



## Γενική – Ανόργανη Χημεία

➤ **TAXYTHTEΣ ANTIΔΡΑΣΗΣ:** Ταχύτητα Αντίδρασης, Πειραματικός προσδιορισμός ταχύτητας, Εξάρτηση ταχύτητας από τη συγκέντρωση, Μεταβολή συγκέντρωσης με το χρόνο

# Χημική κινητική

Η χημική κινητική μελετά τις ταχύτητες των αντιδράσεων, τον τρόπο μεταβολής τους όταν αλλάζουν οι συνθήκες και τα γεγονότα που συμβαίνουν σε μοριακό επίπεδο κατά την πραγματοποίηση της συνολικής χημικής αντίδρασης.

## **TAXYTHTA ANTIΔΡΑΣΗΣ**

Ορίζεται η μεταβολή της γραμμομοριακής συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ή προϊόντος στη μονάδα του χρόνου.

# Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης

- A. Συγκεντρώσεις αντιδρώντων:** Με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων συνήθως η ταχύτητα αυξάνεται.
- B. Συγκέντρωση καταλύτη.** Οι καταλύτες είναι ουσίες που αυξάνουν την ταχύτητα αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνονται οι ίδιοι. Ακριβώς επειδή δεν καταναλώνονται δεν εμφανίζονται στην ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση.
- C. Η θερμοκρασία.** Συνήθως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης.
- D. Εμβαδό επιφάνειας στερεού αντιδρώντος ή καταλύτη.** Η ταχύτητα αυξάνεται με την αύξηση του εμβαδού επιφάνειας ανά μονάδα όγκου, εάν η αντίδραση γίνεται μεταξύ στερεού και κάποιου αερίου ή υγρού.

Εφόσον οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A και B ελαττώνονται τα  $\Delta[A]$  και  $\Delta[B]$  θα είναι αρνητικά. Άρα τα  $-\Delta[A]$  και  $-\Delta[B]$  θετικά

Έστω η γενική αντίδραση:



**Η ταχύτητα της αντίδρασης** θα δίνεται από τη σχέση:

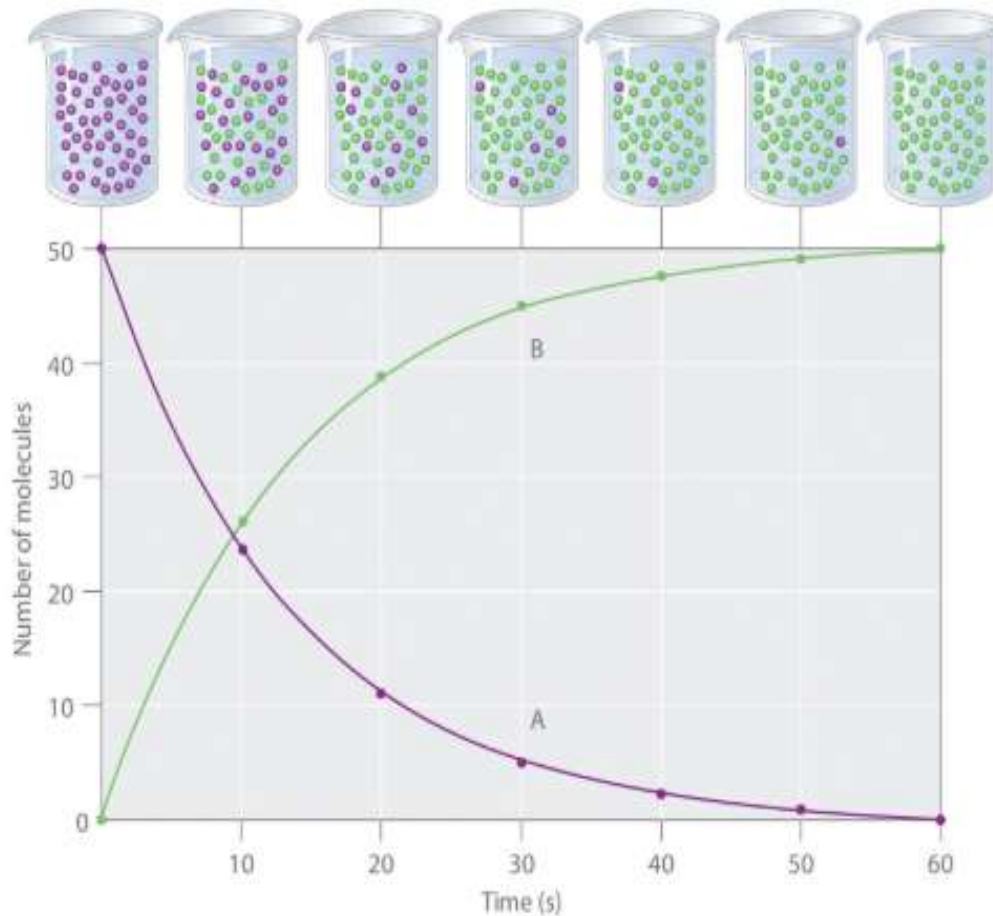
$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

- Η πιο πάνω σχέση δίνει τη μέση ταχύτητα σε όλο το χρονικό διάστημα  $\Delta t$
- Εάν το χρονικό διάστημα γίνει πάρα πολύ μικρό ( $dt$ ) η εξίσωση θα δίνει τη στιγμιαία ταχύτητα

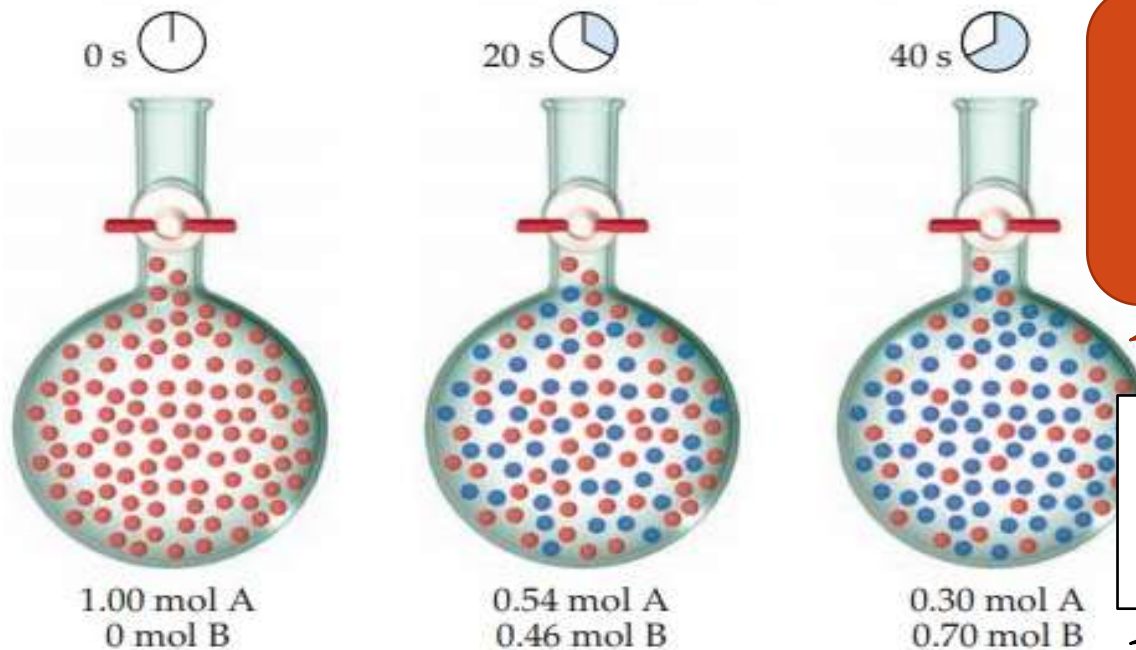
# Μεταβολή συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων σε συνάρτηση με το χρόνο

Αντίδραση  $A \rightarrow B$

$$\frac{-\Delta A}{\Delta t} = \frac{\Delta B}{\Delta t}$$



# Υπολογισμός μέσης ταχύτητας αντίδρασης



Έστω αντίδραση  
 $A \rightarrow B$ .  
Ο όγκος της φιάλης  
είναι 1,0 L

Εικόνα και εφαρμογή από: «ΧΗΜΕΙΑ Η ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ», Brown T., LeMay E., Burste B., Murphy C., Woodward P., Stoltzfus M., ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.

Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι δυνατόν να εκφραστεί είτε ως ταχύτητα μετατροπής του αντιδρώντος A, είτε ως ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος B

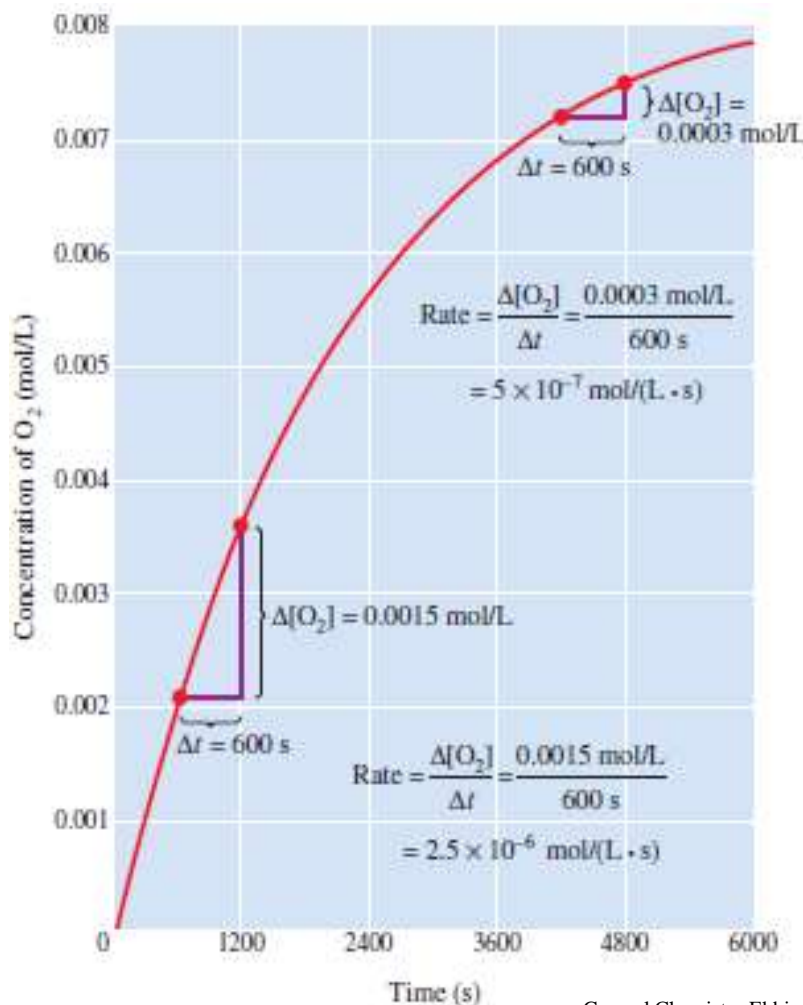
1. Βρείτε τη μέση ταχύτητα για χρονικό διάστημα 20 s από την αρχή της αντίδρασης.
2. Από τα δεδομένα της εικόνας υπολογίστε τη μέση ταχύτητα με την οποία το A αντιδρά για χρονικό διάστημα από τα 20 s έως τα 40 s.



1. Όταν η μεταβολή χρόνου  $t$  είναι από 600 σε 1200 s η μέση ταχύτητα υπολογίζεται  $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$
2. Όταν αργότερα η μεταβολή χρόνου  $t$  είναι από 4200 s σε 4800 s η μέση ταχύτητα είναι  $5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ .

Άρα η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου.

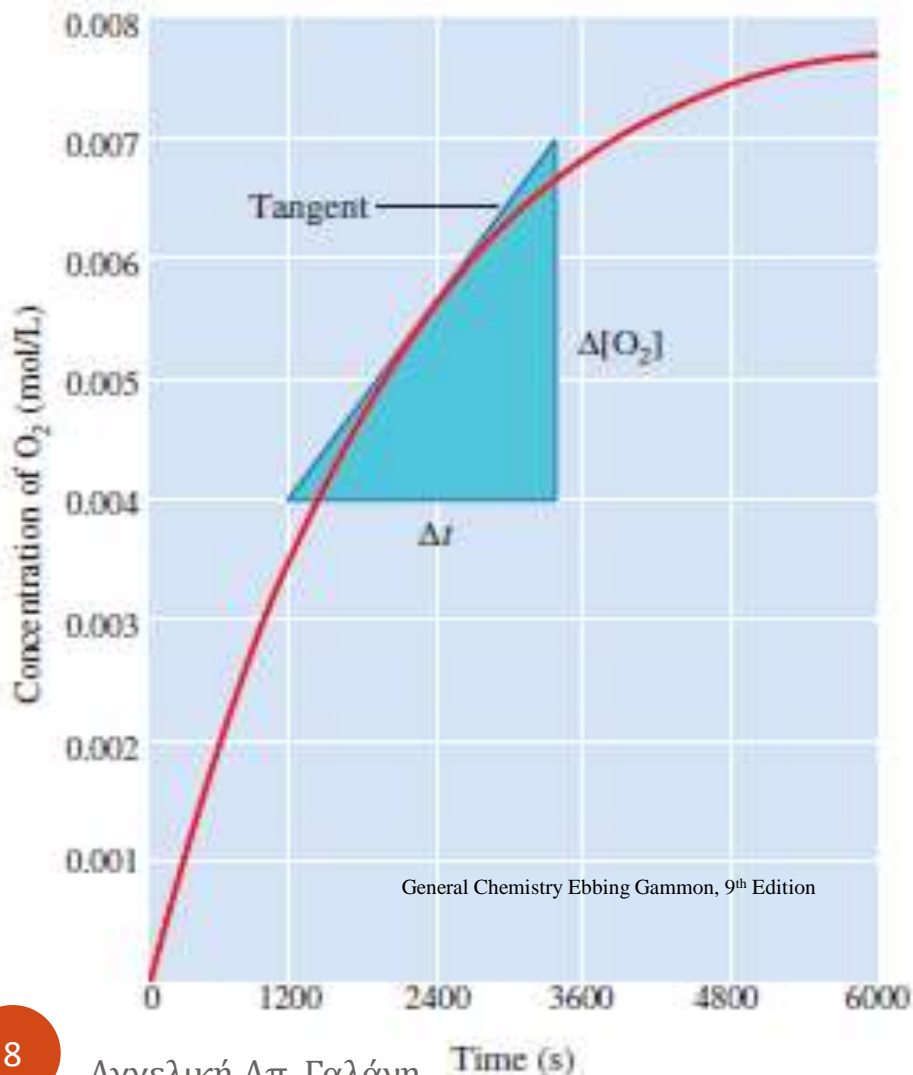
- Μέση ταχύτητα αντίδρασης



Time	$[\text{O}_2]$
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



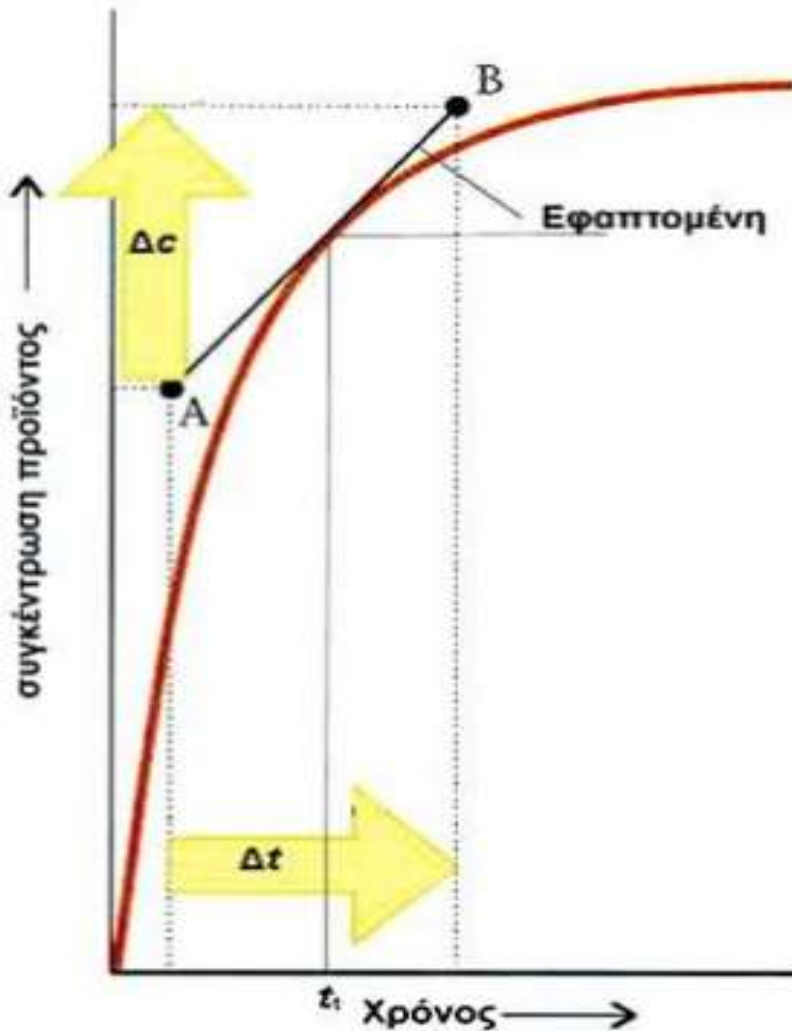
- Στιγμιαία ταχύτητα αντίδρασης



- Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του  $\text{O}_2$  αυξάνεται όσο προχωρά ο χρόνος.
- Σε δεδομένο χρόνο η στιγμιαία ταχύτητα προκύπτει από την κλίση της εφαπτομένης στο σημείο της καμπύλης που αντιστοιχεί σε αυτό το χρόνο.
- Η κλίση στο σημείο θα είναι ίση με  $\Delta\text{O}_2/\Delta t$ , (προσδιορίζεται από την εφαπτομένη).



## Εύρεση στιγμιαίας ταχύτητας από γράφημα



Φέρνουμε εφαπτομένη στο σημείο της καμπύλης που αντιστοιχεί σε  $t_1$  και υπολογίζουμε την κλίση της ως εξής:

1. Θεωρούμε δύο σημεία A και B της εφαπτομένης και υπολογίζουμε το  $\Delta t$  και το  $\Delta c$  για αυτά.
2. Η στιγμιαία ταχύτητα τη στιγμή  $t_1$ , θα είναι ίση με  $\Delta c / \Delta t$ .

## Παραδείγματα

1) Έστω η αντίδραση:  $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

Πως σχετίζεται η ταχύτητα σχηματισμού του νιτρυλοφθοριδίου  $\text{NO}_2\text{F}$ , με την ταχύτητα αντίδρασης του διοξειδίου του αζώτου  $\text{NO}_2$  και την ταχύτητα αντίδρασης του  $\text{F}_2$ ;

$$\text{Ταχύτητα σχηματισμού } \text{NO}_2\text{F} = \frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t}$$

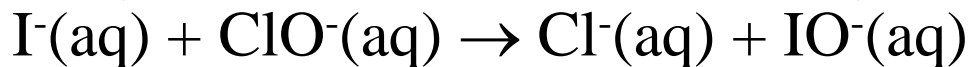
$$\text{Ταχύτητα αντίδρασης } \text{NO}_2 = - \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{ταχύτητα αντίδρασης του } \text{F}_2 = - \frac{\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$$

Αφού διαιρέσουμε την κάθε ταχύτητα με τον αντίστοιχο συντελεστή τις εξισώνουμε

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

2) Έστω η αντίδραση οξείδωσης των ιόντων ιωδιδίου από υποχλωριώδη ιόντα, προς ιόντα χλωριδίου και υποιωδιώδη ιόντα, η οποία λαμβάνει χώρα σε βασικό διάλυμα NaOH 1,00 M και σε θερμοκρασία 25 °C:



Για δυο διαφορετικούς χρόνους η συγκέντρωση των υποχλωριωδών ιόντων (ίση με τη συγκέντρωση των ιόντων ιωδιδίου) ήταν η εξής:

Χρόνος	[ClO <sup>-</sup> ]
1,00 s	0,00845
4,00 s	0,00051

Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα αντίδρασης των υποχλωριωδών ιόντων στο διάστημα αυτό.

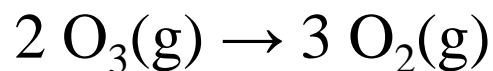
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\begin{aligned} \text{Μέση ταχύτητα αντίδρασης ClO}^- &= - \frac{\Delta[\text{ClO}^-]}{\Delta t} = - \frac{(0,00051 - 0,00845) \text{ M}}{(4,00 - 1,00) \text{ s}} \\ &= - \frac{(-0,00795) \text{ M}}{3 \text{ s}} = 0,00265 \text{ M/s} \end{aligned}$$

## Ασκήσεις

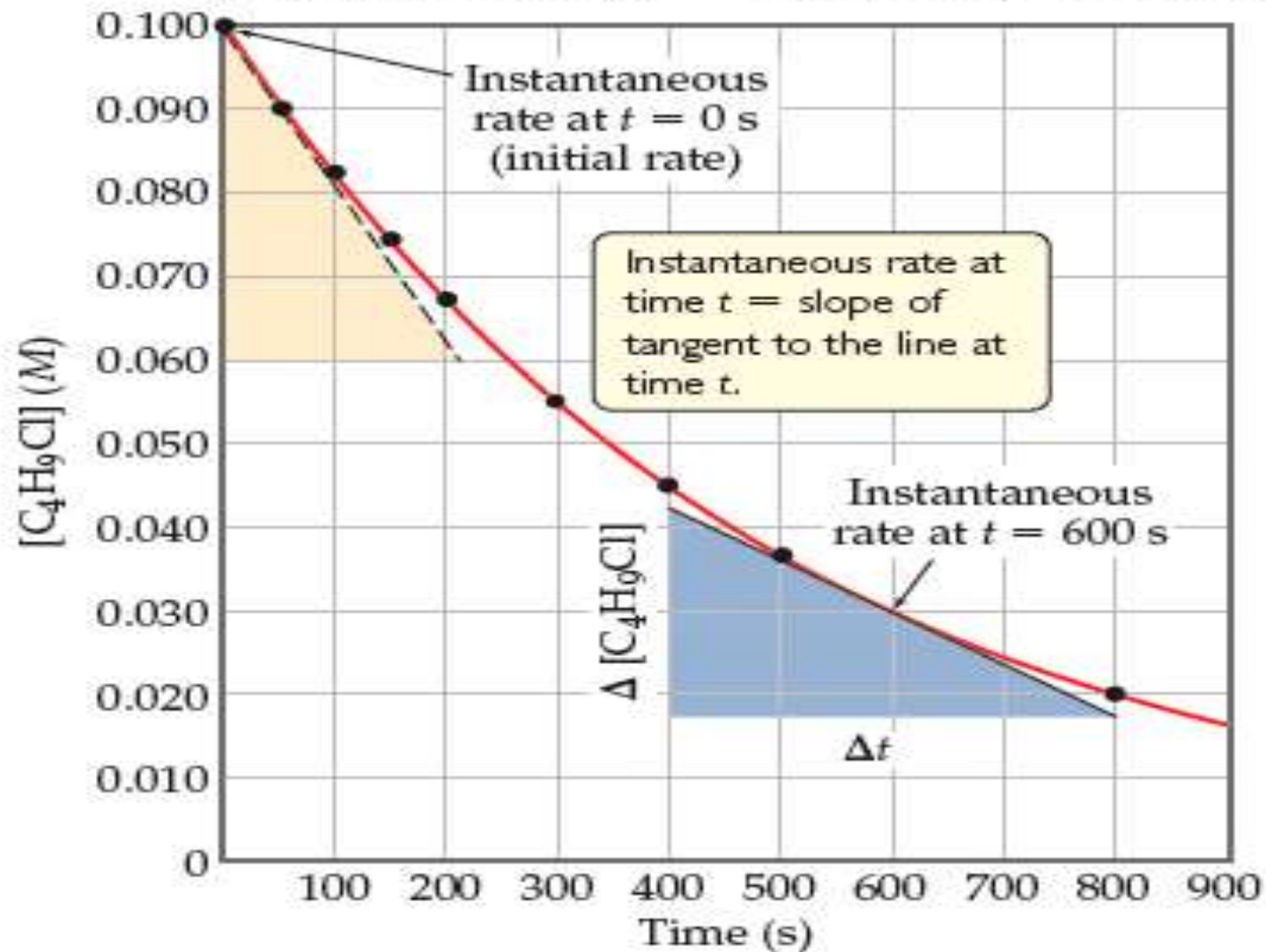
Πηγή: «ΧΗΜΕΙΑ Η ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ», Brown T., LeMay E., Burste B., Murphy C., Woodward P., Stoltzfus M., ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.

1. Ποια σχέση έχει η ταχύτητα μετατροπής του όζοντος με την ταχύτητα σχηματισμού του οξυγόνου στην αντίδραση:



Στην περίπτωση που η ταχύτητα με την οποία σχηματίζεται το  $\text{O}_2$ ,  $\Delta[\text{O}_2]/\Delta t$  είναι  $6,0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$  σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή, με ποια ταχύτητα μετατρέπεται το  $\text{O}_3$  την ίδια χρονική στιγμή,  $-\Delta[\text{O}_3] / \Delta t$ ;

2. Χρησιμοποιώντας την εικόνα της διαφάνειας που ακολουθεί, (διαφάνεια 14), να υπολογιστεί η στιγμιαία ταχύτητα:  
α) για  $t = 600\text{s}$       β) για  $t = 0 \text{ s}$  (αρχική ταχύτητα)



Εικόνα από: «ΧΗΜΕΙΑ Η ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ», Brown T., LeMay E., Burste B., Murphy C., Woodward P., Stoltzfus M., ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.

Οι ταχύτητες μιας χημικής αντίδρασης υπολογίζονται πειραματικά ως εξής:

1. Με την παρακολούθηση της μεταβολής της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης  
**Αυτό μπορεί να γίνει εφικτό εάν η αντίδραση δεν είναι ταχεία,** με την ανάλυση δειγμάτων από το δοχείο της αντίδρασης
2. Με την παρατήρηση κάποιας φυσικής ιδιότητας  
**Βολικότερες οι μέθοδοι που παρακολουθούν συνεχώς την πορεία της αντίδρασης παρατηρώντας μια φυσική ιδιότητα διότι εφαρμόζονται και σε βραδείες και σε ταχείες αντιδράσεις.**

## Παραδείγματα

- |                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| i. Πίεση                       | iv. Όγκος               |
| ii. Απορρόφηση - εκπομπή φωτός | v. Δείκτης διάθλασης    |
| iii. Ηλεκτρική αγωγιμότητα     | vi. Διηλεκτρική σταθερά |

# Νόμος ταχύτητας

- Οι ταχύτητες μιας χημικής αντίδρασης αποδεικνύεται ότι είναι ανάλογες με τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων ή προϊόντων υψωμένες σε δυνάμεις, συνήθως ίσες με 1 ή 2 που μπορεί όμως να είναι και αρνητικές ή και κλασματικές.
- **Νόμος ταχύτητας: Εξίσωση που συνδέει την ταχύτητα αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων (συμπεριλαμβανομένου του καταλύτη) υψωμένες σε διάφορες δυνάμεις**



**Νόμος ταχύτητας για την:**  $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

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

**Όπου  $k$  η σταθερά ταχύτητας εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Μονάδες  $k \rightarrow \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$**

# Εξάρτηση ταχύτητας από τη συγκέντρωση

Ποτήρια που περιέχουν θειοθειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) και αρσενικό νάτριο ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ), σε όξινο διάλυμα.

**Το ποτήρι αριστερά περιέχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αντιδρώντων**



Το  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  διασπάται αργά σε  $\text{H}_2\text{S}$  που αντιδρά με  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  δίνοντας **κίτρινο λαμπερό ίζημα  $\text{As}_2\text{S}_3$** . Στο ποτήρι αριστερά **σχηματίζεται σε μικρότερο χρόνο  $t=20$  s το κίτρινο λαμπερό ίζημα.**



# Τάξη αντίδρασης

Θεωρούμε τη γενική αντίδραση ουσιών A και B προς τα προϊόντα D και E που περιγράφεται από την ισοσταθμισμένη:



όπου C ο καταλύτης

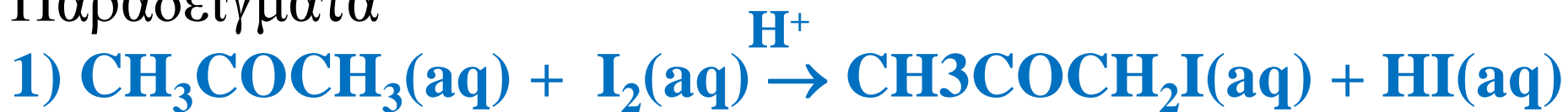
Ο νόμος της ταχύτητας για αυτή είναι:

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

Οι εκθέτες  $m$ ,  $n$ ,  $p$  είναι συνήθως μα όχι πάντα ακέραιοι και πρέπει να υπολογίζονται πειραματικά και όχι από την ισοσταθμισμένη εξίσωση.

- **Τάξη αντίδρασης ως προς δεδομένο αντιδρών** = εκθέτη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στον πειραματικά προσδιορισμένο νόμο της ταχύτητας.
- **Συνολική τάξη αντίδρασης** = άθροισμα των τάξεων των αντιδρώντων που εμφανίζονται στο νόμο της ταχύτητας.

## Παραδείγματα



Ο πειραματικά προσδιορισμένος νόμος της ταχύτητας είναι:

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$$

Η αντίδραση είναι:

- 1<sup>ης</sup> τάξης ως προς την ακετόνη. Μηδενικής τάξης ως προς το ιώδιο. Θεωρούμε ότι ο νόμος της ταχύτητας περιέχει το  $[\text{I}_2]^0=1$ . Η ταχύτητα άρα δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ιωδίου.
- Η αντίδραση είναι συνολικής τάξης 2



Ο πειραματικά προσδιορισμένος νόμος της ταχύτητας είναι:

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

Η αντίδραση είναι:

- 1<sup>ης</sup> τάξης ως  $\text{Br}^-$ . 1<sup>ης</sup> τάξης ως προς  $\text{BrO}_3^-$ . 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς  $\text{H}^+$ .
- Η αντίδραση είναι συνολικής τάξης 4

# Χρόνος ημιζωής ή υποδιπλασιασμού μιας αντίδρασης $t_{1/2}$

Χρόνος ημιζωής ή υποδιπλασιασμού μιας αντίδρασης  $t_{1/2}$  είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να ελαττωθεί στο μισό της αρχικής η συγκέντρωση του αντιδρώντος

Για μηδενικής τάξης αντίδραση

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

Για αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης      Για 2<sup>ης</sup> τάξης αντίδραση

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

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

**Προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας αντίδρασης:**  
Βρίσκεται η τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε ένα από τα αντιδρώντα και ως προς τον καταλύτη

1. Προσδιορισμός του νόμου της ταχύτητας με τη **μέθοδο της αρχικής ταχύτητας.**
2. Προσδιορισμός νόμου ταχύτητας **με διαφορικό λογισμό.**

## 1. Μέθοδος αρχικής ταχύτητας

- Έστω η ακόλουθη αντίδραση την οποία παρακολουθούμε σε δύο πειράματα:  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- Τα πειραματικά δεδομένα δίνονται στον πιο κάτω Πίνακα

	Αρχική συγκέντρωση $\text{N}_2\text{O}_5$ (mol/L)	Αρχική ταχύτητα εξαφάνισης $\text{N}_2\text{O}_5$ (mol/(L.s))
1 <sup>ο</sup>	$1,0 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-6}$
2 <sup>ο</sup>	$2,0 \times 10^{-2}$	$9,6 \times 10^{-6}$

- Ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση

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

- Η τιμή του  $m$  θα πρέπει να προσδιοριστεί από πειραματικά δεδομένα

Όπως είναι φανερό όταν διπλασιάζεται η συγκέντρωση ισχύει:

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

Προσδιορίζεται από το διάγραμμα ταχύτητας – χρόνου μέσω της κλίσης της εφαπτομένης για κάθε συγκέντρωση

Από τις σχέσεις:

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

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

Έπεται ότι η **(ταχύτητα)' = 2<sup>m</sup> ταχύτητα (1)**

**Βασιζόμαστε:**

1. Στη σχέση (1)
2. Τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στον πίνακα της προηγούμενης διαφάνειας.
3. Στη σχέση μεταξύ του  $m$  και του αριθμού που πολλαπλασιάζεται η ταχύτητα, που δίνεται στο διπλανό Πίνακα (προκύπτει από την (1))

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

Πειρ 1<sup>ο</sup> Αρχική ταχύτητα εξαφάνισης  $\text{N}_2\text{O}_5 =$

Πειρ 2<sup>ο</sup> Αρχική ταχύτητα εξαφάνισης  $\text{N}_2\text{O}_5$

$9,6 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s}) = 2,0$  Άρα  $m = 1$  και

$4,8 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$  Ταχύτητα =  $k[\text{N}_2\text{O}_5]$

**Παράδειγμα** (Πηγή Σύγχρονη Γενική Χημεία Ebbing, Gammon 10<sup>η</sup> Έκδοση)

Έστω η αντίδραση  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Από τα δεδομένα 4 πειραμάτων που παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί, να βρεθούν: 1) Οι τάξεις της αντίδρασης ως προς  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{I}^-$  και  $\text{H}^+$ . 2) Εφόσον αυτές υπολογιστούν να υπολογιστεί η σταθερά ταχύτητας

	Αρχικές συγκεντρώσεις (mol/L)			Αρχική ταχύτητα
	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{I}^-$	$\text{H}^+$	[mol/(L/s)]
1 <sup>ο</sup> Πείραμα	0,010	0,010	0,00050	$1,15 \times 10^{-6}$
2 <sup>ο</sup> Πείραμα	0,020	0,010	0,00050	$2,30 \times 10^{-6}$
3 <sup>ο</sup> Πείραμα	0,010	0,020	0,00050	$2,30 \times 10^{-6}$
4 <sup>ο</sup> Πείραμα	0,010	0,010	0,00100	$1,15 \times 10^{-6}$

Για να βρούμε την τάξη ως προς ένα αντιδρών, θα πρέπει να μεταβάλλεται μόνο η συγκέντρωση αυτού στο πείραμα ενώ οι των υπολοίπων αντιδρώντων να παραμένουν σταθερές

- Υποθέτουμε ότι ο νόμος της ταχύτητας θα έχει τη μορφή:

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^m[\text{I}^-]^n[\text{H}^+]^p$$

$$\left. \begin{array}{l} \bullet \text{Για το πείραμα 1 (Ταχύτητα)}_1 = k[\text{H}_2\text{O}_2]^{m_1}[\text{I}^-]^{n_1}[\text{H}^+]^{p_1} \\ \bullet \text{Για το πείραμα 2 (Ταχύτητα)}_2 = k[\text{H}_2\text{O}_2]^{m_2}[\text{I}^-]^{n_2}[\text{H}^+]^{p_2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (2) \Rightarrow \\ 1 \end{array}$$

$$\frac{(\text{Ταχύτητα})_2}{(\text{Ταχύτητα})_1} =$$

$$= \frac{k[\text{H}_2\text{O}_2]^{m_2}[\text{I}^-]^{n_2}[\text{H}^+]^{p_2}}{k[\text{H}_2\text{O}_2]^{m_1}[\text{I}^-]^{n_1}[\text{H}^+]^{p_1}} = \frac{2,30 \times 10^{-6}}{1,15 \times 10^{-6}} = \frac{[0,020]^m [0,010]^n [0,00050]^p}{[0,010]^m [0,010]^n [0,00050]^p}$$

$$\text{Άρα } 2 = 2^m \Rightarrow m=1$$

Άρα η αντίδραση είναι 1<sup>ης</sup> τάξης ως προς H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται οι υπόλοιποι εκθέτες.

- Ο εκθέτης  $n$ , για  $I^-$  συγκρίνοντας τα πειράματα 1 και 3 στα οποία οι συγκεντρώσεις είναι σταθερές για  $H_2O_2$  και  $H^+$ . Βρίσκεται  $n = 1$
- Ο εκθέτης  $p$  για  $H^+$  συγκρίνοντας τα πειράματα 1 και 4 στα οποία οι συγκεντρώσεις είναι σταθερές για  $H_2O_2$  και  $I^-$ . Βρίσκεται  $p=0$ . Αυτό διότι  $[H^+]^0=1$  και ο λόγος των ταχυτήτων στο 1 και 4 πείραμα είναι 1. (Ο λόγος των συγκεντρώσεων για  $H_2O_2$  και  $I^-$  για τα πειράματα 1,4 είναι επίσης 1). Η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης ως προς  $H^+$ .
- Άρα Ταχύτητα =  $k[H_2O_2][I^-]$

2) Υπολογισμός σταθεράς ταχύτητας

Χρησιμοποιούμε οποιοδήποτε από τα πειράματα

Έστω το 3<sup>ο</sup> :  $2,30 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)} = k \times 0,010 \text{ mol/L} \times 0,020 \text{ mol/L}$

Άρα  $k = 2,30 \times 10^{-6} \text{ L} / [2,0 \times 10^{-4} \text{ (mol.s)}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ L/(mol.s)}$

**2. Μέθοδος διαφορικού λογισμού:**  
Ολοκληρωμένοι νόμοι ταχύτητας –  
Εξισώσεις συγκέντρωσης - χρόνου

**Με χρήση διαφορικού λογισμού μετατρέπεται ένας νόμος ταχύτητας σε μαθηματική σχέση, (εξίσωση) μεταξύ συγκέντρωσης και χρόνου. Τη σχέση αυτή την ονομάζουμε ολοκληρωμένο νόμο ταχύτητας.**

# Εξισώσεις συγκέντρωσης χρόνου: Ολοκληρωμένοι νόμοι ταχύτητας

**Νόμος ταχύτητας 1<sup>ης</sup> τάξης**

**Διαφορικός λογισμός**

Έστω η γενική σχέση

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \Rightarrow \frac{-d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \frac{-d[A]}{[A]} = k dt$$

Ολοκληρώνοντας από χρόνο 0 έως t

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$-\{\ln[A]_t - \ln[A]_0\} = k[t-0] \Rightarrow$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \text{Ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας 1<sup>ης</sup> τάξης}$$

$[A]_0$ : αρχική συγκέντρωση του A (σε t=0)

$[A]_t$ : συγκέντρωση του A σε χρόνο t.

$[A]_t/[A]_0$ : κλάσμα αντιδρώντος που μένει σε χρόνο t και προσδιορίζεται εάν γνωρίζουμε την αρχική συγκέντρωση του A και την σταθερά k.

# Εξισώσεις συγκέντρωσης χρόνου: Ολοκληρωμένοι νόμοι ταχύτητας

**Ολοκληρωμένος Νόμος ταχύτητας 2<sup>ης</sup> τάξης**

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

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

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

Για αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης

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

**Ολοκληρωμένος Νόμος ταχύτητας μηδενικής τάξης**

$$\text{Ταχύτητα} = k[A]^0$$

$$\text{Ταχύτητα} = k$$

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

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

Χρόνος ημιζωής ή υποδιπλασιασμού μιας αντίδρασης  $t_{1/2}$  είναι ο **χρόνος που χρειάζεται για να ελαττωθεί στο μισό της αρχικής η συγκέντρωση του αντιδρώντος**

**Παράδειγμα** (Πηγή Σύγχρονη Γενική Χημεία Ebbing, Gammon 10<sup>η</sup> Έκδοση)

Η διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}_5$  σε  $\text{NO}_2$  και  $\text{O}_2$  είναι 1<sup>ης</sup> τάξης και έχει σταθερά ταχύτητας  $4,80 \times 10^{-4}/\text{s}$  στους  $45^\circ\text{C}$ . 1) Αν η αρχική συγκέντρωση είναι  $1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , πόση είναι η συγκέντρωση μετά από 825 s; 2) Σε πόσο χρόνο η πιο πάνω αρχική συγκέντρωση του  $\text{N}_2\text{O}_5$  θα μειωθεί σε  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ;

Απάντηση

1)

$$\text{Ισχύει } \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \Rightarrow \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = -4,80 \times 10^{-4}/\text{s} \times 825 \text{ s} = -0,396$$

Για να λύσουμε ως προς  $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$  αντιλογαριθμίζουμε και τις δυο πλευρές  $\Rightarrow \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = e^{-0,396} \Rightarrow \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 0,673$

Άρα  $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 0,673 = \mathbf{0,0111 \text{ mol/L}}$

2)  $\ln \frac{1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = -4,80 \times 10^{-4}/\text{s} \times t \Rightarrow \ln 0,606 = -4,80 \times 10^{-4}/\text{s} \times t$   
 $\Rightarrow t = \frac{-0,501}{-4,80 \times 10^{-4}/\text{s}} = \mathbf{1,04 \times 10^3 \text{ s}}$

Τάξη	Νόμος Ταχύτητας	Ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας	Χρόνος ημιζωής	Σχεδίαση ευθείας
0	Ταχύτητα =K	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$	[A] έναντι t
1	Ταχύτητα =k[A]	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	0,693 / k	ln[A] έναντι t ή 1/t έναντι του [A]
2	Ταχύτητα =k[A] <sup>2</sup>	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	1/(k[A] <sub>0</sub> )	1/[A] έναντι t

### Zeroth Order

### First Order

### Second Order

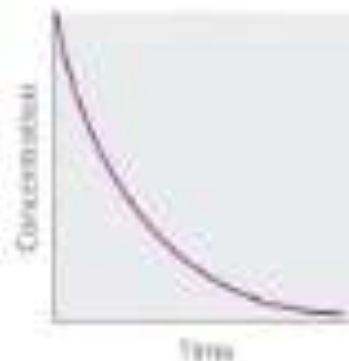
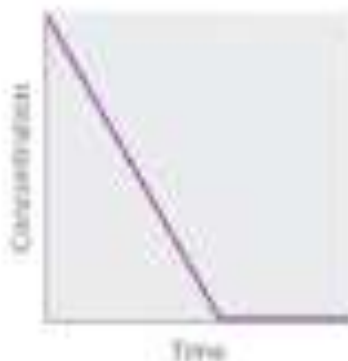
Differential rate law

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

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

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

Concentration vs. time



Integrated rate law

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

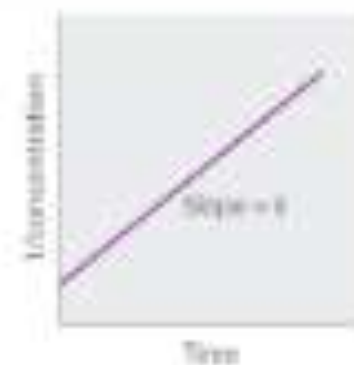
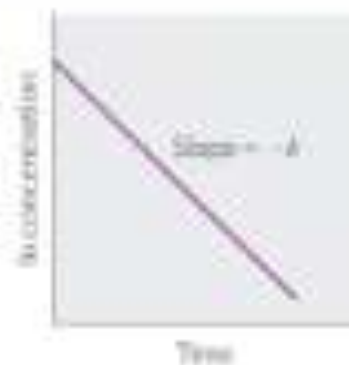
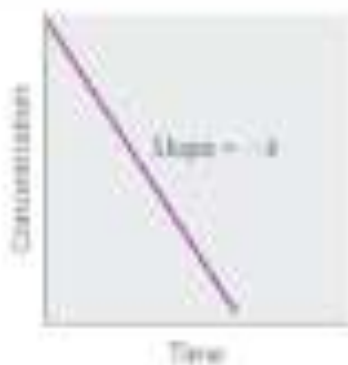
$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

or

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

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

Straight-line plot to determine rate constant



# Θεωρία συγκρούσεων

**Οι ταχύτητες αντιδράσεων, συνήθως διπλασιάζονται ή και τριπλασιάζονται όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει κατά  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

**Η επίδραση που έχει η θερμοκρασία στη ταχύτητα, είναι δυνατόν να ερμηνευτεί με βάση τη θεωρία των συγκρούσεων.**



# Θεωρία συγκρούσεων

Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων **για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση** θα πρέπει οπωσδήποτε τα μόρια των αντιδρώντων να συγκρουστούν με κατάλληλο προσανατολισμό και έχοντας ενέργεια μεγαλύτερη μιας κάποιας ελάχιστης η οποία καλείται ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_{\alpha}$  και η τιμή της εξαρτάται από την αντίδραση.

Η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης εξαρτάται σύμφωνα με τη θεωρία συγκρούσεων από τρεις παράγοντες:  $Z$ ,  $f$ ,  $p$

$$k = Zfp$$

1. Τη συχνότητα των συγκρούσεων  $Z$ ,
  2. το κλάσμα των συγκρούσεων  $f$ , που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης,
  3. το κλάσμα των συγκρούσεων  $p$ , που γίνονται με τα μόρια των αντιδρώντων κατάλληλα προσανατολισμένα.
- $Z$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία όπως είναι εύκολα κατανοητό. Η μεταβολή του  $Z$  με τη θερμοκρασία δεν είναι μεγάλη.
  - $f$  μεταβάλλεται ταχύτητα στις περισσότερες αντιδράσεις ακόμη και με μικρές μεταβολές θερμοκρασίας. Αποδεικνύεται ότι συνδέεται με  $E_a$ :
$$f = e^{-E_a/RT}$$
  - $p$  είναι ανεξάρτητος των μεταβολών της θερμοκρασίας

Σπουδαιότητα μοριακού προσανατολισμού στην αντίδραση CO με O<sub>2</sub>



No reaction



More CO<sub>2</sub> formation

<https://courses.lumenlearning.com/chemistryformajors/chapter/collision-theory/>

# Θεωρία μεταβατικής κατάστασης

- Με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης ερμηνεύεται ο ρόλος της ενέργειας ενεργοποίησης.
- Για την ερμηνεία της αντίδρασης που προκαλείται από σύγκρουση μορίων η θεωρία της μεταβατικής κατάστασης **βασίζεται στην ύπαρξη ενεργοποιημένου συμπλόκου.**

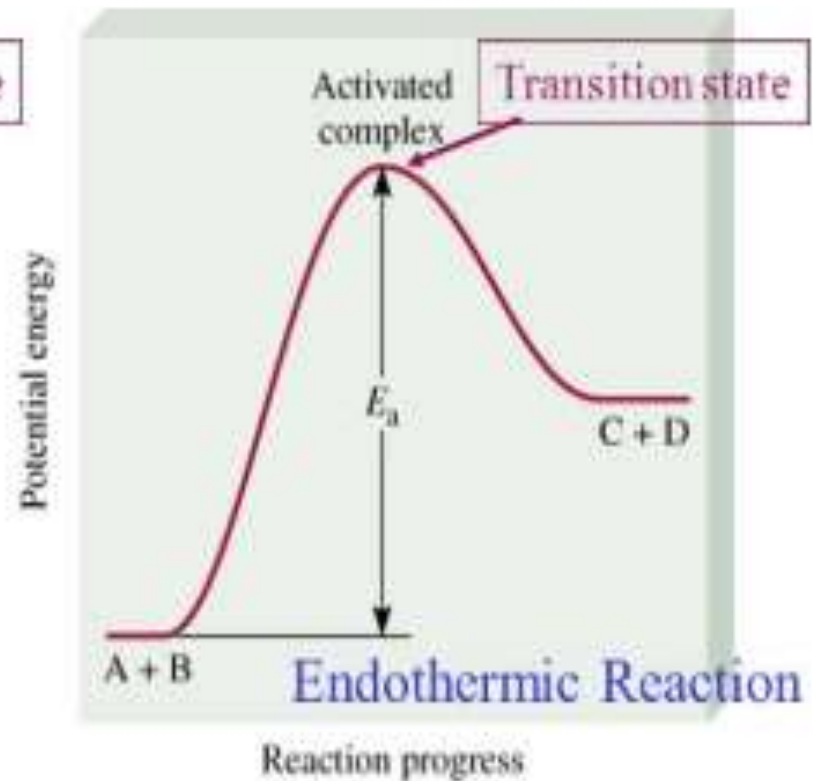
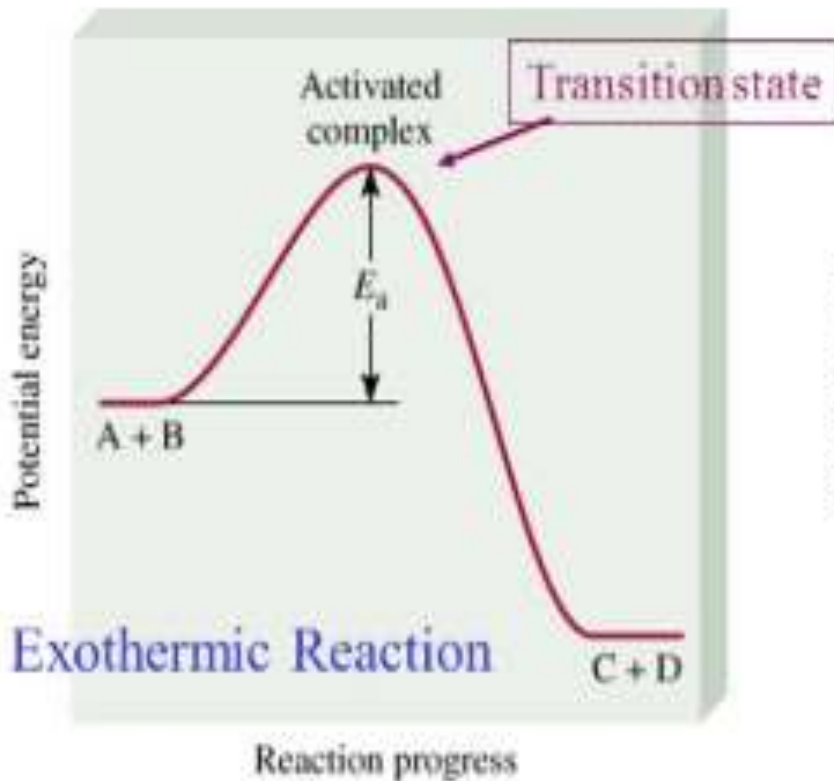
**Ενεργοποιημένο  
σύμπλοκο, μεταβατική  
κατάσταση**

Ασταθής διάταξη  
ατόμων που μπορεί να  
διασπαστεί και να  
δώσει προϊόντα.

Π.χ.



# Διαγράμματα δυναμικής ενέργειας για ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις



<https://slideplayer.com/slide/8124414/>

# Εξίσωση Arrhenius

Είναι η μαθηματική εξίσωση που εκφράζει την εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από τη θερμοκρασία

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Όπου

$e$ : η βάση των φυσικών λογαρίθμων 2,718

$E_a$ : η ενέργεια ενεργοποίησης

$R$ : η σταθερά των αερίων 8,31 J/(k.mol)

$T$ : η απόλυτη θερμοκρασία

$A$ : σταθερά η οποία ονομάζεται παράγοντας συχνότητας, έχει μικρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και σχετίζεται με τη συχνότητα συγκρούσεων κατάλληλου προσανατολισμού  $\rho Z$

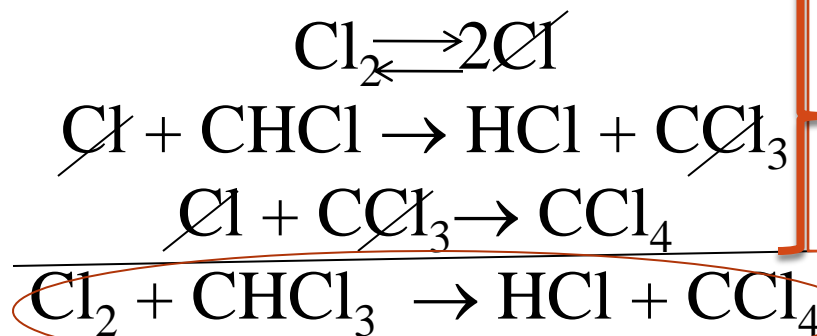
**Λογαριθμική μορφή εξίσωσης Arrhenius**

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

# Μηχανισμός αντιδράσεων

**ΧΗΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ** → Περιγράφει το συνολικό αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης π.χ.:  $\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_4$

Συνολική αντίδραση που όμως είναι δυνατόν να λαμβάνει χώρα σε ένα ή περισσότερα στάδια, (δηλαδή στοιχειώδεις αντιδράσεις).



Στοιχειώδεις  
αντιδράσεις:  
Στάδια αντίδρασης

Συνολική  
εξίσωση

**Το σύνολο των στοιχειωδών αντιδράσεων που περιγράφουν τι συμβαίνει σε μοριακό επίπεδο για τη συνολική αντίδραση ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης.**

- **ΕΝΔΙΑΜΕΣΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ:** Χημικό είδος το οποίο παράγεται σε κάποιο στάδιο και καταναλώνεται σε επόμενο, άρα δεν εμφανίζεται στη συνολική εξίσωση.

Π.χ. οι διασπάσεις διηγεργμένων καταστάσεων είναι αντιδράσεις μονομοριακές:  $O_3^* \rightarrow O_2 + O$

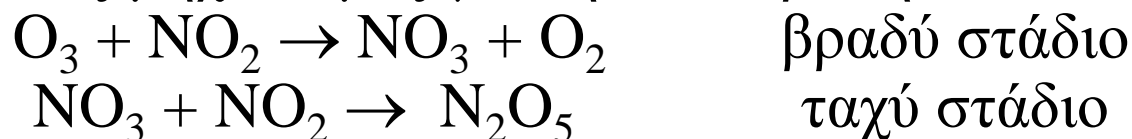
- **ΜΟΡΙΑΚΟΤΗΤΑ:** Είναι ο αριθμός των αντιδρώντων μιας στοιχειώδους αντίδρασης. Αν ο αριθμός των αντιδρώντων είναι ένα η αντίδραση είναι μονομοριακή, αν είναι δυο είναι διμοριακή, (οι πιο κοινές) αν είναι 3 είναι τριμοριακή, (λίγες στην αέρια φάση). Υψηλότερες μοριακότητες δεν παρατηρούνται.
- **ΣΤΑΔΙΟ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΕΙ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ:** Το πιο αργό στάδιο. Από το στάδιο αυτό εξάγεται ο νόμος της ταχύτητας.



Παράδειγμα: (Πηγή Σύγχρονη Γενική Χημεία Ebbing, Gammon 10<sup>η</sup> Έκδοση)

Το όζον αντιδρά με διοξείδιο του αζώτου παράγοντας οξυγόνο και πεντοξείδιο του διαζώτου:  $O_3(g) + 2NO_2(g) \rightarrow O_2(g) + N_2O_5(g)$

Ο προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση είναι:



Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας που προβλέπεται για το μηχανισμό αυτό;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ο νόμος της ταχύτητας θα εξάγεται από το βραδύ στάδιο.

Άρα εφόσον για την αντίδραση που εξετάζουμε το βραδύ στάδιο είναι το 1<sup>ο</sup> θα ισχύει:

$$\text{Ταχύτητα} = k[O_3][NO_2]$$

# Κατάλυση

**Ως κατάλυση ορίζεται η αύξηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης, που οφείλεται στην προσθήκη καταλύτη.**

**Καταλύτης:** Είναι ουσία που επιταχύνει μια χημική αντίδραση, χωρίς να καταναλώνεται από αυτή.

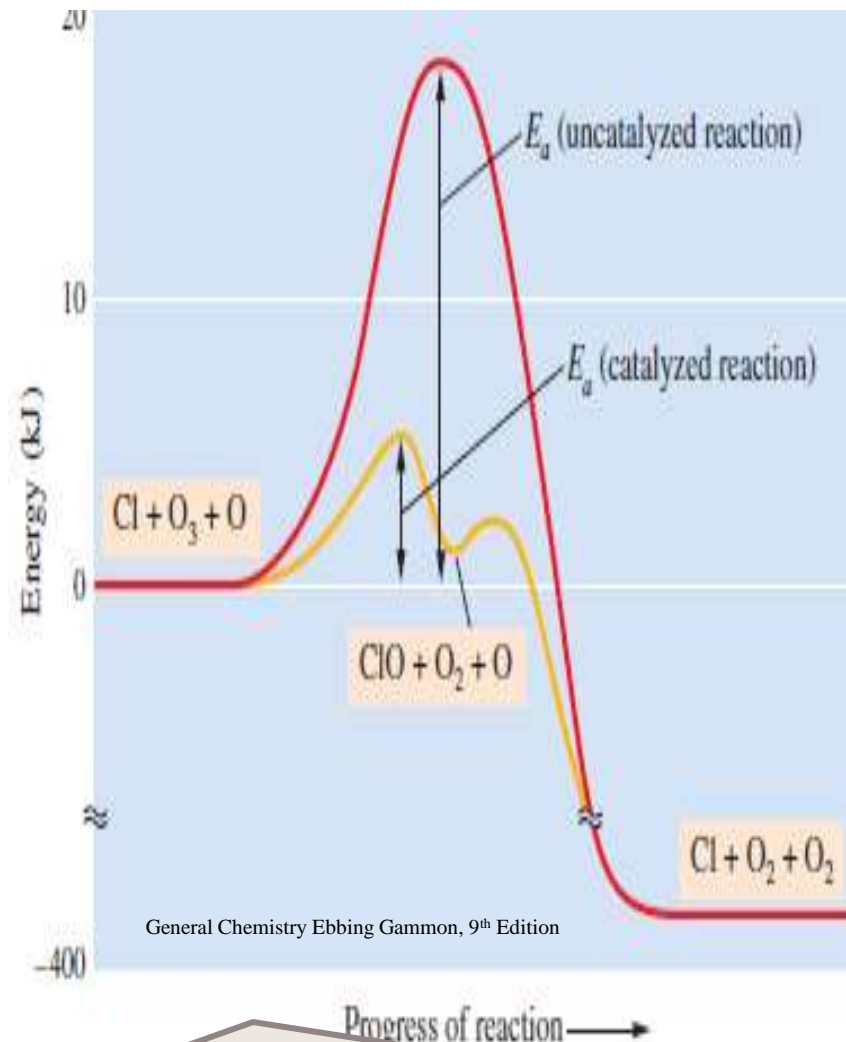
- Οι καταλύτες έχουν τεράστια σημασία για τη χημική βιομηχανία, εφόσον με την προσθήκη τους καθίσταται δυνατό μια αντίδραση να πραγματοποιηθεί σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία, άρα χαμηλότερο κόστος ενέργειας και μάλιστα με ικανοποιητική ταχύτητα.
- Οι καταλύτες είναι εντελώς εξειδικευμένοι. Αυξάνουν την ταχύτητα μόνο συγκεκριμένων αντιδράσεων.
- Τα ένζυμα, οι εκλεκτικοί καταλύτες των βιολογικών οργανισμών, είναι οι πιο σημαντικοί καταλύτες.

## Πως δρουν οι καταλύτες

- Συμμετέχει ενεργά στην αντίδραση, παίρνοντας μέρος σε ένα στάδιο της αντίδρασης και αναγεννώμενος σε ένα από τα επόμενα.
- Αυξάνει τον παράγοντα συχνότητας  $A$  (Arrhenius  $k=Ae^{-E_a/RT}$ ), ή **το συνηθέστερο μειώνει την  $E_a$** .

Π.χ. μείωσης  $E_a$  από καταλύτη:

Η ελάττωση του  $O_3$  της στρατόσφαιρας, λόγω της καταλυτικής διάσπασής του από άτομα  $Cl$  προερχόμενα από τη διάσπαση χλωροφθορανθράκων, (ψυκτικά μέσα και προωθητικά αεροζόλ)



Η αντίδραση χωρίς καταλύτη είναι η:  $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$   
Με καταλύτη τα άτομα  $Cl$  μειώνεται η  $E_a$  και αυξάνεται η ταχύτητα

# ΚΑΤΑΛΥΣΗ

## Ομογενής κατάλυση

Οι ουσίες αντιδρούν  
μέσα σε μια φάση

## Ετερογενής κατάλυση

Ουσίες σε αέρια ή  
υγρή φάση,  
αντιδρούν πάνω σε  
επιφάνεια στερεού  
καταλύτη

(αρκετές  
βιομηχανικές  
αντιδράσεις)

## Ενζυμική κατάλυση

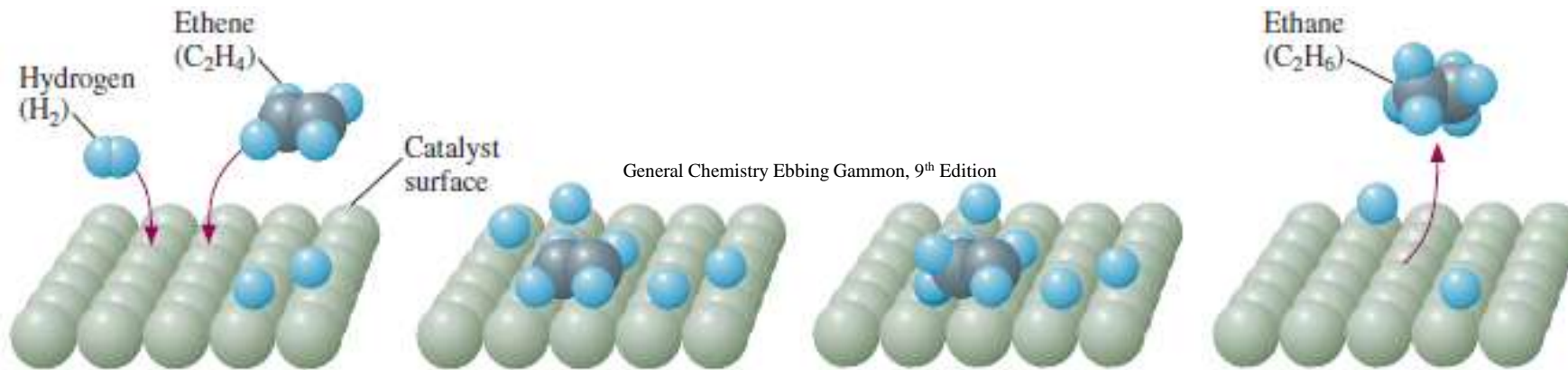
Ένζυμα:

βιολογικοί  
καταλύτες, συνήθως  
πρωτεΐνες

Κάθε ένζυμο δρα σε  
συγκεκριμένο είδος  
υποστρώματος

# Ετερογενής κατάλυση

## Καταλυτική υδρογόνωση αιθυλενίου: προτεινόμενος μηχανισμός



A

A

Μόρια αιθυλενίου και  $H_2$  διαχέονται προς τον καταλύτη.

B

B

Τα μόρια σχηματίζουν με την επιφάνεια του καταλύτη δεσμούς. Τα μόρια  $H_2$  δίστανται σε άτομα H.

C

C

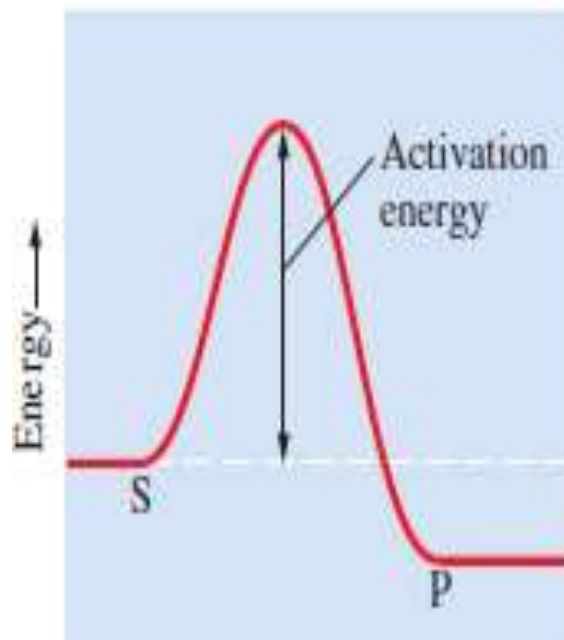
Άτομα H πλησιάζουν στο μόριο  $C_2H_4$  αντιδρώντας μαζί του και σχηματίζοντας αιθάνιο.

D

D

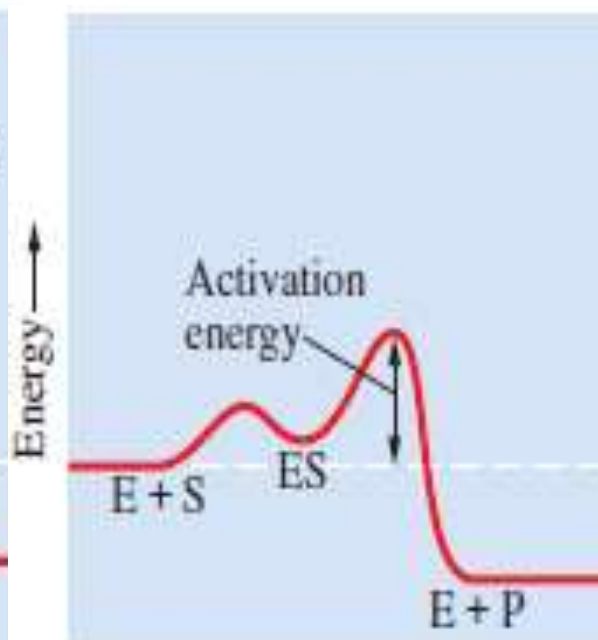
Το μόριο του αιθανίου διαχέεται μακριά του καταλύτη.

# Ενζυμική κατάλυση



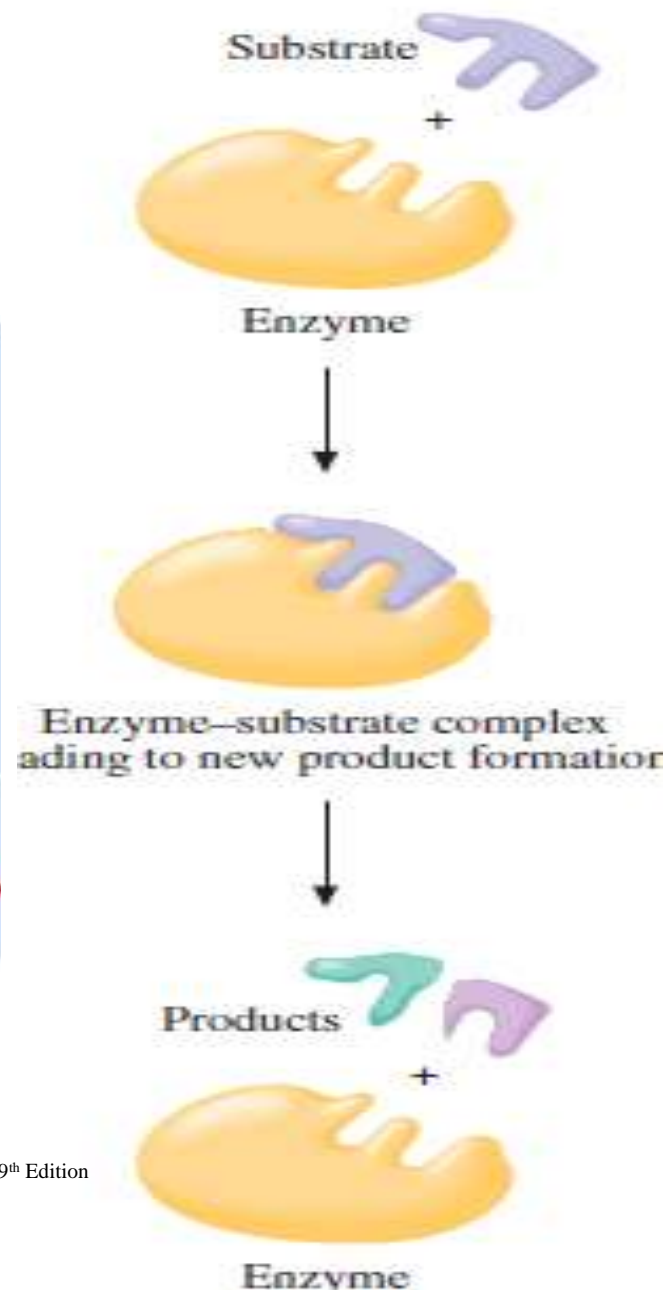
Progress of reaction →

A



Progress of reaction →

B



General Chemistry Ebbing Gammon, 9<sup>th</sup> Edition

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (10η Διεθνής Έκδοση), Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 41964283, Έκδοση: 1η/2014, Συγγραφείς: Darrell Ebbing, Steven Gammon, ISBN: 978-618-5061-02-9, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΤΡΑΥΛΟΣ & ΣΙΑ ΟΕ
- «ΧΗΜΕΙΑ Η ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ», Brown T., LeMay E., Burste B., Murphy C., Woodward P., Stoltzfus M., ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- [http://collum.chem.cornell.edu/kinetics\\_TOC/06.Deter.of.Orders.pdf](http://collum.chem.cornell.edu/kinetics_TOC/06.Deter.of.Orders.pdf)
- <https://www.flinnsci.com/globalassets/flinn-scientific/all-free-pdfs/dc91860.pdf>
- <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c123/chmkntcs.html>
- [http://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch\\_03\\_kinitiki\\_a4.pdf](http://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch_03_kinitiki_a4.pdf)
- [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Kinetics/Rate\\_Laws/The\\_Rate\\_Law](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Kinetics/Rate_Laws/The_Rate_Law)
- [users.sch.gr/mix-mix/ximiablikio/ximikh%20kinitikh.pdf](http://users.sch.gr/mix-mix/ximiablikio/ximikh%20kinitikh.pdf)
- Δεληγιαννάκης Ιωάννης, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Φυσικοχημείας», Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων