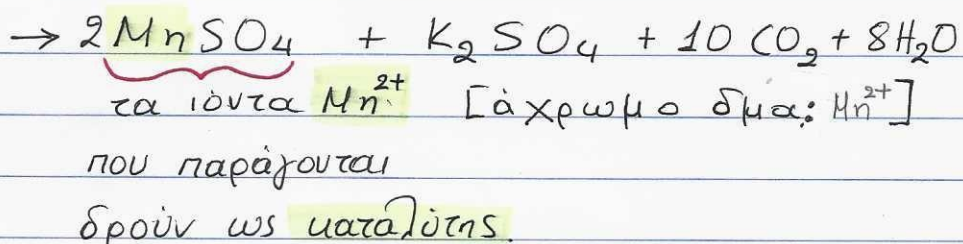
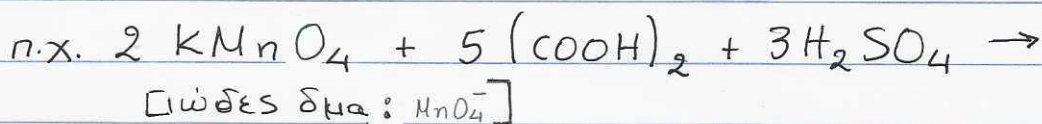


- * Φάση : ομογενές τμήμα της ύλης που διαχωρίζεται από τα άλλα συστατικά του συστήματος με σαφή όρια.

π.χ. νερό - λάδι (2 φάσεις)

π.χ. αλατόνερο ομογενές (1 φάση)

- Αυτοματάλυση : ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης δρά ως καταλύτης της.

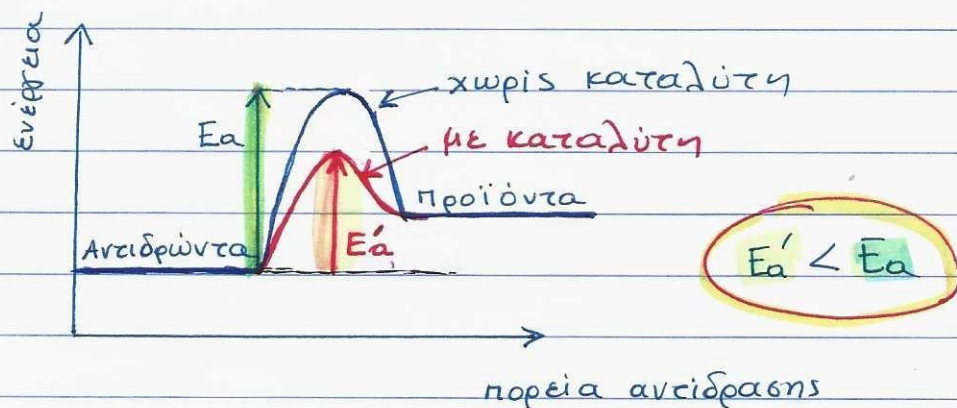


- Στην αρχή: ο αποχρωματισμός του διαλύματος KMnO_4 γίνεται πολύ αργά [μικρή υλίσση]
- Στη συνέχεια: όσο $\uparrow [\text{Mn}^{2+}]$ που παράγονται και ξεκινά η καταλυτική δράση των Mn^{2+} η ταχύτητα αντίδρασης βαθμιαία αυξάνεται [αύξηση υλίσσης]
- Τη χρονική στιγμή t_1 : η υλίσση είναι μέγιστη δηλ. έχει παραχθεί $[\text{Mn}^{2+}]$ ικανή ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ταχύτητα αντίδρασης
- Μετά: όσο μειώνεται η $[\text{KMnO}_4]$ (καταναλώνεται το KMnO_4) τόσο μειώνεται η ταχύτητα αντίδρασης
- Στο τέλος: $[\text{MnO}_4^-] = 0$ οπότε $v = 0$ (η αντίδραση σταματά).

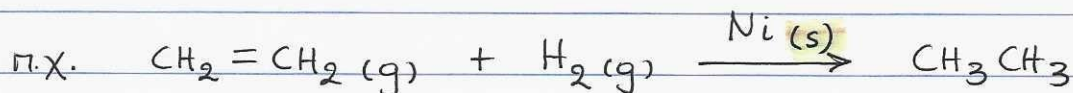
Ερμηνεία της δράσης των καταλυτών:

Ο καταλύτης:

αλλάζει το μηχανισμό της αντίδρασης, δημιουργεί μια νέα πορεία με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης ($\downarrow E_a$)

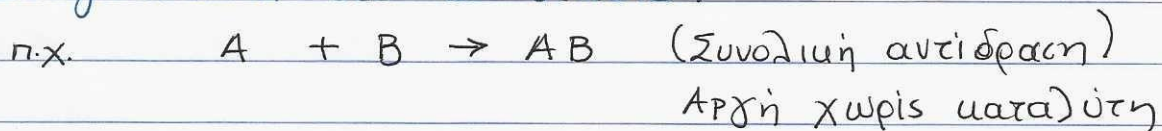


- Θεωρία προσρόφησης: ερμηνεύει την ετερογενή καταλυση όταν $\rightarrow$ καταλύτης: στερεός
 $\rightarrow$ αντιδρώντα: αέρια ή υγρά

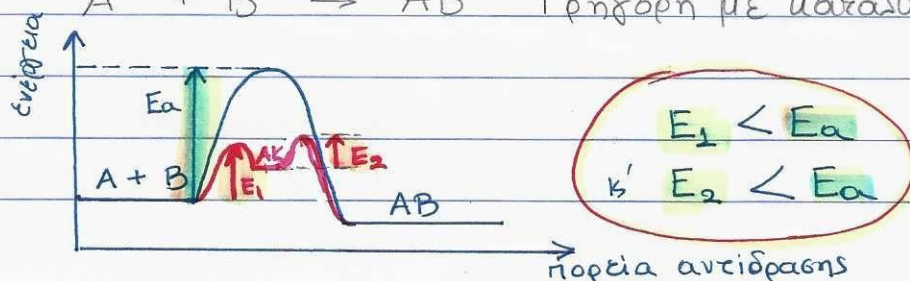
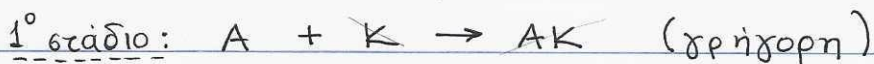


- Θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων:

ο καταλύτης συμμετέχει στο 1^ο στάδιο της αντίδρασης (δίνοντας ενδιάμεσα προϊόντα, ασταθή) και αναγεννάται στο 2^ο στάδιο.



Με καταλύτη K: 2 στάδια



Γενικά για τους καταλύτες:

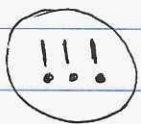
- δρουν σε μικρά ποσά
- αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης, η οποία χωρίς καταλύτες πραγματοποιείται πολύ αργά.
- μειώνουν την E_a (νέος μηχανισμός)
- παραμένουν αμετάβλητοι ποιοτικά και ποσοτικά
- παρουσιάζουν εξειδίκευση (κάθε καταλύτης επιταχύνει ορισμένες αντιδράσεις: ευλεκτική δράση)
- η δράση τους αναστέλλεται από ορισμένες ουσίες που ονομάζονται δηλητήρια καταλυτών.
- δεν επηρεάζουν: - το ποσό θερμότητας που ελύεται ή απορροφάται
- τη θέση της χημικής ισορροπίας (την απόδοση).

Ένζυμα ή βιοκαταλύτες:

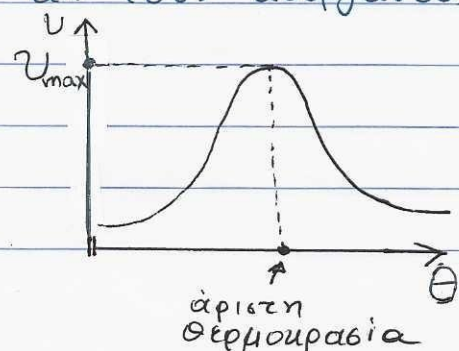
μεγαλομοριακές ενώσεις, συνήθως πρωτεΐνες, που καταλύουν βιοχημικές αντιδράσεις σε ζώντες οργανισμούς.

Χαρακτηριστικά των ενζύμων:

- έχουν πολύπλοκη δομή (πρωτεϊνική φύση συνήθως)
- δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις
- έχουν υψηλή (ή και απόλυτη) εξειδίκευση λόγω του σχήματος του ενεργού τους κέντρου που έχει σχέση "κλειδιού-κλειδαριάς" με το αντιδρών.
- αδρανοποιούνται σε ακραίες θερμοκρασίες και ακραίες τιμές pH (μετουσίωση)
- είναι πιο αποτελεσματικά από τους ανόργανους καταλύτες.



Διάγραμμα ταχύτητας - $\theta^\circ\text{C}$
σε μια ενζυμικά καταλυόμενη
αντίδραση:



ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Είναι η μαθηματική σχέση που συνδέει την στοιχειώδη ταχύτητα μιας αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Ο νόμος ταχύτητας κάθε αντίδρασης προσδιορίζεται μόνο πειραματικά (και όχι από τη χημική εξίσωση, γενικά).

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

Νόμος ταχύτητας:
$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

όπου: v : η στοιχειώδη ταχύτητα της αντίδρασης ($\frac{M}{s}$ ή $\frac{M}{min}$)

$[A], [B]$: οι συγκεντρώσεις (Molarity) αντιδρώντων (M)

→ k : η σταθερά ταχύτητας

εμφράζει την ταχύτητα αντίδρασης όταν $[A]=[B]=1M$
(οπότε $v=k$)

μονάδες μέτρησης:

$$k = \frac{v}{[A]^x \cdot [B]^y} \Rightarrow k: \frac{\frac{M}{s}}{M^x \cdot M^y} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k: M^{1-(x+y)} \cdot s^{-1} \quad \text{ή} \quad \left(\frac{mol}{L} \right)^{1-(x+y)} \cdot s^{-1}$$

εξαρτάται από: - τη θερμοκρασία

- τη φύση των αντιδρώντων

(- καταλύτη, αυτινοβολία, επιφάνεια επαφής)

ΟΧΙ από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων

→ x : τάξη αντίδρασης ως προς το A

y : τάξη αντίδρασης ως προς το B

$x+y$: ολική τάξη αντίδρασης

* προσδιορίζονται μόνο πειραματικά

Τάξη αντίδρασης:

- Για απλή αντίδραση (στοιχειώδη) που πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο (βήμα) ισχύει:

$$x = \alpha \quad \kappa \quad y = \beta \quad \text{οπότε: } v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Αηλ. οι εκθέτες των $[A]$ και $[B]$ ταυτίζονται με τους συντελεστές των Α κ' Β στη χημική εξίσωση.

π.χ. Έστω η απλή αντίδραση: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$

Νόμος ταχύτητας: $v = k \cdot [H_2]^1 \cdot [I_2]^1$

τάξη αντίδρασης: 1^η τάξης ως προς H_2

1^η τάξης ως προς I_2

συνολικά: $1+1=2^{\text{η}}$ τάξης.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Τα αντίστροφο δεν ισχύει πάντα!

Αηλ. αν $x=\alpha$ κ' $y=\beta$ δεν σημαίνει ότι οπωσδήποτε η αντίδραση είναι απλή.

π.χ. Για την αντίδραση: $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$

βρέθηκε πειραματικά ο νόμος ταχύτητας:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2] \quad (3^{\text{η}} \text{ τάξης})$$

Εντούτοις δεν είναι απλή, αλλά

πραγματοποιείται σε στάδια!

- Για πολύπλοκη αντίδραση (σύνθετη) που πραγματοποιείται σε περισσότερα από ένα στάδια (μηχανισμός) ισχύει:
ο νόμος της ταχύτητας για τη συνολική αντίδραση καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο. ($x \neq \alpha$, $y \neq \beta$)

π.χ. Έστω η αντίδραση: $A + 2B \rightarrow \Gamma + 2\Delta$

πραγματοποιείται σε στάδια:

1^ο στάδιο (αργό): $A + B \rightarrow AB \quad v = k_1 [A] \cdot [B]$

2^ο στάδιο (γρήγορο): $AB + B \rightarrow \Gamma + 2\Delta \quad v' = k_2 [AB] \cdot [B]$

οπότε Νόμος ταχύτητας : $v = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$

κ' τάξη αντίδρασης: 1^η τάξης ως προς Α

1^η τάξης ως προς Β

συνολικά: $1 + 1 = 2^{\text{η}}$ τάξης.

(Μη έχει 3^η τάξης διότι η χημική εξίσωση)

π.χ. Έστω η αντίδραση: $2\text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Πειραματικά βρίσκεται ότι ο νόμος ταχύτητας είναι:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$$

α) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;

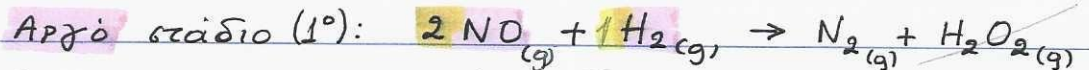
β) Προτείνετε έναν πιθανό μηχανισμό.

Αν.

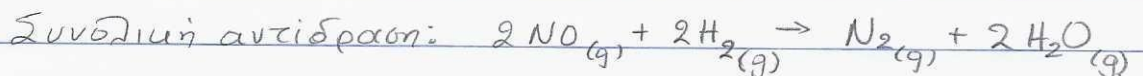
α) Τάξη αντίδρασης: $2 + 1 = 3$ ($v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$)

β) Παρατηρώ ότι η τάξη της αντίδρασης δεν συμπίπτει με τους συντελεστές των αντιδρώντων στη χημική εξίσωση, άρα η αντίδραση δεν είναι απλή.

Πιθανός μηχανισμός:



(+)



ΠΡΟΣΟΧΗ!

Τα στερεά αντιδρώντα δεν συμμετέχουν στο νόμο της ταχύτητας (γιατί αντιδρούν μόνο επιφανειακά και όχι με όλη τους τη μάζα)

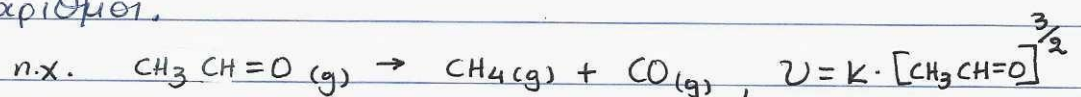


ΠΡΟΣΟΧΗ!!!

Οι ευθέτες x, y παίρνουν τιμές:

συνήθως 0, 1, 2, 3, ... (θετικές ακέραιες),

χωρίς να αποκλείονται κλασματικοί ή αρνητικοί αριθμοί.



ΠΡΟΣΟΧΗ!

Για μια πολύπλοκη αντίδραση (που πραγματοποιείται σε 2 ή περισσότερα στάδια):

- Ο νόμος της ταχύτητας καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο (δηλ. τους συντελεστές των αντιδρώντων του πιο αργού σταδίου)
- Η σχέση της ταχύτητας με την ταχύτητα παραγωγής ή κατανάλωσης κάθε προϊόντος ή αντιδρώντος καθορίζεται από τους συντελεστές της συνολικής αντίδρασης.

π.χ. Έστω η αντίδραση: $A_{(g)} + 3B_{(g)} \rightarrow 2\Gamma_{(g)} + \Delta_{(g)}$
που γίνεται σε στάδια:

1^ο στάδιο: $A + 2B \xrightarrow{k_1} \Delta + E$ (αργό)

2^ο στάδιο: $E + B \xrightarrow{k_2} 2\Gamma$ (γρήγορο)

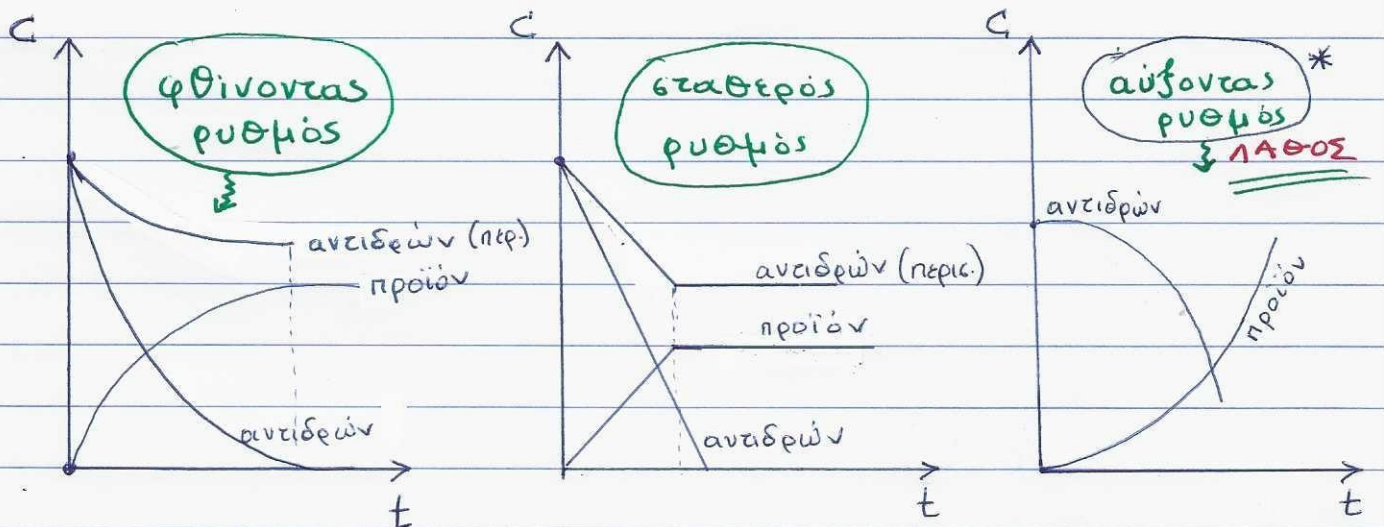
→ Νόμος ταχύτητας: $v = k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2$

→ Ταχύτητα αντίδρασης (μέση ή στιγμιαία):

$$v_{\text{αντίδρασης}} = \frac{v_A}{1} = \frac{v_B}{3} = \frac{v_\Gamma}{2} = \frac{v_\Delta}{1}$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

- Συγκέντρωση - Χρόνου : $C(t)$ Καμπύλη αντίδρασης

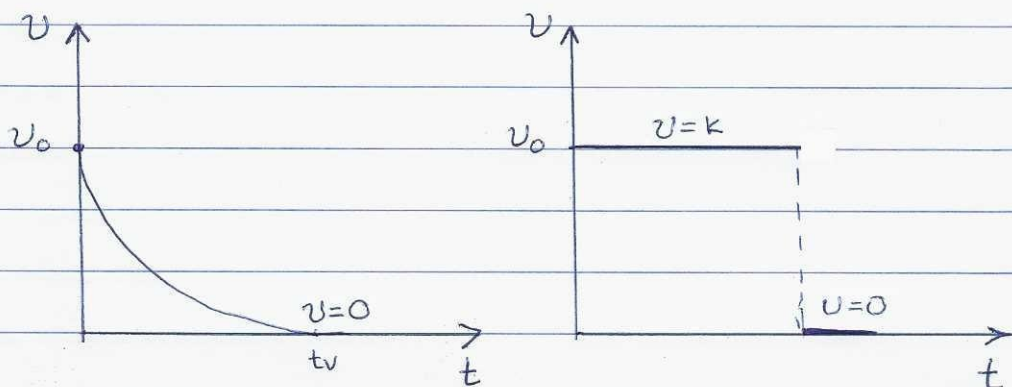


ΣΟΣΤΟ
(δυνήθως)

ΣΟΣΤΟ
για αντίδραση
μηδενιαίας τάξης
($v=k$)

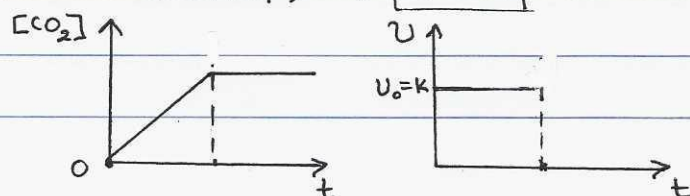
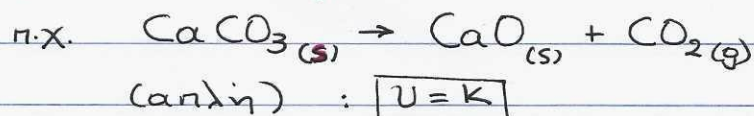
* Ισχύει μόνο
στην αρχή
της αυτοκατάλυσης

- Ταχύτητας - Χρόνου : $v(t)$ [κλίση της $C(t) = v$]

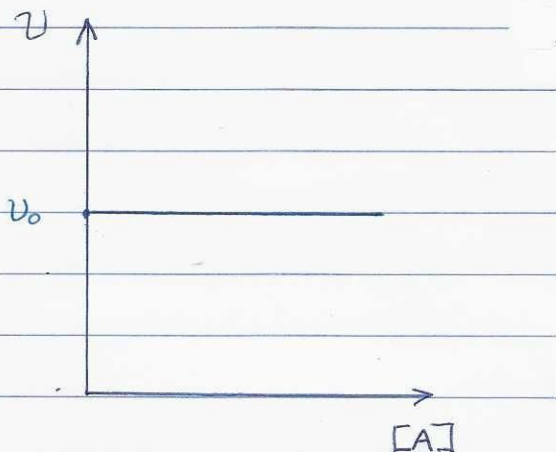


ΣΟΣΤΟ
(δυνήθως)

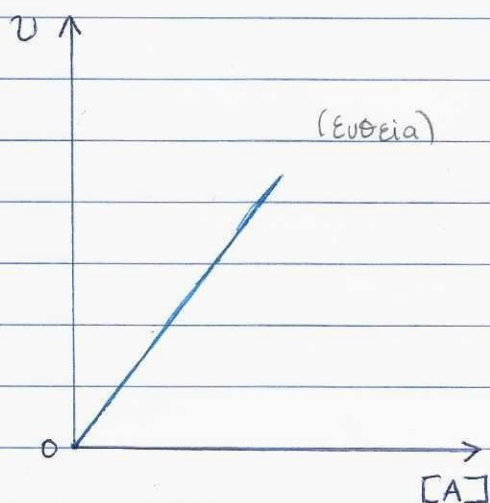
ΣΟΣΤΟ
για αντίδραση
μηδενιαίας τάξης ($v=k$)



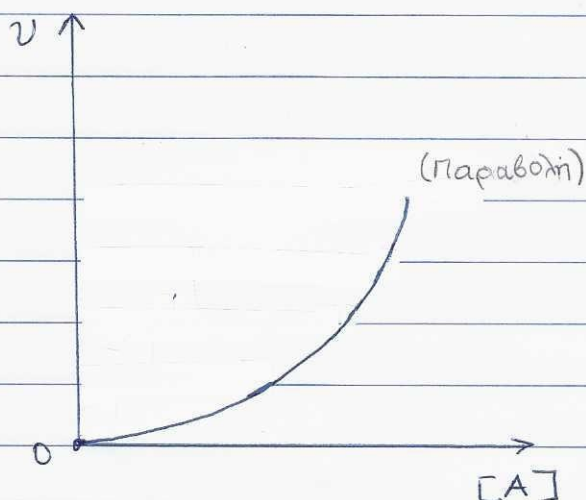
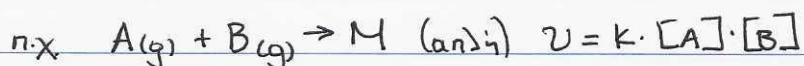
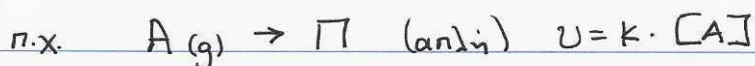
• Ταχύτητα αντίδρασης - Συγκέντρωση αντιδρώντος



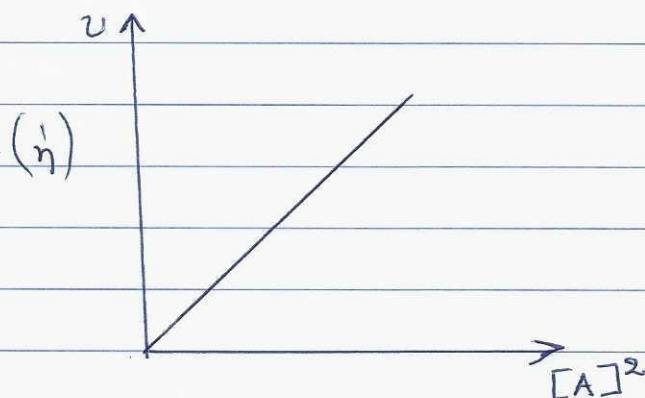
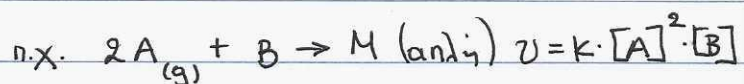
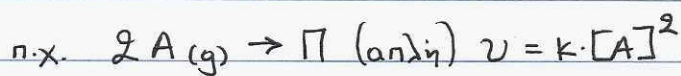
- Για αντίδραση μηδενιαίας τάξης ως προς το αντιδρών A.



- Για αντίδραση 1^{ης} τάξης ως προς A.

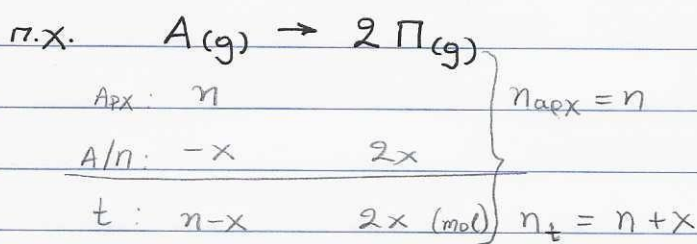


- Για αντίδραση 2^{ης} τάξης ως προς A

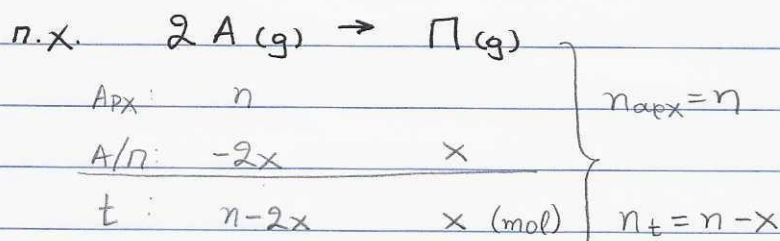
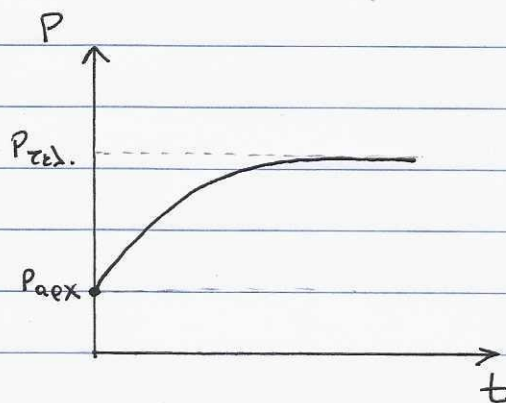


• Πίεση - Χρόνου : $P(t)$

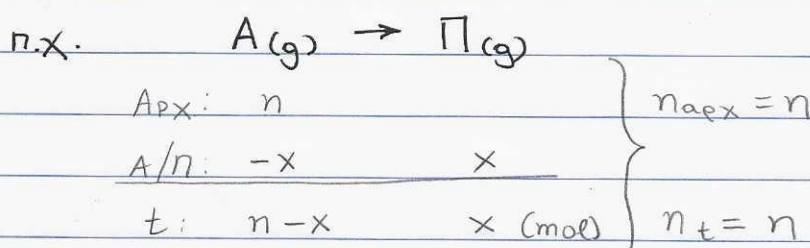
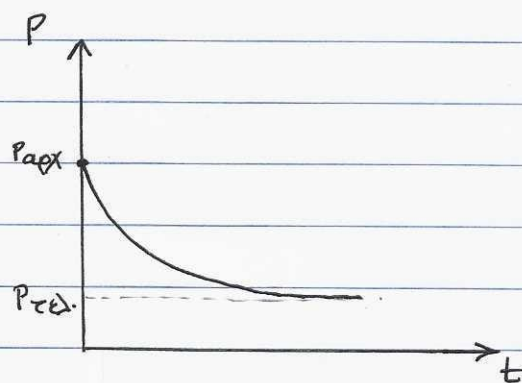
* Η πίεση (P) στο δοχείο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεταβάλλεται ανάλογα με τη ^{μεταβολή της} συγκεντρώσεως (ή των ολικών mol) των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων που υπάρχουν ανά πάσα στιγμή. ($V, T = \text{σταθ.}$)



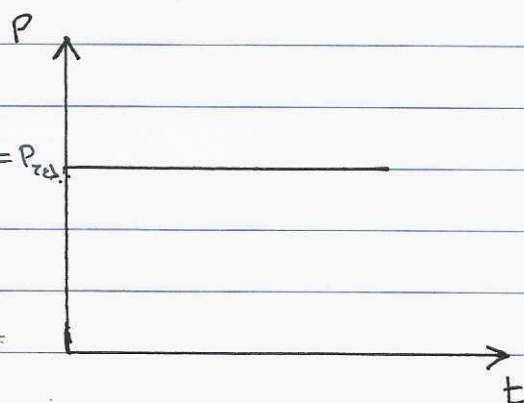
$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{αρχ}} \cdot V = n \cdot R \cdot T \\ P_t \cdot V = (n+x) \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{άρα } \uparrow n_{\text{αερίων}} \\ \uparrow P \end{array}$$



$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{αρχ}} \cdot V = n \cdot R \cdot T \\ P_t \cdot V = (n-x) \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{άρα } \downarrow n_{\text{αερίων}} \\ \downarrow P \end{array}$$

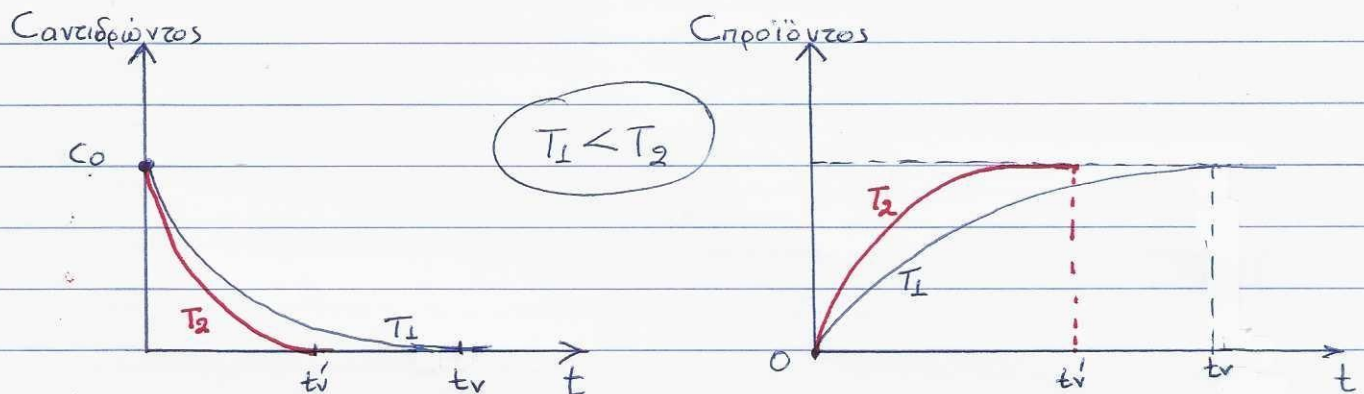


$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{αρχ}} \cdot V = n \cdot R \cdot T \\ P_t \cdot V = n \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{άρα } n_{\text{αερίων}} = \text{σταθ.} \\ P = \text{σταθ.} \end{array}$$



ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

A) Αύξηση θερμοκρασίας $\Rightarrow$ Αύξηση ταχύτητας
(πιο απότομη υλίσση της $C(t)$)

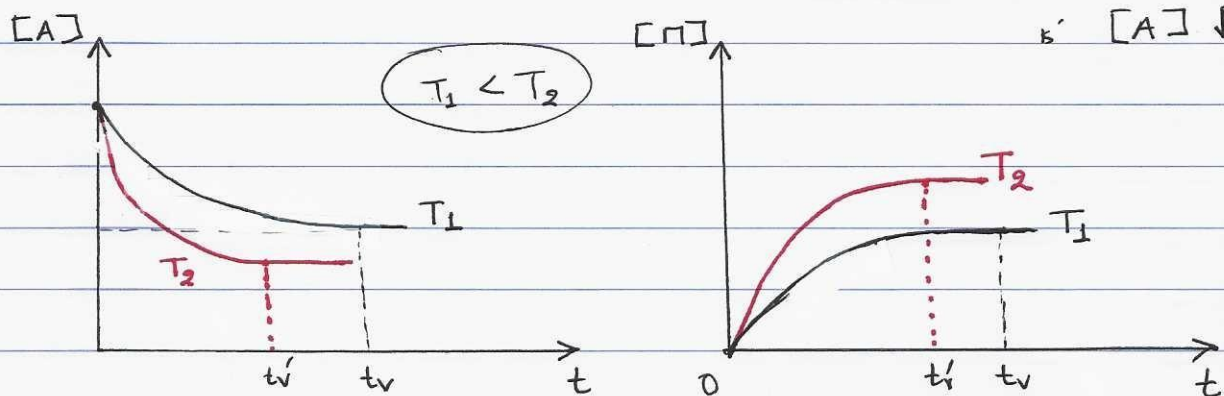


ΠΡΟΣΟΧΗ!

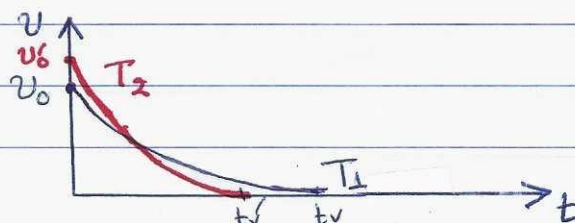
- Στις μονόδρομες αντιδράσεις η μεταβολή θερμοκρασίας δεν επηρεάζει την τελική συγκεντρωμένη προϊόντος (ή αντιδρώντος που περιβάλλει)
- Στις αμφίδρομες αντιδράσεις η μεταβολή θερμοκρασίας μετατοπίζει (κατά κανόνα) τη θέση της Χ.Ι μεταβάλλοντας τις τελικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων & προϊόντων.

π.χ. Έστω $A \rightleftharpoons \Pi$, $\Delta H > 0$

Με αύξηση της θερμοκρασίας η Χ.Ι μετατοπίζεται προς τα δεξιά (ενδόθερμη πορεία) $\Rightarrow [\Pi] \uparrow$
& $[A] \downarrow$

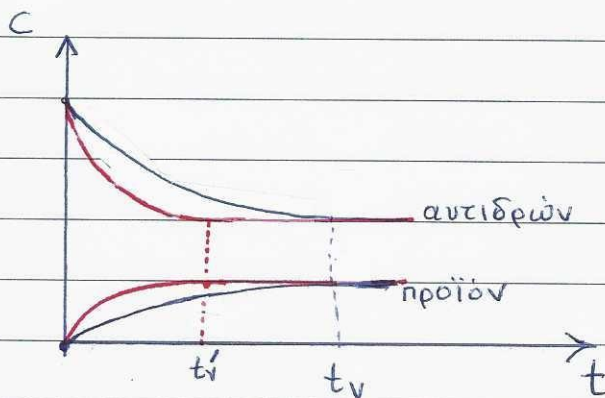


- Διάγραμμα $v(t)$:



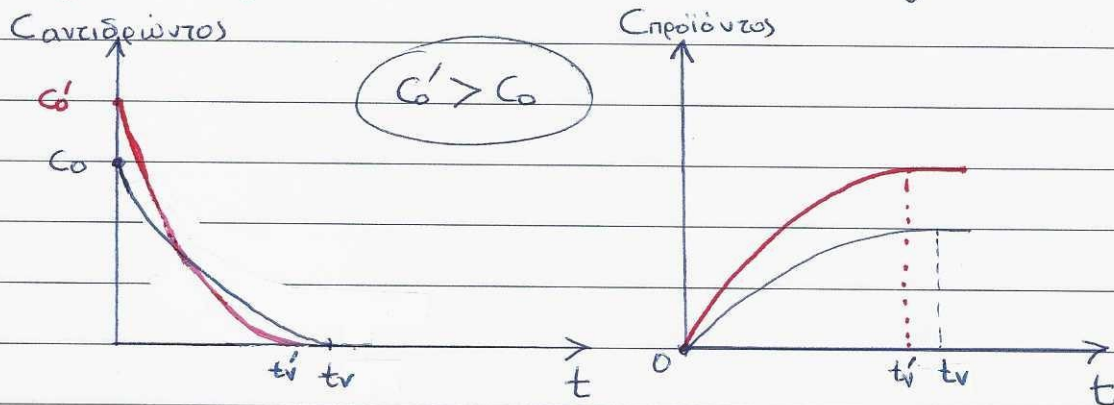
Β) Καταλύτης, αύξηση επιφάνειας επαφής, αυτινοβολία.

- αυξάνεται μόνο η v της αντίδρασης (αύξηση υλίας της μαρμπύλης $C(t)$), ενώ δεν μετατοπίζεται η θέση της Χ.Ι., δηλ. δεν αλλάζουν οι τελικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων ή προϊόντων.

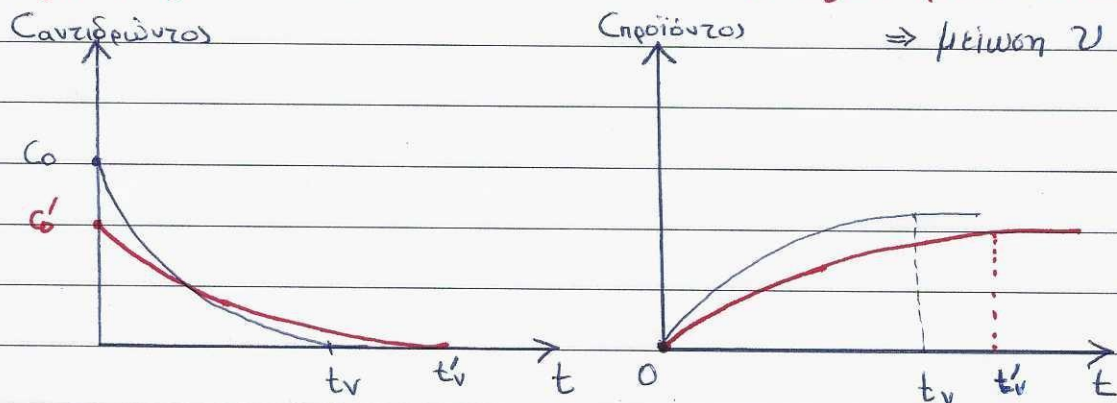


Απλώς η αντίδραση ολοκληρώνεται πιο γρήγορα ($t'_v < t_v$)

Γ) Αύξηση συγκεντρώσεως αντιδρώντος $\Rightarrow$ αύξηση v



Δ) Αύξηση όγκου δοχείου $\Rightarrow$ Μείωση συγκεντρώσεως αντιδρώντος



Η αντίδραση ολοκληρώνεται πιο αργά ($t'_v > t_v$).