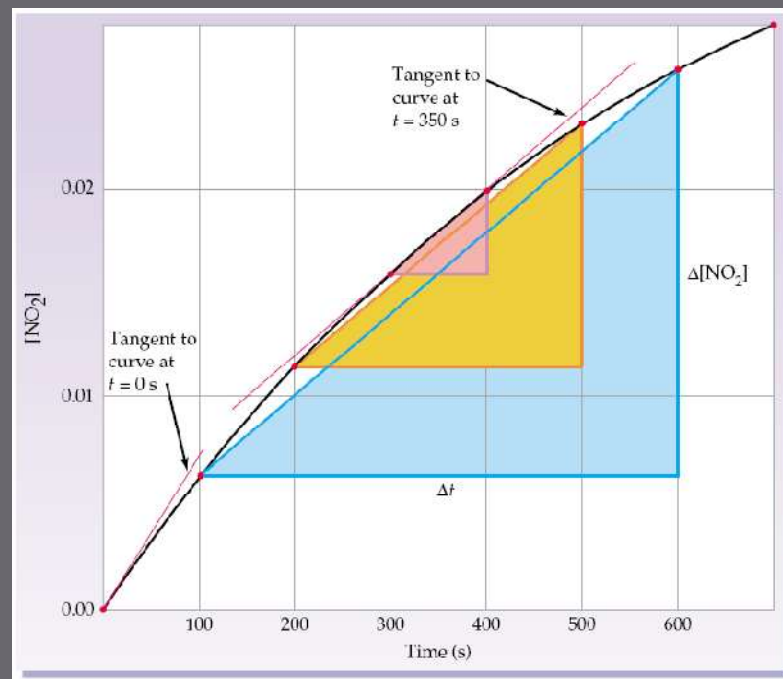


Ενότητα 11^η: Χημική Κινητική

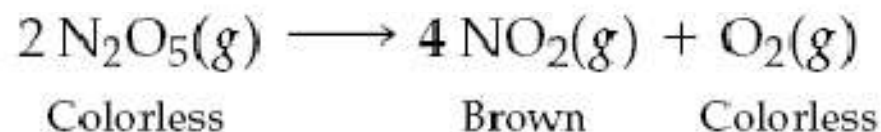


Ταχύτητες Αντίδρασης

2

Ως **ταχύτητα αντίδρασης** ορίζεται είτε η αύξηση της συγκέντρωσης ενός προϊόντος ανά μονάδα χρόνου είτε η μείωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ανά μονάδα χρόνου.

Λαμβάνεται ως παράδειγμα η θερμική αποικοδόμηση του N_2O_5 :



Η ταχύτητα σχηματισμού του O_2 περιγράφεται ως εξής:

$$\text{Rate of formation of } O_2 = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\text{Conc of } O_2 \text{ at time } t_2 - \text{Conc of } O_2 \text{ at time } t_1}{t_2 - t_1}$$

Όπου $\Delta[O_2]$ είναι η μεταβολή της μοριακής συγκέντρωσης και Δt το χρονικό διάστημα στο οποίο συνέβη η μεταβολή.

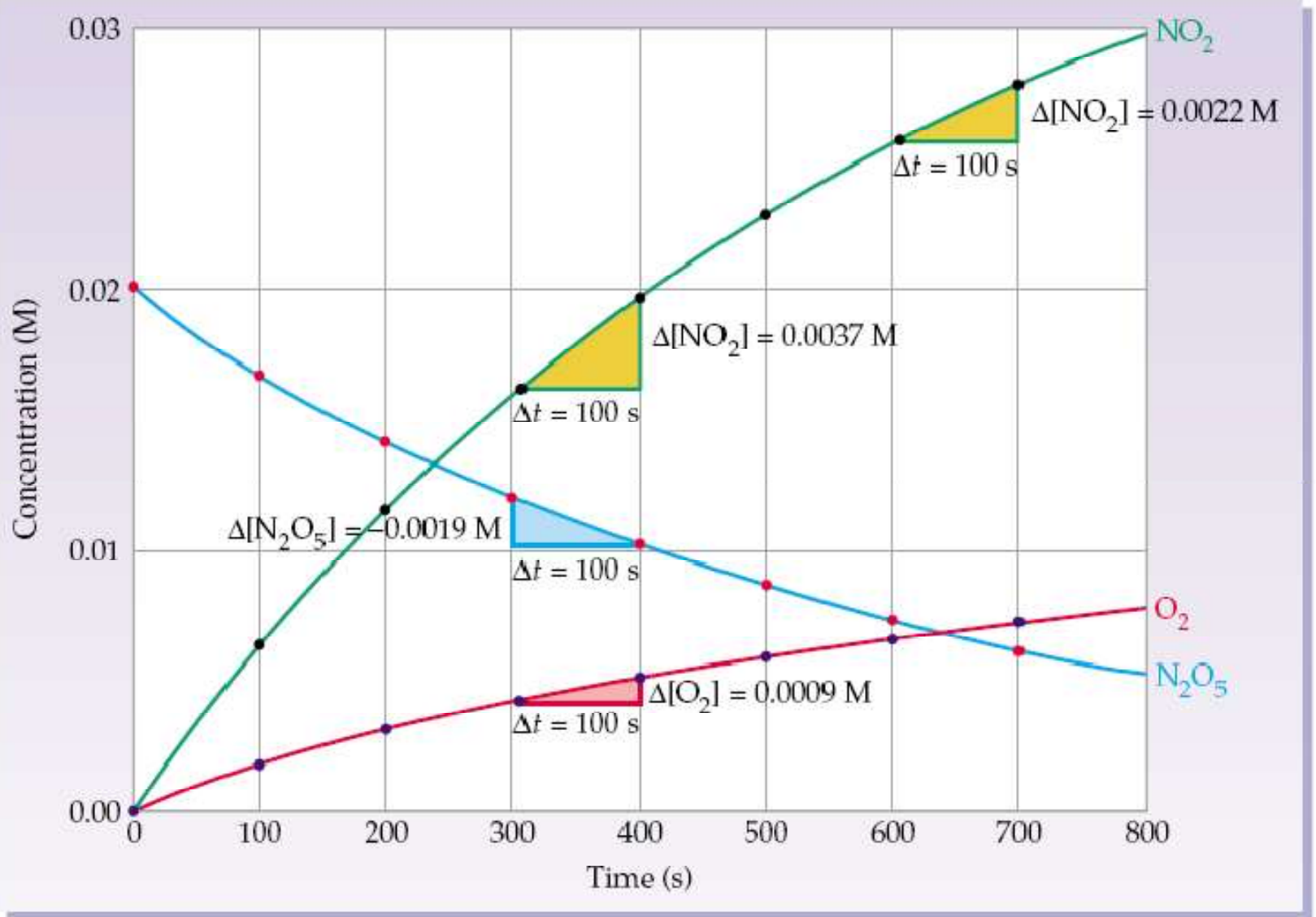
Ταχύτητες Αντίδρασης

3

Οι μονάδες της ταχύτητας αντίδρασης είναι μοριακότητα (M) ανά δευτερόλεπτο (s) , δηλαδή M/s ή mole/(L·s).

Επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης είναι θετικό μέγεθος, θα πρέπει η κατανάλωση ενός αντιδρώντος να υποδεικνύεται με το σήμα μείον (-) μπροστά από την τιμή.

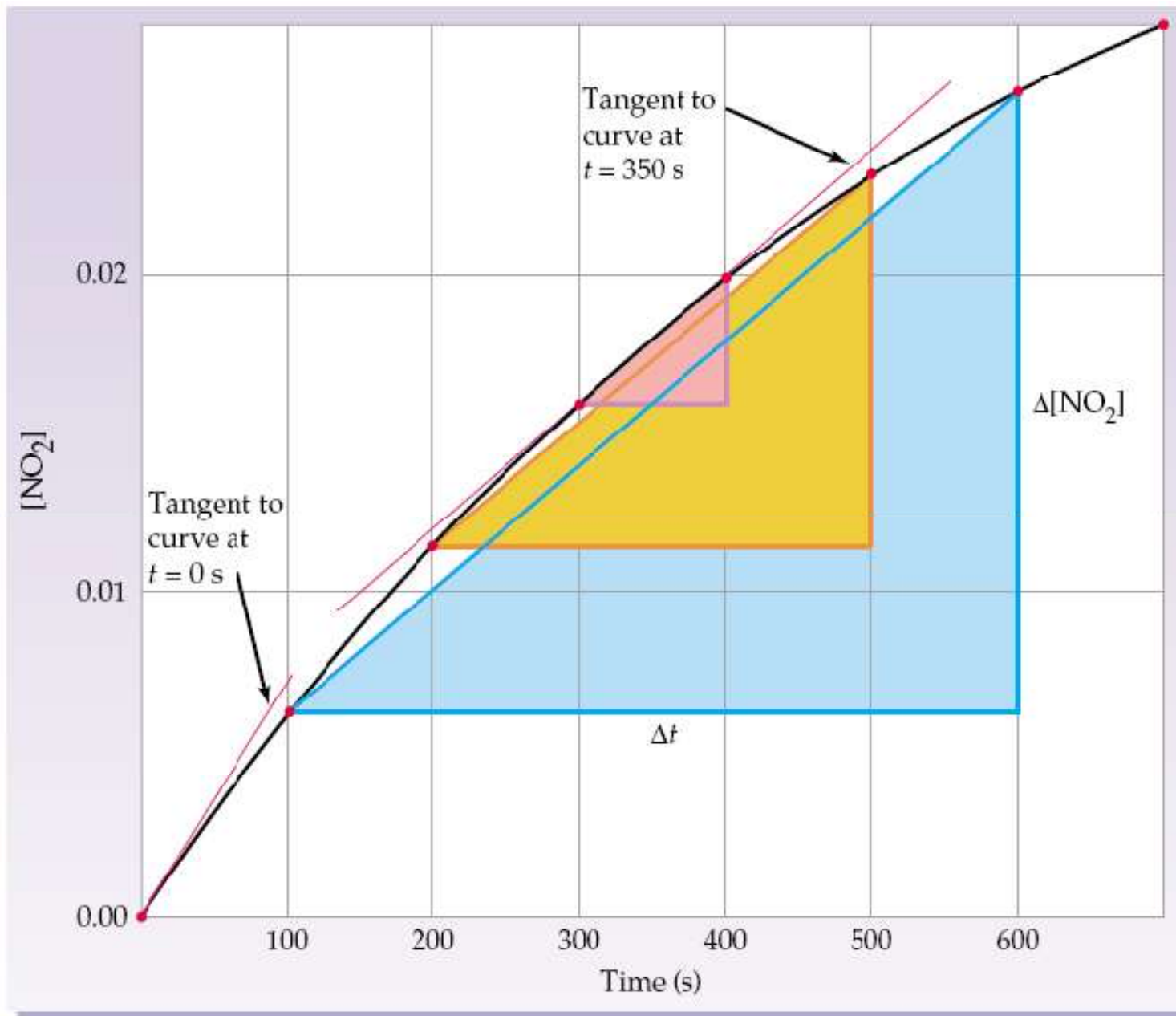
$$\begin{aligned}\text{Rate of decomposition of N}_2\text{O}_5 &= \frac{-\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{-(0.0101 \text{ M} - 0.0120 \text{ M})}{400 \text{ s} - 300 \text{ s}} \\ &= 1.9 \times 10^{-5} \text{ M/s}\end{aligned}$$



Ταχύτητες Αντίδρασης

Είναι σημαντικό, όταν γίνεται αναφορά σε ταχύτητα αντίδρασης, να συγκεκριμενοποιείται η χρονική στιγμή, γιατί **καθώς η αντίδραση βαίνει στο τέλος της η ταχύτητά της μειώνεται λόγω εξαντλήσεως των αντιδρώντων.**

Έτσι, συχνά είναι αναγκαίο να καταγράφεται η ταχύτητα της αντίδρασης μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή και όχι καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Αυτό δίνεται από την κλίση της εφαπτομένης στο σημείο της καμπύλης αντίδρασης (καμπύλη συγκέντρωσης / χρόνου) που αντιστοιχεί στον χρόνο αυτό και ονομάζεται **στιγμιαία ταχύτητα**. Η στιγμιαία ταχύτητα στην αρχή μιας αντίδρασης ($t = 0$) ονομάζεται **αρχική ταχύτητα**.



Οι Νόμοι Ταχύτητας & Τάξη Αντίδρασης

7

Λαμβάνεται η παρακάτω γενική αντίδραση:



Όπου A και B τα αντιδρώντα και a , b οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της ισοσταθμισμένης αντίδρασης. Η εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από τη συγκέντρωση του κάθε αντιδρώντος δίνεται από μία εξίσωση που ονομάζεται **νόμος της ταχύτητας**.

$$\text{Rate} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n$$

Όπου k είναι μια σταθερά αναλογικότητας που ονομάζεται **σταθερά ταχύτητας**. Οι εκθέτες m και n στο νόμο της ταχύτητας υποδεικνύουν πόσο ευαίσθητη είναι η ταχύτητα σε μεταβολές της $[A]$ ή της $[B]$ και συνήθως δεν σχετίζονται με τους συντελεστές a και b της ισοσταθμισμένης αντίδρασης. Γι απλές αντιδράσεις οι εκθέτες είναι μικροί ακέραιοι, αλλά για πιο πολύπλοκες αντιδράσεις μπορεί να είναι αρνητικοί, μηδέν ή κλάσματα.

Οι Νόμοι Ταχύτητας & Τάξη Αντίδρασης

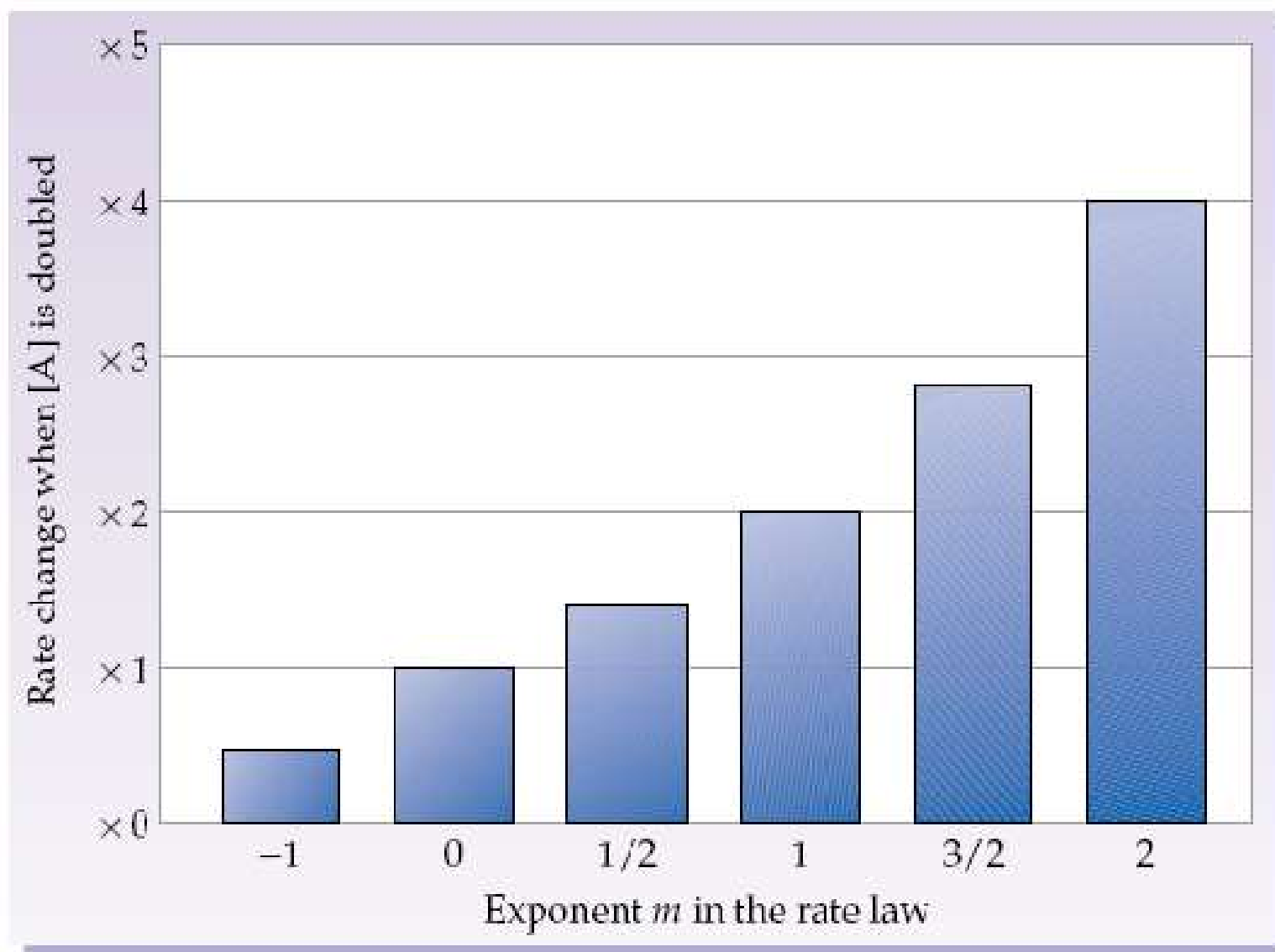
8

Εκθέτης 1 σημαίνει ότι η ταχύτητα εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος. Εκθέτης 0 σημαίνει ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από το συγκεκριμένο αντιδρών (π.χ. $[A]^0 = 1$). Εκθέτης -1 σημαίνει ότι η ταχύτητα μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αντιδρώντος.

Οι τιμές των εκθετών m και n καθορίζουν την τάξη αντίδρασης σε σχέση με το αντιδρών A και B, αντίστοιχα. Το άθροισμα των εκθετών ($m + n$) καθορίζει τη συνολική τάξη αντίδρασης. Για παράδειγμα, η αντίδραση

$$\text{Rate} = k[A]^2[B] \quad m = 2; n = 1; \text{ and } m + n = 3$$

είναι 1^{ης} τάξεως σε σχέση με το B, 2^{ης} τάξεως σε σχέση με το A και 3^{ης} τάξεως συνολικά.



Οι Νόμοι Ταχύτητας & Τάξη Αντίδρασης

10

Οι τιμές των εκθετών στο νόμο της ταχύτητας προσδιορίζονται πειραματικά. Δεν μπορούν να υποτεθούν από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Balanced Chemical Equations and Experimentally Determined Rate Laws for Some Reactions

Reaction	Rate Law
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq) \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}(aq) + \text{H}^+(aq) + \text{Br}^-(aq)$	Rate = $k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$
$\text{HCO}_2\text{H}(aq) + \text{Br}_2(aq) \longrightarrow 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{Br}^-(aq) + \text{CO}_2(g)$	Rate = $k[\text{Br}_2]$
$\text{BrO}_3^-(aq) + 5 \text{Br}^-(aq) + 6 \text{H}^+(aq) \longrightarrow 3 \text{Br}_2(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$	Rate = $k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$
$\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \longrightarrow 2 \text{HI}(g)$	Rate = $k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$\text{CH}_3\text{CHO}(g) \longrightarrow \text{CH}_4(g) + \text{CO}(g)$	Rate = $k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

Πειραματικός Προσδιορισμός του Νόμου Ταχύτητας

11

Μια μέθοδος προσδιορισμού των τιμών των εκθετών στο νόμο της ταχύτητας είναι η διεξαγωγή μιας σειράς πειραμάτων, στα οποία γίνεται μέτρηση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης σε συνάρτηση με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Initial Concentration and Rate Data for the Reaction
 $2 \text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(g)$

Experiment	Initial [NO]	Initial [O ₂]	Initial Rate of Formation of NO ₂ (M/s)
1	0.015	0.015	0.048
2	0.030	0.015	0.192
3	0.015	0.030	0.096
4	0.030	0.030	0.384

Πειραματικός Προσδιορισμός του Νόμου Ταχύτητας

12

Οι μετρήσεις δείχνουν ότι όταν η συγκέντρωση του NO διπλασιάζεται, η ταχύτητα τετραπλασιάζεται, δηλαδή η ταχύτητα εξαρτάται από $[\text{NO}]^2$. Ομοίως, όταν η συγκέντρωση του O_2 διπλασιάζεται, και η ταχύτητα διπλασιάζεται, δηλαδή η ταχύτητα εξαρτάται από $[\text{O}_2]^1$. Συνεπώς:

$$\text{Rate} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Αυτή η μεθοδολογία χρησιμοποιεί αρχικές ταχύτητες για την αποφυγή επιπλοκών από την ανάστροφη αντίδραση, όταν τα προϊόντα αυξηθούν σημαντικά σε συγκέντρωση. Εάν η ταχύτητα της ανάστροφης αντίδρασης γίνει συγκρίσιμη με την ταχύτητα της αντίδρασης, τότε η ταχύτητα της αντίδρασης θα εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των προϊόντων.

Πειραματικός Προσδιορισμός του Νόμου Ταχύτητας

13

Η χρησιμότητα του προσδιορισμού του νόμου της ταχύτητας έγκειται και στο γεγονός ότι μπορεί να υπολογιστεί και η σταθερά της ταχύτητας, k . Η κάθε αντίδραση έχει τη δική της χαρακτηριστική τιμή k , η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αλλά όχι από την συγκέντρωση.

$$k = \frac{\text{Rate}}{[\text{NO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{0.048 \frac{\text{M}}{\text{s}}}{(0.015 \text{ M})^2(0.015 \text{ M})} = 1.4 \times 10^4 / (\text{M}^2 \cdot \text{s})$$

Πειραματικός Προσδιορισμός του Νόμου Ταχύτητας

14

Οι μονάδες της k σ' αυτό το παράδειγμα είναι $1/(M^2 \cdot s)$, αλλά οι μονάδες της k δεν είναι σταθερές και εξαρτώνται από τη συνολική τάξη της αντίδρασης.

Rate Law	Overall Reaction Order	Units for k
Rate = k	Zeroth order	M/s or $M s^{-1}$
Rate = $k[A]$	First order	$1/s$ or s^{-1}
Rate = $k[A][B]$	Second order	$1/(M \cdot s)$ or $M^{-1} s^{-1}$
Rate = $k[A][B]^2$	Third order	$1/(M^2 \cdot s)$ or $M^{-2} s^{-1}$

Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας για Αντίδραση 1^{ης} Τάξεως

15

Ας υποθεθεί η παρακάτω απλή αντίδραση πρώτης τάξεως:



Μια **αντίδραση πρώτης τάξεως** είναι αυτή της οποίας η ταχύτητα εξαρτάται από ένα αντιδρών, υψωμένο εις την πρώτη.

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

Με μαθηματικές μετατροπές, ο νόμος της ταχύτητας μετατρέπεται σε μια έκφραση, η οποία ονομάζεται **ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας**.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας για Αντίδραση 1^{ης} Τάξεως

16

Στην παραπάνω εξίσωση, το $[A]_0$ προσδιορίζει την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος ($t = 0$) και το $[A]_t$ τη συγκέντρωση του αντιδρώντος σε χρόνο t .

Έτσι, ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας είναι μια εξίσωση συγκέντρωσης – χρόνου, με την οποία μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του A σε οποιοδήποτε χρόνο t .

Ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί ο χρόνος που απαιτείται, έτσι ώστε η αρχική συγκέντρωση να μειωθεί σ' ένα συγκεκριμένο επίπεδο.

Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας για Αντίδραση 1^{ης} Τάξεως

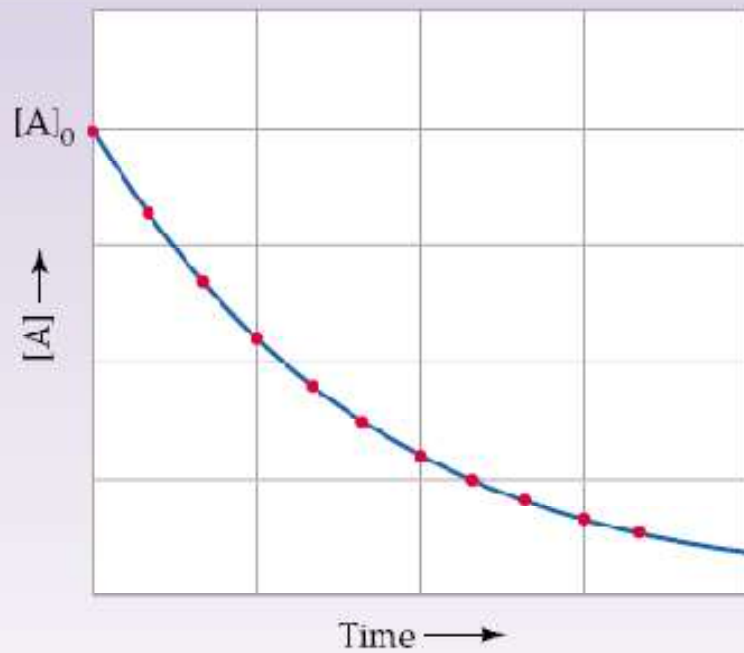
17

Ο ολοκληρωμένος νόμος μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

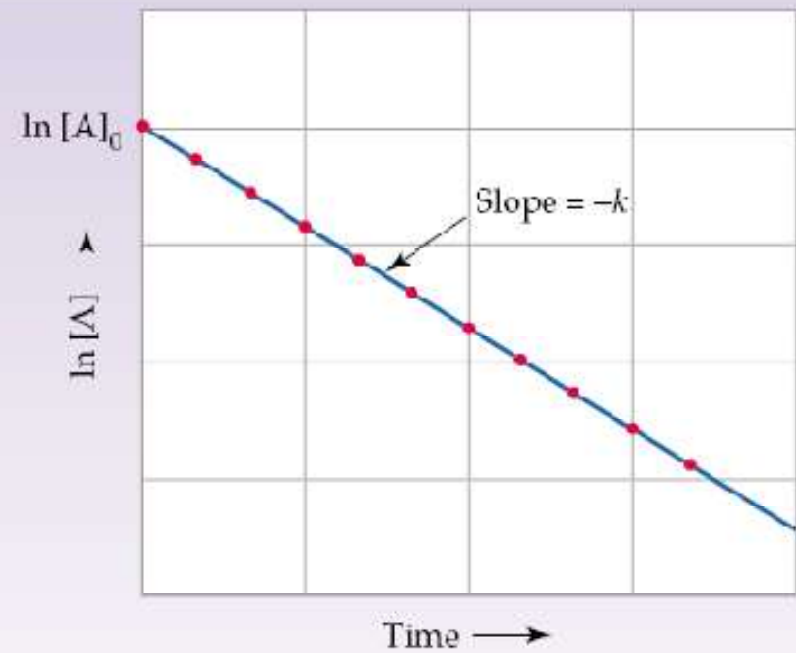
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [A]_t & = & (-k)t & + & \ln [A]_0 \\ \uparrow & & \uparrow \uparrow & & \uparrow \\ y & & m \ x & & b \end{array}$$

Η παραπάνω έκφραση δηλώνει ότι το $\ln[A]_t$ είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου. Δηλαδή, ένα γράφημα $\ln[A] - t$ δίνει ευθεία γραμμή, της οποίας η κλίση της ευθείας είναι ίση με $-k$ και το σημείο τομής με τον άξονα y ίσο με $\ln[A]_0$.



(a)



(b)

Χρόνος Ημιζωής μιας Αντίδρασης 1^{ης} Τάξεως

19

Ο **χρόνος ημιζωής** μιας αντίδρασης, ο οποίος συμβολίζεται ως $t_{1/2}$, είναι ο χρόνος που απαιτείται για τη μείωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος στο μισό της αρχικής.

Με βάση τον ολοκληρωμένο νόμο της ταχύτητας ισχύει ότι:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Όταν $t = t_{1/2}$, τότε $[A]_t/[A]_0 = 1/2$. Συνεπώς:

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\text{so } t_{1/2} = \frac{-\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{or } t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

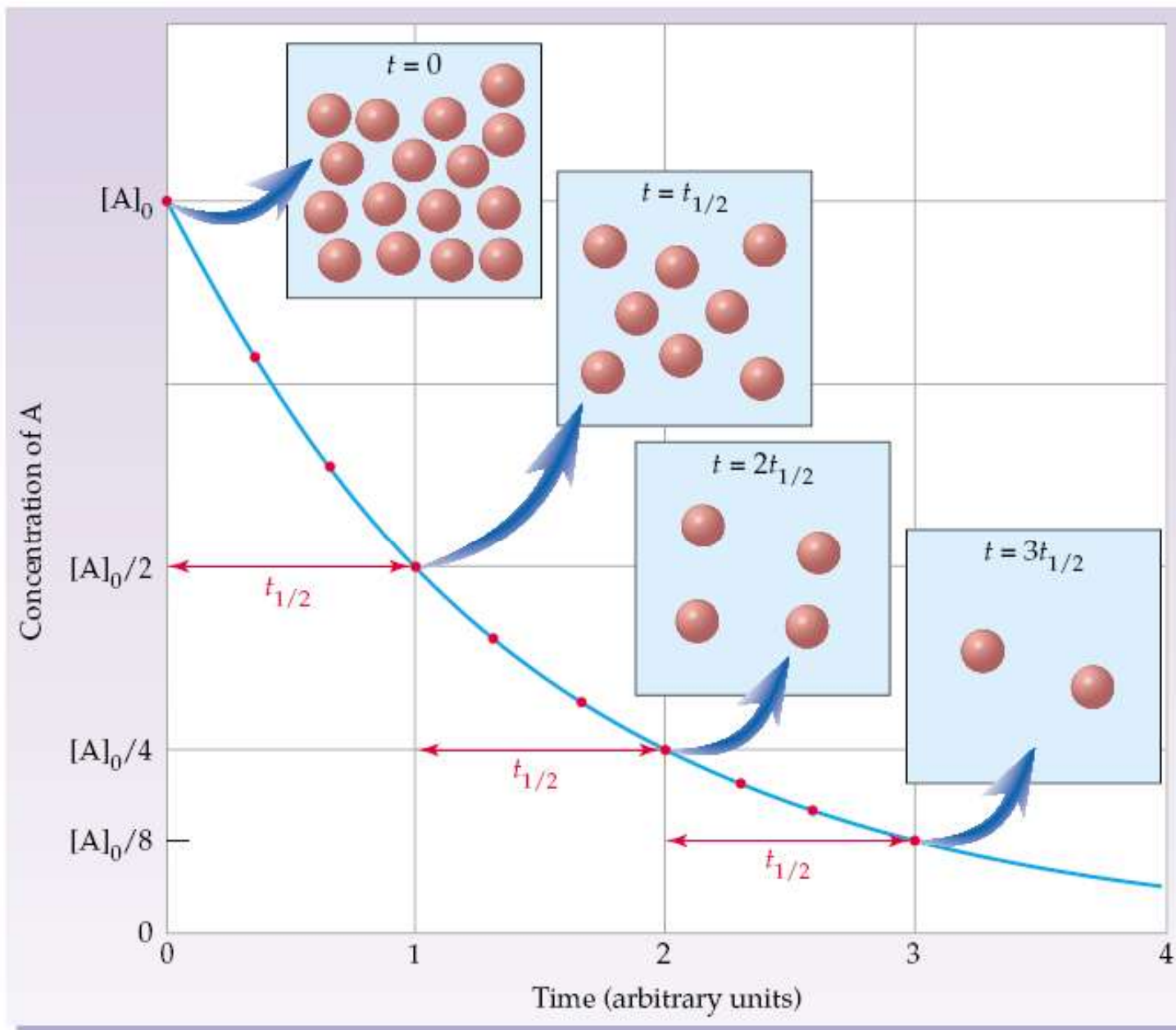
Χρόνος Ημιζωής μιας Αντίδρασης 1^{ης} Τάξεως

20

Ο χρόνος ημιζωής, λοιπόν, υπολογίζεται εύκολα εάν είναι γνωστή από τη σταθερά ταχύτητας k .

Ο χρόνος ημιζωής μιας αντίδρασης πρώτης τάξεως είναι σταθερός, γιατί εξαρτάται μόνο από τη σταθερά ταχύτητας και όχι από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος.

Αντιθέτως, σε αντιδράσεις που δεν είναι πρώτης τάξεως, ο χρόνος ημιζωής εξαρτάται από τη συγκέντρωση.



Αντιδράσεις 2^{ης} Τάξεως

22

Η αντίδραση δευτέρας τάξεως είναι αυτή της οποίας η ταχύτητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος υψωμένο εις τη δευτέρα ή από τις συγκεντρώσεις δύο αντιδρώντων υψωμένες εις την πρώτη.

Για μια απλή αντίδραση, ισχύει ότι:



$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \overset{\uparrow}{y} kt + \frac{1}{[A]_0} \overset{\uparrow}{b}$$

$\uparrow \uparrow$
 mx

Αντιδράσεις 2^{ης} Τάξεως

23

Με βάση αυτούς τους υπολογισμούς, συνάγεται το συμπέρασμα ότι:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

\uparrow $\uparrow\uparrow$ \uparrow
 y mx b

Δηλαδή, η παραπάνω εξίσωση δηλώνει ότι ένα γράφημα $1/[A] - t$ είναι ευθεία γραμμή με κλίση ίση με k και σημείο τομής με τον άξονα y ίσο με $1/[A]_0$. Έτσι, δημιουργώντας ένα τέτοιο γράφημα, είναι δυνατό να βρεθεί αν η αντίδραση είναι 2^{ης} τάξεως.

Αντιδράσεις 2^{ης} Τάξεως

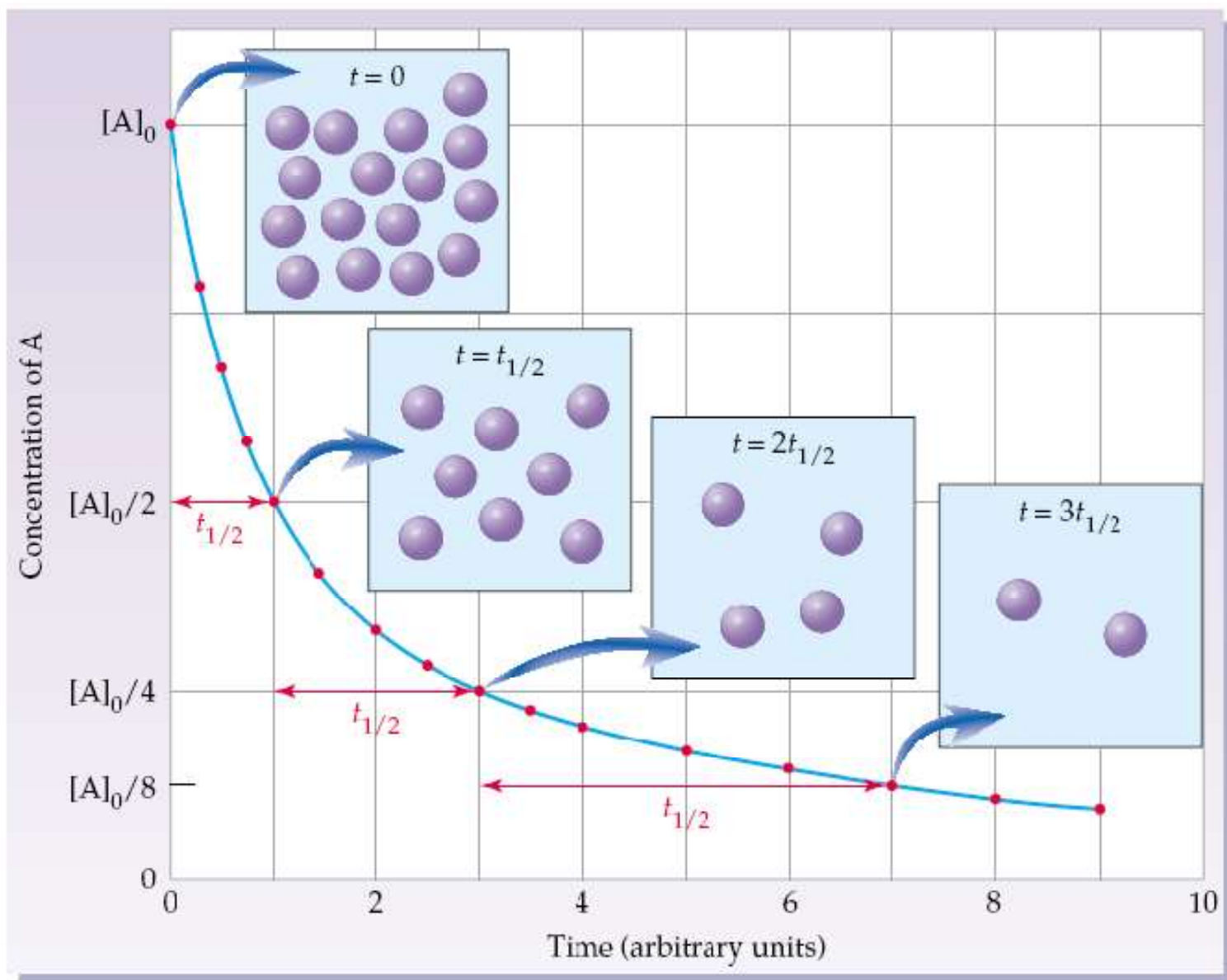
Η έκφραση για το χρόνο ημιζωής μιας αντίδρασης 2^{ης} τάξεως μπορεί να ληφθεί, αν στον ολοκληρωμένο νόμο της ταχύτητας αντικατασταθεί $[A]_t = [A]_0/2$ και $t = t_{1/2}$.

$$\frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{2}\right)} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\text{so } t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

$$\text{or } t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Εν αντιθέσει με τις αντιδράσεις 1^{ης} τάξεως, ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση του A στο μισό σε μια αντίδραση 2^{ης} τάξεως εξαρτάται από αμφότερα την αρχική συγκέντρωση του A και τη σταθερά ταχύτητας.



Characteristics of First- and Second-Order Reactions of the Type
 $A \longrightarrow \text{Products}$

	First-Order	Second-Order
Rate law	$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$	$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$
Concentration–time equation	$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
Linear graph	$\ln [A]$ versus t	$\frac{1}{[A]}$ versus t
Graphical determination of k	$k = -(\text{Slope})$	$k = \text{Slope}$
Half-life	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ (constant)	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (not constant)

Αντιδράσεις Μηδενικής Τάξεως

27

Η αντίδραση μηδενικής τάξεως είναι αυτή η οποία υπόκειται στον παρακάτω νόμο της ταχύτητας:



$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0 = k(1) = k$$

Δηλαδή, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η ταχύτητα παραμένει σταθερή και ίση με k , ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος. Ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας είναι:

$$[A] = -kt + [A]_0$$

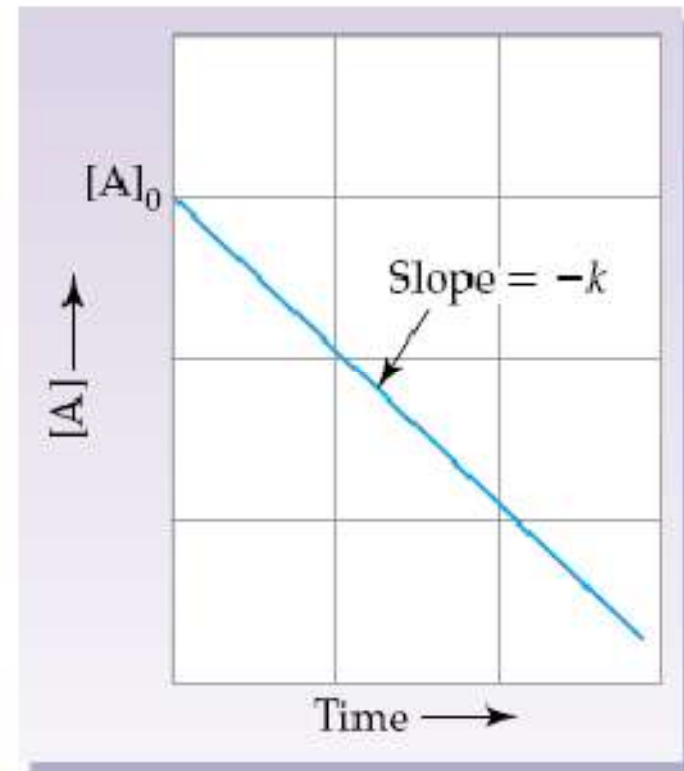
Αντιδράσεις Μηδενικής Τάξεως

28

Η παραπάνω έκφραση δηλώνει ότι ένα γράφημα της $[A]$ σε σχέση με το χρόνο είναι μια ευθεία γραμμή, με κλίση ίση με $-k$.

Για αντιδράσεις μηδενικής τάξης, ο χρόνος ημιζωής εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος

$$t_{1/2} = [A_0] / 2k$$

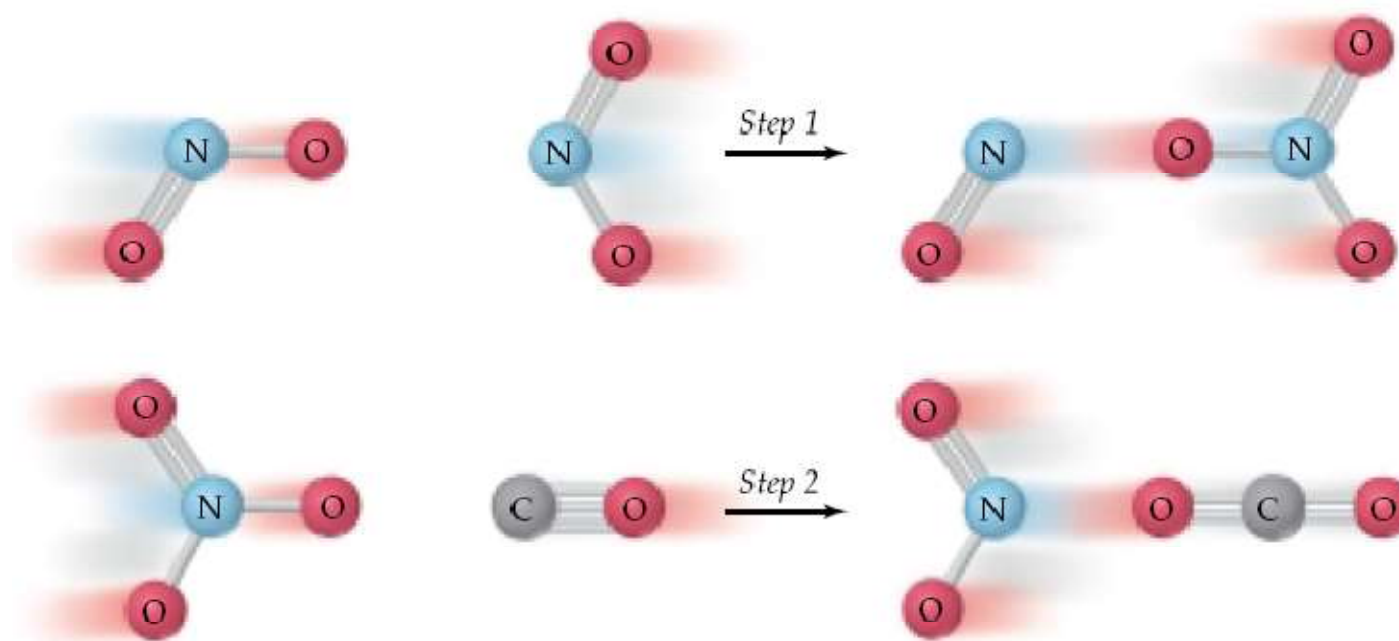
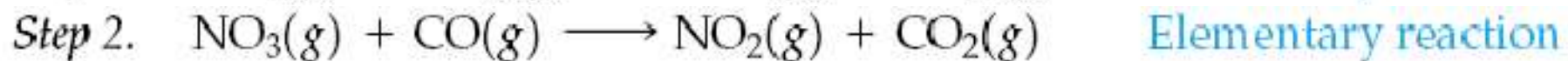
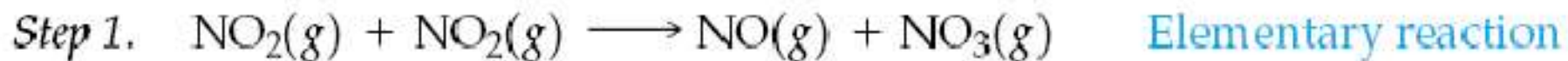
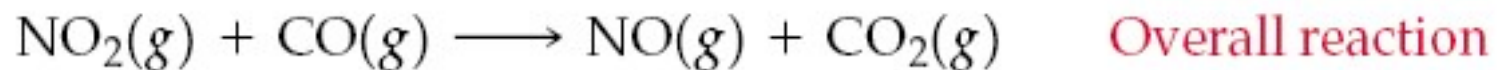


Μηχανισμοί Αντίδρασης

Όπως ειπώθηκε παραπάνω, η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται συνήθως από αμφότερα τη συγκέντρωση του αντιδρώντος και την τιμή της σταθεράς k . Ένας παράγοντας ίσης σημασίας στη χημική κινητική είναι και ο μηχανισμός αντίδρασης.

Ως **μηχανισμός αντίδρασης** νοείται η σειρά των βημάτων μιας αντίδρασης που καθορίζει την οδό από τα αντιδρώντα στα προϊόντα.

Ένα βήμα σ' ένα μηχανισμό αντίδρασης ονομάζεται **στοιχειώδης αντίδραση** ή **στοιχειώδες βήμα**.



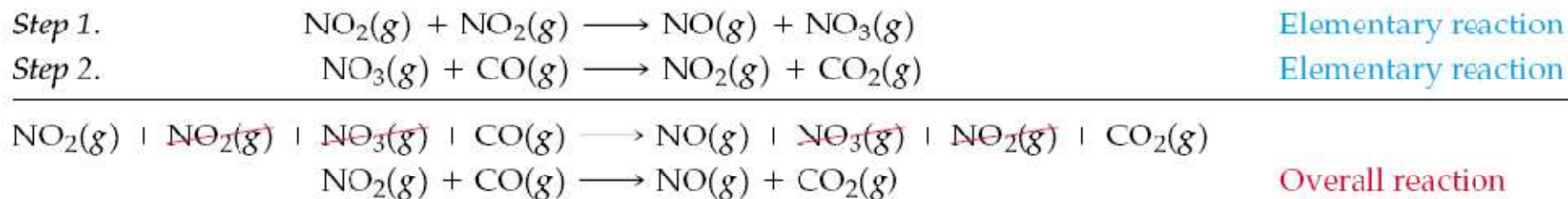
Μηχανισμοί Αντίδρασης

31

Η χημική εξίσωση για μια **στοιχειώδη αντίδραση** αντιπροσωπεύει την περιγραφή ενός **ξεχωριστού μοριακού συμβάντος**, δηλαδή σχηματισμό / διάσπαση χημικών δεσμών.

Αντιθέτως, η **ισοσταθμισμένη εξίσωση** μιας τελικής αντίδρασης περιγράφει μόνο τη **στοιχειομετρία της συνολικής διαδικασίας**, αλλά δεν παρέχει πληροφορίες για το πώς πραγματοποιείται η αντίδραση.

Τα στοιχειώδη βήματα σ' ένα μηχανισμό αντίδρασης θα πρέπει ν' αθροίζονται και να δίνουν την τελική αντίδραση.



Μηχανισμοί Αντίδρασης

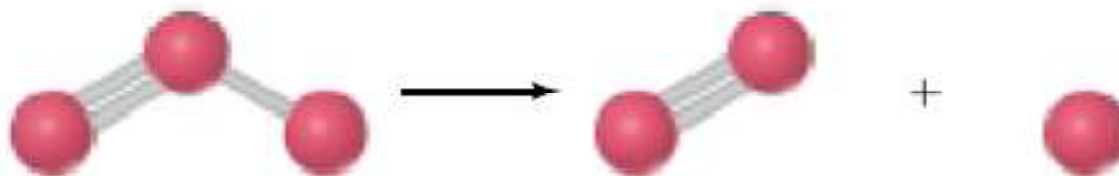
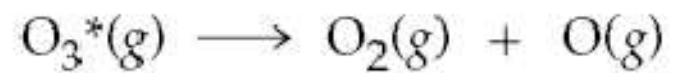
Μια χημική ένωση ή ένα στοιχείο που παράγεται σ' ένα στάδιο μιας αντίδρασης και καταναλώνεται σ' ένα επόμενο ονομάζεται **ενδιάμεσο αντίδρασης**. Τα ενδιάμεσα μιας αντίδρασης δεν εμφανίζονται στην τελική εξίσωση, αλλά μόνο στις εξισώσεις των στοιχειωδών αντιδράσεων.

Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις ταξινομούνται με βάση τη μοριακότητά τους, δηλαδή τον αριθμό των μορίων (ή ατόμων) που βρίσκεται στην πλευρά των αντιδρώντων της χημικής εξίσωσης μιας στοιχειώδους αντίδρασης.

Μηχανισμοί Αντίδρασης

34

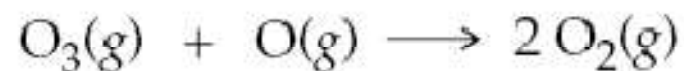
Μια **μονομοριακή αντίδραση** είναι μια στοιχειώδης αντίδραση η οποία περιλαμβάνει ένα μόνο αντιδρών μόριο.



Μηχανισμοί Αντίδρασης

35

Μια **διμοριακή αντίδραση** είναι μια στοιχειώδης αντίδραση η οποία είναι το αποτέλεσμα μιας ενεργειακής σύγκρουσης μεταξύ δύο αντιδρώντων μορίων.



Αμφότερες οι μονο- και διμοριακές αντιδράσεις είναι κοινές, αλλά τριμοριακές αντιδράσεις συμβαίνουν σπάνια. Υψηλότερες μοριακότητες δεν απαντώνται, ίσως επειδή η πιθανότητα να συγκρουστούν ταυτόχρονα τέσσερα ή περισσότερα κατάλληλα μόρια είναι εξαιρετικά μικρή.

Νόμοι Ταχύτητας & Μηχανισμοί Αντίδρασης

36

Λαμβάνεται η αντίδραση:



Ο αριθμός των mol O_3 ανά λίτρο που διασπάται ανά μονάδα χρόνου είναι ευθέως ανάλογος της μοριακής συγκέντρωσης του O_3 :

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} = k[\text{O}_3]$$

Συνεπώς, η ταχύτητα μιας μονομοριακής αντίδρασης είναι πάντα 1^{ης} τάξεως σε σχέση με τη συγκέντρωση του αντιδρώντος μορίου.

Νόμοι Ταχύτητας & Μηχανισμοί Αντίδρασης

37

Λαμβάνεται η αντίδραση: $A + B \rightarrow \text{products}$

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συχνότητα συγκρούσεων μεταξύ των μορίων A και B. Η συνολική συχνότητα των συγκρούσεων A – B για όλα τα μόρια A είναι ανάλογη της μοριακότητας A επί τη μοριακότητα B.

Επομένως, η ταχύτητα ακολουθεί νόμο ταχύτητας 2^{ης} τάξεως:

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A][B]$$

Εάν η αντίδραση είναι:



Τότε ισχύει:

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A][A] = k[A]^2$$

Rate Laws for Elementary Reactions

Elementary Reaction	Molecularity	Rate Law
$A \longrightarrow \text{Products}$	Unimolecular	$\text{Rate} = k[A]$
$A + A \longrightarrow \text{Products}$	Bimolecular	$\text{Rate} = k[A]^2$
$A + B \longrightarrow \text{Products}$	Bimolecular	$\text{Rate} = k[A][B]$
$A + A + B \longrightarrow \text{Products}$	Termolecular	$\text{Rate} = k[A]^2[B]$
$A + B + C \longrightarrow \text{Products}$	Termolecular	$\text{Rate} = k[A][B][C]$

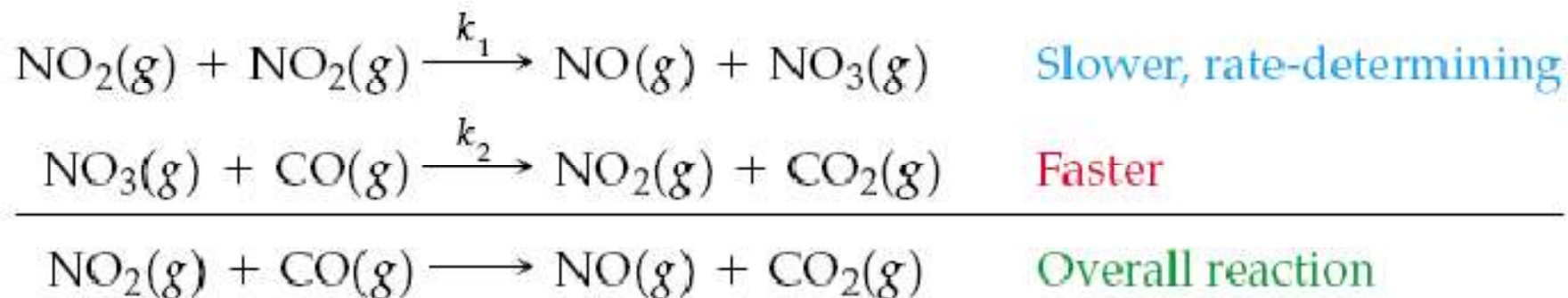
Η συνολική τάξη αντίδρασης μιας στοιχειώδους αντίδρασης ισούται πάντα με τη μοριακότητά της.

Νόμοι Ταχύτητας & Μηχανισμοί Αντίδρασης

39

Όταν μια συνολική αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δύο ή περισσότερα στοιχειώδη βήματα, τότε το ένα βήμα είναι πολύ πιο αργό από τα άλλα. Το πιο αργό βήμα σε μια αντίδραση ονομάζεται **το καθορίζον την ταχύτητα βήμα (rate-determining step)**, επειδή αυτό το βήμα λειτουργεί ως παράγοντας καθυστέρησης, περιορίζοντας την ταχύτητα με την οποία τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα.

Στην παρακάτω αντίδραση, για παράδειγμα, το πρώτο βήμα του μηχανισμού είναι το πιο αργό και το καθορίζον την ταχύτητα, ενώ το δεύτερο βήμα γίνεται πολύ γρήγορα.



Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

40

Σύμφωνα με το μοντέλο της **θεωρίας των συγκρούσεων**, μια διμοριακή αντίδραση γίνεται όταν δύο **καταλλήλως προσανατολισμένα** μόρια αντιδρώντων ενώνονται με μια **ενεργειακά επαρκή** σύγκρουση.

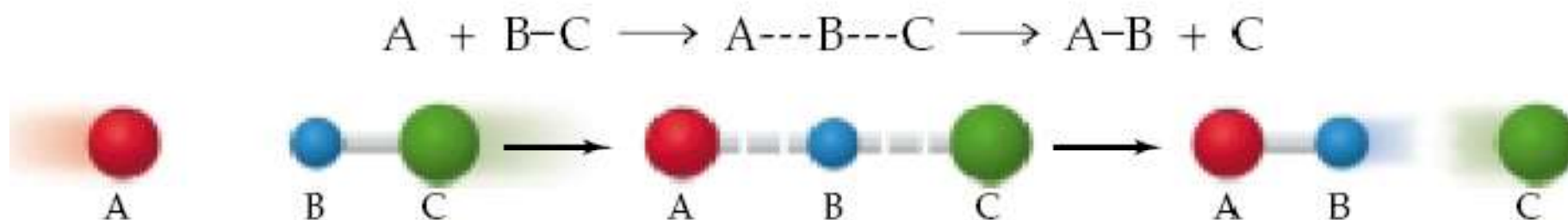
Για παράδειγμα, λαμβάνεται η εξής αντίδραση:



Εάν η αντίδραση συμβεί σ' ένα βήμα, θα πρέπει η ηλεκτρονιακή κατανομή γύρω από τους τρεις πυρήνες ν' αλλάξει κατά τη διάρκεια της σύγκρουσης, έτσι ώστε ο δεσμός A – B να δημιουργηθεί καθώς ο δεσμός B – C διασπάται. Μεταξύ των σταδίων από τα αντιδρώντα έως τα προϊόντα, οι πυρήνες λαμβάνουν διάταξη, έτσι ώστε όλα τα άτομα να συνδέονται ασθενώς μεταξύ τους.

Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

41

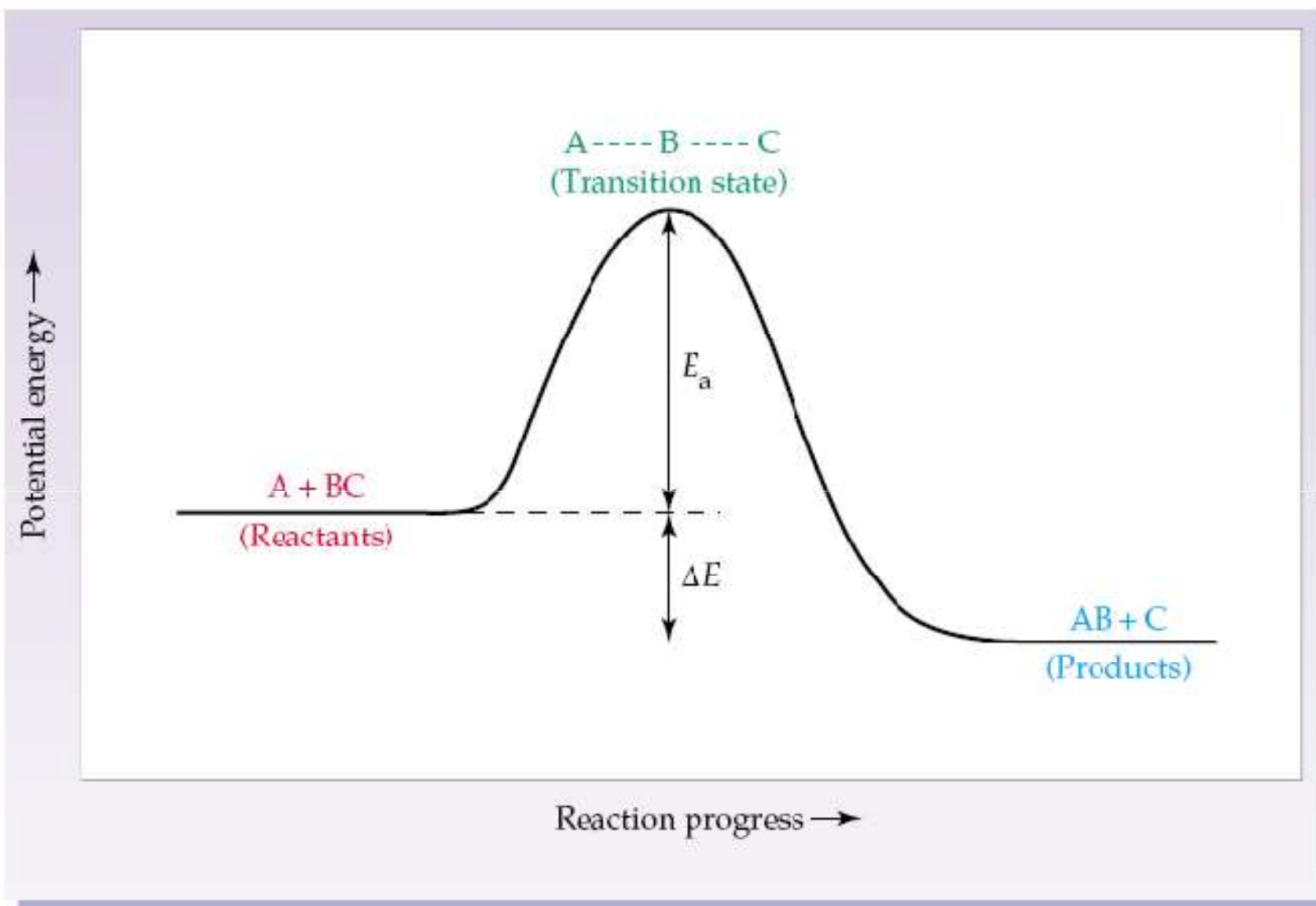


Εάν τα A και BC έχουν συμπληρωμένες τις στοιβάδες ηλεκτρονίων (δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια ή κενά τροχιακά χαμηλής ενέργειας), τότε θα απωθηθούν. Για να επιτευχθεί η διάταξη A--B--C απαιτείται τα άτομα να έχουν ενέργεια για να υπερνικήσουν την άπωση. Η ενέργεια αυτή προέρχεται από την κινητική ενέργεια των συγκρουόμενων σωματιδίων και μετατρέπεται σε δυναμική ενέργεια στην A--B--C.

Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

Υπάρχει, δηλαδή, ένα φράγμα δυναμικής ενέργειας, το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί, έτσι ώστε τα αντιδρώντα να μετατραπούν σε προϊόντα. Το ύψος του φράγματος ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy – E_a)** και η διάταξη των ατόμων στο μέγιστο του προφίλ της δυναμικής ενέργειας ονομάζεται **μεταβατική κατάσταση (transition state)** ή *ενεργοποιημένο σύμπλοκο (activated complex)*.

Εφόσον η ενέργεια διατηρείται κατά τη σύγκρουση, όλη η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου προέρχεται από την κινητική ενέργεια των συγκρουόμενων σωματιδίων. Εάν η ενέργεια σύγκρουσης είναι μικρότερη από την E_a , τότε η αντίδραση δεν είναι εφικτή. Αν όμως είναι μεγαλύτερη, τότε τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα.



Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

44

Πολύ λίγες συγκρούσεις είναι παραγωγικές γιατί πολύ λίγες συμβαίνουν με ενέργεια σύγκρουσης τόση, όση και η E_a . Όταν η E_a είναι μεγάλη εν συγκρίσει με την RT , τότε το κλάσμα των συγκρούσεων με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη της δίνεται ως:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Όπου R η σταθερά των αερίων [$8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$] και T η απόλυτη θερμοκρασία σε kelvin. Το κλάσμα f είναι πολύ μικρός αριθμός. Για μια αντίδραση με $E_a = 75 \text{ kJ/mol}$, έχουμε:

$$f = \exp\left[\frac{-75,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(298 \text{ K})}\right] = e^{-30.3} = 7 \times 10^{-14}$$

Αυτό σημαίνει ότι μόλις 7 συγκρούσεις στα 100 τρισεκατομύρια έχουν επαρκή ενέργεια για μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.

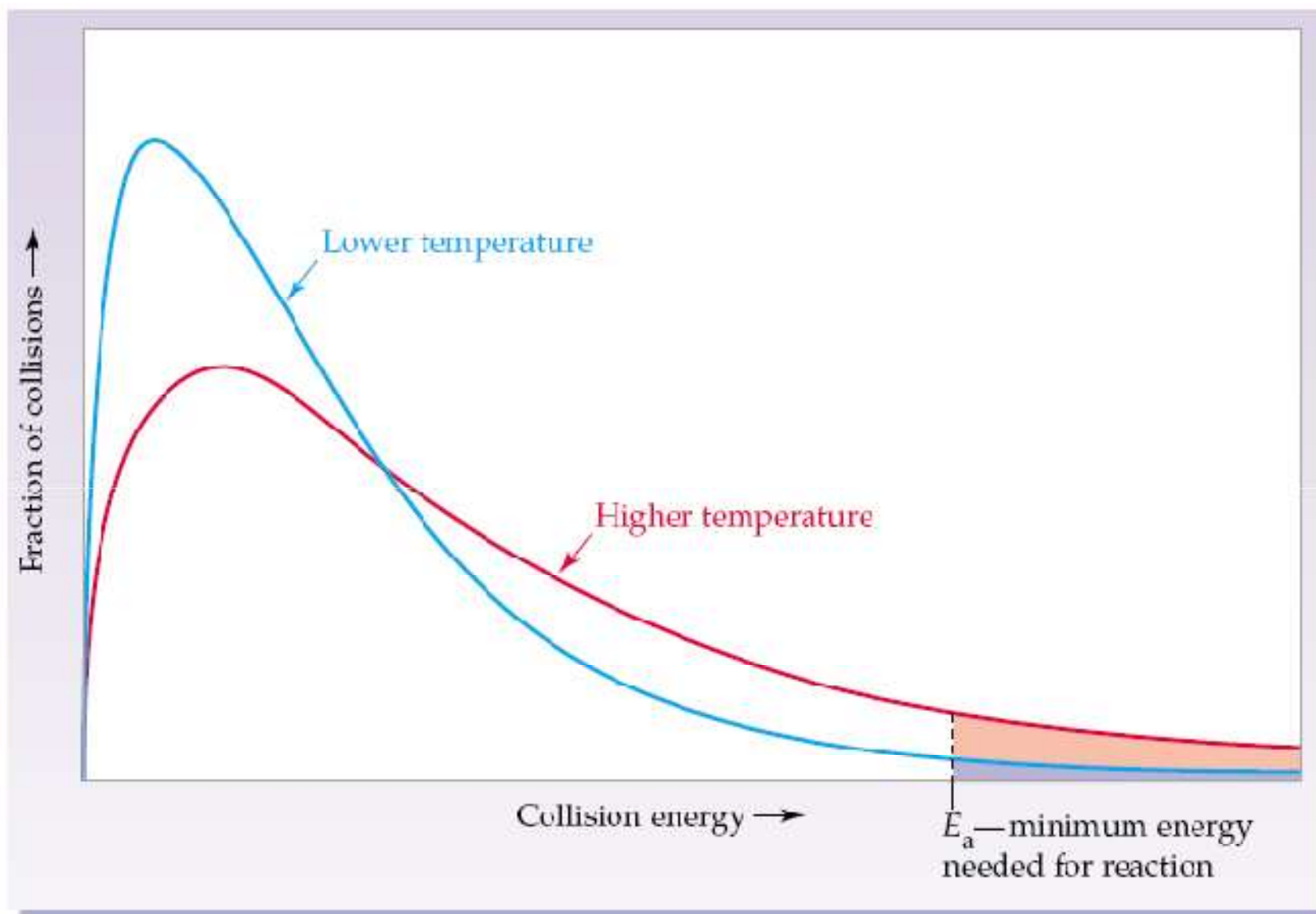
Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

45

Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, η κατανομή των ενεργειών σύγκρουσης διευρύνεται και μετατοπίζεται σε υψηλότερες ενέργειες, με συνέπεια μια ραγδαία αύξηση του κλάσματος των συγκρούσεων που καταλήγουν σε προϊόντα.

Με μαθηματικούς όρους, αυτό σημαίνει ότι καθώς η θερμοκρασία T αυξάνει (δηλαδή το $1/T$ μειώνεται), το κλάσμα f αυξάνει εκθετικά.

Για παράδειγμα, αν σε μια αντίδραση η θερμοκρασία αυξηθεί από του 298 K στους 308 K (αύξηση μόλις 3%), το κλάσμα f τριπλασιάζεται.



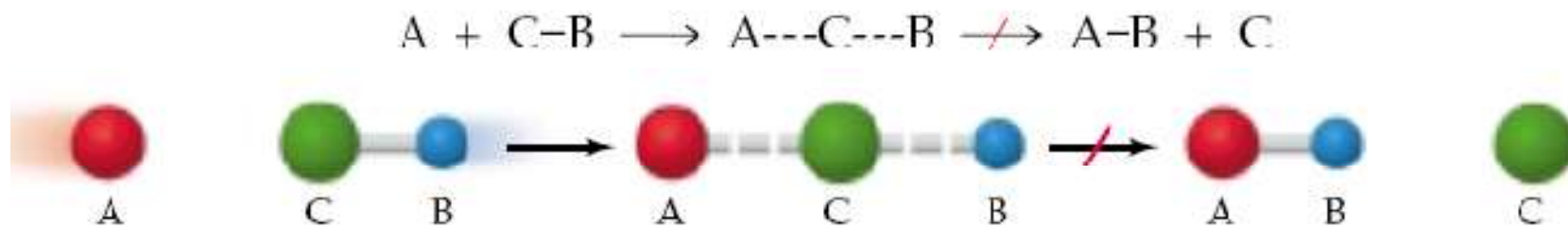
Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

47

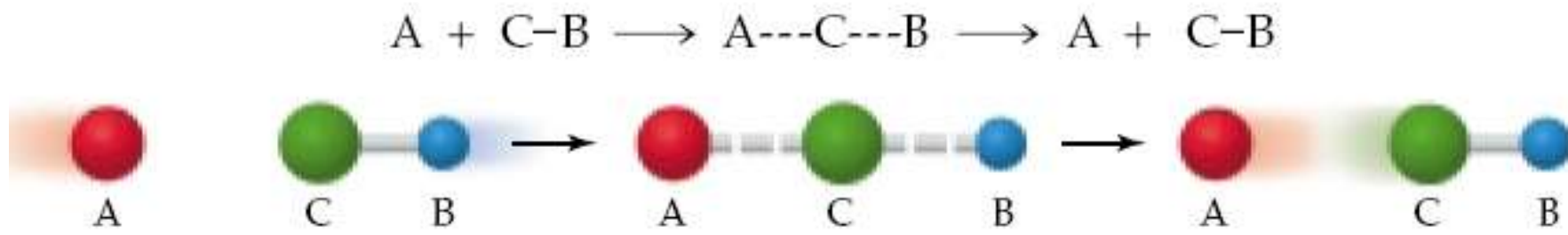
Το κλάσμα των συγκρούσεων που καταλήγει στη δημιουργία προϊόντων μειώνεται επιπρόσθετα εξαιτίας μιας απαίτησης προσανατολισμού.

Ακόμα κι αν τα αντιδρώντα συγκρούονται με επαρκή ενέργεια, δεν θ' αντιδράσουν, εκτός κι αν ο προσανατολισμός του ζεύγους των αντιδρώντων είναι ο σωστός για τον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

Το κλάσμα των συγκρούσεων που έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό για την μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα ονομάζεται **στερεοχημικός παράγοντας, p** .



Τα αντιδρώντα απλώς θα συγκρουστούν και θα διαχωριστούν πάλι, χωρίς τη δημιουργία προϊόντων



Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

49

Επειδή οι διμοριακές συγκρούσεις δύο οποιονδήποτε μορίων A και B συμβαίνουν με ρυθμό ανάλογο των συγκεντρώσεών τους, ισχύει ότι:

$$\text{Collision rate} = Z[A][B]$$

Όπου Z είναι μια σταθερά που σχετίζεται με τη συχνότητα και έχει μονάδες σταθεράς (*k*) ταχύτητας 2^{ης} τάξης ($1/\text{M}\cdot\text{s}$ ή $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Επίσης, η ταχύτητα αντίδρασης είναι μικρότερη από τον ρυθμό των συγκρούσεων κατά ένα παράγοντα $p \times f$ γιατί μόνο ένα κλάσμα συγκρουόμενων σωματιδίων έχει τον κατάλληλο προσανατολισμό και την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση:

$$\text{Reaction rate} = p \times f \times \text{Collision rate} = pfZ[A][B]$$

Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

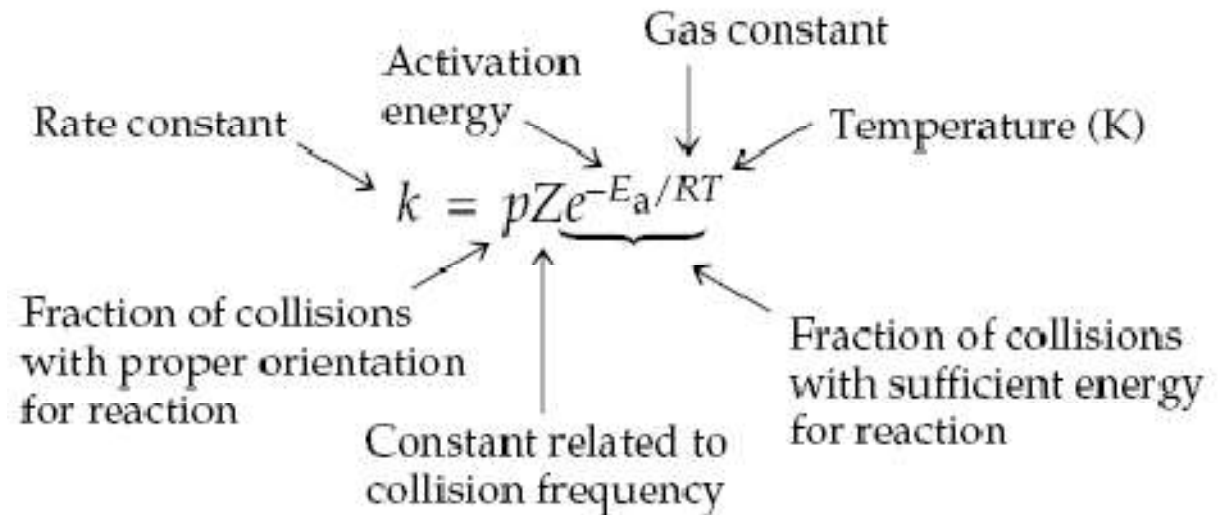
50

Εφόσον ο νόμος της ταχύτητας είναι:

$$\text{Reaction rate} = k[A][B]$$

τότε η σταθερά ταχύτητας, σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, θα είναι:

$$k = pfZ, \text{ or } k = pZe^{-E_a/RT}$$



Ταχύτητες Αντιδράσεων & Θερμοκρασία: Η Εξίσωση Arrhenius

51

Η παραπάνω έκφραση συνήθως δίνεται σε μια μορφή που ονομάζεται **εξίσωση Arrhenius**:

$$\text{ARRHENIUS EQUATION: } k = Ae^{-E_a/RT}$$

Η παράμετρος A ($= p \cdot Z$) ονομάζεται **παράγοντας συχνότητας**. Σε συμφωνία με το μείον (-) στον εκθέτη της εξίσωσης, **η σταθερά ταχύτητας μειώνεται καθώς αυξάνει η E_a και αυξάνει καθώς αυξάνει η T .**

Η Χρήση της Εξίσωσης Arrhenius

52

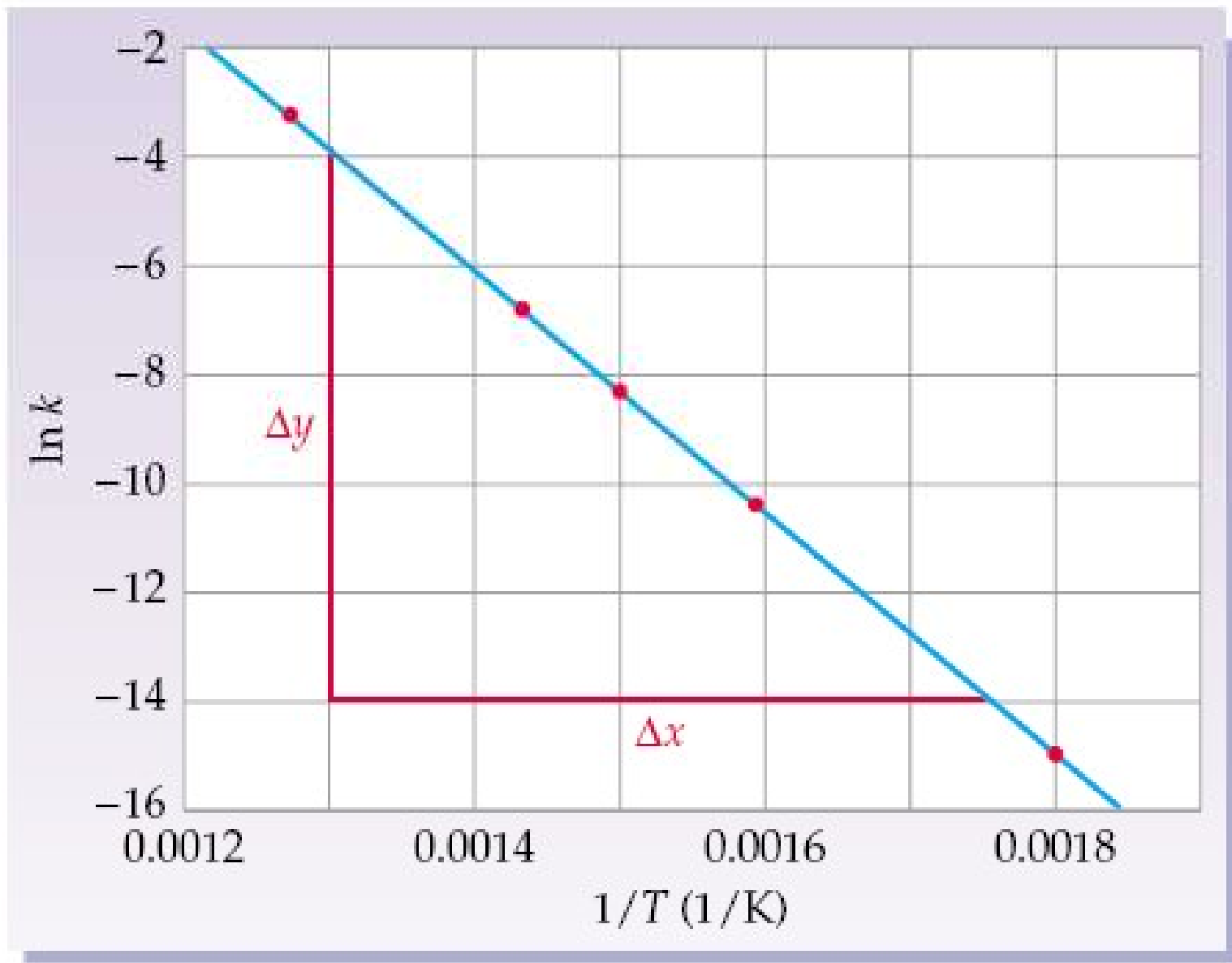
Λογαριθμίζοντας (ln) και τα δύο μέρη της εξίσωσης Arrhenius, λαμβάνεται η εξής λογαριθμική μορφή:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Η εξίσωση μπορεί να διασκευαστεί στην παρακάτω μορφή:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln k & = & \left(\frac{-E_a}{R} \right) & \left(\frac{1}{T} \right) & + & \ln A \\ \uparrow & & \uparrow & \uparrow & & \uparrow \\ y & & m & x & & b \end{array}$$

Με βάση αυτήν την εξίσωση, ένα γράφημα $\ln k - 1/T$ δίνει μια ευθεία γραμμή, με κλίση $-E_a/R$ και σημείο τομής με τον άξονα y ίσο με $\ln A$. Πειραματικά, η E_a μπορεί να υπολογιστεί ως: $E_a = R \times \text{κλίση}$.



Η Χρήση της Εξίσωσης Arrhenius

Άλλη μια χρήση της εξίσωσης Arrhenius είναι ο υπολογισμός της E_a από τις σταθερές ταχύτητας σε δύο θερμοκρασίες.

$$\ln k_1 = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_1} \right) + \ln A$$

$$\ln k_2 = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} \right) + \ln A$$

Αν αφαιρεθεί η πρώτη από τη δεύτερη εξίσωση, τότε λαμβάνεται:

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Κατάλυση

Οι ταχύτητες των αντιδράσεων δεν επηρεάζονται μόνο από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και τη θερμοκρασία, αλλά και από την παρουσία *καταλυτών*.

Ο **καταλύτης** είναι μια ουσία, η οποία αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνεται από την αντίδραση.

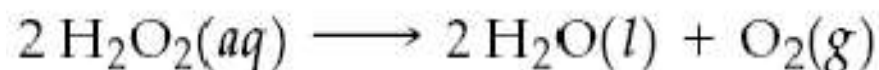
Οι καταλύτες είναι κορυφαίας σημασίας ουσίες, τόσο στη βιομηχανία, όσο και στους ζωντανούς οργανισμούς. Σχεδόν όλες οι σημαντικές χημικές ουσίες συντίθενται βιομηχανικά υπό την παρουσία καταλυτών, με την οποία μειώνονται οι απαιτήσεις για αυξημένες θερμοκρασίες και συνεπώς μειώνεται το κόστος παραγωγής.

Κατάλυση

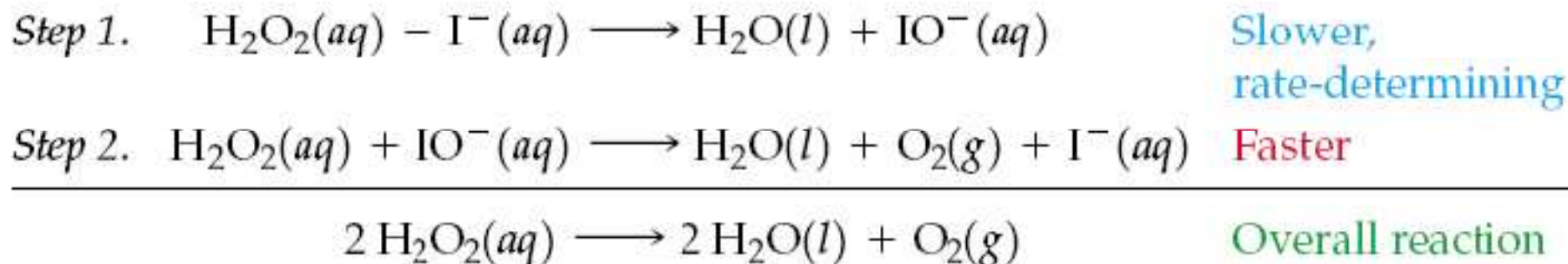
56

Ένας καταλύτης επιταχύνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης με το να κάνει διαθέσιμο ένα νέο και πιο επαρκή μηχανισμό μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα.

Λαμβάνεται, για παράδειγμα, η διάσπαση του H_2O_2 σε αλκαλικό διάλυμα:



Σε θερμοκρασία δωματίου η αντίδραση εξελίσσεται αργά, λόγω της σχετικά υψηλής E_a (76 kJ/mol). Υπό την παρουσία ιόντων I^- όμως, η αντίδραση επιταχύνεται σημαντικά, γιατί μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω μιας οδού χαμηλής ενέργειας:



Κατάλυση

57

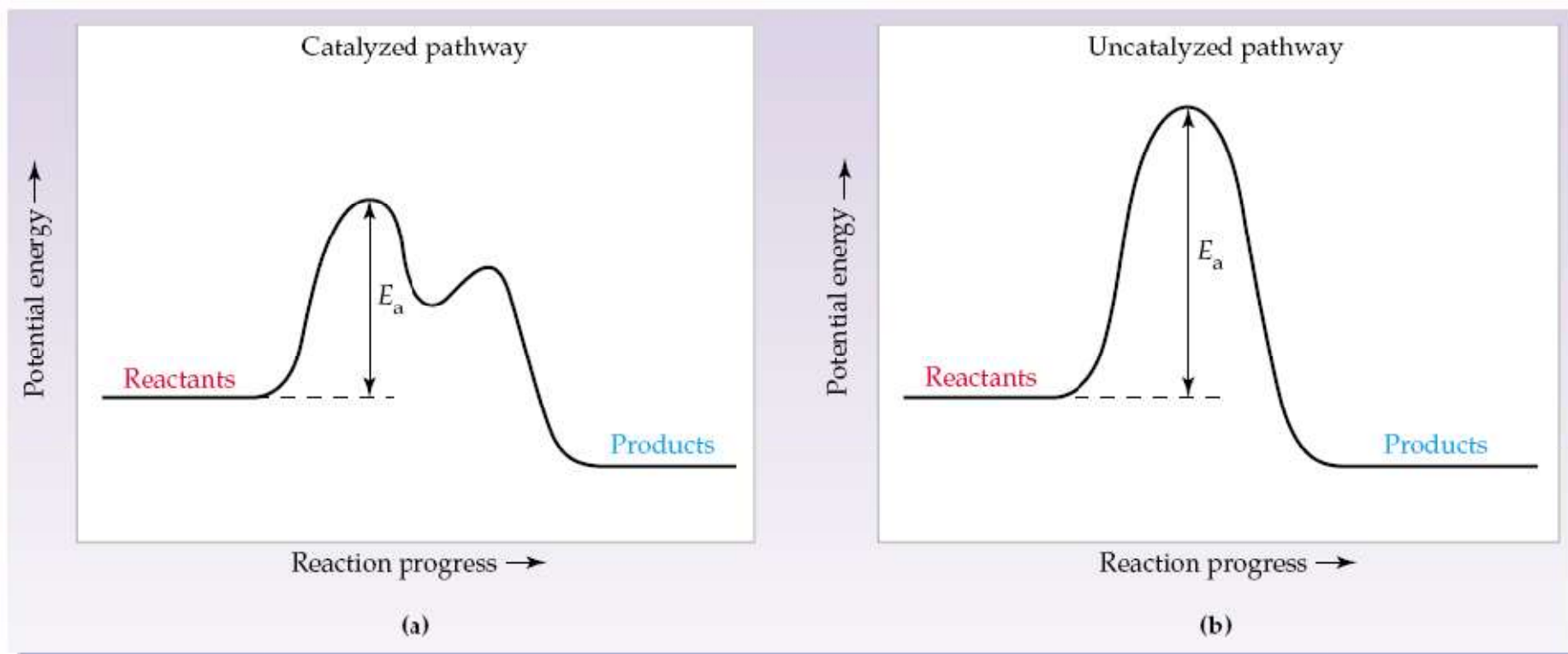
Ο καταλύτης δεν φαίνεται στην τελική αντίδραση, γιατί καταναλώνεται στο Βήμα 1 και αναγεννιέται στο Βήμα 2. Ο καταλύτης όμως συνδέεται σε βάθος με την αντίδραση γιατί τα I^- εμφανίζονται στον παρατηρούμενο νόμο της ταχύτητας:

$$\text{Rate} = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

Επειδή η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο βήματα, το ενεργειακό προφίλ επιδεικνύει δύο μέγιστα (δύο μεταβατικές καταστάσεις) με ένα ελάχιστο μεταξύ τους, το οποίο αντιπροσωπεύει την ενέργεια των ενδιάμεσων που παράγονται στο πρώτο βήμα.

Το πρώτο μέγιστο είναι υψηλότερο από το δεύτερο, γιατί το πρώτο βήμα είναι το περιορίζον την αντίδραση και η E_a για τη συνολική αντίδραση είναι η E_a του πρώτου βήματος.

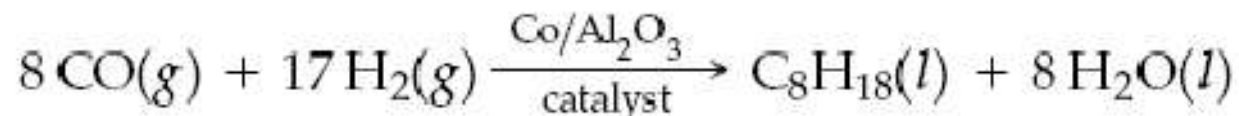
Τα μέγιστα αμφότερων βημάτων όμως, είναι χαμηλότερα από το μέγιστο της μη-καταλυόμενης αντίδρασης. Επίσης, η κατάλυση δεν επηρεάζει την ενέργεια αντιδρώντων / προϊόντων.



Ομογενής & Ετερογενής Κατάλυση

Οι καταλύτες κατηγοριοποιούνται είτε ως *ομογενείς* είτε ως *ετερογενείς*. Ένα **ομογενής καταλύτης** είναι αυτός που βρίσκεται στην ίδια φάση (υγρό, στερεό ή αέριο) με τα αντιδρώντα. Για παράδειγμα, τα I^- είναι ομογενής καταλύτης για τη διάσπαση του H_2O_2 , γιατί και τα δύο βρίσκονται υπό τη μορφή υδατικού διαλύματος.

Ένα **ετερογενής καταλύτης** είναι αυτός που βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Σ' αυτές τις περιπτώσεις ο καταλύτης είναι συνήθως στερεός και τα αντιδρώντα αέρια ή υγρά. Στην παραγωγή συνθετικής βενζίνης, για παράδειγμα (μέθοδος Fischer – Tropsch), μικροσκοπικά σωματίδια Co εναποτεθειμένα πάνω σε Al_2O_3 καταλύουν την αντίδραση CO και H_2 για την παραγωγή οκτανίου.



Ομογενής & Ετερογενής Κατάλυση

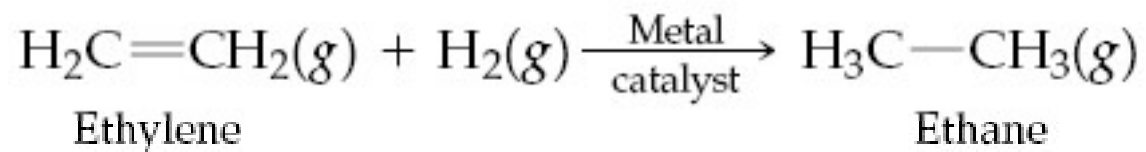
Ο μηχανισμός της ετερογενούς κατάλυσης είναι συχνά πολύπλοκος και όχι πλήρως κατανοητός. Τα σημαντικά βήματα, εντούτοις, συμπεριλαμβάνουν (1) προσκόλληση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη, ένα φαινόμενο το οποίο ονομάζεται *προσρόφηση*, (2) μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα πάνω στην επιφάνεια και (3) εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια.

Το στάδιο της προσρόφησης θεωρείται ότι εμπλέκει δημιουργία χημικών δεσμών των αντιδρώντων με τα πολύ δραστικά μεταλλικά άτομα, με συνεπακόλουθο τη διάρρηξη, ή τουλάχιστον αποδυνάμωση των δεσμών στα αντιδρώντα.

Ομογενής & Ετερογενής Κατάλυση

61

Λαμβάνεται η καταλυτική υδρογόνωση ενώσεων με C=C, μια αντίδραση που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των τροφίμων για την μετατροπή των ακόρεστων φυτικών ελαίων σε στερεά λίπη. Η αντίδραση συνήθως καταλύεται από κονιορτοποιημένα μέταλλα, όπως Ni, Pd ή Pt.



Η λειτουργία της μεταλλικής επιφάνειας είναι να προσροφά τα αντιδρώντα και να διευκολύνει το προσδιορίζον την αντίδραση βήμα, διαρρηγνύοντας τον ισχυρό δεσμό H-H στο μόριο του H₂. Επειδή η διάρρηξη των δεσμών H-H συνοδεύεται από ταυτόχρονο σχηματισμό δεσμών μεταξύ των διαχωρισμένων H και της μεταλλικής επιφάνειας, η E_a της αντίδρασης μειώνεται.

Τα άτομα H που δημιουργούνται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια αντιδρούν με το επίσης προσροφημένο αλκένιο και σχηματίζουν αλκάνιο, το οποίο ακολούθως εκροφάται.

