

# ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

## ΓΕΝΙΚΑ

Η χημεία μεταξύ άλλων καλείται να δώσει απάντηση στο βασικό ερώτημα, πόσο γρήγορα και από ποιους παράγοντες επηρεάζεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης. Την απάντηση στο θέμα αυτό δίνει ο κλάδος της χημείας, *χημική κινητική*. Η χημική κινητική μεταξύ των άλλων μελετά την πορεία της αντίδρασης, δηλαδή τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται *στοιχειώδεις αντιδράσεις* ή *ενδιάμεσα στάδια* και το σύνολό τους αποτελεί το *μηχανισμό της αντίδρασης*.

### Η χημική κινητική μελετά

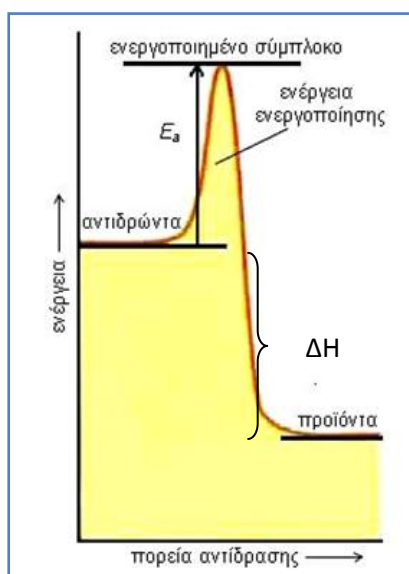
- Την ταχύτητα (ή το ρυθμό) που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση.
- Τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
- Το μηχανισμό της αντίδρασης

Σύντομη αναφορά στον όρο  
«Χημική κινητική»

## ΠΩΣ ΟΔΗΓΟΥΜΑΣΤΕ ΣΤΑ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ

### A] ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΩΝ Arrhenius

Για να αντιδράσουν δυο μόρια πρέπει να συγκρουστούν **αποτελεσματικά**, δηλαδή να έχουν κατάλληλη ταχύτητα και σωστό προσανατολισμό. Μια τέτοια σύγκρουση έχει ως συνέπεια να «σπάσουν» οι αρχικοί δεσμοί μορίων (αντιδρώντων) και να δημιουργηθούν νέοι (των προϊόντων).



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

### B] ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Κατά τη σύγκρουση των αντιδρώντων δημιουργείται ένα ενδιάμεσο προϊόν. Αυτό «απορροφά» την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται **ενεργητικό σύμπλοκο**. Τα προϊόντα είναι απλά το αποτέλεσμα της διάσπασης του.

Στο σχήμα φαίνεται το ενεργειακό περιεχόμενο (ενθαλπία  $H$ ) των αντιδρώντων και των προϊόντων, καθώς και η ενθαλπία  $\Delta H$ , της εξώθερμης αντίδρασης.

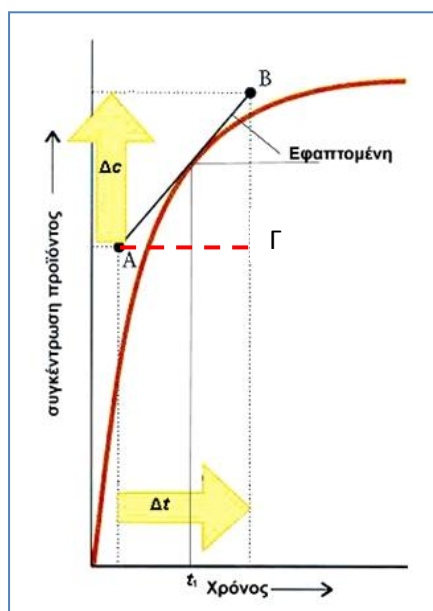
## ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Έστω  $[A]_{\alpha\rho\chi}$  η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος ή προϊόντος τη στιγμή  $t_1$  και  $[A]_{\tau\epsilon\lambda}$  η συγκέντρωση του ίδιου υλικού τη στιγμή  $t_1+\Delta t$ .

Ονομάζουμε ταχύτητα αντίδρασης του A, τον ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσής του.

$$\text{Ωστε: } v_A = \frac{[A]_{\tau\epsilon\lambda} - [A]_{\alpha\rho\chi}}{\Delta t} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (1)$$

Όταν  $\Delta t \rightarrow 0$ , τότε η ταχύτητα ονομάζεται στιγμιαία την στιγμή  $t_1$ , ενώ όταν το  $\Delta t$  δεν μπορεί να θεωρηθεί στιγμιαίο (μικρό σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης), τότε η ταχύτητα ονομάζεται μέση στο χρονικό διάστημα  $t_1$  έως  $t_2 = t_1 + \Delta t$ .



Στο σχήμα καταγράφεται η διαδικασία εύρεσης της στιγμιαίας ταχύτητας με την οποία το προϊόν του παραδείγματος αυξάνει τη συγκέντρωσή του, τη στιγμή  $t_1$ .

Επιγραμματικά:

- Εφαπτομένη
- Τρίγωνο ABΓ.
- Πηλίκο  $\Delta C/\Delta t$  (κλίση), αυτό ήταν!

Σε ασκήσεις που επέλεξα θα δείτε αναλυτικά τη διαδικασία υπολογισμού στιγμιαίας και μέσης ταχύτητας.

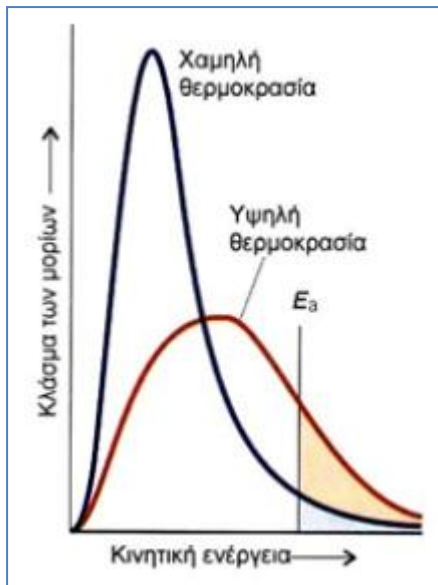
## ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

**Η συγκέντρωση** (Όταν αυξάνεται σημαίνει αύξηση αριθμού συγκρούσεων δηλαδή  $v \uparrow$ ).

**Πίεση** (Στα αντιδρώντα υπάρχει αέριο και η σχέση  $P=C.R.T$  που προκύπτει από την καταστατική εξίσωση των αερίων, εξηγεί γιατί όταν  $P \uparrow \rightarrow v \uparrow$ ).

**Επιφάνεια επαφής στερεών** (Τα στερεά συμμετέχουν στις αντιδράσεις με τα επιφανειακά τους μόρια. Επομένως ο λεπτός διαμερισμός και η σπογγώδης μορφή αυξάνουν τη ταχύτητα αντίδρασης).

**Θερμοκρασία** (αύξηση θερμοκρασίας κατά  $10^\circ\text{C}$ , μπορεί να διπλασιάσει τη ταχύτητα της αντίδρασης!)



Στη φυσική (θερμοδυναμική), είναι γνωστό το διάγραμμα Maxwell-Boltzmann. Το διάγραμμα αναφέρεται στην κατανομή της κινητικής ενέργειας των μορίων ενός αερίου συστήματος. Λέει ότι σε κάποια θερμοκρασία  $T$ , υπάρχουν μόρια με πολύ μικρές ταχύτητες, μόρια με μεγάλες ταχύτητες, αλλά τα περισσότερα εμφανίζουν ενδιάμεσες ταχύτητες. Είναι αυτά που αντιστοιχούν στο όρος της καμπύλης. **Το «εμβαδόν» κάτω από τη καμπύλη σημαίνει πλήθος μορίων...**

Λέει ακόμη το διάγραμμα, ότι άμα αυξηθεί η θερμοκρασία, η καμπύλη μετατοπίζεται δεξιά, διατηρώντας όμως το «εμβαδόν» της. Αυτή η μετατόπιση δεν είναι αθώα σε ότι αφορά τη χημική

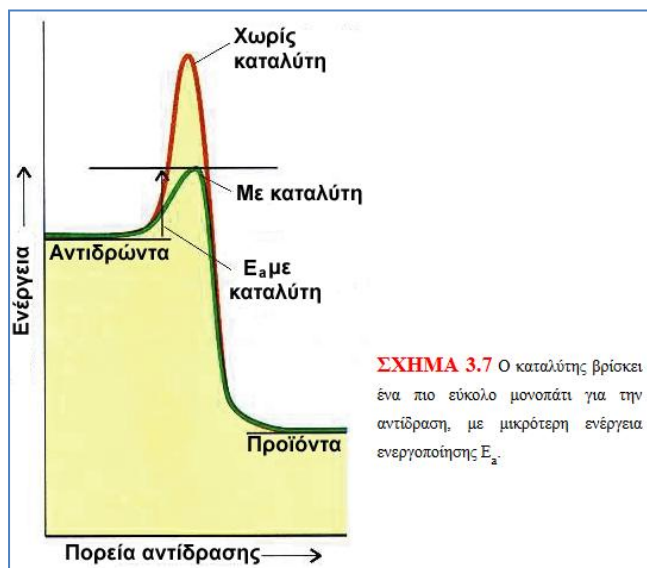
κινητική!

Πιο πολλά μόρια έχουν μεγάλες κινητικές ενέργειες (δείτε και συγκρίνετε τα γραμμοσκιαζόμενα «εμβαδά») και επομένως περισσότερες συγκρούσεις θα είναι αποτελεσματικές ( $\nu \uparrow$ )

**Ακτινοβολίες** (αλλάζουν το μηχανισμό ορισμένων αντιδράσεων, με συνέπεια  $\nu \uparrow$ )

**Καταλύτες** Είναι ουσίες που με τη παρουσία τους σε μικρές ποσότητες αυξάνουν (κυρίως) τη ταχύτητα μιας αντίδρασης και στο τέλος της αντίδρασης ουσιαστικά μένουν αμετάβλητοι σε ποσότητα και χημική σύσταση.

Ερμηνεία δράσης καταλύτη : Ο καταλύτης δημιουργεί μια άλλη πορεία για τη



πραγματοποίηση της αντίδρασης, **μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης.**

Και αυτό το κάνει είτε δημιουργώντας **ενδιάμεσα προϊόντα** (αλλαγή μηχανισμού!). είτε -ως στερεό υλικό- **προσροφά** στην επιφάνειά του αέρια ή υγρά αντιδρώντα και εξασθενίζει τους δεσμούς των μορίων με συνέπεια να αντιδρούν με ευκολία μεταξύ τους στη περιοχή όπου έχουν προσροφηθεί και όπου παρατηρείται αυξημένη -τοπικά-

συγκέντρωση!

## ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Οι αντιδράσεις μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες τις *απλές ή στοιχειώδεις*, που πραγματοποιούνται σ' ένα στάδιο και τις *πολύπλοκες*, που πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια. Στην δεύτερη περίπτωση, το βραδύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Για μια αντίδραση της γενικής μορφής  $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \gamma\text{Γ} + \delta\text{Δ}$  βρίσκεται πειραματικά:

$$v = k [\text{A}]^{\chi} [\text{B}]^{\psi} \text{ νόμος ταχύτητας}$$

όπου,

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

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

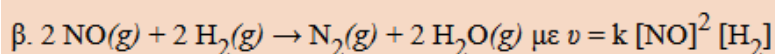
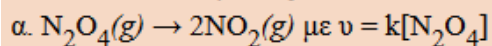
$\chi$ ,  $\psi$ : αριθμοί που προκύπτουν πειραματικά.

Ας τονίσουμε ορισμένα σημεία...

- Η αντίδραση χαρακτηρίζεται  $\chi$  τάξης ως προς A,  $\psi$  τάξης ως προς B και  $\chi+\psi$  είναι η ολική τάξη.
- Οι εκθέτες παίρνουν τιμές μικρούς ακέραιους αριθμούς 0,1,2, ... Σε κάποιες περιπτώσεις οι εκθέτες είναι κλασματικοί ή και αρνητικοί!
- Αν  $\chi=\alpha$  και  $\psi=\beta$  τότε η αντίδραση είναι απλή και δεν έχει μηχανισμό. Αν δεν ισχύουν οι εξισώσεις, τότε η αντίδραση έχει μηχανισμό με το βραδύτερο στάδιο να καθορίζει τη ταχύτητα.
- Τα στερεά παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας.
- Οι μονάδες της σταθεράς K, ποικίλουν, ανάλογα με τη τάξη της αντίδρασης...

Παράδειγμα απλό που βοηθά στη διαχείριση όρων που αναφέραμε.

Δίνονται οι αντιδράσεις:

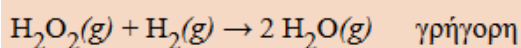
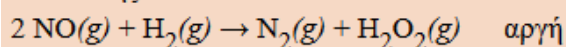


Ποια είναι η τάξη κάθε αντίδρασης και να προτείνετε μηχανισμό σε κάθε περίπτωση.

ΛΥΣΗ

α. Η αντίδραση είναι 1<sup>ης</sup> τάξεως και είναι απλή

β. Η αντίδραση είναι τρίτης τάξης, δεν είναι απλή και τα πιθανά ενδιάμεσα στάδιά της είναι:



Παράδειγμα εμπέδωσης  
θεωρίας νόμου  
ταχύτητας

#### ΣΗΜΕΙΩΣΗ

Ο νόμος της ταχύτητας αναφέρεται **στο αντιδρών σύστημα**. Μη συγχέετε το νόμο της ταχύτητας, με τη **ταχύτητα αντίδρασης ή σχηματισμού ενός μέλους** της αντίδρασης. Δυστυχώς στο σχολικό βιβλίο η σύγχυση θαρρείς και είναι ο σκοπός ...

*ΕΚΤΟΣ ΥΛΗΣ :* Η γνώμη μου είναι ότι ο νόμος ταχύτητας εκφράζει τη «βούληση» των αντιδρώντων να αντιδράσουν και να δώσουν προϊόντα και όχι κάποια ταχύτητα που να μπορώ να καταλάβω. Χρησιμοποιώ όμως τον όρο «ταχύτητα αντίδρασης του συστήματος» για να γίνει η διάκριση με τη ταχύτητα  $\Delta C/\Delta t$  μέλους της αντίδρασης, την οποία αντιλαμβάνομαι πλήρως αφού είναι σε **αρμονία** με τη ταχύτητα ( $\Delta x/\Delta t$ ) που αφορά μελέτη κινήσεων στη φυσική της Α' τάξης ΓΕΛ.

Οι μαθητές διδάσκονται μέση και στιγμιαία ταχύτητα κίνησης καθώς και διαγράμματα  $x-t$  (θέσης-χρόνου) και έτσι η μελέτη  $\Delta C/\Delta t$  είναι μια ευκαιρία να θυμηθούν και να επαναλάβουν τεχνικές προσέγγισης του όρου ταχύτητα –τεχνικές που διδάχτηκαν στη φυσική- στο χώρο της χημείας!

Δυστυχώς όμως στη χημεία επικρατεί χάος...