



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

# Χημική κινητική

Δρ. Ανθή Πανάρα  
Χημικός, MSc, PhD

# Μηχανισμοί

- Οι εκθέτες των συγκεντρώσεων στην έκφραση της ταχύτητας της αντίδρασης **δεν σχετίζονται πάντα** με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης, γιατί η χημική εξίσωση δε δίνει πληροφορίες για τον μηχανισμό της αντίδρασης.
- Η διαφορά στις ταχύτητες των αντιδράσεων οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς.
- Άρα ο μηχανισμός αντίδρασης καθορίζει την ταχύτητα με την οποία οδηγούμαστε στη χημική ισορροπία.
- Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις είναι πολύπλοκες.

Ενδιάμεσα στάδια → τελικά προϊόντα  
Στοιχειώδης αντίδραση 1 + Στοιχειώδης αντίδραση 2 + Στοιχειώδης αντίδραση 3... → τελικά προϊόντα

- Άρα αν γνωρίζουμε τα γενικά χαρακτηριστικά των στοιχειωδών αντιδράσεων θα μπορούμε να βρούμε την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης.

# Μηχανισμοί

## Ποια είναι η διαφορά της τάξης από τη μοριακότητα;

- Η **μοριακότητα** μιας αντίδρασης είναι ο αριθμός των μορίων που έρχονται σε επαφή για να αντιδράσουν σε μια στοιχειώδη αντίδραση.
- Η **τάξη** της αντίδρασης είναι μια εμπειρική ποσότητα και καθορίζεται από τον εμπειρικό νόμο της ταχύτητας.
- Η μοριακότητα αναφέρεται σε μια στοιχειώδη αντίδραση σε ένα επιμέρους στάδιο του μηχανισμού

Κάθε στοιχειώδης αντίδραση χαρακτηρίζεται από την μοριακότητα (μοριακός μηχανισμός κατά τον οποίο αυτή λαμβάνει χώρα).

- Μονομοριακή αντίδραση → ένα μόριο συμμετέχει στη στοιχειώδη αντίδραση
- Διμοριακή αντίδραση → δύο μόρια συμμετέχουν στη στοιχειώδη αντίδραση
- Τριμοριακή αντίδραση → τρία μόρια συμμετέχουν στη στοιχειώδη αντίδραση

# Μηχανισμοί

Ο μηχανισμός αντίδρασης περιλαμβάνει όχι μόνο τη γνώση των ενδιάμεσων σταδίων αλλά και τη λεπτομερή στερεοχημική απεικόνιση του κάθε σταδίου.

Χρειάζεται τόσο :

- ✓ η γνώση της σύνθεσης του ενεργοποιημένου συμπλόκου από τα άτομα και μόρια των αντιδρώντων
- ✓ όσο και η γεωμετρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (δε μπορεί να απομονωθεί) ως συνάρτηση των διατομικών αποστάσεων και γωνιών.

# Μηχανισμοί

## Παράδειγμα

Η μετατροπή των υποχλωριωδών ιόντων σε χλωρικά ιόντα πραγματοποιείται σε δύο στάδια:



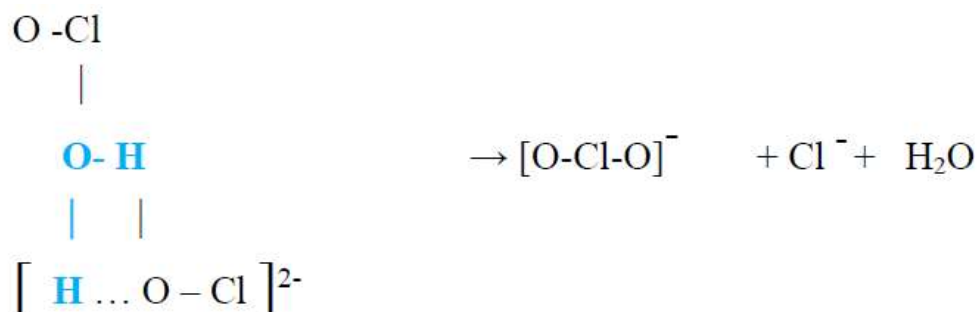
Το 1<sup>ο</sup> στάδιο είναι το αργό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Το 2<sup>ο</sup> στάδιο η αντίδραση μεταξύ χλωριωδών και υποχλωριωδών είναι η μεγάλη και δεν είναι το καθοριστικό στάδιο.

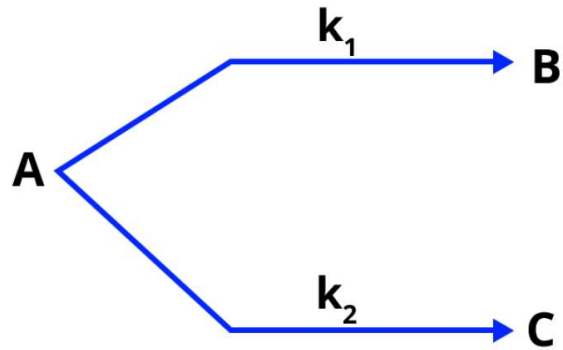
## Επεξήγηση της αντίδρασης (1)



Ο διαλύτης μπορεί να λάβει μέρος στο ενδιάμεσο στάδιο.



## Παράλληλες αντιδράσεις



$A \rightarrow B$  είναι η κύρια αντίδραση  
 $A \rightarrow C$  είναι η δευτερεύουσα αντίδραση  
για  $k_1 > k_2$ .

$$r_1 = \frac{-d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$r_2 = \frac{-d[A]}{dt} = k_2 [A]$$

Η συνολική ταχύτητα εξαφάνισης του A είναι:

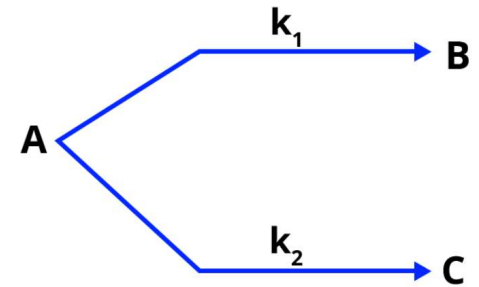
$$\frac{-d[A]}{dt} = r_1 + r_2 = (k_1 + k_2)[A] = k'[A]$$

## Παράλληλες αντιδράσεις

Ολοκληρώνοντας τις αντιδράσεις θα έχουμε:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k't = (k_1 + k_2)t$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$



Όπου το  $[A]_0$ : η αρχική συγκέντρωση του A και  $[A]_t$ : η συγκέντρωση του A σε χρόνο t.

Η συγκέντρωση του B σε χρόνο t

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] = k_1 [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

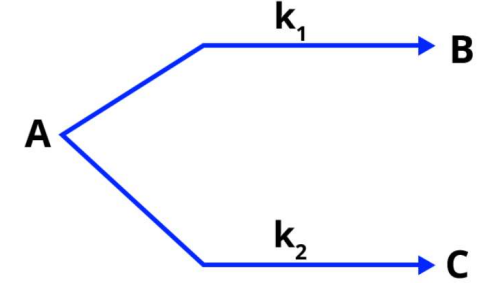
Ολοκληρώνοντας το B ως προς t

$$[B] = -\frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} \left( e^{-(k_1+k_2)t} \right) + c_1$$

Αν  $B=0$  και  $t=0$

$$c_1 = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2}$$

## Παράλληλες αντιδράσεις

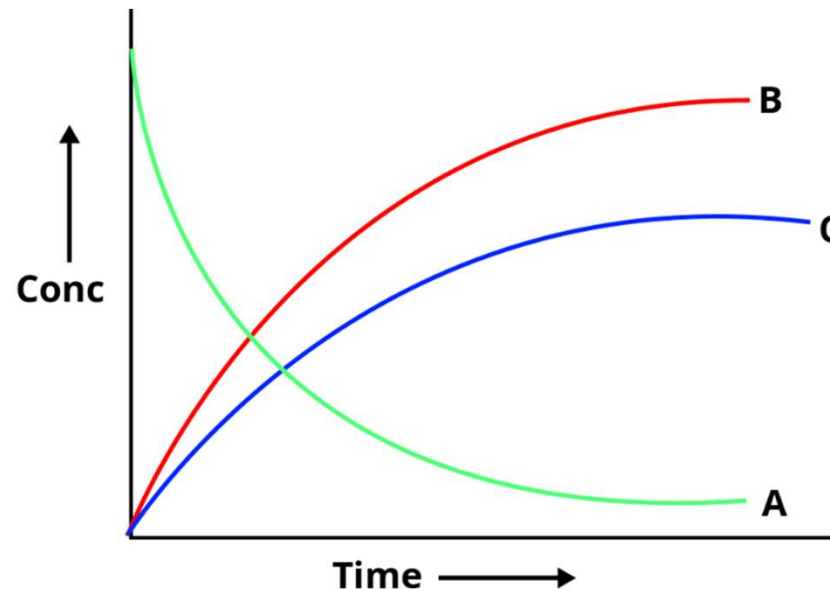


$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right)$$

$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right)$$

Ο λόγος της συγκέντρωσης του B ως προς τη συγκέντρωση του C δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

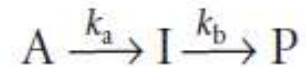


Η συγκέντρωση του A μειώνεται, ενώ η συγκέντρωση του B αυξάνεται πιο γρήγορα από την αύξηση της συγκέντρωσης του C ( $k_1 > k_2$ )



## Διαδοχικές αντιδράσεις

Κάποιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου σταδίου( intermediate-I) ως αλληλοδιάδοχες μοριακές αντιδράσεις



Η ταχύτητα της μονομοριακής αποσύνθεσης του A είναι:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A]$$

Και το A δεν ανανεώνεται.

Το ενδιάμεσο (I) σχηματίζεται από το A με ταχύτητα ίση με  $k_a[A]$  αλλά αποσυντίθεται στο P με ταχύτητα ίση με  $k_b[I]$ .

Η ταχύτητα σχηματισμού του I είναι:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

Το P σχηματίζεται από τη μονομοριακή αποσύνθεση του I:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

## Διαδοχικές αντιδράσεις

Υποθέτουμε ότι αρχικά υπάρχει μόνο το Α, και η συγκέντρωση του είναι ίση με το  $A_0$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

Όταν αντικατασταθεί το [A]

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a [A] - k_b [I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b [I] = k_a [A]_0 e^{-k_a t}$$

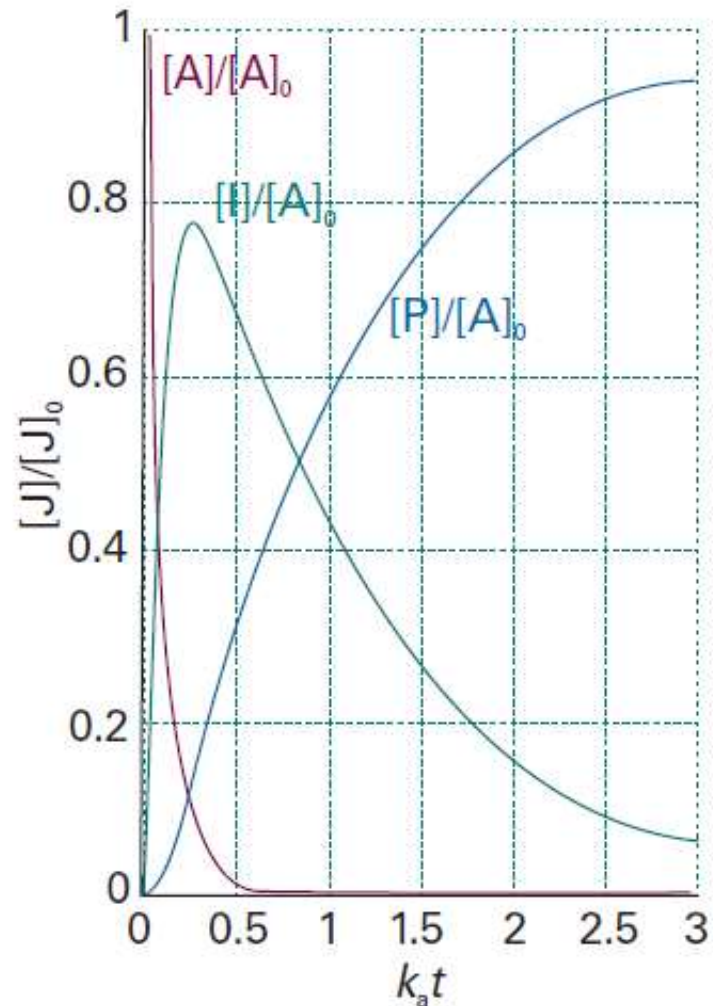
Για  $I_0=0$

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

Σε κάθε στιγμή  $[A] + [I] + [P] = [A]_0$

$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0$$

## Διαδοχικές αντιδράσεις



Η συγκέντρωση του ενδιάμεσου I φτάνει στο μέγιστο και στη συνέχεια πέφτει στο μηδέν. Η συγκέντρωση του προϊόντος P πηγαίνει από το μηδέν προς το  $A_0$

## Αυτοκαταλυόμενες αντιδράσεις

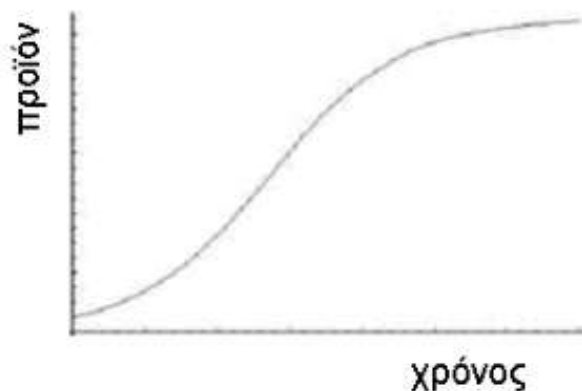
Σε ορισμένες περιπτώσεις το προϊόν δρα ως καταλύτης της ίδιας της αντίδρασης



$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = kC_A C_R$$

Πρέπει να ισχύουν:

- A. Για να ξεκινήσει η αντίδραση πρέπει αν υπάρχει ήδη στον αντιδραστήρα μικρή ποσότητα του προϊόντος R.
- B. Καθώς παράγεται το προϊόν R αυξάνει η ταχύτητα αντίδρασης (ανταγωνιστικά με τη μείωση προκαλεί η φθίνουσα συγκέντρωση του A).



# Αυτοκαταλύομενες αντιδράσεις

Σιγμοειδή καμπύλη

