Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης

Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, η ταχύτητα μίας αντίδρασης καθορίζεται από τη **συχνότητα των αποτελεσματικών συγκρούσεων**. Αυτή είναι ανάλογη δύο παραγόντων:

α) Της ***συχνότητας των συνολικών συγκρούσεων*** των αντιδρώντων μορίων και

β) Του ***ποσοστού των αντιδρώντων μορίων με*** $E_{κιν} \geq E_a$.

Οτιδήποτε επηρεάζει κάποιον από αυτούς τους δύο παράγοντες θα επηρεάζει ανάλογα και τη συχνότητα των αποτελεσματικών συγκρούσεων, άρα και την ταχύτητα της αντίδρασης.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται καταρχήν από τη ***φύση των αντιδρώντων***. Για μία συγκεκριμένη όμως αντίδραση, μπορεί να επηρεάζεται από τους ***6 παράγοντες*** που αναφέρονται παρακάτω.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μίας αντίδρασης είναι αυτοί που μεταβάλουν το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αποτελεσματικές συγκρούσεις. Δηλαδή:

α. η συγκέντρωση των αντιδρώντων.

β. η πίεση.

γ. η επιφάνεια επαφής των στερεών.

δ. η θερμοκρασία.

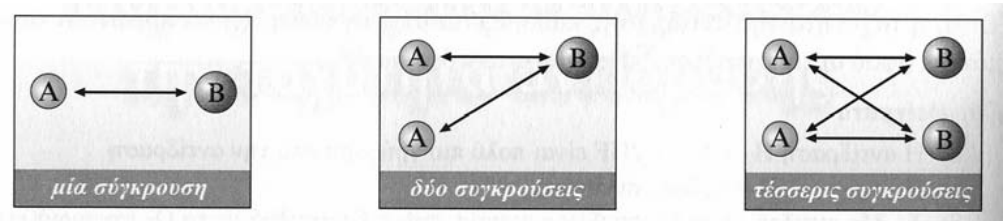
ε. οι ακτινοβολίες.

ζ. οι καταλύτες.

α. Συγκέντρωση των αντιδρώντων:

Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων, τόσο μεγαλύτερος είναι και ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων που πραγματοποιούνται. Συνεπώς, **αύξηση της συγκέντρωσης προκαλεί αύξηση της ταχύτητας**.

Αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων οδηγεί σε αύξηση της συχνότητας των συνολικών συγκρούσεων, άρα και των αποτελεσματικών συγκρούσεων.



Με την πάροδο του χρόνου, η συγκέντρωση των αντιδρώντων ελαττώνεται, οπότε μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.

β. Πίεση:

Η τιμή της πίεσης επηρεάζει τη ταχύτητα μίας αντίδρασης μόνο όταν μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχουν αέρια. Αύξηση της πίεσης με ελάττωση του όγκου προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

Συνεπώς, **σε μία αντίδραση που συμμετέχουν αέρια, αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση της ταχύτητας**.

Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα μόνο όταν οφείλεται σε μεταβολή του όγκου του δοχείου.

γ. Επιφάνεια επαφής των στερεών:

Τα στερεά σώματα συμμετέχουν σε μία αντίδραση μόνο με την επιφάνειά τους, η οποία εξαρτάται από το βαθμό κατάτμισης του στερεού. Για ορισμένη ποσότητα στερεού, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κατάτμισης τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων, άρα και η ταχύτητα της αντίδρασης.

Συνεπώς, σε μία αντίδραση που συμμετέχουν στερεά, **αύξηση του βαθμού κατάτμισης του στερεού προκαλεί αύξηση της ταχύτητας**.

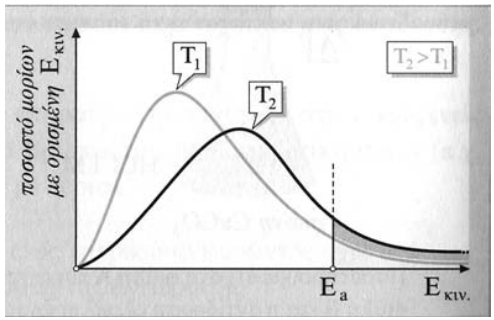
Αύξηση της επιφάνειας επαφής στερεού αντιδρώντος οδηγεί σε αύξηση της συχνότητας των συνολικών συγκρούσεων, άρα και των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

δ. Θερμοκρασία:

Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία ενός σώματος τόσο περισσότερα είναι τα σωματίδιά του που έχουν κινητική ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η αύξηση της θερμοκρασίας σε μία αντίδραση να αυξάνει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

Συνεπώς, **αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας**.

Στο διπλανό διάγραμμα φαίνεται η κατανομή κινητικών ενεργειών μορίων αερίου (κατανομή Maxwell-Boltzmann) σε δύο διαφορετικές Τ ($T_2>T_1$). Τα εμβαδά μεταξύ των καμπυλών, του άξονα των $E_{κιν}$ και της τιμής της E_a εκφράζουν το ποσοστό των μορίων με $E_{κιν} \geq E_a$.

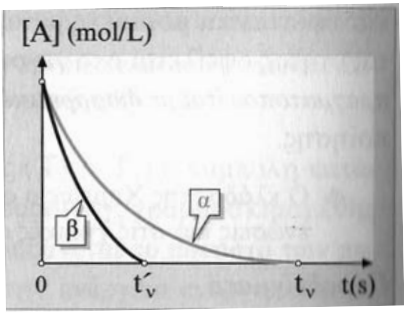


Παρατήρηση:

α. Η αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνει τη ταχύτητα και των ενδόθερμων και των εξώθερμων αντιδράσεων.

β. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C προκαλεί γενικά διπλασιασμό της ταχύτητας μίας αντίδρασης.

Αν η αλλαγή του μηχανισμού οδηγεί σε μικρότερη Ea τότε αυξάνεται το ποσοστό των μορίων με $E_{κιν} \geq E_a$, οπότε αυξάνεται και η συχνότητα των αποτελεσματικών συγκρούσεων.



Καμπύλη αντίδρασης για την αντίδραση A(g) ⟶ προϊόντα
α) απουσία και β) παρουσία καταλύτη.

ε. Ακτινοβολίες:

Σε ορισμένες αντιδράσεις οι ακτινοβολίες προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα με αποτέλεσμα να αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης και να αυξάνει η ταχύτητά της. Άλλες φορές η ενέργεια που μεταφέρουν οι ακτινοβολίες απορροφάται από τα σωματίδια των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητική τους ενέργεια, άρα ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων και η ταχύτητα της αντίδρασης.

ζ. Καταλύτες:

Καταλύτες ονομάζονται τα σώματα που με τη παρουσία τους σε μικρά ποσά αυξάνουν τη ταχύτητα μίας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα, τόσο ποιοτικά (δηλαδή στη χημική τους σύσταση) όσο και ποσοτικά (δηλαδή στη μάζα τους).

- **Ομογενής κατάλυση:** Μία κατάλυση ονομάζεται ομογενής όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται στην ίδια φάση.

  Παράδειγμα:

  Η οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) προς διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) καταλύεται από υδρατμούς ($H_2O_{(g)}$):

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{H_2O_{(g)}} CO_{2(g)}$$

- **Ετερογενής κατάλυση:** Μία κατάλυση ονομάζεται ετερογενής όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις.

  Παράδειγμα:

  Η αντίδραση αιθενίου (C_2H_4) με υδρογόνο (H_2) προς σχηματισμό αιθανίου (C_2H_6), καταλύεται από νικέλιο (Ni):

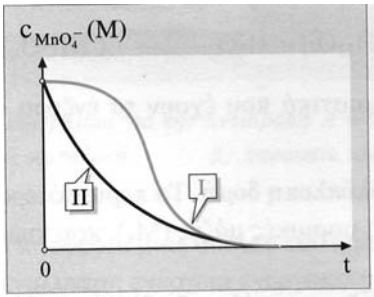
$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow{Ni_{(s)}} C_2H_{6(g)}$$

- **Αυτοκατάλυση:** Είναι η περίπτωση στην οποία κάποιο από τα προϊόντα της αντίδρασης δρά ώς καταλύτης.

  Παράδειγμα:
  Η οξείδωση του οξαλικού οξέος ($(COOH)_2$) με υπερμαγκανικό κάλιο ($KMnO_4$) παρουσία θειικού οξέος:

$$2KMnO_4 + 5(COOH)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

  Στην αντίδραση αυτή τα κατιόντα μαγγανίου (Mn^{2+}) δρουν ως καταλύτης.



I: αυτοκατάλυση
II: εξαρχής παρουσία καταλύτη

Παρατήρηση:
Στις αντιδράσεις στις οποίες παρατηρείται φαινόμενο αυτοκατάλυσης, κάποιες φορές η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με τη πάροδο του χρόνου.

Ένζυμα ή βιοκαταλύτες ή βιοχημικοί καταλύτες:
Πρόκειται για ουσίες που δρούν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που έχουν σε σχέση με άλλους καταλύτες είναι:

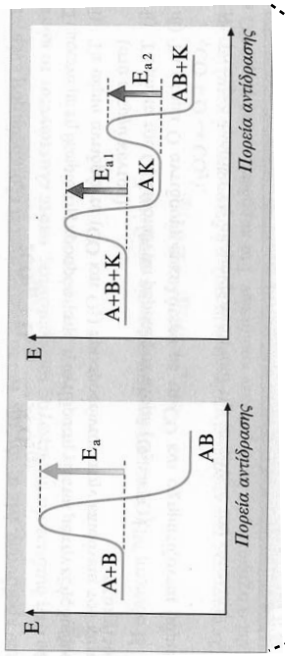
- Πολύπλοκη δομή, συνήθως είναι μόρια πρωτεϊνικής φύσης με μεγάλες σχετικές μοριακές μάζες που κυμαίνονται από 10^5 έως 10^6.
- Πολύ εξειδικευμένη δράση, συνήθως καταλύουν μία μόνο αντίδραση.
- Επηρεάζονται από το pH και τη θερμοκρασία, τα περισσότερα ένζυμα αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 50 °C.
- Είναι πολύ πιό αποτελεσματικά από τους μη βιοχημικούς καταλύτες.

Παρατήρηση:
Ουσίες οι οποίες αναστέλουν τη δράση των καταλυτών ονομάζονται δηλητήρια καταλυτών, **π.χ.** HCN, H_2S, βαρέα μέταλλα (Pb, Hg).

- **Ερμηνεία της δράσης των καταλυτών:**

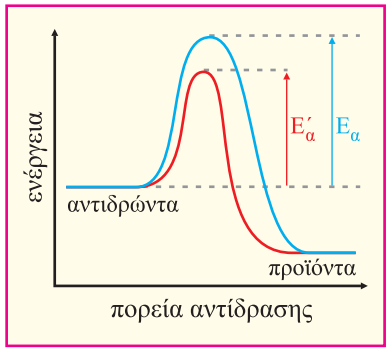
Οι καταλύτες γενικά επεμβαίνουν στο μηχανισμό της αντίδρασης με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μία νέα πορεία με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων άρα και η ταχύτητα της αντίδρασης.



Στο διπλανό σχεδιάγραμμα παρατηρούμε ότι παρουσία καταλύτη, η αντίδραση ακολουθεί την κόκκινη πορεία, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης και να αυξάνεται η ταχύτητά της.

Η δράση των καταλυτών ερμηνεύεται με τις παρακάτω θεωρίες:



- **Θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων:**

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η αργή αντίδραση της μορφής: **A + B → AB** παρουσία καταλύτη ακολουθεί ένα άλλο μηχανισμό δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο ο καταλύτης (K) δημιουργεί ένα ενδιάμεσο προϊόν AK, ενώ στο δεύτερο δημιουργήται το τελικό προϊόν AB και ο καταλύτης αναγεννάται. Δηλαδή:

Απουσία καταλύτη: **A + B → AB** **(αργή αντίδραση)**

Παρουσία καταλύτη: **A + K → AK** **(γρήγορη αντίδραση)** **1ο στάδιο**

AK + B → AB + K **(γρήγορη αντίδραση)** **2ο στάδιο**

Συνολική αντίδραση: **A + B → AB**

Παρατηρούμε ότι ούτε ο καταλύτης, ούτε το ενδιάμεσο προϊόν AK εμφανίζονται στη χημική εξίσωση της συνολικής αντίδρασης.

- **Θεωρία προσρόφησης:**

Η θεωρία αυτή ερμηνεύει το φαινόμενο της κατάλυσης όταν ο καταλύτης είναι στερεός και σε λεπτό διαμερισμό, ενώ τα αντιδρώντα στην αέρια ή στην υγρή φάση.

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, τα μόρια των αντιδρώντων προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα οι δεσμοί μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων να εξασθενούν και να αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων στο χώρο, γύρω από την επιφάνεια του καταλύτη. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Να σημειώσουμε ότι η καταλυτική δράση δεν παρατηρείται σε όλη τη μάζα του καταλύτη, αλλά μόνο σε ένα πολύ μικρό αριθμό σημείων που ονομάζονται **ενεργά κέντρα του καταλύτη**.

Παράδειγμα:

Η αντίδραση προσθήκης υδρογόνου στο αιθένιο καταλύεται από νικέλιο:

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow{Ni_{(s)}} C_2H_{6(g)}$$

Σύμφωνα με τη θεωρία της προσρόφησης, τα μόρια του αιθενίου και του υδρογόνου προσροφώνται στην επιφάνεια του νικελίου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

Παρατήρηση:
Αν μία αντίδραση γίνεται παρουσία ουσίας, η οποία δημιουργεί νέα πορεία με μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από αυτή που έχει η αντίδραση χωρίς την παρουσία της, τότε το σύστημα δεν ακολουθεί τη νέα πορεία αλλά αυτή με τη μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Συνεπώς, δεν υπάρχουν αρνητικοί καταλύτες.