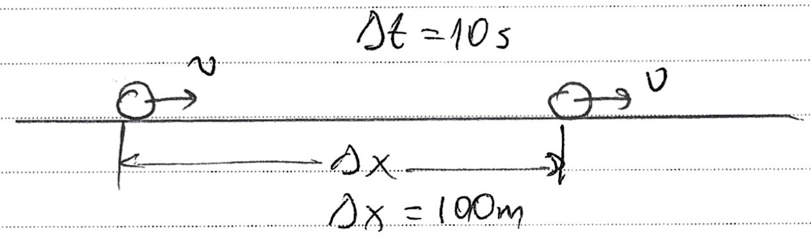
ΚΕΦ. 5. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Εισαγωγή (Φυσική):



$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{100}{10}\frac{m}{s} = 10\frac{m}{s}$$

Όταν γράφω τη χημική εξίσωση

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H = -890\ kJ$$

εξώθερμη

1mol 2mol 1mol 2mol και εκλύονται 890kJ

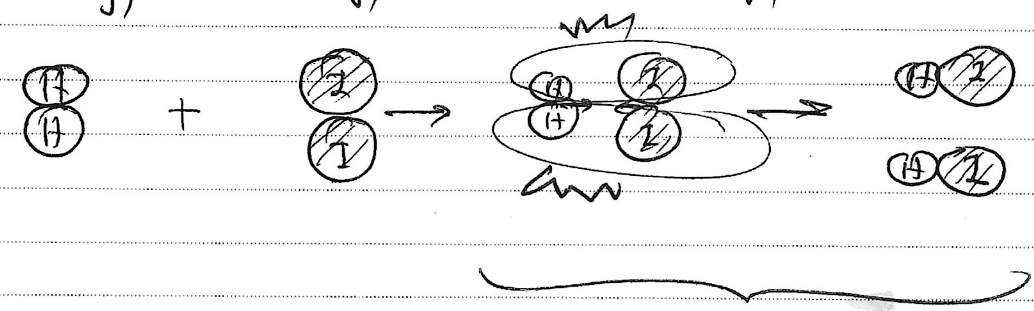
Η παραπάνω εξίσωση δεν "δίνει" πληροφορίες για το πόσο γρήγορα γίνεται η αντίδραση δηλ. για την ταχύτητα της αντίδρασης.

Την απάντηση δίνει ένας νέος κλάδος της Χημείας ή "Χημική Κινητική" η οποία μελετά: i) την ταχύτητα που εξελίσσεται μία αντίδραση, ii) τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μίας αντίδρασης και iii) το μηχανισμό της αντίδρασης

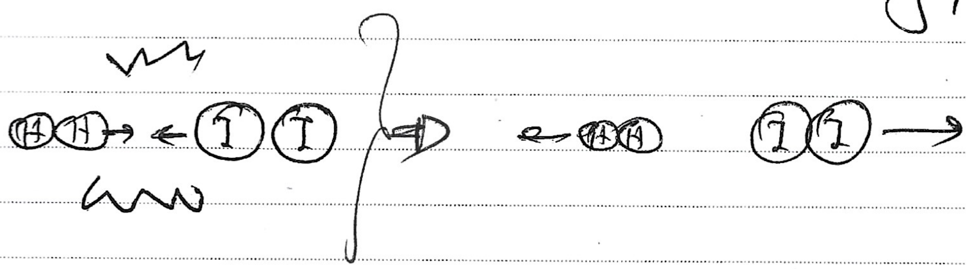
Θεωρίες που μελετούν "πως γίνεται" μία αντίδραση

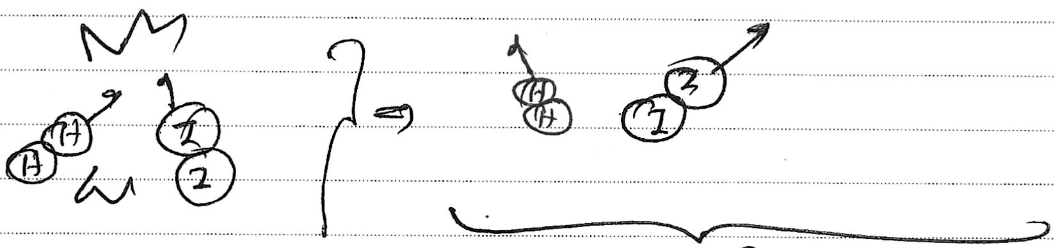
1) Θεωρία των συγκρούσεων:

$H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI_{(g)}$



αποτελεσματική
σύγκρουση





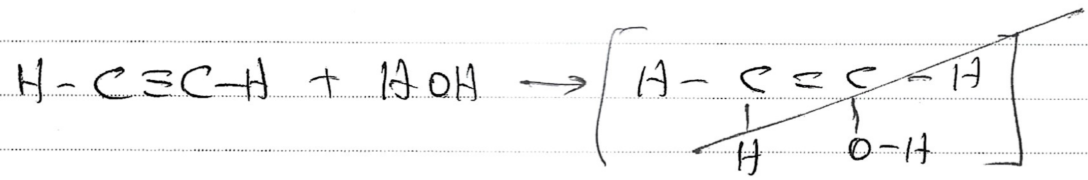
μη αποτελεσματικές
συγκρούσεις (κρούσεις) ανελαστικές
ή ελαστικές

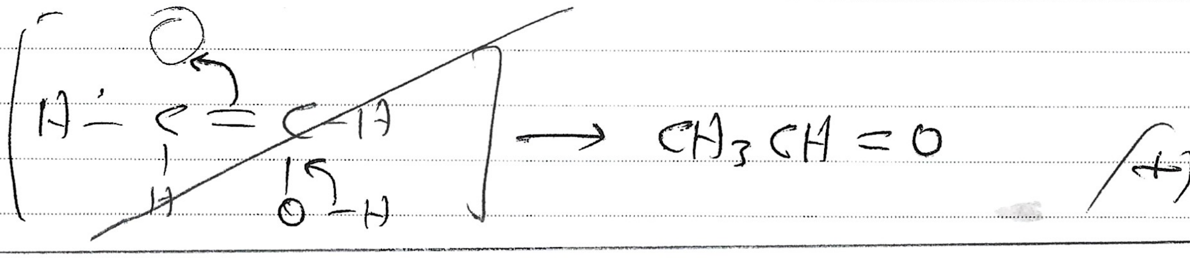
Για να έχω αποτελεσματική σύγκρουση (δηλ. για να "γίνει" αντίδραση) απαιτείται να έχουν τα αντιδρώντα μία ελάχιστη κινητική ενέργεια που λέγεται <u>Ενέργεια Ενεργοποίησης</u> E_a

activation

2) <u>Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης:</u>

π.χ. Θα αναφέρουμε μία αντίδραση οργανικής όπου παράγεται ενδιάμεσο προϊόν:





$$H-C\equiv C-H + HOH \rightarrow CH_3CH=O$$

Γενικά :

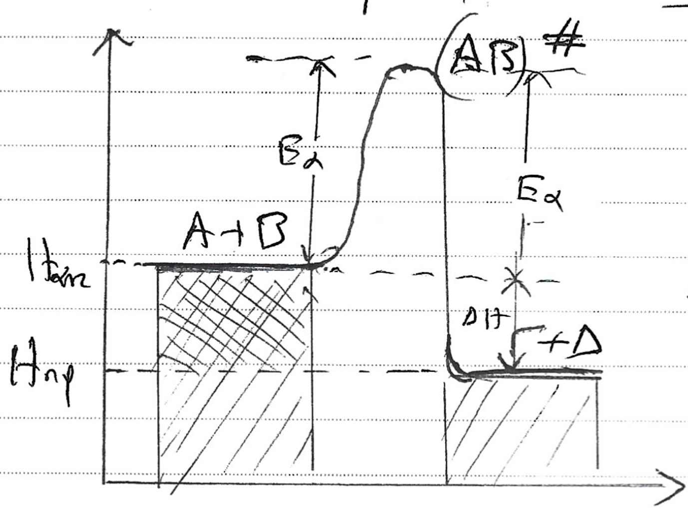
1ο στάδιο: $A + B \rightarrow \cancel{(AB)^{\#}}$ ενδιάμεσο προϊόν (ενεργοποιημένο σύμπλοκο)

2ο στάδιο: $\cancel{(AB)^{\#}} \rightarrow Γ + Δ$ (+)

$$A + B \rightarrow Γ + Δ$$

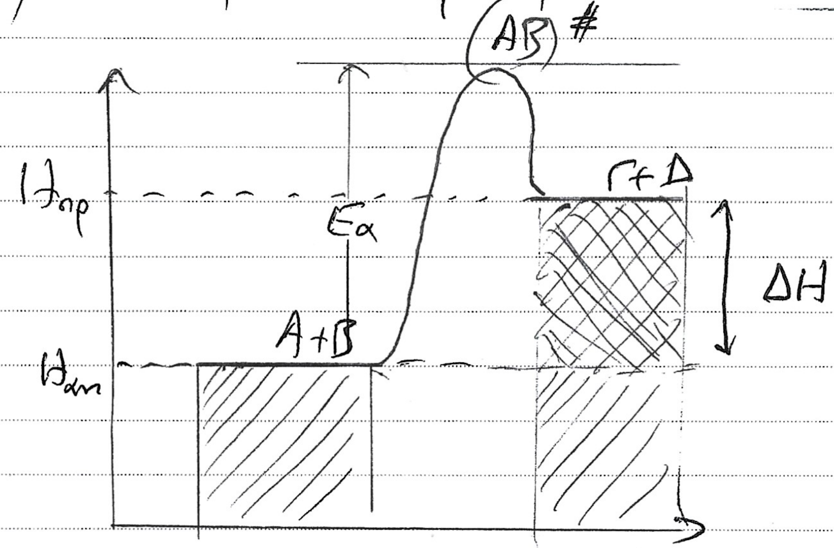
Περιπτώσεις :

i) Αν η αντίδραση είναι εξώθερμη :



$ΔH<0$

ii) Αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη :



Όσο $E_α$ ↑ : η αντίδραση έχει ↓ ταχύτητα

" $E_α$ ↓ " " ↑ "

☆ **Ταχύτητα χημικής αντίδρασης**

Αντιδρώντα Προϊόντα

$$A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$$

Μετρούμε τη μεταβολή της ποσότητας Δn (mol) κάποιου αντιδρώντος (ή προϊόντος) και το χρόνο Δt που έγινε αυτή :

$$\upsilon = \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (?)$$

Παίζει ρόλο στη θεωρία των συγκρούσεων όχι μόνο η αρχική ποσότητα n (mol) αλλά και ο όγκος του V δηλ. η πυκνότητα των αντιδρώντων (πληθωρισμός)

$\Rightarrow$ συγκέντρωση $c = \frac{n}{V}$

Άρα η ταχύτητα υ θα ισούται γενικά με

$$\boxed{\upsilon = \frac{\Delta c}{\Delta t}}$$

Αντιδρώντα:

Η συγκέντρωση $C_{αντιδρ} \downarrow \Rightarrow$

$\Delta C = C_{τελ} - C_{αρχ} < 0 \quad (C_{τελ} < C_{αρχ})$

$\Rightarrow -\Delta C > 0$

Όταν μετράς την ταχύτητα ενός αντιδρώντος (δηλ. την "privé" ταχύτητα του αντιδρώντος) έχει

$$\upsilon_{αντιδρ} = \frac{-\Delta C_{αντιδρ}}{\Delta t}$$

Προϊόντα:

Η συγκέντρωση $C_{προϊόντ} \uparrow$

$\Delta C = C_{τελ} - C_{αρχ} > 0$

$$\upsilon_{προϊόντ} = \frac{\Delta C_{προϊόντ}}{\Delta t}$$

Ένα παράδειγμα:

$V = 1l$	mol	$2HI$	$\longrightarrow$ H_2	$+ \; I_2$
	αρχ	10		
	αντιδρ	-2(2)		
	Παρ		2	2
	$\Delta t = 2s$	6	2	2

Σύμβολα: C_{HI} ή $[HI]$

Ζητώ τη <u>μέση ταχύτητα υ_μ της αντίδρασης</u>

Δηλ. σε μία αντίδραση έχω τα εξής είδη ταχυτήτων

α) Την ταχύτητα κατανάλωσης ενός αντιδρώντα ή ρυθμός ελάττωσης της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος (ή ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης)

$$\upsilon_{αντιδρ} = -\frac{\Delta C_{αντιδρ}}{\Delta t}$$

β) Την ταχύτητα παραγωγής (ή σχηματισμού) ενός προϊόντος ή ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης ενός προϊόντος (ή ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης)

$$\upsilon_{πρ} = \frac{\Delta C_{πρ}}{\Delta t}$$

γ) Τη μέση ταχύτητα υ_μ της αντίδρασης συνολικά.

Άρα <u>για το HI</u>:

$$\upsilon_{HI} = -\frac{\Delta [HI]}{\Delta t} = -\frac{\Delta C_{HI}}{\Delta t}$$

$$\Delta[HI] = [HI]_{τελ} - [HI]_{αρχ} = \frac{6\ mol}{1L} - \frac{10\ mol}{1L} = (6-10)M = -4M$$

$$\upsilon_{HI} = -\frac{(-4M)}{2s} = 2\frac{M}{s}$$

Για το H_2 και I_2:

$$v_{H_2} = v_{I_2} = \frac{\Delta C_{\pi\rho}}{\Delta t} = \frac{C_{\tau\epsilon\lambda} - \cancelto{0}{C_{\alpha\rho\chi}}}{\Delta t} = \frac{2\,M}{2\,s}$$

$$\boxed{v_{H_2} = v_{I_2} = 1\,\frac{M}{s}}$$

Μονάδες μέτρησης: $v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$

$C \rightarrow M$

$\Delta t \rightarrow s$

$v \Rightarrow \frac{M}{s} = M s^{-1} = mol \cdot L^{-1} s^{-1}$

Αν $\Delta t \rightarrow h \Rightarrow v = mol \cdot L^{-1} h^{-1}$

Αν $\Delta t \rightarrow min \rightarrow v = mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$

Παρατηρώ ότι
$$\left.\begin{aligned} v_{HI} &= 2\,\frac{M}{s} \\ v_{H_2} = v_{I_2} &= 1\,\frac{M}{s} \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$v_{HI} = 2v_{H_2} = 2v_{I_2}$$ ή

$$\boxed{\frac{1}{2} v_{HI} = v_{H_2} = v_{I_2}} \quad (1)$$

διότι το HI έχει συντελεστή = "2"
άρα για κάθε 2 mol HI που αντιδρούν παράγονται 1 mol H_2, 1 mol I_2 δηλ. το HI καταναλώνεται με διπλάσιο

ρυθμό απ' αυτόν που παράγονται τα H_2, I_2.
(Αν είχε το HI συντελεστή = 3 → τριπλάσιο ρυθμό)

Το πιο "αργό" σώμα καθορίζει την μέση ταχύτητα της αντίδρασης v_μ

Συνήθως αυτό που έχει συντελεστή = 1

Γενικά για την αντίδραση:

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$$

<u>αντιδρώντα:</u> <u>προϊόντα:</u>

$$v_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad v_\Gamma = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$$

$$v_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \qquad v_\Delta = \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

$$\boxed{v_\mu = \frac{1}{\alpha} v_A = \frac{1}{\beta} v_B = \frac{1}{\gamma} v_\Gamma = \frac{1}{\delta} v_\Delta}$$

ή

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

Π.χ. $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

$v_\mu = \frac{1}{1} v_{N_2} = \frac{1}{3} v_{H_2} = \frac{1}{2} v_{NH_3}$: αν ξέρω μία ταχύτητα από αυτές π.χ την v_{H_2} ⇒ βρίσκω όλες τις υπόλοιπες

Στιγμιαία ταχύτητα v_t αντίδρασης:

Αναφέρεται στην ταχύτητα της αντίδρασης για πολύ μικρό χρονικό διάστημα $\Delta t = dt$ (δηλ. $\Delta t \to 0$). Δηλ. η ταχύτητα σε μία χρονική στιγμή t $(=dt)$

Ισχύει όμοια: $\alpha A + \beta B \to \gamma \Gamma + \delta \Delta$

$$v_t = \frac{1}{\alpha} v_{A_t} = \frac{1}{\beta} v_{B_t} = \frac{1}{\gamma} v_{\Gamma_t} = \frac{1}{\delta} v_{\Delta_t}$$

ή

$$v_t = \frac{1}{\alpha}\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \frac{1}{\beta}\left(-\frac{d[B]}{dt}\right) = \frac{1}{\gamma}\frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{d[\Delta]}{dt}$$

Η στιγμιαία ταχύτητα v_t υπολογίζεται

i) Με γραφική μέθοδο

ii) Υπολογίζοντας τις παραγώγους $\frac{dc}{dt}$ των [A], [B], [Γ], [Δ] ως προς το χρόνο t.

Δεν θα ασχοληθούμε με τις παραπάνω μεθόδους. Θα υπολογίσουμε την στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης με βάση το Νόμο ταχύτητάς της που θα δούμε παρακάτω...

Καμπύλη αντίδρασης:

Η καμπύλη αντίδρασης είναι η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης c (αερίου σώματος ή διαλυμένης ουσίας) κάποιου αντιδρώντος ή προϊόντος συναρτήσει του χρόνου t, δηλ. είναι γράφημα $c = f(t)$

Η $c_{αντιδρ}$ ↓ άρα η καμπύλη αντίδρασης των αντιδρώντων είναι "κατηφορική" ενώ στα προϊόντα η $c_{προ}$ ↑ άρα η καμπύλ...

αντίδρασής τους είναι "αναφορική".

Παράδειγμα:

M	N_2	$+3H_2$	$\longrightarrow 2NH_3$
αρχ	C_0	C_0	
αντ	$-x$	$-3x$	
Παρ			$2x$
Τελ.	C_0-x	C_0-3x	$2x$

Δt

$$\lambda_{N_2}=\frac{C_0}{1} > \lambda_{H_2}=\frac{C_0}{3} \Rightarrow H_2: \text{ελλειμμα}$$

Άρα $C_0-3x=0$

$C_0-x\neq 0$

Παρατηρώ ότι

$$|\Delta[N_2]| = |(C_0-x)-C_0| = x$$

$$|\Delta[H_2]| = |(C_0-3x)-C_0| = 3x$$

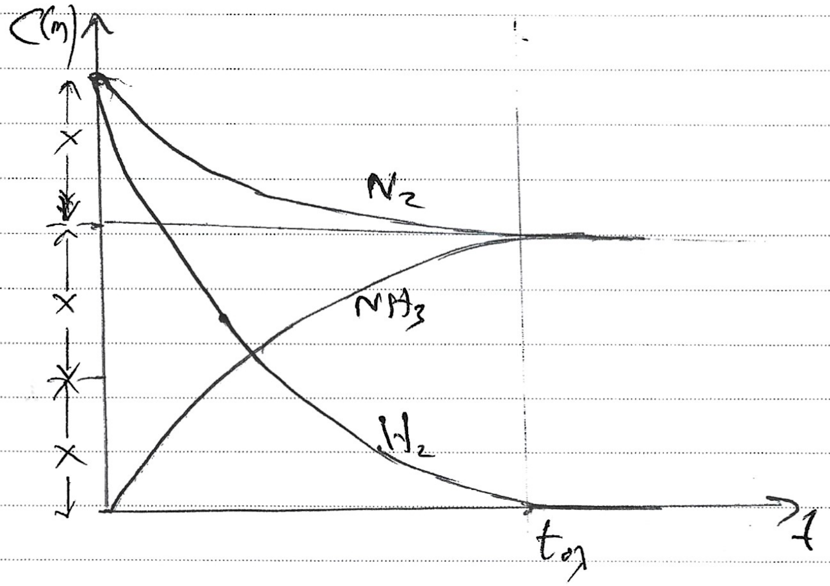
$$|\Delta[NH_3]| = 2x$$

Κανόνας

Δηλ. οι μεταβολές των συγκεντρώσεων δύο σωμάτων της αντίδρασης (είτε αντιδρώντων είτε προϊόντων) έχουν λόγο ίσο με το λόγο των συντελεστών τους

$$\frac{|\Delta[N_2]|}{|\Delta[H_2]|} = \frac{x}{3x} = \frac{1}{3} = \frac{\text{Συντελ. } N_2}{\text{Συντελ. } H_2}$$

Οπότε και στα διαγράμματα θα έχω την αποτύπωση αυτών των μεταβολών



Συμπεράσματα!

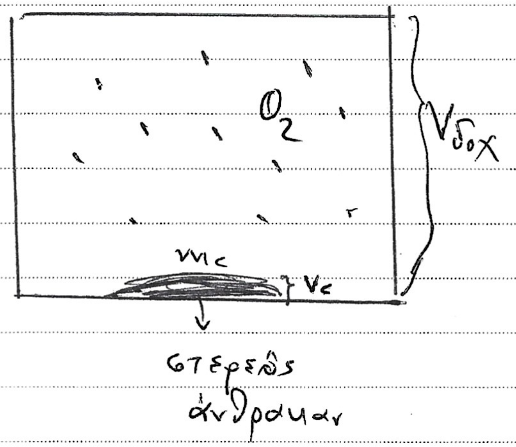
1) Στα διαγράμματα $c=f(t)$ έχω ότι οι μεταβολές $|\Delta C|$ των συγκεντρώσεων είναι ανάλογες των συντελεστών π.χ

$$\frac{|\Delta[N_2]|}{|\Delta[H_2]|} = \frac{1}{3}$$

2) Η $c=f(t)$ του αντιδρώντος που είναι σε έλλειμμα θα είναι καμπύλη που φτάνει σε $C_{\tau\epsilon\lambda}=0$ ενώ αυτού που είναι σε περίσσεια θα έχει $C_{\tau\epsilon\lambda}\neq 0$

3) Αν τα αντιδρώντα είναι σε στοιχειομετρική αναλογία τότε οι συγκεντρώσεις στο τέλος μηδενίζονται.

Συγκέντρωση καθαρών υγρών (l) και στερεών (s)



π.χ.

$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$

Ο άνθρακας έχει μάζα m_c ⇒

$$n_c = \frac{m_c}{Ar_c}$$

και καταλαμβάνει έναν όγκο "δικό του" δηλ. V_c, και <u>όχι</u> όλο τον όγκο του δοχείου $V_{δοχ}$.

Άρα $$[C] = \frac{n_c}{V_c} = \frac{\frac{m_c}{Ar_c}}{V_c} = \left(\frac{m_c}{V_c}\right)\cdot\frac{1}{Ar_c} = \frac{\rho_c}{Ar_c} = σταθ.$$

Γενικά $[στερεού] = \frac{\rho}{Ar}$ αν είναι άτομο

$[στερεού] = \frac{\rho}{Mr}$ αν είναι μόριο

δηλ $[στερεού] = σταθερή$. Το ίδιο ισχύει και για καθαρά υγρά (l).

Αν προσθέσω επιπλέον ποσότητα (mol) στερεού η $[στερεού] = σταθερή$ άρα η [στερεών] δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Επειδή $[s] = σταθερή$, $[l] = σταθ$ ⇒

$\Delta[s] = 0$, $\Delta[l] = 0$ πάντα στη διάρκεια της αντίδρασης, άρα δεν μπορείς να υπολογίσεις την ταχύτητα με βάση της συγκέντρωσης στερεού (s) ή καθαρού υγρού (l)

(Α) Η $υ_μ$ υπολογίζεται από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων αερίων (g) και ουσιών σε υδατικό διάλυμα (aq) και ΟΧΙ με στερεά (s) και καθαρά υγρά (l)

Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

Εισαγωγή

- Στη βιομηχανία επιθυμούμε οι αντιδράσεις παραγωγής των προϊόντων να γίνονται γρήγορα δηλ. σε λίγο χρόνο, άρα θέλω να έχουν μεγάλη ταχύτητα.
  Υπάρχουν τρόποι (παράγοντες) να αυξήσουμε την ταχύτητα μίας αντίδρασης.

- Από την άλλη στην καθημερινή ζωή θέλουμε οι αντιδράσεις αλλοίωσης των τροφίμων να γίνονται αργά ⇒ γι' αυτό διατηρούμε τα τρόφιμα στο ψυγείο (↓ θερμοκρασία)

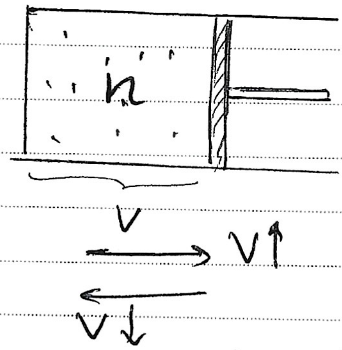
1 Συγκέντρωση → (των αντιδρώντων ουσιών(!))

$C = \frac{n}{V}$

- ★ η C είναι ανάλογη των n(mol), δηλ. όταν $n\uparrow \Rightarrow C\uparrow$
- ★ η C είναι αντιστρόφως ανάλογη του όγκου V: $V\uparrow \Rightarrow C\downarrow$
  $V\downarrow \Rightarrow C\uparrow$.

Δηλ. αν έχω υδατικό διάλυμα (aq) βάζω νερό $\Rightarrow V\uparrow \Rightarrow C\downarrow$ (αραίωση) ⇒
⇒ $υ_μ\downarrow$. Αν αφαιρέσω διαλύτη
με εξάτμιση $\Rightarrow V\downarrow \Rightarrow C\uparrow \Rightarrow υ_μ\uparrow$

ii) <u>Σε αέρια (g) αντιδρώντα</u>



$V\downarrow \Rightarrow C\uparrow \Rightarrow \upsilon_r \uparrow$

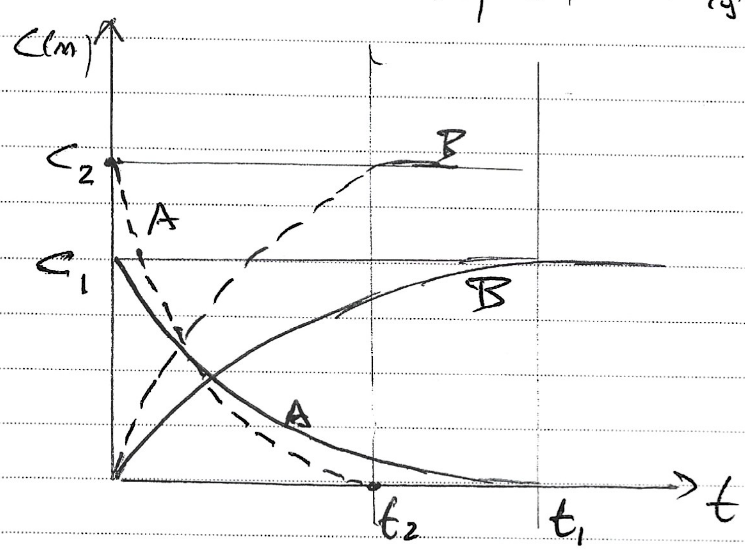
$V\uparrow \Rightarrow C\downarrow \Rightarrow \upsilon_r \downarrow$

Όσο η $C\uparrow \left\{ \begin{array}{l} \text{ή με } \uparrow n \\ \text{ή με } \downarrow V \end{array} \right\} \Rightarrow$ τότε τα μόρια των αντιδρώντων είναι πιο πυκνά, πιο κοντά το ένα στο άλλο ("στριμωγμένα") $\Rightarrow \uparrow$ συγκρούσεις $\Rightarrow \uparrow$ αποτελεσματικές συγκρούσεις $\Rightarrow \uparrow \upsilon_r \Rightarrow t_{ολ} \downarrow$.

<u>Πρακτικά:</u> Αν βάλω σε μία αντίδραση περίσσεια από το πιο φθηνό αντιδρών $\Rightarrow \uparrow \upsilon_r$.

<u>Διαγράμματα $C=f(t)$ και παράγοντας "συγκέντρωση"</u>

Έστω η αντίδραση $A_{(g)} \longrightarrow B_{(g)}$

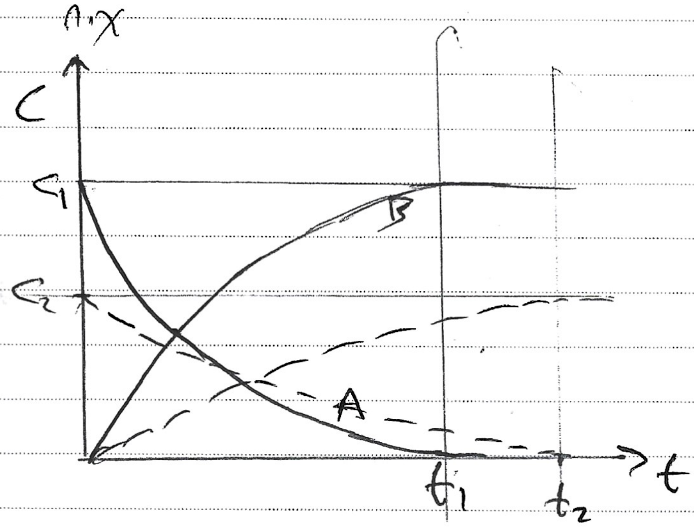


αρχικά $[A]=C_1$ t_1

αν $[A]=C_2>C_1$ τότε $t_2<t_1$ $(\upsilon_{r_2} > \upsilon_{r_1})$

Συμπέρασμα: Αν δοθεί διάγραμμα $c = f(t)$ όπου η $C_{αντιδρ} \uparrow \Rightarrow t \downarrow$ και επίσης $C_{πρ} \uparrow$.
Αν όμως $C_{αντιδρ} \downarrow \Rightarrow t \uparrow$ " " $C_{πρ} \downarrow$.

π.χ



$t_2 > t_1$

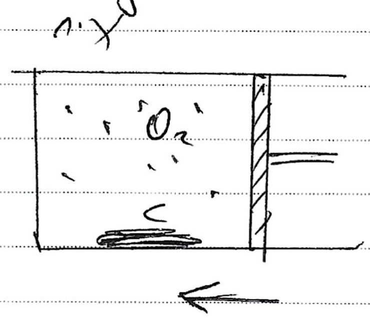
$υ_{μ_2} < υ_{μ_1}$

διότι

$C_2 < C_1$

② Πίεση: Επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης μόνο αν υπάρχει τουλάχιστον ένα αέριο αντιδρών, διότι μόνο τα αέρια συμπιέζονται δηλ όταν τους ασκήσεις πίεση ο όγκος τους $V\downarrow \Rightarrow C \uparrow \Rightarrow υ_μ \uparrow$

π.χ



$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

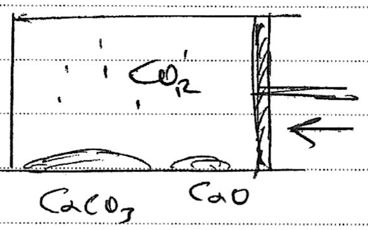
Αν μειώσω τον όγκο $V(\downarrow)$ ασκώντας πίεση $(P\uparrow)$ τότε

η $\left.\begin{array}{l}[O_{2(g)}] = \dfrac{n}{V} \\ n = σταθ \\ V\downarrow\end{array}\right\} \Rightarrow [O_2]\uparrow \Rightarrow$

$\uparrow$ συγκρούσεων $\Rightarrow \uparrow υ_μ$.

Αν όμως $V\uparrow (P\downarrow) \Rightarrow [O_2]\downarrow \Rightarrow \downarrow υ_μ$

Προσοχή!

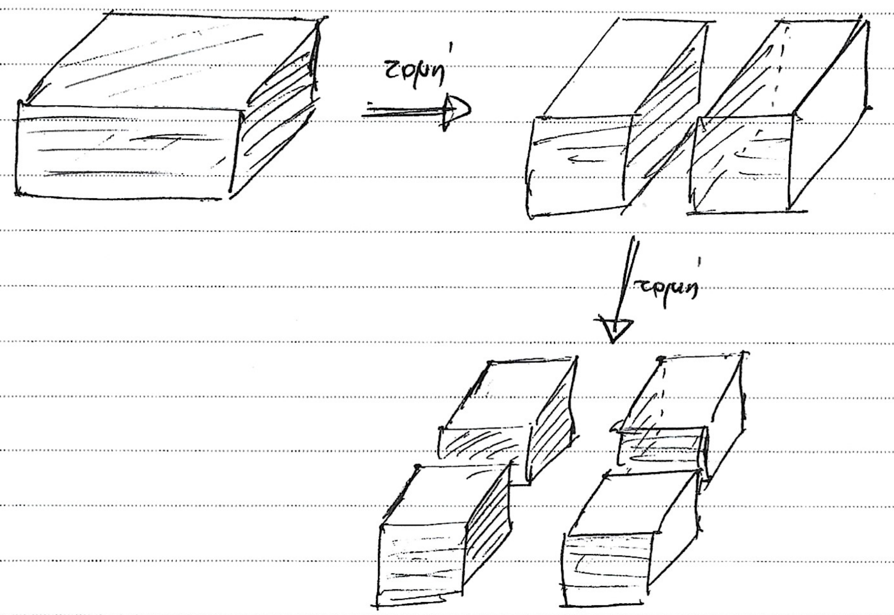


$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Το αέριο CO_2 είναι προϊόν οπότε η αυξομείωση της συγκέντρωσής του δεν επηρεάζει την $υ_μ$, άρα αν $V\downarrow$ ($V\uparrow$) η $υ_μ$ δεν μεταβάλλεται

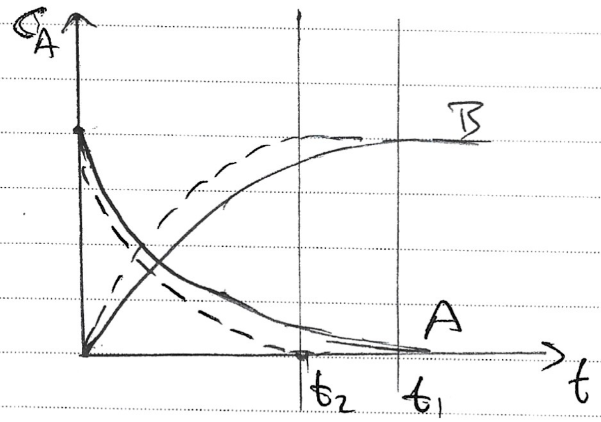
③ Επιφάνεια επαφής στερεών!

Τα στερεά αντιδρούν μόνο από την εξωτερική τους επιφάνεια



Σε όσο πιο πολλά και πιο μικρά κομμάτια βρίσκεται ένα στερεό αντιδρών, τόσο πιο πολλά άτομά του (ή μόρια) είναι διαθέσιμα να αντιδράσουν $\Rightarrow υ_μ\uparrow$ (Τα σωματίδια που βρίσκονται σε εξωτερικές επιφάνειες επειδή εκτίθενται, είναι και αυτά που αντιδρούν).

$A_{(s)} \longrightarrow B_{(g)}$



t_2: όταν το A είναι σε μικρά κομμάτια άρα $t_2 < t_1$

Όταν το στερεό έχει μεγάλη επιφάνεια επαφής λέμε ότι βρίσκεται σε: «λεπτό διαμερισμό» ή ισοδύναμα βρίσκεται σε μικρά κομμάτια.

4 Θερμοκρασία

Αν $\theta \uparrow \Rightarrow \uparrow$ η ταχύτητα των αντιδρώντων μορίων (δηλ. ή $\uparrow$ η κινητική τους ενέργεια) $\Rightarrow$ πιο πολλά μόρια έχουν $K \geq E_a \Rightarrow v_\mu \uparrow$.

Για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C η ταχύτητα της αντίδρασης πολλές φορές διπλασιάζεται (ή γίνεται από 1,5 έως 4 φορές μεγαλύτερη).

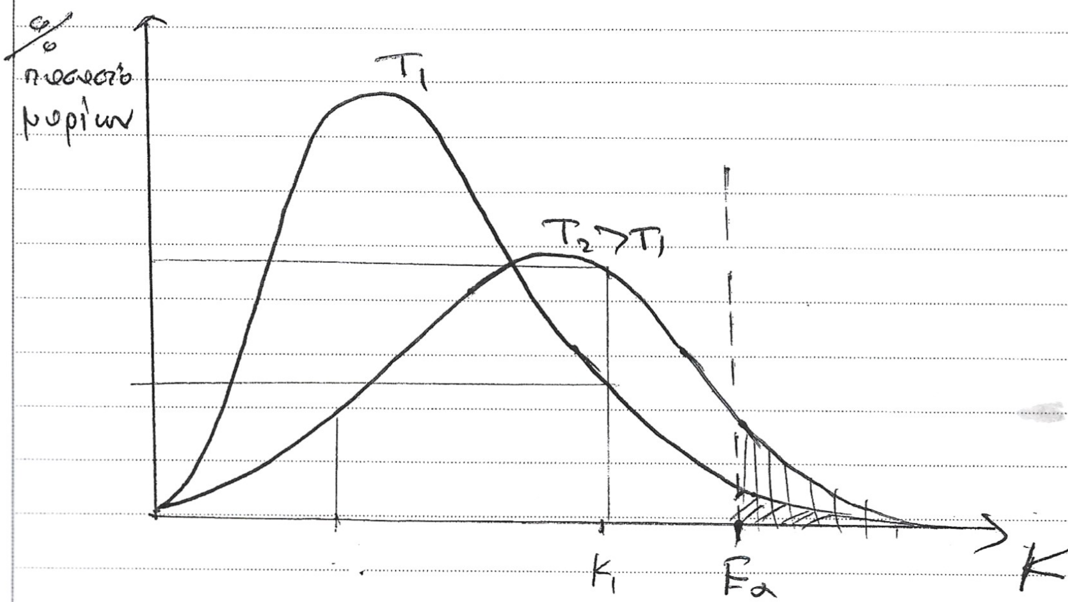
$\theta_{\alpha\rho\chi} = \theta_0 = 20°C \qquad v_{\mu_{\alpha\rho\chi}} = v_0$

$\theta_1 = \theta_0 + 10 = 20 + 10 = 30°C \qquad v_1 = 2v_0$

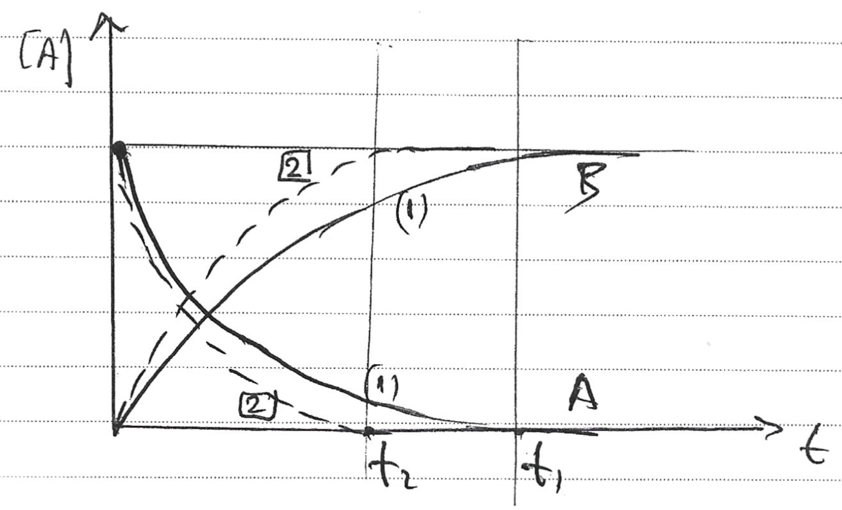
$\theta_2 = \theta_1 + 10 = \theta_0 + 2 \cdot 10 = 40°C \qquad v_2 = 2v_1 = 2^2 \cdot v_0$

$\theta_3 = \theta_2 + 10 = \theta_0 + 3 \cdot 10 = 50°C \qquad v_3 = 2v_2 = 2^3 \cdot v_0$

$\theta_\nu = \theta_0 + \nu \cdot 10 \Longrightarrow v_\nu = 2^\nu \cdot v_0$



$$A \longrightarrow 2B$$



χρόνος — θερμοκρασία

$t_1 \longrightarrow T_1$

$t_2 < t_1 \rightarrow T_2 > T_1$

Δηλ. η $υ_ν$ ↑ (η αντίδραση γίνεται πιο γρήγορα)
άρα $T_2 > T_1$.

Άρα αν δοθεί διάγραμμα όπου οι καμπύλες $c = f(t)$ καταλήγουν στις ίδιες τιμές (τελικές) των συγκεντρώσεων αλλά οριζοντιώνονται σε λιγότερο χρόνο (δηλ. η αντίδραση τελειώνει πιό γρήγορα) ⇒ η T ↑ (εφόσον δοθεί ότι δεν έγινε χρήση καταλύτη ούτε ↑ η επιφάνεια επαφής των στερεών)

(5) Ακτινοβολίες: Αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης $\Rightarrow$ ουσιαστικά $\downarrow E_a$

(6) Καταλύτες: (Προσοχή! Δεν επιταχύνονται όλες οι αντιδράσεις με καταλύτη).

π.χ. $$2H_2O_2 \xrightarrow{KI_{(aq)}} 2H_2O + O_2$$

βιομηχανία

$$CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow[Pd/C,\ Pt]{Ni} CH_3CH_3$$

εργαστήριο

$\boxed{\text{Ερμηνεία δράσης του καταλύτη}}$.

1η θεωρία (των ενδιάμεσων προϊόντων)

Χωρίς καταλύτη: $A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$, E_{a_1}, $\Delta H < 0$

(1) η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο

Με καταλύτη (Κ) η αντίδραση γίνεται π.χ. σε 2 στάδια (αλλάζει ο μηχανισμός της)

(2)

1ο στάδιο: $A + \cancel{K} \longrightarrow \cancel{(AK)}$

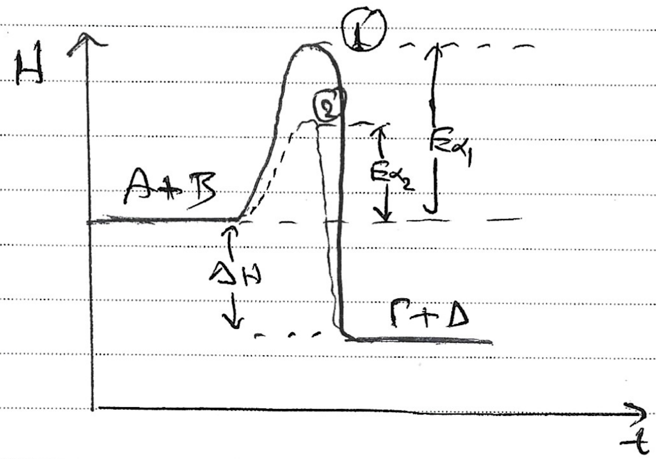
ενδιάμεσο προϊόν

2ο στάδιο: $\cancel{(AK)} + B \longrightarrow \Gamma + \Delta + \cancel{K}$ (+)

$$A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$$

Άρα ο καταλύτης Κ αντιδρά με το Α,

που από μόνο του δεν ήταν δραστικό, και δίνει το ΑΚ που είναι πιο δραστικό. Το ΑΚ ως πολύ δραστικό αντιδρά γρήγορα με το Β.



$E_{\alpha_2} < E_{\alpha_1}$

Προσοχή η ΔΗ δεν αλλάζει. Μόνο η $E_\alpha \downarrow$ και η αντίδραση γίνεται με μεγαλύτερη ταχύτητα άρα σε μικρότερο χρόνο.

Παραδείγματα:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad E_{\alpha_1}$$

χωρίς καταλύτη

Με καταλύτη:

$$H_2O_2 + \cancel{I^-} \longrightarrow H_2O + \cancel{\boxed{OI^-}} \qquad (1^{\text{ο}} \text{ στάδιο})$$

$$\cancel{OI^-} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2 + \cancel{I^-} \qquad (2^{\text{ο}} \text{ στάδιο})$$

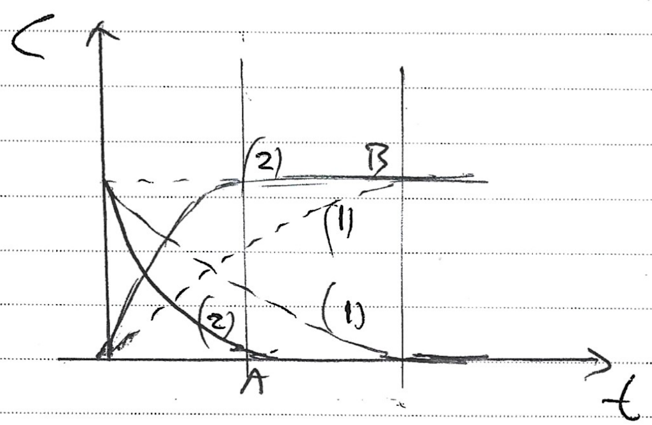
$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

Καταλύτης είναι η ουσία που συμμετέχει αρχικά ως αντιδρών στο 1ο στάδιο και αναπαράγεται στο 2ο στάδιο (εδώ το I^-) ως προϊ

<u>Ενδιάμεσο προϊόν</u> είναι αυτό που παράγεται στο 1ο στάδιο και αντιδρά στο 2ο στάδιο (εδώ το OI^-)

π.χ.

$$A \longrightarrow B$$



(1) : χωρίς καταλύτη

(2) : με καταλύτη

Δηλ. και στον καταλύτη (όπως και στην θερμοκρασία και στην επιφάνεια επαφής των στερεών) οι συγκεντρώσεις έχουν ίδια αρχική και τελική τιμή αλλά διαφορετικό t.

Νόμος ταχύτητας - Μηχανισμός αντίδρασης

Εισαγωγή Είδαμε ότι η στιγμιαία ταχύτητα $υ_t$ για μία αντίδραση

$$αA_{(g)} + βB_{(g)} \longrightarrow γΓ_{(g)} + δΔ_{(g)} \quad (1)$$

ορίζεται ως

$$υ_t = \frac{1}{α}υ_{A_t} = \frac{1}{β}υ_{B_t} = \frac{1}{γ}υ_{Γ_t} = \frac{1}{δ}υ_{Δ_t} \quad (2)$$

Αν υπολογιστεί η $υ_t$ τότε μπορούμε να βρούμε τις επιμέρους στιγμιαίες ταχύτητες ("prive") από

των A, B, Γ, Δ δηλ. τις $υ_{A_t}$, $υ_{B_t}$, $υ_{Γ_t}$, $υ_{Δ_t}$
και αντίστροφα

Πειραματικά για μία αντίδραση (1) προκύπτει μία εξίσωση (3) που λέγεται <u>Νόμος ταχύτητας</u> της αντίδρασης (1)

$$\boxed{υ_t = k[A]_t^x[B]_t^y} \quad (3)$$

όπου $υ_t$ είναι η στιγμιαία ταχύτητα της (1) σε χρονική στιγμή t και $[A]_t$, $[B]_t$ οι στιγμιαίες συγκεντρώσεις των <u>αντιδρώντων</u> τη στιγμή t.
Δηλ. στην αρχή της αντίδρασης (t=0) έχω

$$υ_0 = k[A]_0^x[B]_0^y$$

Όσο ο χρόνος περνά οι $[A]_t \downarrow$, $[B]_t \downarrow$
άρα $υ_t \downarrow$

<u>Παρατηρήσεις:</u>

- <u>x, y</u>: Υπολογίζονται πειραματικά
- <u>k</u>: "σταθερά ταχύτητας" της αντίδρασης
- <u>Τάξη αντίδρασης</u>: είναι το άθροισμα των εκθετών (x+y)

Επίσης λέμε ότι η αντίδραση είναι "x τάξης" ως προς A και "y τάξης" ως προς B.

- Στην (3) μπαίνουν οι συγκεντρώσεις αερίων αντιδρώντων (g) και όσων είναι σε υδατικό διάλυμα (aq). Τα στερεά (s) και καθαρά υγρά (l) παραλείπονται αφού έχουν σταθερή συγκέντρωση

- Έχω από (3)

$$K = \frac{v_t}{[A]_t^x \, [B]_t^y}$$

⇨ Αν δοθούν σε άσκηση οι μονάδες μέτρησης της K μπορώ να βρω την τάξη $(x+y)$ της αντίδρασης, π.χ

αν $K \rightarrow \frac{L}{mol \cdot s}$ τότε

$$\frac{L}{mol \cdot s} = \frac{\frac{mol}{L \cdot s}}{\left(\frac{mol}{L}\right)^x \left(\frac{mol}{L}\right)^y} \Rightarrow \frac{L}{mol \cdot s} = \frac{\left(\frac{mol}{L}\right)\frac{1}{s}}{\left(\frac{mol}{L}\right)^{(x+y)}} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} \cancel{\frac{1}{s}} = \left(\frac{mol}{L}\right)^{1-(x+y)} \cdot \cancel{\frac{1}{s}} \Rightarrow$$

$$-1 = 1 - (x+y) \Rightarrow (x+y) = 2 \Rightarrow 2^{ης} \text{ τάξης}$$

<u>Από τι εξαρτάται η τιμή της K:</u>

i) Από τη θερμοκρασία T. Όσο $T\uparrow \Rightarrow K\uparrow \Rightarrow$
$\Rightarrow v_t \uparrow$

ii) Από την επιφάνεια επαφής των στερεών (s) αντιδρώντων (αν υπάρχουν)
Όσο ↑ η επιφάνεια επαφής $\Rightarrow K\uparrow \Rightarrow v_t\uparrow$

iii) Από την ύπαρξη καταλύτη $\Rightarrow K\uparrow \Rightarrow v_t\uparrow$

<u>Προσοχή!</u> Η τιμή της K δεν επηρεάζεται από τις τιμές των συγκεντρώσεων $[A]_t$, $[B]_t$

Μηχανισμός χημικής αντίδρασης

Χημικές Αντιδράσεις

(1) Απλές ή στοιχειώδεις αντιδράσεις

(2) Πολύπλοκες αντιδράσεις

(1) Απλές ή στοιχειώδεις αντιδράσεις

Είναι αυτές που γίνονται σε ένα στάδιο. Σε αυτές οι εκθέτες x, y ισούνται με τους συντελεστές α, β των αντιδρώντων.

Αντίστροφα: Αν σε μία αντίδραση οι εκθέτες x, y ισούνται με τους συντελεστές α, β τότε η αντίδραση δεν είναι οπωσδήποτε απλή π.χ. έστω

$$A + B \rightarrow AB$$

με $\upsilon = k[A][B]$ αλλά γίνεται σε δύο στάδια

Αργό στάδιο: $A + B \rightarrow E$

Γρήγορο »: $E \rightarrow AB$

Το αργό στάδιο όπως θα δούμε καθορίζει το νόμο της ταχύτητας άρα έχω $\upsilon = k[A][B]$ και η αντίδραση είναι πολύπλοκη.

(2) Πολύπλοκες Αντιδράσεις

Αυτές γίνονται σε τουλάχιστον 2 στάδια. Το αργό στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης δηλ. ο νόμος της ταχύτητας του αργού σταδίου ταυτίζεται με το Νόμο ταχύτητας της αντίδρασης.

π.χ. έστω η αντίδραση

$$2A + B \longrightarrow 2\Gamma + \Delta$$

με νόμο ταχύτητας

$$v = k[A][B] \quad (I)$$

Αφού οι εκθέτες δεν ταυτίζονται με τους συντελεστές η αντίδραση είναι πολύπλοκη. Το αργό στάδιο θα έχει τον ίδιο νόμο ταχύτητας και συντελεστές ίσους με τους εκθέτες της (I). Άρα

αργό στάδιο: $A + B \longrightarrow \cancel{(AB)^{\#}}$ ενδιάμεσο

γρήγορο στάδιο: $\cancel{(AB)^{\#}} \longrightarrow 2\Gamma + \Delta$ (+)

$$A + B \longrightarrow 2\Gamma + \Delta$$