

Χημική κινητική – Ταχύτητα αντίδρασης

Πολλά από τα θέματα που εξετάζει η χημική κινητική γίνονται ευκολότερα κατανοητά αν στηριχτούμε στη

Θεωρία των συγκρούσεων

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, που πρότεινε ο Arrhenius το 1889, για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να συγκρουστούν αποτελεσματικά. Να έχουν δηλαδή, την κατάλληλη ταχύτητα και το σωστό προσανατολισμό. Αποτέλεσμα αυτής της σύγκρουσης είναι να "σπάσουν" οι αρχικοί δεσμοί των μορίων (αντιδρώντων) και να δημιουργηθούν νέοι (των προϊόντων).

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

Όταν δύο αέρια αναμιχθούν σε ένα δοχείο, τότε ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων είναι τεράστιος. Απ' αυτές έχει υπολογιστεί ότι μόνο το $1/10^8$ είναι αποτελεσματικές συγκρούσεις.

Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να σχηματιστεί κατά τη σύγκρουση των αντιδρώντων ένα ενδιάμεσο προϊόν. Το προϊόν αυτό απορροφά την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο.

Ταχύτητα αντίδρασης - Ορισμός

Ας πάρουμε για παράδειγμα την αντίδραση : $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$

Η ταχύτητα διάσπασης του HI (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI) δίνεται από τη σχέση :

$$v_{\text{HI}} = \frac{-(\text{μεταβολή συγκέντρωσης HI})}{\text{αντίστοιχο χρόνο}} = \frac{-\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

Το αρνητικό πρόσημο εισάγεται, ώστε η ταχύτητα διάσπασης, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI, να πάρει θετικές τιμές.

$$\Delta[\text{HI}] = [\text{HI}]_{\text{τελ}} - [\text{HI}]_{\text{αρχ}} < 0 \quad \text{και} \quad \frac{-\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} > 0$$

Στην ίδια αντίδραση η ταχύτητα σχηματισμού του H_2 και του I_2 (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των H_2 και I_2) είναι :

$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της παραπάνω χημικής εξίσωσης, αν σε χρονικό διάστημα Δt αντιδράσουν x mol HI σχηματίζονται $x/2$ mol H_2 και $x/2$ mol I_2 . Έτσι, εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι : $v_{\text{HI}} = 2 v_{\text{H}_2} = 2 v_{\text{I}_2}$

Δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI είναι διπλάσιος του αντίστοιχου του H_2 και I_2 .

Ορίζεται ως ταχύτητα v μιας χημικής αντίδρασης της μορφής $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \gamma\text{C} + \delta\text{D}$:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ είναι :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της. Στην αρχή (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) η ταχύτητα είναι η μέγιστη. Ελαττώνεται, όμως, με την πάροδο του χρόνου, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ώσπου στο τέλος να μηδενιστεί.

Είναι λοιπόν αυτονόητο, ότι οι μετρήσεις μεταβολών συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή προϊόντων σε κάποιο χρονικό διάστημα, Δt , αφορούν τον προσδιορισμό της **μέσης ταχύτητας** της αντίδρασης για το χρονικό αυτό διάστημα.

Στιγμιαία ταχύτητα χημικής αντίδρασης

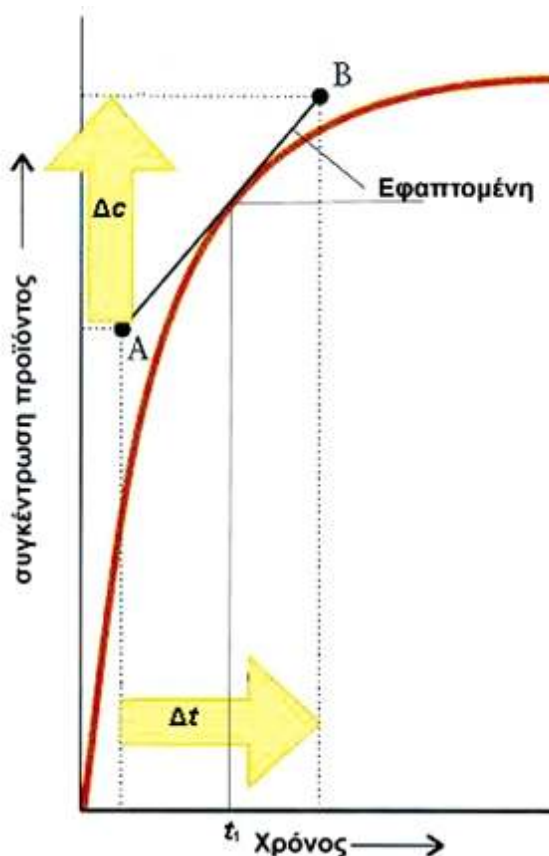
Στιγμιαία ταχύτητα χημικής αντίδρασης, που έχει τη γενική μορφή $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ ορίζεται ως :

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

όπου dc είναι μια απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης c , κατά την απειροελάχιστη μεταβολή dt του χρόνου στη χρονική στιγμή t .

Καμπύλη αντίδρασης

Η καμπύλη αντίδρασης μας δείχνει πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα με το χρόνο. Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, που προκύπτει πειραματικά, μπορούμε να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης κάποια χρονική στιγμή t_1 .



Για να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα τη χρονική στιγμή t_1 , φέρνουμε την εφαπτομένη της καμπύλης που αντιστοιχεί στο σημείο t_1 και υπολογίζουμε τη κλίση της. Η κλίση της ευθείας αυτής βρίσκεται αν πάρουμε δύο σημεία της A και B και υπολογίσουμε το Δc και Δt . Η στιγμιαία ταχύτητα u_{t1} τη χρονική στιγμή t_1 δίνεται από τη σχέση: $u_{t1} = \Delta c / \Delta t$