

# 9. ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- Ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης
- Πειραματικός προσδιορισμός ταχύτητας
- Εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση
- Μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο
- Θερμοκρασία και ταχύτητα. Θεωρίες συγκρούσεων και μεταβατικής κατάστασης
- Εξίσωση του Arrhenius
- Στοιχειώδεις αντιδράσεις
- Ο νόμος ταχύτητας και ο μηχανισμός
- Κατάλυση

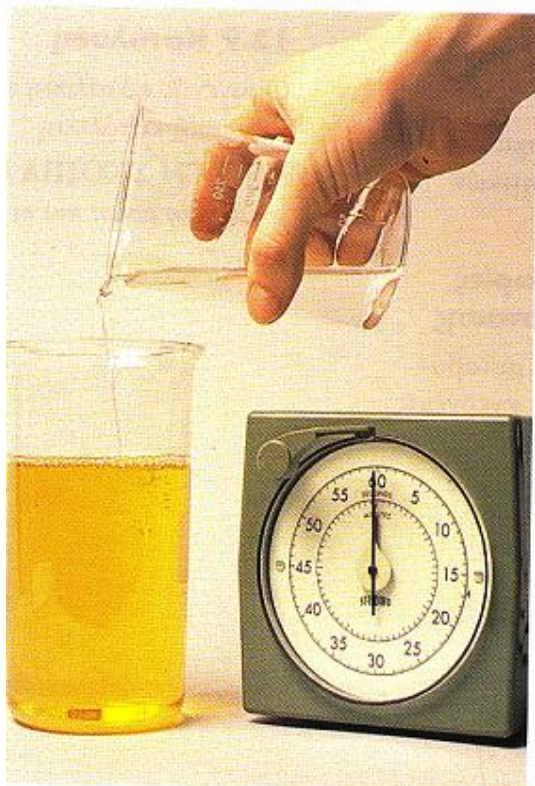
# TAXYTHITES ANTIΔΡΑΣΗΣ

☆ Ο **χρόνος** που χρειάζεται για την ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες

☞ Η μελέτη και η μέτρηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης έχει σημαντικές εφαρμογές (**βιομηχανία**, **περιβάλλον**, **θεωρητική χημεία** κ.λπ.) και γίνεται με πολλούς τρόπους π.χ.

Για την

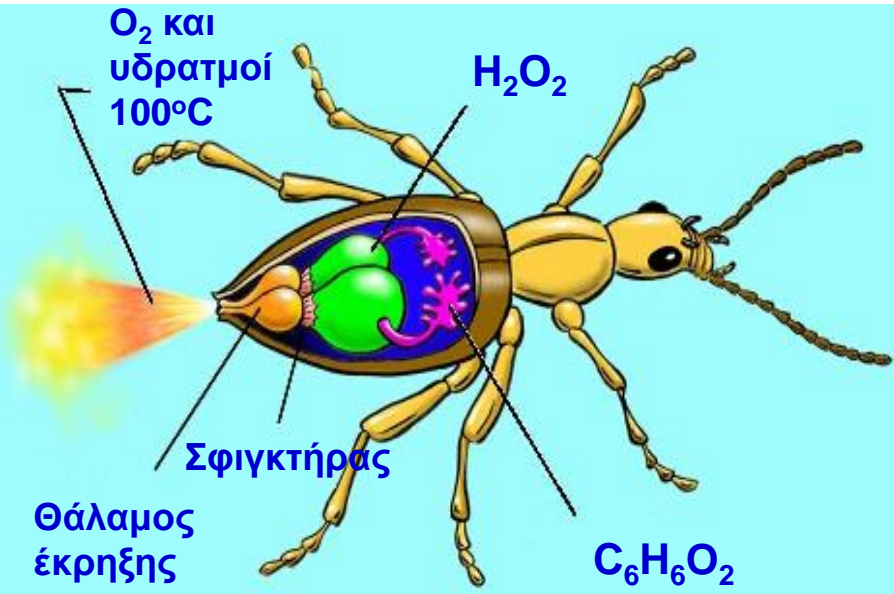
αντίδραση:  $\text{H}_2\text{C}=\text{O} (\text{aq}) + \text{HSO}_3^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{SO}_3^- (\text{aq})$



## Χρόνος αντίδρασης

Ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης επισημαίνεται με την **αλλαγή** του χρώματος κατάλληλου δείκτη (**κίτρινο** σε **όξινο** και **μπλε** σε **βασικό** περιβάλλον). Η αντίδραση συμπληρώνεται σε λιγότερο από ένα λεπτό!

# ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



Σκαθάρι-βομβαρδιστής (*Cerapterus lacerates* ή Bombardier Beetle)

Το σκαθάρι διαθέτει σε αδένες  $\text{H}_2\text{O}_2$  και υδροκινόνη,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ .

Η θερμότητα που παράγεται είναι αρκετή για να βράσει το κοκτέιλ, το οποίο **εκτοξεύεται** με ήχο προς τον εχθρό σε θερμοκρασίες μέχρι  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Η εκτόξευση γίνεται με  **$\sim 500$  παλμούς/s!**



Rocket-belts

Όταν το σκαθάρι ενοχληθεί, **ένζυμα** προστίθενται στο μίγμα  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  που εκκρίνεται από τους αδένες και ξεκινά η εκρηκτική αντίδραση **οξείδωσης** της υδροκινόνης προς κινόνη,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , και **διάσπασης** του  $\text{H}_2\text{O}_2$  προς  $\text{O}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ .



# TAXYTHITES ANTIΔΡΑΣΗΣ

👉 **Χημική κινητική:** μελέτη ταχυτήτων αντιδράσεων, τρόπου μεταβολής αυτών με αλλαγή συνθηκών, και γεγονότων που συμβαίνουν σε μοριακό επίπεδο κατά τη διάρκεια της συνολικής αντίδρασης

Οι **παράγοντες** που επηρεάζουν οποιαδήποτε δεδομένη αντίδραση είναι:

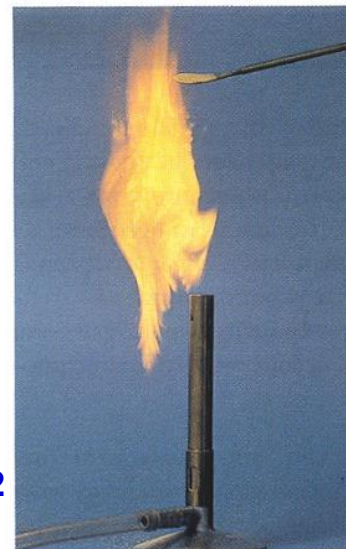
1. Συγκεντρώσεις αντιδρώντων
2. Συγκέντρωση καταλύτη (=ουσία που αλλάζει την ταχύτητα χωρίς να καταναλώνεται)
3. Θερμοκρασία όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση
4. Εμβαδόν επιφάνειας στερεού αντιδρώντος ή καταλύτη

Σημαντικοί παράγοντες για αντιδράσεις σε αέρια φάση και υγρά διαλύματα

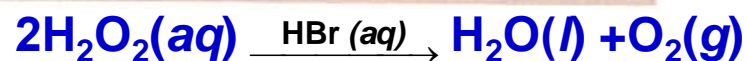


Καταλυτική διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$

Παρουσία  $\text{HBr}$  το  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  διασπάται πολύ γρήγορα και μέρος του  $\text{HBr}$  οξειδώνεται προς  $\text{Br}_2$



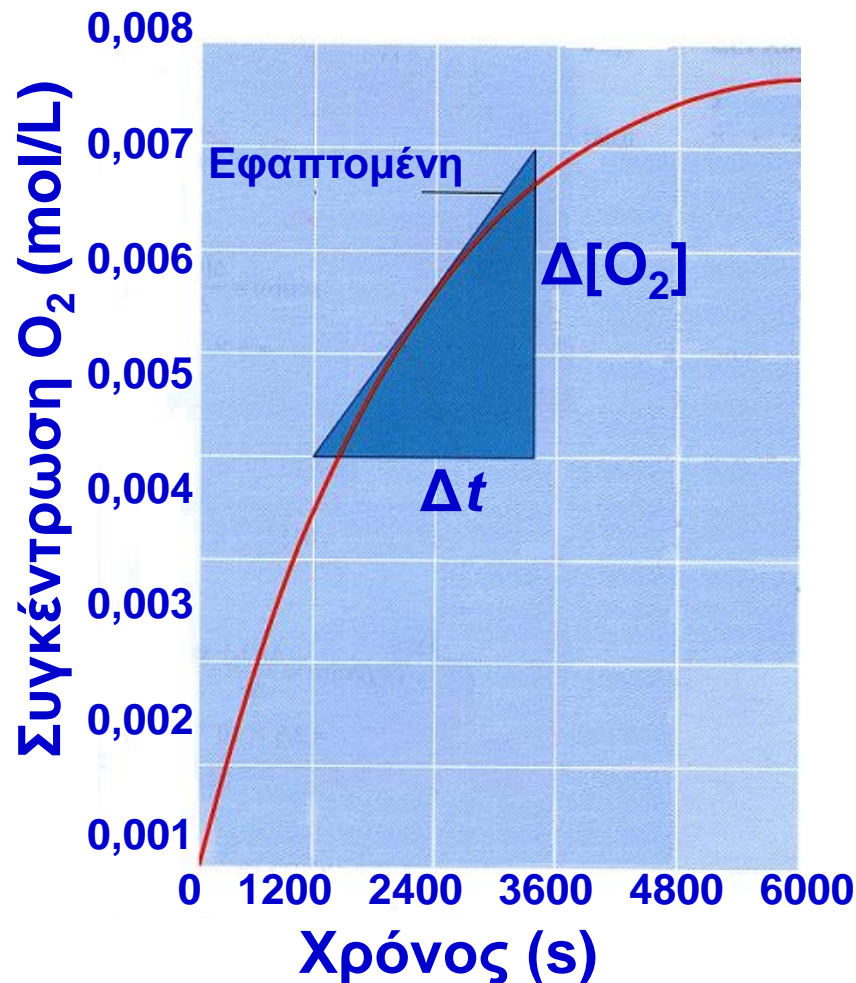
Η σκόνη έχει μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας ανά μονάδα όγκου και καίγεται ορμητικά στον αέρα



# ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

⇒ **Αύξηση** της γραμμομοριακής συγκέντρωσης ενός **προϊόντος** μιας αντίδρασης ανά μονάδα χρόνου ή η **ελάττωση** της αντίστοιχης ποσότητας ενός **αντιδρώντος** ανά μονάδα χρόνου, δηλαδή:

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{\text{μεταβολή συγκέντρωσης αντιδρώντος ή προϊόντος}}{\text{χρόνος εντός του οποίου ολοκληρώθηκε η μεταβολή}}$$



Κατά την αντίδραση:



Η ταχύτητα αντίδρασης είναι:

Αν  $\Delta t$  μικρό  $\Rightarrow$   
στιγμιαία U

Μέση Ταχύτητα (σχηματισμού O<sub>2</sub>) =  $\Delta[O_2]/\Delta t$  ή

Ταχύτητα (διάσπασης N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) =  $-\Delta[N_2O_5]/\Delta t$

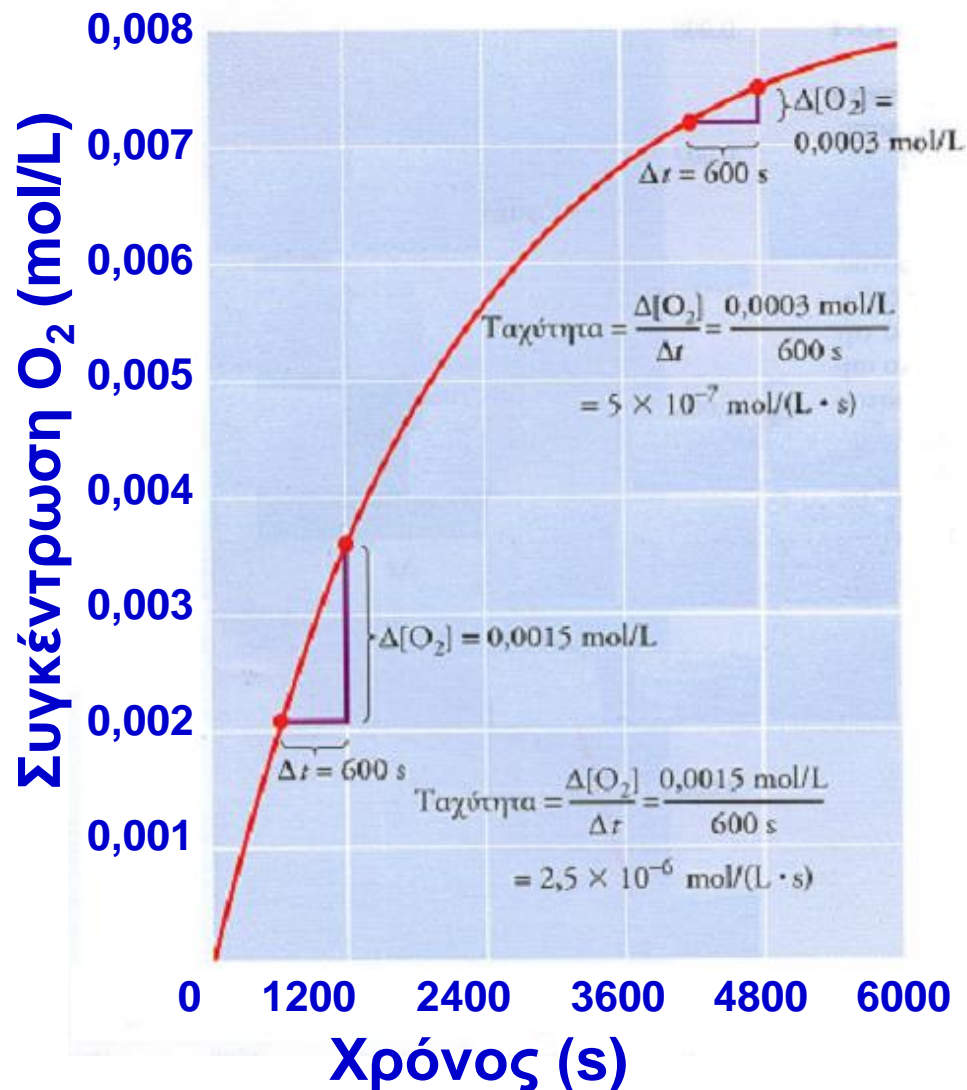
Και  $\Delta[O_2]/\Delta t = 1/2 \{-\Delta[N_2O_5]/\Delta t\}$

Η **στιγμιαία ταχύτητα** σε δεδομένο χρόνο λαμβάνεται από την κλίση της εφαπτομένης στο σημείο της καμπύλης που αντιστοιχεί σ' αυτόν το χρόνο. Στο διάγραμμα η κλίση αυτή, ίση με  $\Delta[O_2]/\Delta t$  υπολογίζεται από την εφαπτομένη

# ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

## Υπολογισμός της μέσης ταχύτητας

Η **μέση ταχύτητα** σχηματισμού του  $O_2$  από τη διάσπαση του  $N_2O_5$  υπολογίσθηκε στη διάρκεια δυο διαφορετικών χρονικών περιόδων.



Χρόνος  $[O_2]$

0	0,0000
600	0,0021
1200	0,0036
1800	0,0048
2400	0,0057
3000	0,0063
3600	0,0068
4200	0,0072
4800	0,0075
5400	0,0077
6000	0,0078

Όταν ο χρόνος μεταβάλλεται από **600** σε **1200** s η μέση ταχύτητα είναι  **$2,5 \times 10^{-6}$  mol/(L s)**. Όταν ο χρόνος μεταβάλλεται από **4200** σε **4800** s η μέση ταχύτητα είναι  **$5 \times 10^{-7}$  mol/(L s)**. Δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης **ελαττώνεται** καθώς προχωρεί η αντίδραση

# Άσκηση 13.1

Συσχέτιση των διαφορετικών τρόπων έκφρασης της ταχύτητας μιας αντίδρασης



Πώς συσχετίζεται η ταχύτητα σχηματισμού του νιτρολοφθοριδίου,  $\text{NO}_2\text{F}$ , με την ταχύτητα αντίδρασης του  $\text{NO}_2$ ;

Εξ ορισμού ισχύει:

ταχύτητα σχηματισμού  $\text{NO}_2\text{F} = \Delta[\text{NO}_2\text{F}]/\Delta t$  και

ταχύτητα αντίδρασης του  $\text{NO}_2 = -\Delta[\text{NO}_2]/\Delta t$

Διαιρούμε καθεμία εξίσωση με το συντελεστή της αντίστοιχης ουσίας που έχουμε στη χημική εξίσωση:

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \quad \text{ή} \quad \frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

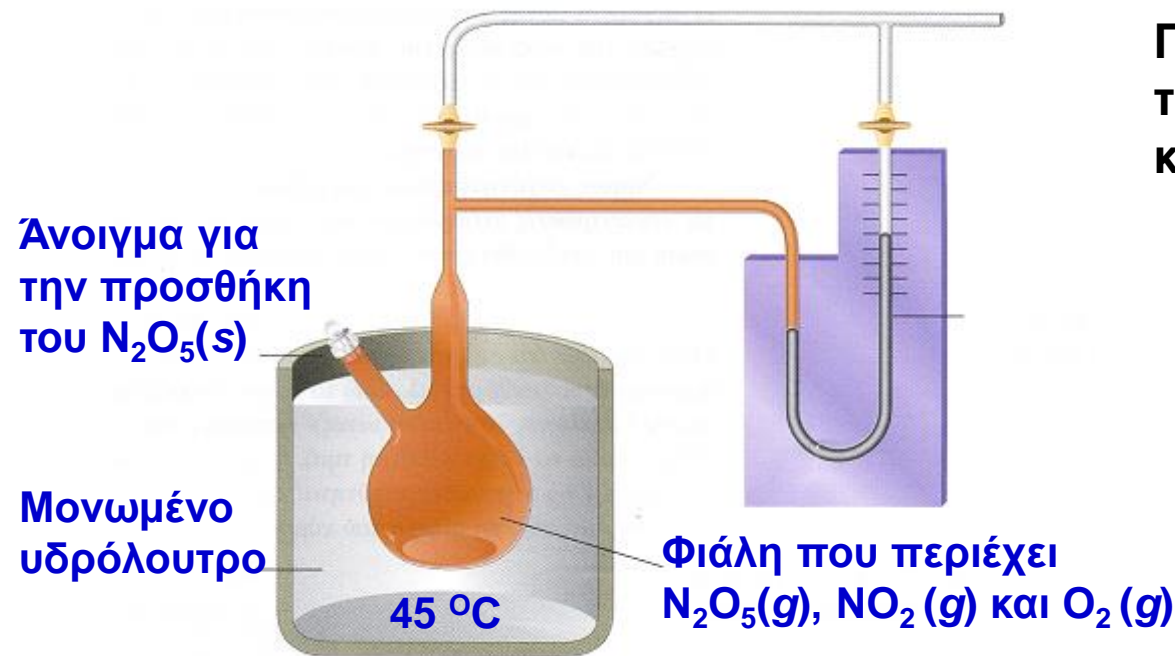
# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Για τον προσδιορισμό της στιγμιαίας ταχύτητας μιας αντίδρασης:

A. Ποσοτική χημική ανάλυση του μίγματος της αντίδρασης σε κάθε  $t$

B. Παρακολούθηση της μεταβολής με το χρόνο μιας φυσικής σταθεράς:

1. Πίεση του συστήματος
2. Ικανότητα στροφής πολωμένου φωτός
3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα
4. Φάσμα απορρόφησης
5. Διηλεκτρική σταθερά
6. Φάσμα εκπομπής
7. Δείκτη Διάθλαση
8. Όγκου συστήματος



Πείραμα για την παρακολούθηση της συγκέντρωσης του  $N_2O_5$  καθώς προχωρεί η αντίδραση

Μετρείται η ολική πίεση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης στους 45 °C. Αυτή μπορεί να συσχετισθεί με τις συγκεντρώσεις των  $N_2O_5$ ,  $NO_2$  και  $O_2$  που περιέχονται στη φιάλη



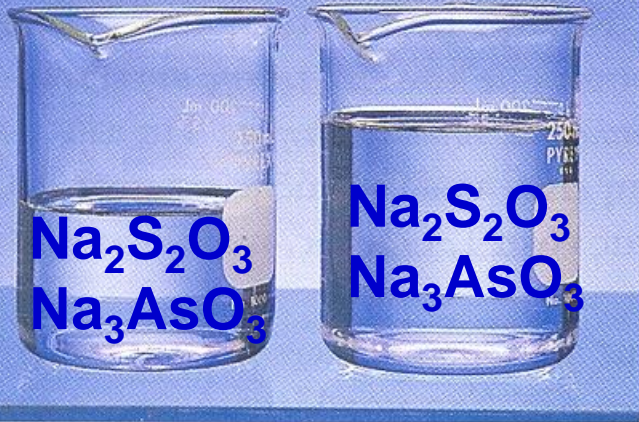
# ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ

Επίδραση της συγκέντρωσης αντιδρώντος πάνω στην ταχύτητα μιας αντίδρασης

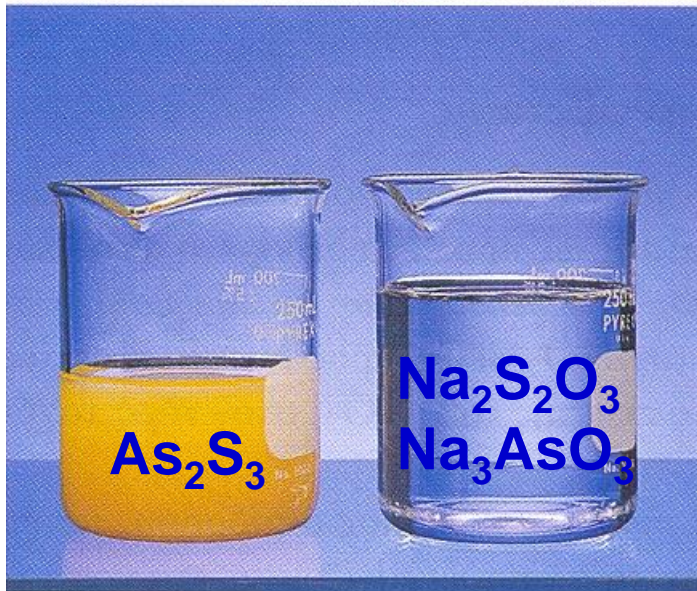
A. Τα δυο ποτήρια περιέχουν ίδιες ποσότητες αντιδρώντων  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (όξινο διαλ.) και  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ .

B. Το  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  διασπάται προς  $\text{H}_2\text{S}$  που αντιδρά με  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  προς ίζημα  $\text{As}_2\text{S}_3$  σε χρόνο εξαρτώμενο από την ταχύτητα διάσπασης

Γ. Το ίζημα σχηματίζεται πιο αργά στο διάλυμα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση (στα δεξιά).



A. Χρόνος=0



B. Χρόνος=20s



Γ. Χρόνος=40s

# ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ

➤ Πειραματικά έχει βρεθεί ότι:

μεγάλες συγκεντρώσεις αντιδρώντων  $\Rightarrow$  υψηλές ταχύτητες αντίδρασης

➤ Για κάθε χημική αντίδραση υπάρχει μια μαθηματική σχέση που συσχετίζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων (και καταλύτη) και είναι ο νόμος ταχύτητας ή η εξίσωση ταχύτητας αυτής.

➤ Για τη γενική αντίδραση:



➤ Ο νόμος ταχύτητας (που προσδιορίζεται μόνο πειραματικά) είναι:

$$\text{Ταχύτητα} = k[A]^m[B]^n[C]^p$$

Τάξη αντίδρασης  
ως προς B

Τάξη αντίδρασης ως προς A

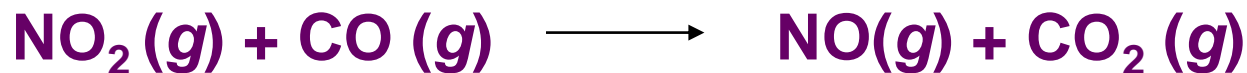
Σταθερά ταχύτητας εξαρτώμενη  
από θερμοκρασία και φύση  
αντιδρώντων

$$m + n = \text{συνολική τάξη της αντίδρασης}$$

## Άσκηση 13.3

Προσδιορισμός της τάξης αντίδρασης από το νόμο ταχύτητας

Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης ως προς καθένα από τα αντιδρώντα στην παρακάτω αντίδραση:



Υποθέστε ότι ο νόμος ταχύτητας είναι:

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{NO}_2]^2$$

Ποια είναι η συνολική τάξη;

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ του ΝΟΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

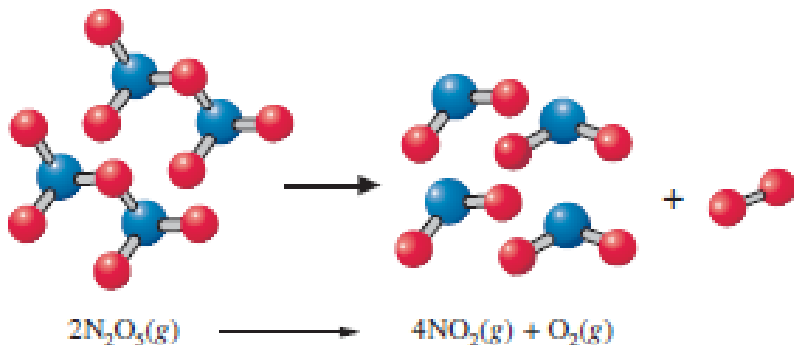
- Ο **πειραματικός** προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας μιας αντίδρασης έγκειται ουσιαστικά στην εύρεση της **τάξης** της αντίδρασης ως προς κάθε **προϊόν** και κάθε **καταλύτη**.
- Για να επιτευχθεί αυτός χρησιμοποιείται:
  1. Η μέθοδος της αρχικής ταχύτητας
  2. Η μέθοδος της μετατροπής του νόμου ταχύτητας με διαφορικό λογισμό

## 1. Η μέθοδος της αρχικής ταχύτητας

- A. Εκτελούνται μια σειρά πειραμάτων, όπου μεταβάλλουμε τις **αρχικές συγκεντρώσεις** των αντιδρώντων
- B. Υπολογίζουμε τις **αρχικές ταχύτητες**.
- Γ. Συγκρίνουμε τις αρχικές ταχύτητες, από τις οποίες μπορούν να εξαχθούν οι **τάξεις** της αντίδρασης.

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ του ΝΟΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

## 1. Η μέθοδος της αρχικής ταχύτητας



$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{N}_2\text{O}_5]^m$$

$$\text{Ταχύτητα}' = k (2[\text{N}_2\text{O}_5])^m \text{ ή}$$

$$\text{Ταχύτητα}' = 2^m k[\text{N}_2\text{O}_5]^m$$

Αρχική συγκέντρωση του $\text{N}_2\text{O}_5$	Αρχική ταχύτητα εξαφάνισης του $\text{N}_2\text{O}_5$
$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$	$4.8 \times 10^{-6} \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$
$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$	$9.6 \times 10^{-6} \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$

$m$	Η ταχύτητα πολλαπλασιάζεται επί
-1	$\frac{1}{2}$
0	1
1	2
2	4

Αφού

$$\text{ταχύτητα } 2 : \text{ταχύτητα } 1 = 2 \Rightarrow m = 1 \Rightarrow$$

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ του ΝΟΜΟΥ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

## 2. Η μέθοδος της μετατροπής του νόμου ταχύτητας με διαφορικό λογισμό

### A. Νόμος ταχύτητας για αντιδράσεις πρώτης τάξεως: $\alpha A \rightarrow \text{προϊόντα}$

Τότε:  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$  ή  $-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$  Η ολοκλήρωση από χρόνο = 0 σε χρόνο = t δίνει:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad \text{Και λύνοντας αυτήν τελικά παίρνουμε:}$$

$$-\{\ln[A]_t - \ln[A]_0\} = k(t - 0) \quad \text{Που μετασχηματίζεται σε:}$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \text{ή} \quad \log \frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{-kt}{2,303} \quad \text{ή}$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

και

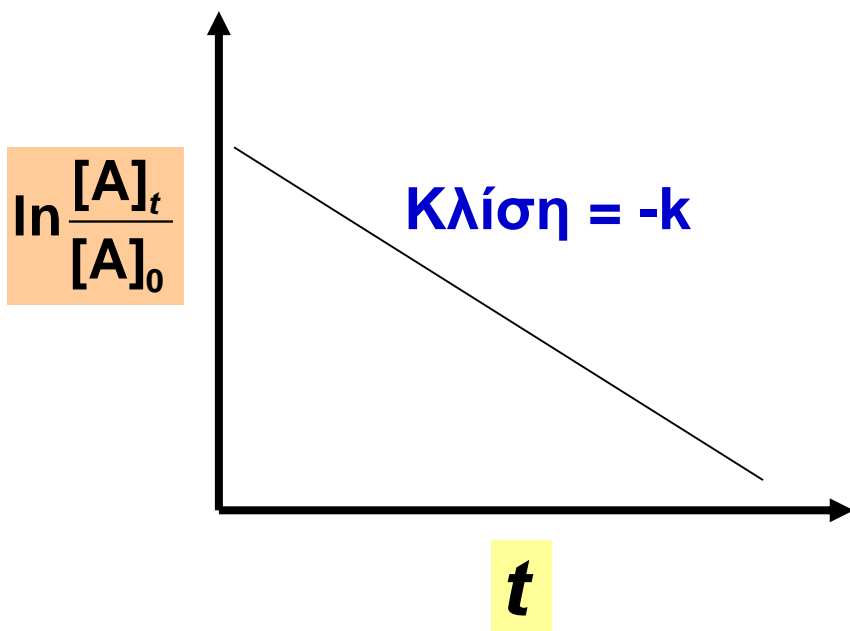
$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

## A. Νόμος ταχύτητας για αντιδράσεις **πρώτης τάξεως**:

Συμπεραίνουμε ότι:

⇒ Αν πράγματι μια αντίδραση είναι πρώτης τάξεως τότε η **γραφική παράσταση**, π.χ. του

$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0}$  συναρτήσει του  $t$  είναι ευθεία με κλίση  $-k$



Επίσης επειδή:

$$\ln \frac{[A]_2}{[A]_1} = -k (t_2 - t_1)$$

Υπολογίζουμε την  $-k$

Αν γνωρίζουμε τη συγκέντρωση σε **δύο** μόνο χρονικές στιγμές

# Χρόνος ημιζωής (ή χρόνος υποδιπλασιασμού) αντίδρασης

☆ Ο χρόνος που απαιτείται για να ελαττωθεί η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο **μισό** της αρχικής της τιμής.

☆ Για αντιδράσεις **πρώτης τάξεως** αντικαθιστώντας στη:  $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$   
 $t = t_{1/2}$  τότε  $[A]_t = [A]_0/2$  οπότε έχουμε:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

ή

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

☆ Δηλαδή για τις αντιδράσεις **πρώτης τάξεως** ο χρόνος ημιζωής είναι **ανεξάρτητος** από την αρχική συγκέντρωση!!!



## B. Νόμος ταχύτητας για αντιδράσεις δεύτερης τάξης:

Έστω ότι η αντίδραση:



Έχει νόμο ταχύτητας  
δεύτερης τάξεως, δηλαδή:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{ή} \quad \frac{-d[A]}{[A]^2} = k dt$$

Τότε η ολοκλήρωση από

χρόνο = 0 σε χρόνο = t δίνει:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \quad \text{και λύνοντας αυτήν}$$

τελικά παίρνουμε:

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

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι:

⇒ Αν πράγματι μια αντίδραση είναι δεύτερης τάξεως τότε η **γραφική**

**παράσταση**, του

$$\frac{1}{[A]_t}$$

συναρτήσεως του

**t**

είναι ευθεία με κλίση

**k**

# Σχέσεις για αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης

Τάξη	Νόμος ταχύτητας	Εξίσωση συγκέντρωσης-χρόνου	Χρόνος ημιζωής	Γραφική παράσταση
1	Ταχύτητα = $k[A]$	$\log \frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{-kt}{2,303}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$	$\log[A]$ ως προς $t$
2	Ταχύτητα = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$ ως προς $t$

☆ Η ταχύτητα αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία .

☆ Στο νόμο ταχύτητας αυτό γίνεται φανερό από το γεγονός ότι η σταθερά ταχύτητας μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία

# Άσκηση 13.92

Από τη διάσπαση υδατικού υπεροξειδίου του υδρογόνου σε δεδομένο καταλύτη προέκυψαν τα ακόλουθα δεδομένα:

ΧΡΟΝΟΣ (min)	$[H_2O_2]$ (M)
0,0	0,10000
5,0	0,0804
10,0	0,0648
15,0	0,0519

(α) Βρείτε την τάξη της αντίδρασης

(β) Πόση είναι η σταθερά ταχύτητας για τη διάσπαση;