



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

## Χημική κινητική

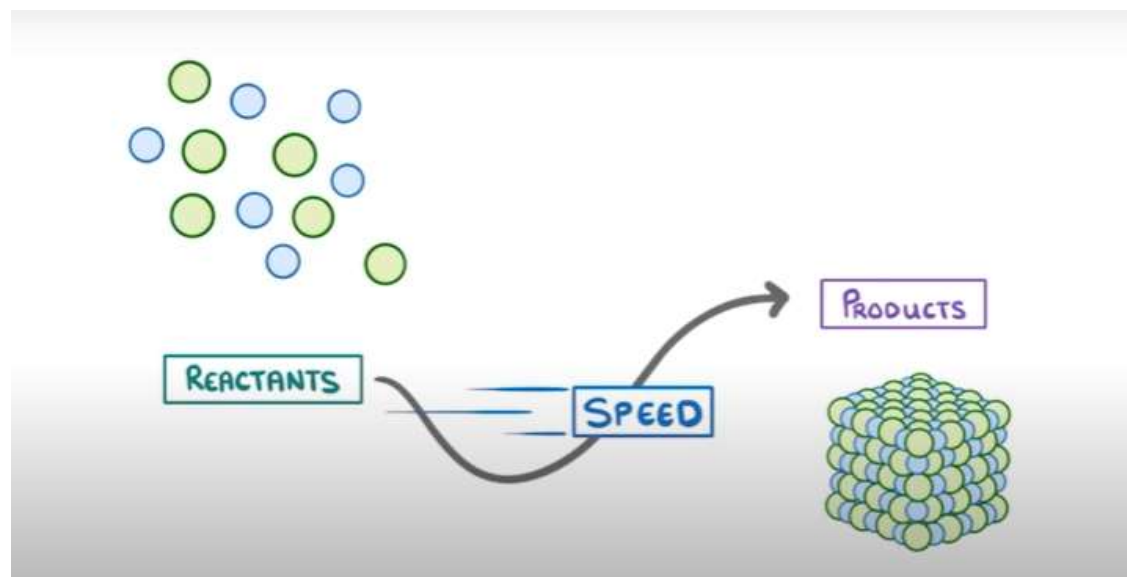


Διάλεξη 2<sup>η</sup>

Δρ. Ανθή Πανάρα  
Χημικός, MSc, PhD

# Ορισμοί

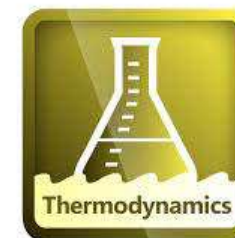
- Χημική κινητική είναι ο τομέας της Χημείας, ο οποίος ασχολείται με την ταχύτητα και το μηχανισμό των χημικών αντιδράσεων.
- Μηχανισμός χημικής αντίδρασης είναι το σύνολο των στοιχειωδών αντιδράσεων, οι οποίες σαν τελικό αποτέλεσμα έχουν τη συνολική αντίδραση.



Για τη μελέτη της χημικής κινητικής → Εργαζόμαστε σε συστήματα που βρίσκονται μακριά από τη θέση ισορροπίας.

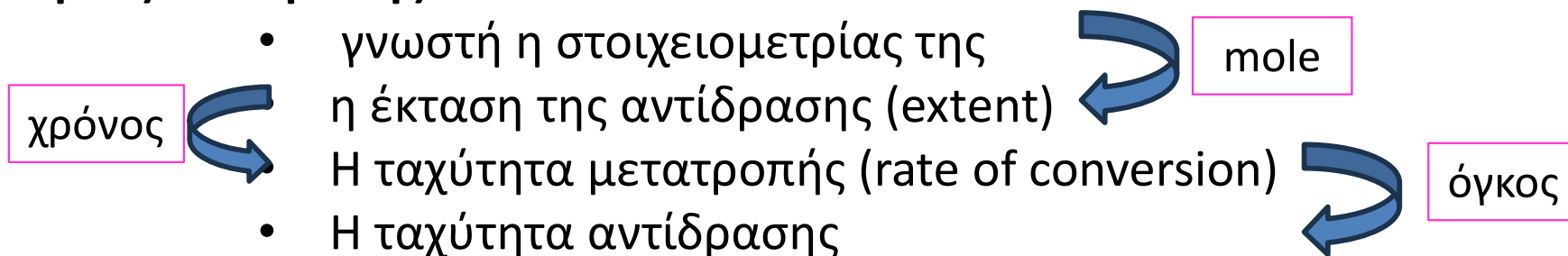
Η **θερμοδυναμική** μας έδωσε απάντηση για το αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι μια αντίδραση ( $\Delta G$ ), αλλά **δε** μας δίνει απαντήσεις:

- για το πόσο αργά ή πόσο γρήγορα συμβαίνει μια αντίδραση
- για τις ποσότητες των αντιδρώντων που καταναλώνονται ή των προϊόντων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης



**Κινητική:** Ενδεικτική της ταχύτητας μίας αντίδρασης και των προϊόντων που επηρεάζουν

**Παράμετροι που είναι σημαντικές για τον καθορισμό της ταχύτητας μιας αντίδρασης:**



## Συμβολική έκφραση της αντίδρασης



$$0 = 3C + D - 2A - B$$

$$0 = \sum v_j$$

Όπου J: αντιστοιχεί στις ουσίες

$v_j$ : στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές



$$v_A = -2, v_B = -1, v_C = +3, v_D = +1$$

**+** Θετικό για τα προϊόντα

**-** Αρνητικό για τα αντιδρώντα

## Πρόοδος και έκτασης αντίδρασης

### Πώς ορίζεται η πρόοδος και η έκταση μιας αντίδρασης;

Σε απλές αντιδράσεις, σε ένα κλειστό σύστημα, χωρίς τη μεταβολή του όγκου,



Με στοιχειομετρία γνωστή, ανεξάρτητη του χρόνου και χωρίς την ύπαρξη ενδιάμεσων σταδίων, η πρόοδος της αντίδρασης ορίζεται από την εξίσωση:

$$\xi = \frac{(n_x - n_{x,0})}{\nu_x} = \frac{\Delta n_x}{\nu_x}$$

**Όπου:**

$n_{x,0}$ : είναι η αρχική ποσότητα του αντιδρώντος ή του προϊόντος σε μηδενικό χρόνο

$n_x$ : η ποσότητα του αντιδρώντος ή του προϊόντος σε χρόνο  $t$ ,

$\nu_x$ : ο στοιχειομετρικός συντελεστής

Η έκταση της αντίδρασης αποτελεί μέτρο της εξέλιξης σε κάθε χρονική στιγμή και ορίζεται από την εξίσωση:

$$d\xi = \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Από ποια σχέση δίνεται ο αριθμός των γραμμομορίων  $n_i$  κάθε συστατικού  $A_i$  σε χρόνο  $t$ ;

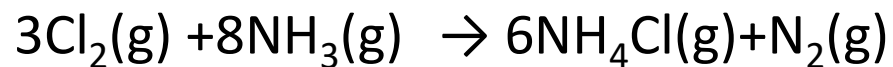
$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi$$

$\xi$  : πρόοδος της αντίδρασης,  
 $\nu_i$ : στοιχειομετρικοί συντελεστές,  
 $n_i^0$ : αριθμός γραμμομορίων σε χρόνο  $t=0$ .

- + Θετικό για τα προϊόντα
  - Αρνητικό για τα αντιδρώντα
- $\xi$ : μεταβάλλεται με το χρόνο και αποτελεί φυσική μεταβλητή της αντίδρασης)



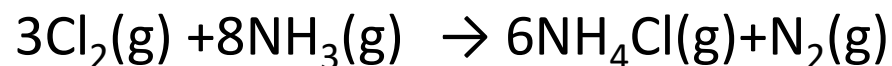
Δίνεται η ακόλουθη αντίδραση:



Αν για  $t=0$ :  $n_{\text{Cl}_2}(0)=0.5 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_3}(0)=0.8 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(0)=0.1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{N}_2}(0)=0$  και  $\xi=0.05 \text{ mol}$ . Να υπολογιστεί ο αριθμός των γραμμομορίων  $n_i$  κάθε προϊόντος και αντιδρώντος σε χρόνο  $t$ :



Δίνεται η ακόλουθη αντίδραση:



Αν για  $t=0$ :  $n_{\text{Cl}_2}(0)=0.5 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_3}(0)=0.8 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(0)=0.1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{N}_2}(0)=0$  και  $\xi=0.05 \text{ mol}$ . Να υπολογιστεί ο αριθμός των γραμμομορίων  $n_i$  κάθε προϊόντος και αντιδρώντος σε χρόνο  $t$ .

**Απάντηση:**

$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi$$

τότε:

$$n_{\text{Cl}_2}(t) = (0.5 - 3 \times 0.05) \text{ mol} \rightarrow n_{\text{Cl}_2}(t) = 0.35 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3}(t) = (0.8 - 8 \times 0.05) \text{ mol} \rightarrow n_{\text{NH}_3}(t) = 0.4 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(t) = (0.1 + 6 \times 0.05) \text{ mol} \rightarrow n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(t) = 0.4 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2}(t) = (0 + 1 \times 0.05) \text{ mol} \rightarrow n_{\text{N}_2}(t) = 0.05 \text{ mol}$$

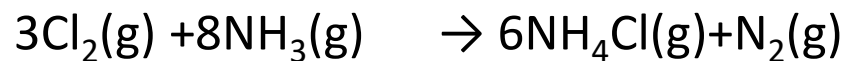
## Πως ορίζεται η τιμή $\xi_{max}$ ;

Η μέγιστη τιμή της προόδου αντίδρασης,  $\xi_{max}$ , είναι η τιμή για την οποία ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα **καταναλώνεται** πλήρως (περιοριστικό αντιδρών).

$$0 = n_i^0 - \nu_i \xi_{max}$$



Δίνεται η ακόλουθη αντίδραση:

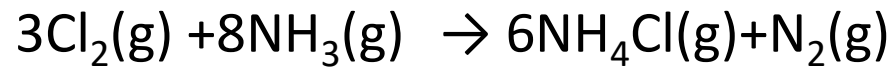


Αν για  $t=0$ :  $n_{\text{Cl}_2}(0)=0.5 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_3}(0)=0.8 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(0)=0.1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{N}_2}(0)=0$  και  $\xi_{max}=0.1 \text{ mol}$ . Να υπολογιστεί ο αριθμός των γραμμομορίων  $n_i$  κάθε προϊόντος και αντιδρώντος σε χρόνο  $t$ . Ποιο είναι το αντιδρών που καθορίζει την τιμή του  $\xi_{max}$ ;





Δίνεται η ακόλουθη αντίδραση:



Αν για  $t=0$ :  $n_{\text{Cl}_2}(0)=0.5 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_3}(0)=0.8 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(0)=0.1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{N}_2}(0)=0$  και  $\xi_{\text{max}}=0.1 \text{ mol}$ . Να υπολογιστεί ο αριθμός των γραμμομορίων  $n_i$  κάθε προϊόντος και αντιδρώντος σε χρόνο  $t$ . Ποιο είναι το αντιδρών που καθορίζει την τιμή του  $\xi_{\text{max}}$ ;

### Απάντηση:

$$n_{\text{Cl}_2}(t) = (0.5 - 3 \times 0.1) \text{ mol} \rightarrow n_{\text{Cl}_2}(t) = 0.2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3}(t) = (0.8 - 8 \times 0.1) \text{ mol} \rightarrow \mathbf{n_{\text{NH}_3}(t) = 0 \text{ mol}}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(t) = (0.1 + 6 \times 0.1) \text{ mol} \rightarrow n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(t) = 0.7 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2}(t) = (0 + 1 \times 0.1) \text{ mol} \rightarrow n_{\text{N}_2}(t) = 0.1 \text{ mol}$$

Η τιμή του  $\xi_{\text{max}}$  καθορίζεται από την  $\text{NH}_3$ , γιατί καταναλώνεται πλήρως (περιοριστικό αντιδρών).

## Πώς ορίζεται το ποσοστό μετατροπής f και πώς υπολογίζεται;

$$f = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

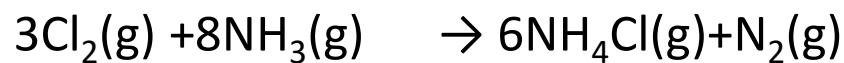
$$(1) \rightarrow n_l = n_l^0 - \nu_l \xi \rightarrow \xi = \frac{n_l^0 - n_l}{\nu_l}$$

$$0 = n_l^0 - \nu_l \xi_{max} \quad (2) \rightarrow \xi_{max} = \frac{n_l^0}{\nu_l}$$

$$f = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\frac{n_l^0 - n_l}{\nu_l}}{\frac{n_l^0}{\nu_l}} = \frac{n_l^0 - n_l}{n_l^0} = 1 - \frac{n_l}{n_l^0}$$



Δίνεται η ακόλουθη αντίδραση:



Αν για  $t=0$ :  $n_{\text{Cl}_2}(0)=0.5$  mol,  $n_{\text{NH}_3}(0)=0.8$  mol,  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(0)=0.1$  mol,  $n_{\text{N}_2}(0)=0$  και  $\xi=0.05$  mol και  $\xi_{max}=0.1$  mol . Να υπολογιστεί το ποσοστό μετατροπής f

**Απάντηση:**

$$f = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{0.05}{0.1} = 0.5$$

## Ταχύτητα μετατροπής-έκταση της αντίδρασης στο χρόνο

Η ταχύτητα μετατροπής για μια αντίδραση που γίνεται:

- κλειστό σύστημα,
- με γνωστή στοιχειομετρία

ορίζεται από την εξίσωση:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_x} \frac{dn_x}{dt}$$

**Όπου:**

$n_x$ : η ποσότητα του αντιδρώντος ή του προϊόντος σε χρόνο  $t$ ,

$\nu_x$ : ο στοιχειομετρικός συντελεστής



Προσοχή στο σύμβολο!

## Ταχύτητα αντίδρασης

Η ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ως η ταχύτητα μετατροπής ανά μονάδα όγκου για μια αντίδραση:

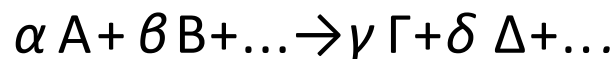
- γνωστής χημειομετρίας.
- για ένα κλειστό ομοιογενές σύστημα,

Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση:

$$u = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_x V} \frac{dn_x}{dt} \Rightarrow u = \frac{1}{\nu_x} \frac{dn_x}{V dt} = \frac{1}{\nu_x} \frac{dc_x}{dt}$$

Για σταθερό όγκο

## Ταχύτητα αντίδρασης και ταχύτητα κατανάλωσης/σχηματισμού

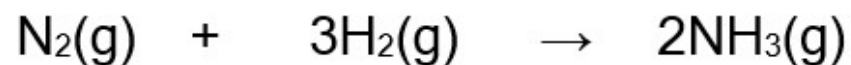


$$u = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{\gamma} \frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[\Delta]}{dt} = \dots$$

$$u = \frac{U_A}{\alpha} = \frac{U_B}{\beta} = \frac{U_\Gamma}{\gamma} = \frac{U_\Delta}{\delta}$$

$u_i$ : Η ταχύτητα κατανάλωσης/ σχηματισμού του  $i$  (οποιαδήποτε συστατικού)

**Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη της επιλογής του αντιδρώντος ή του προϊόντος**



$$u = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$u = \frac{U_{\text{N}_2}}{1} = \frac{U_{\text{H}_2}}{3} = \frac{U_{\text{NH}_3}}{2}$$

## Μέση Ταχύτητα αντίδρασης



Η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί είτε η αύξηση της συγκέντρωσης ενός προϊόντος ανά μονάδα χρόνου είτε η μείωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ανά μονάδα χρόνου.

Η **μέση ταχύτητα** του B κατά τη διάρκεια συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος δίνεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης του B προς την μεταβολή του χρόνου:

$$\begin{aligned} \text{Average rate of appearance of B} &= \frac{\text{change in concentration of B}}{\text{change in time}} \\ &= \frac{[B] \text{ at } t_2 - [B] \text{ at } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \end{aligned}$$

Οι αγκύλες στο [B] υποδεικνύουν μοριακή συγκέντρωση (molarity). Η μεταβολή ισούται με τη διαφορά της τελικής από την αρχική τιμή.

## Μέση Ταχύτητα αντίδρασης

### Πώς υπολογίζεται η μέση ταχύτητα ενός αντιδρώντος;

Η μέση ταχύτητας του A κατά τη διάρκεια συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος δίνεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης του A προς την μεταβολή του χρόνου:

$$\begin{aligned}\text{Average rate of disappearance of A} &= -\frac{\text{change in concentration of A}}{\text{change in time}} \\ &= -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\end{aligned}$$

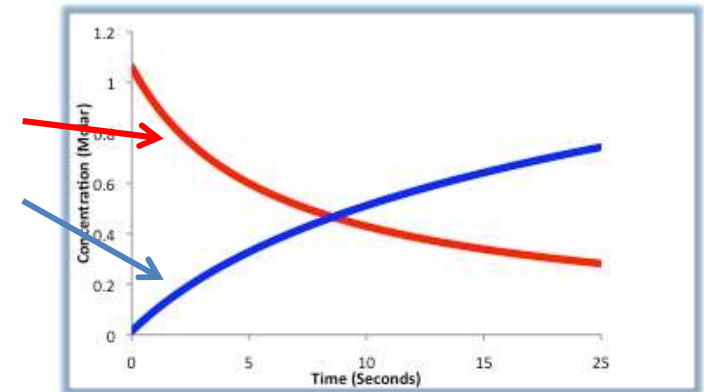
- ❖ Οι αγκύλες στο [A] υποδεικνύουν μοριακή συγκέντρωση (molarity).
- ❖ Η μεταβολή ισούται με τη διαφορά της τελικής από την αρχική τιμή.
- ❖ Επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης είναι θετικό μέγεθος, θα πρέπει η **κατανάλωση ενός αντιδρώντος να υποδεικνύεται με μείον (-) μπροστά από την τιμή του κλάσματος.**

# Γραφική παράσταση της σχέσης των αντιδρώντων- προϊόντων



Μεταβολή της συγκέντρωσης μιας ένωσης  $\Delta C$  στη μονάδα του χρόνου  $dt$  (εκφράζεται από τον νόμο της ταχύτητας)

- − όταν μειώνεται η συγκέντρωση της ουσίας
- + όταν αυξάνεται η συγκέντρωση της ουσίας





# Υπολογισμός μέσης ταχύτητας αντίδρασης



Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης, για την αντίδραση:

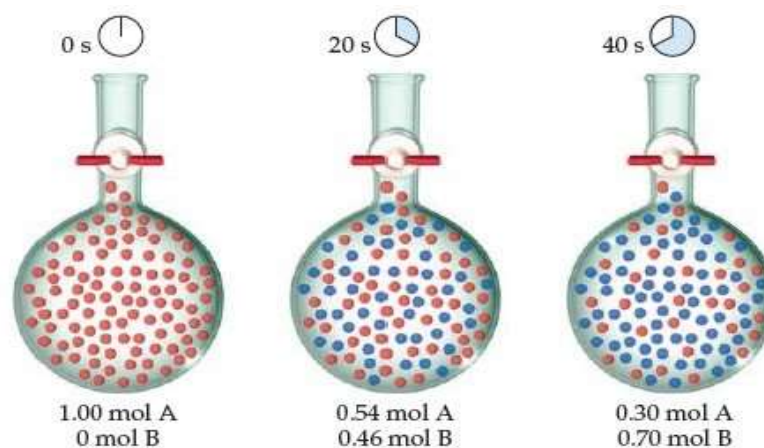


Τα κόκκινα μόρια είναι τα αντιδρώντα (A) και τα μπλε μόρια είναι τα προϊόντα (B) και η φιάλη έχει όγκο 1.00 L.

Στην αρχή της αντίδρασης ( $t=0$ ) υπάρχει 1.00 mol A, και η συγκέντρωση του είναι  $1.00 \text{ mol/L} = 1.00 \text{ M}$ .

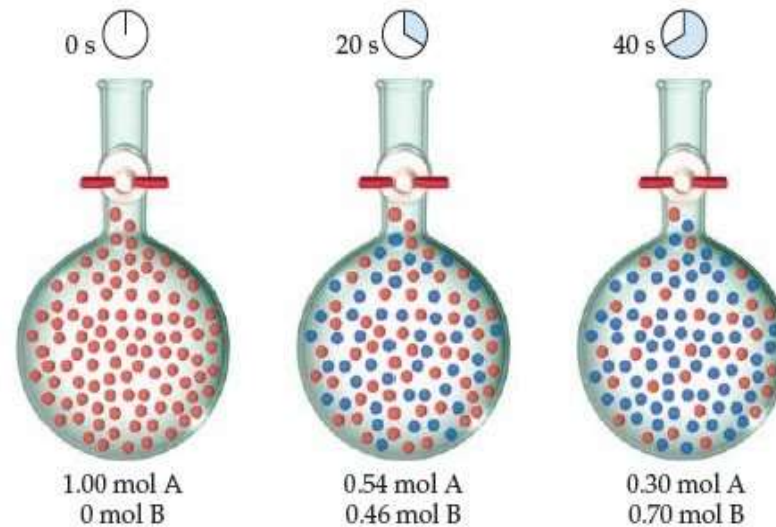
Μετά από 20 s, η συγκέντρωση του A έχει πέσει στα 0.54 M και αυτή του B έχει αυξηθεί σε 0.46 M. Το άθροισμα των συγκεντρώσεων εξακολουθεί να είναι 1.00 M, γιατί 1 mol B παράγεται για κάθε mole A που αντιδρά.

Μετά από 40 s, η συγκέντρωση του A είναι 0.30 M και αυτή του B είναι 0.70 M.



Progress of a hypothetical reaction  $A \rightarrow B$ . The volume of the flask is 1.0 L.

# Υπολογισμός μέσης ταχύτητας αντίδρασης



Progress of a hypothetical reaction  $A \rightarrow B$ . The volume of the flask is 1.0 L.

Η μέση ταχύτητα εμφάνισης του B μέσα σε διάστημα 20 s από την αρχή της αντίδρασης ( $t_1 = 0$  s έως  $t_2 = 20$  s) είναι:

$$\text{Average rate} = \frac{0.46 \text{ M} - 0.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

Με τον ίδιο τρόπο μπορεί να εκφραστεί η μέση ταχύτητα σε σχέση με το A.

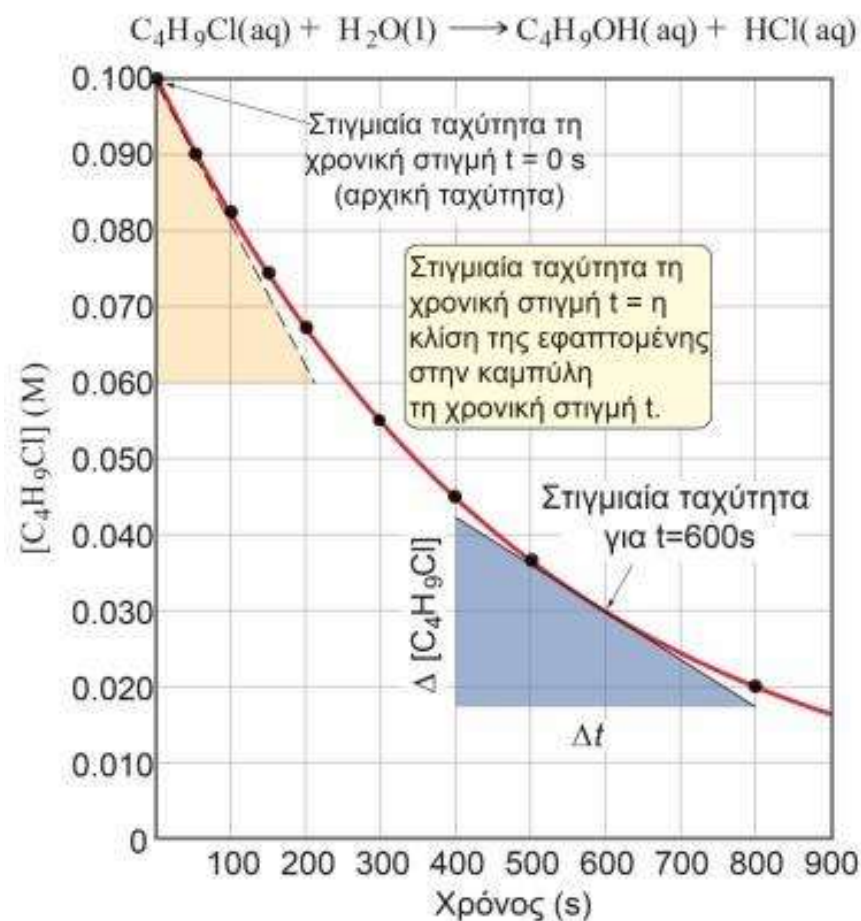
# Στιγμιαία ταχύτητα

## Πως ορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα;

Η ταχύτητα της αντίδρασης **μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή** και όχι καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης είναι η στιγμιαία ταχύτητα

## Πως υπολογίζεται η στιγμιαία ταχύτητα;

Από την κλίση της εφαπτομένης της καμπύλης αντίδρασης (καμπύλη συγκέντρωσης / χρόνου)



## Νόμος δράσεις των μαζών



Εμπειρικός προσδιορισμός της ταχύτητας μιας αντίδρασης σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων

## Οι Νόμοι Ταχύτητας & Τάξη Αντίδρασης

Δίνεται η παρακάτω γενική αντίδραση:



Όπου:

- A και B: τα αντιδρώντα
- a, b: οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της ισοσταθμισμένης αντίδρασης.

Η εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από τη συγκέντρωση του κάθε αντιδρώντος δίνεται από μία εξίσωση που ονομάζεται νόμος της ταχύτητας.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n$$

Όπου k: είναι μια σταθερά που ονομάζεται σταθερά ταχύτητας.

Οι εκθέτες m και n στο νόμο της ταχύτητας:

- υποδεικνύουν πόσο ευαίσθητη είναι η ταχύτητα σε μεταβολές της [A] ή της [B]
- συνήθως δε σχετίζονται με τους συντελεστές a και b της ισοσταθμισμένης αντίδρασης.
- Για απλές αντιδράσεις οι εκθέτες είναι μικροί ακέραιοι, αλλά για πιο πολύπλοκες αντιδράσεις μπορεί να είναι αρνητικοί, μηδέν ή κλάσματα.

## Οι Νόμοι Ταχύτητας & Τάξη Αντίδρασης

$$u = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n$$

Οι εκθέτες  $m$  και  $n$  στο νόμο της ταχύτητας:

- Οι τιμές των εκθετών  $m$  και  $n$  καθορίζουν την τάξη αντίδρασης σε σχέση με το αντιδρών A και B, αντίστοιχα.
- Το άθροισμα των εκθετών ( $m + n$ ) καθορίζει τη συνολική τάξη αντίδρασης. Για παράδειγμα, η αντίδραση



Τι τάξης είναι η αντίδραση ως προς το A, ως προς το B και συνολικά όταν

$$\text{Rate} = k[A]^2[B] \quad m = 2; n = 1; \text{ and } m + n = 3$$



Είναι: 2<sup>ης</sup> τάξης σε σχέση με το A, 1<sup>ης</sup> τάξης σε σχέση με το B, και 3<sup>ης</sup> τάξης συνολικά.

# k

Η σταθερά  $k$  (ή ειδική ταχύτητα)

- εξαρτάται από την θερμοκρασία
- ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση



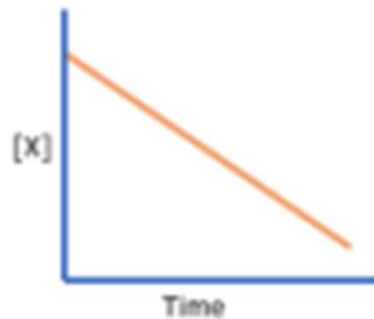
ΠΡΟΣΟΧΗ



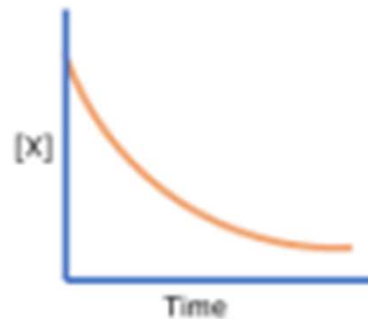
- ✓ Είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης, για σύστημα του οποίου δε μεταβάλλεται ο όγκος
- ✓ Εάν μεταβάλλεται ο όγκος  $\rightarrow$  μεταβάλλεται η συγκέντρωση με αποτέλεσμα να εξαρτάται και από τη συγκέντρωση  
π.χ. σε ένα σύστημα που προσθέτουμε εξωτερικά διαλύτη...

# Χαρακτηριστικά γραφήματα αντιδράσεων

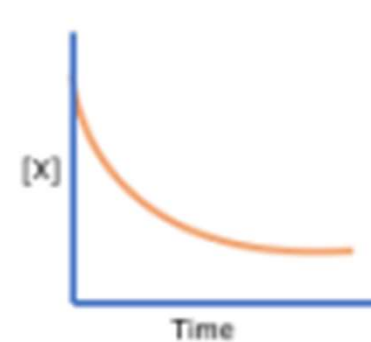
Μηδενικής τάξης



1<sup>ης</sup> τάξης

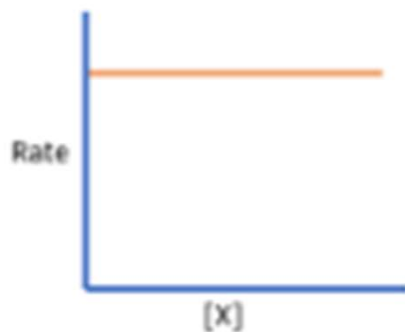


2<sup>ης</sup> τάξης

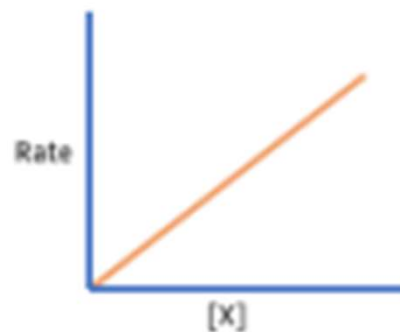


Συγκέντρωση αντιδρώντος συναρτήσει του χρόνου

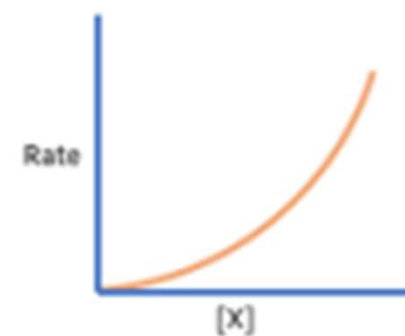
Μηδενικής τάξης



1<sup>ης</sup> τάξης



2<sup>ης</sup> τάξης



Ταχύτητα (ρυθμός) συναρτήσει της συγκέντρωσης



## Παράδειγμα 1: Υδρόλυση ενός οξικού μεθυλεστέρα

Η τάξη της αντίδρασης προσεγγίζεται μόνο πειραματικά



Αν ήθελα να βρω την τάξη της αντίδρασης

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1$$

Τάξη αντίδρασης  $v=1+1=2$

Αντίδραση δεύτερης τάξης

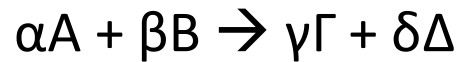
- ✓ Μπορεί να συμβεί με την προϋπόθεση ότι έχουν συγκρίσιμες συγκεντρώσεις
- ✓ Συνήθως στις υδρολύσεις έχουμε περίσσεια νερού



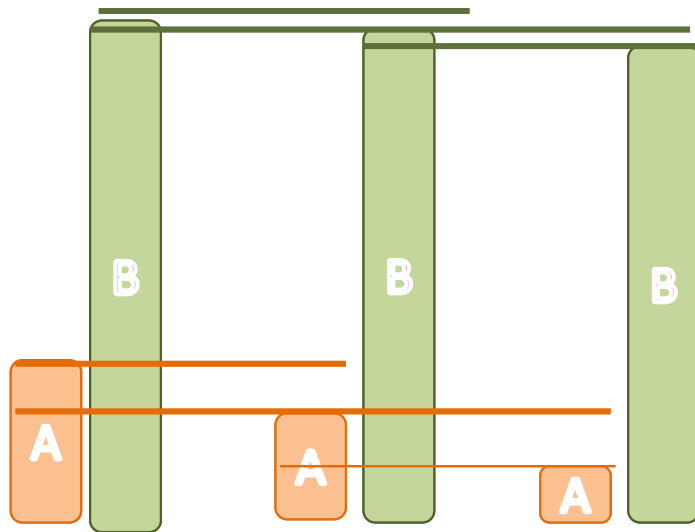
## Παράδειγμα 2: υδρόλυση ενός εστέρα

Τι συμβαίνει στην πραγματικότητα;

Συνήθως 2<sup>ης</sup> τάξης αντιδράσεις → προσεγγίζονται συχνά ως ψευδοπρώτης τάξης



Αν η συγκέντρωση του B παραμένει πρακτικά σταθερή...



Η συγκέντρωση του B μεταβάλλεται κατά 1%  
Η συγκέντρωση του A μεταβάλλεται κατά 70%

π.χ. αντίδραση υδρόλυσης ενός εστέρα



A	B
3	1000
2	999
1	998

$$u = k [A][B] = k[B][A] = (k[B])[A] = k'[A]$$

↓  
Ψευδοσταθερά k'

Η αντίδραση είναι με πολύ καλή προσέγγιση πρώτης τάξης

## Παράδειγμα 2: υδρόλυση ενός εστέρα



$$u = k [\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]$$

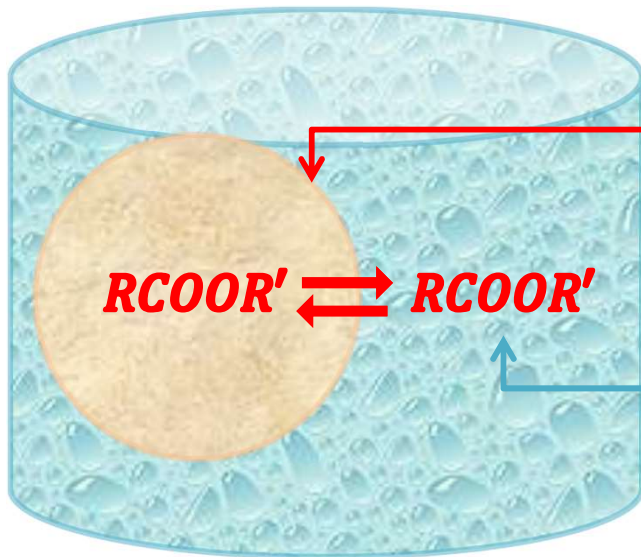
$$u = k \underbrace{[\text{H}_2\text{O}][\text{RCOOR}']}_{\text{σταθερό}} = k'$$

$$\text{σταθερό} = k' \rightarrow u = k' [\text{RCOOR}']$$

Αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης



## Παράδειγμα 3: σκευάσματα - απελευθέρωση από εναιώρημα



Επίτευξη ισορροπίας μεταξύ σωματιδίων και διαλύματος

η ποσότητα  $[\text{RCOOR}']$  που εναποτίθεται στα σωματίδια του εναιωρήματος είναι ίση με την ποσότητα  $[\text{RCOOR}']$  που διαλύεται

$$-\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = k' [\text{RCOOR}'] = k''$$

Αντίδραση ψευδομηδενικής τάξης

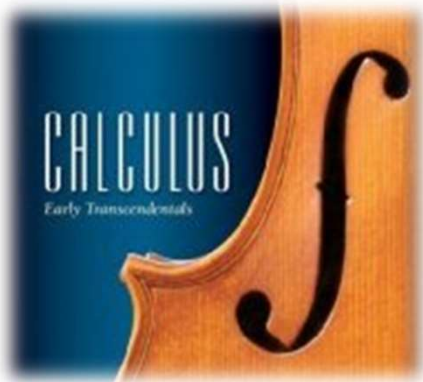
σταθερό =  $k''$

# Κανόνες ολοκλήρωσης



$$\int_{A_0}^{A_t} dx = A_t - A_0$$

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[x]}{x} = \ln[A]_t - \ln[A]_0$$



$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[x]}{x^2} = -\left( \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

## Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως

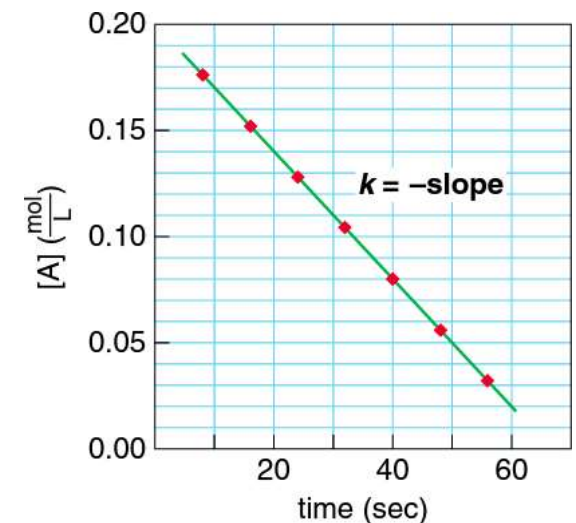
Μια αντίδραση μηδενικής τάξης είναι αυτή στην οποία η ταχύτητα εξαφάνισης του A είναι ανεξάρτητη από την [A].

Ο νόμος της ταχύτητας είναι:

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

Ο ολοκληρωμένος νόμος μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$[A]_t = -k t + [A]_0$$



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

- ✓ Το γράφημα  $[A] - t$  δίνει ευθεία γραμμή,
- ✓ με τομή στον άξονα y ίση με  $[A]_0$
- ✓ και κλίση ίση με -k

## Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως

$$u = -\frac{d[A]}{dt} \quad u = k$$

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

$$-d[A] = kdt \Rightarrow$$

$$\int_{A_0}^{A_t} -d[A] = k \int dt \Rightarrow$$

$$\int_{A_0}^{A_t} d[A] = -k \int dt \Rightarrow$$

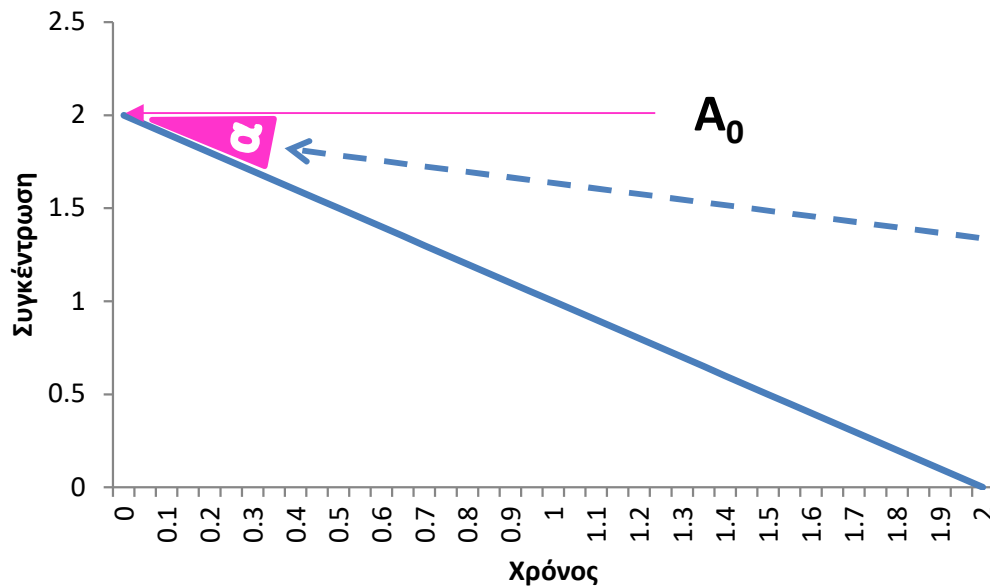
$$[A]_t - [A]_0 = -kt \Rightarrow$$

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

## Κανόνας ολοκλήρωσης

$$\int_{A_0}^{A_t} dx = A_t - A_0$$

## Διάγραμμα μιας κινητικής μηδενικής τάξης



$$A = A_0 - kt \Rightarrow k = \frac{A_0 - A}{t}$$

κλίση

Η  $k$  εκφράζεται σε  $\frac{\text{mole}}{\text{L sec}}$

Χρόνος ημιζωής  $t_{1/2} \rightarrow$  ο χρόνος που απαιτείται για να παραμείνει το 50% του αντιδρώντος

$$A = \frac{A_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$

# Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας για Αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης

Κανόνας  
ολοκλήρωσης

A → προϊόντα

t=0 [A]<sub>0</sub>  
t=t [A]<sub>t</sub>

$$u = -\frac{d[A]}{dt} \quad u = k [A]^1$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^1$$

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

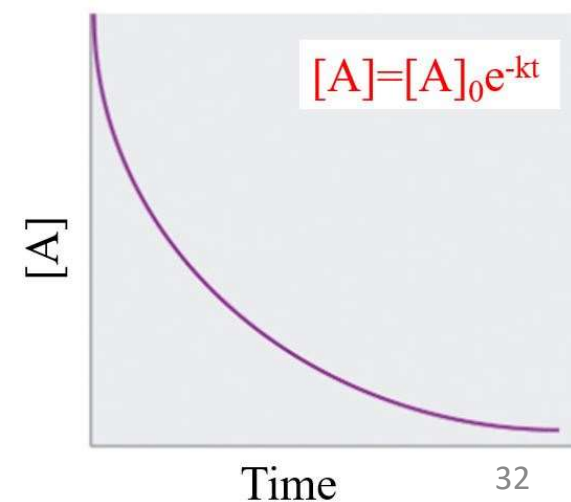
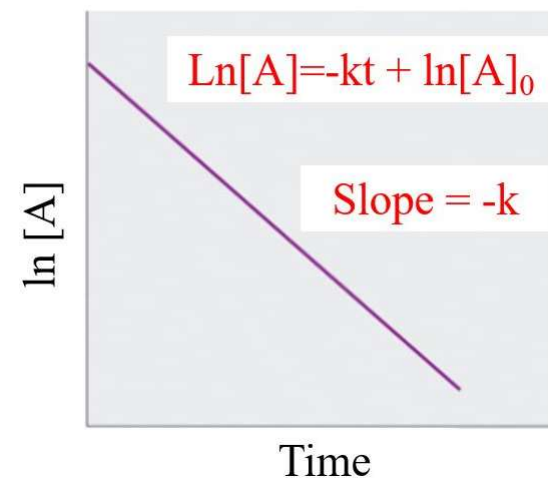
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -k t$$

$$\ln[A]_t = -k t + \ln[A]_0$$

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

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[x]}{x} = \ln[A]_t - \ln[A]_0$$



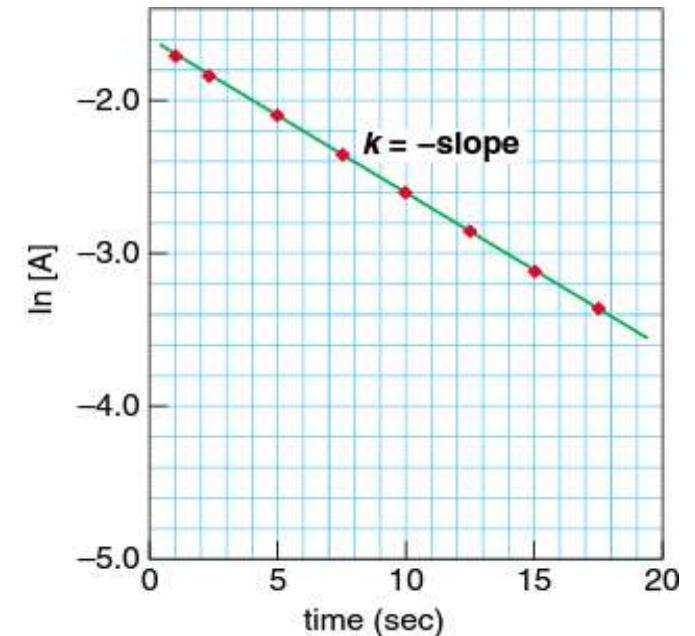


## Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας για Αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης

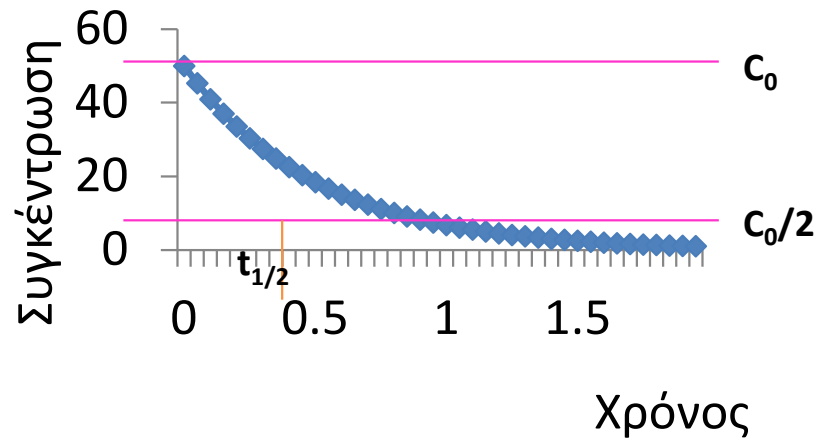
Ο ολοκληρωμένος νόμος μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

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

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [A]_t & = & (-k)t & + & \ln [A]_0 \\ \uparrow & & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ y & & m & x & b \end{array}$$



- ✓ Το  $\ln[A]_t$  είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου.
- ✓ Το γράφημα  $\ln[A] - t$  δίνει ευθεία γραμμή,
- ✓ Η κλίση της ευθείας είναι ίση με  $-k$
- ✓ Το σημείο τομής με τον άξονα  $y$  ίσο με  $\ln[A]_0$ .



Η συγκέντρωση είναι εκθετική συνάρτηση του χρόνου

$$A = A_0 e^{-kt}$$

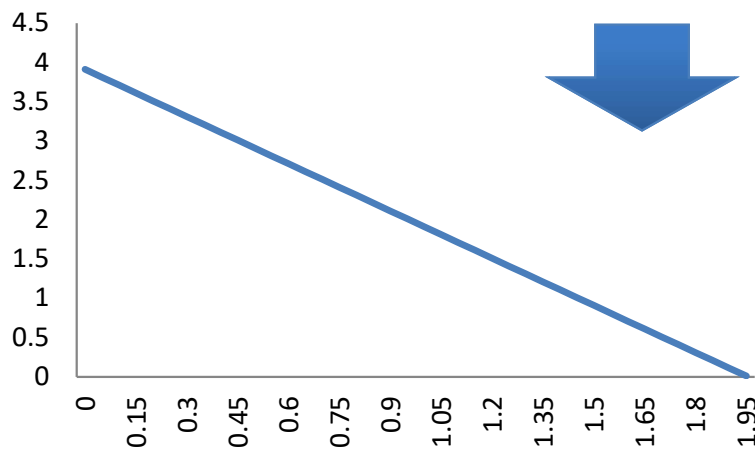
Αν λογαριθμήσουμε την εξίσωση

$$\ln A = \ln A_0 - kt$$

Την έχουμε μετατρέψει σε γραμμική...

Και με βάση τους νεπέριους λογαρίθμους

$$\log A = \log A_0 - \frac{k}{2.303} t$$



## Χρόνος Ημι-ζωής (half-life) μιας Αντίδρασης 1<sup>ης</sup> τάξης

- ✓ Ο χρόνος ημιζωής μιας αντίδρασης, ο οποίος συμβολίζεται ως  $t_{1/2}$ , είναι ο χρόνος που απαιτείται για τη μείωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος στο μισό της αρχικής.
- ✓ Με βάση τον ολοκληρωμένο νόμο της ταχύτητας ισχύει ότι:
- ✓ Όταν  $t = t_{1/2}$ , τότε  $[A]_t/[A]_0 = 1/2$ . Συνεπώς:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{-\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

Από τη διπλανή εξίσωση προκύπτει ότι ο  $t_{1/2}$  για το νόμο ταχύτητας 1<sup>ης</sup> τάξης **δεν** εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση κανενός αντιδρώντος.  
Συνεπώς, **ο χρόνος ημι-ζωής παραμένει σταθερός** καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

# Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας για Αντίδραση 2<sup>ης</sup> τάξης

Κανόνας ολοκλήρωσης

A → προϊόντα

t=0 [A]<sub>0</sub>  
t=t [A]<sub>t</sub>

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[x]}{x^2} = -\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}\right)$$

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

$$u = k [A]^2$$

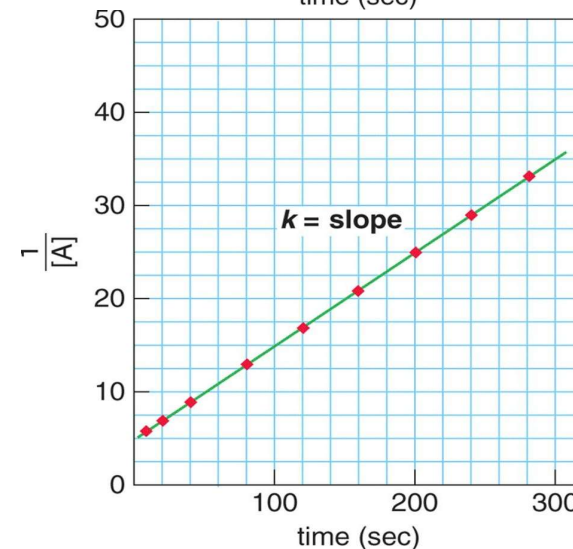
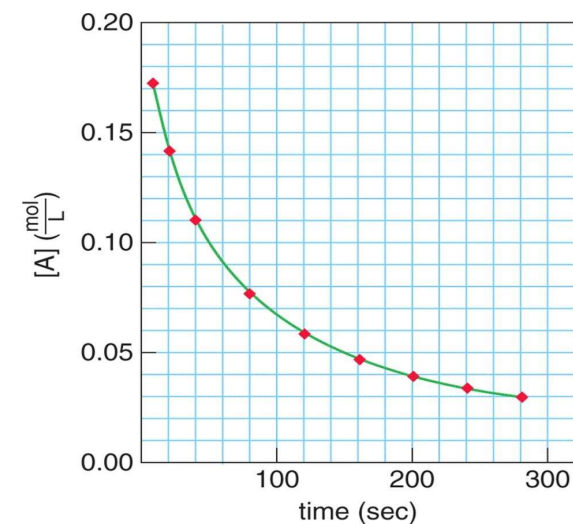
$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

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

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

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

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



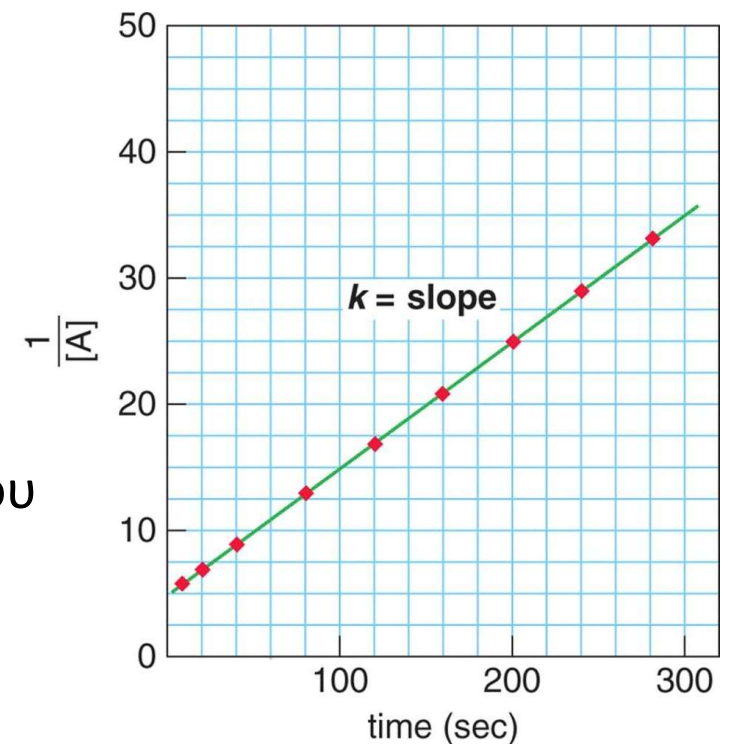
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

## Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας για Αντίδραση 2<sup>ης</sup> τάξης

Ο ολοκληρωμένος νόμος μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

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

- ✓ Το  $1/[A]_t$  είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου
- ✓ Το γράφημα  $1/[A]_t$  δίνει ευθεία γραμμή,
- ✓ Η κλίση της ευθείας είναι ίση με  $k$
- ✓ Το σημείο τομής με τον άξονα  $y$  ίσο με  $1/[A]_0$ .



## Χρόνος Ημι-ζωής (half-life) μιας Αντίδρασης 2<sup>ης</sup> Τάξης

Ο χρόνος ημι-ζωής για μια αντίδραση 2<sup>ης</sup> τάξης υπολογίζεται ως εξής:

Όταν  $t = t_{1/2}$ , τότε  $[A]_t/[A]_0 = 1/2$ . Συνεπώς:

Ο χρόνος ημι-ζωής **εξαρτάται** από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος. Όσο χαμηλότερη η αρχική συγκέντρωση, τόσο μεγαλύτερος ο χρόνος ημι-ζωής.

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

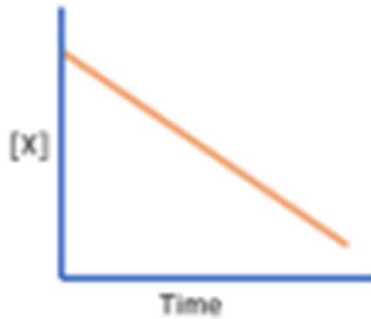
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$



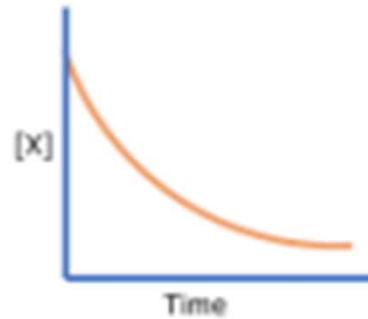
- ✓ Ο χρόνος ημι-ζωής για δευτέρας τάξης αντιδράσεις εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και επομένως μεταβάλλεται καθώς η αντίδραση εξελίσσεται.

# Χαρακτηριστικά γραφήματα αντιδράσεων

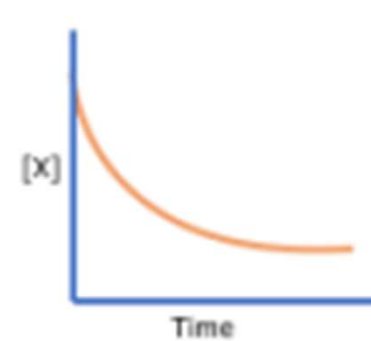
Μηδενικής τάξης



1<sup>ης</sup> τάξης

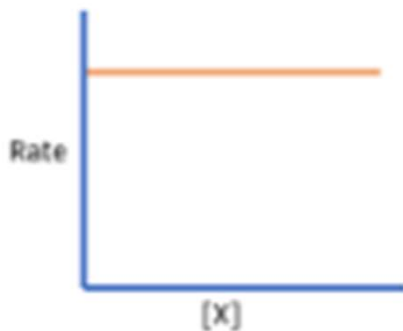


2<sup>ης</sup> τάξης

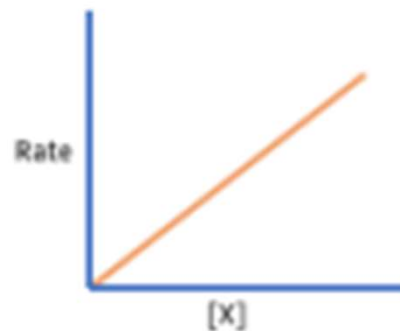


Συγκέντρωση αντιδρώντος συναρτήσει του χρόνου

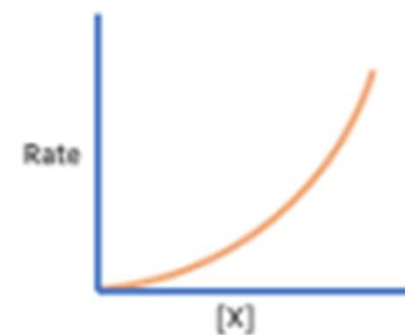
Μηδενικής τάξης



1<sup>ης</sup> τάξης



2<sup>ης</sup> τάξης



Ταχύτητα (ρυθμός) συναρτήσει της συγκέντρωσης

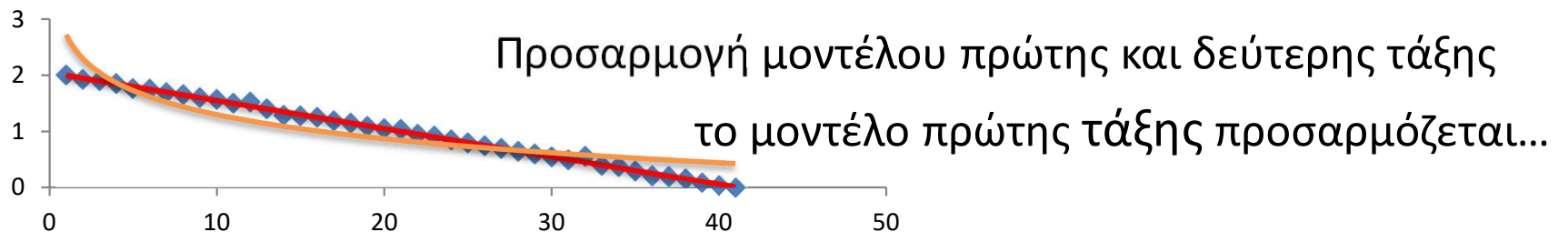
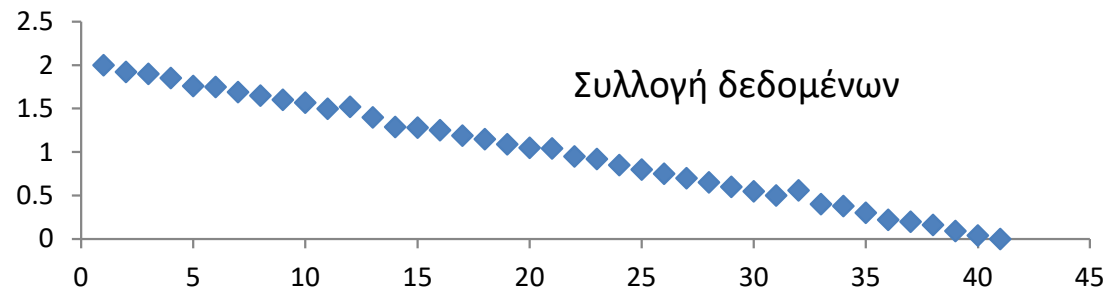
# Πειραματικός προσδιορισμός της τάξης αντίδρασης



## 1. Μέθοδος των κινητικών εξισώσεων

α. συλλογή πειραματικών δεδομένων

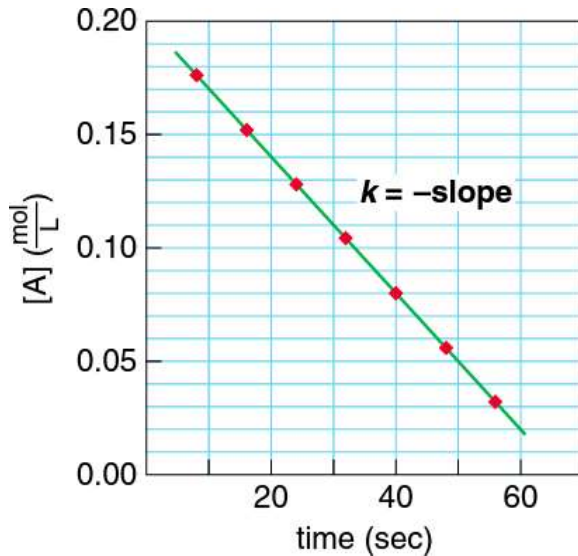
β. έλεγχος προσαρμογής των δεδομένων σε εξισώσεις μηδενικής πρώτης και δεύτερης τάξης





# Συγκέντρωση αντιδρώντος συναρτήσει του χρόνου

Μηδενικής τάξης

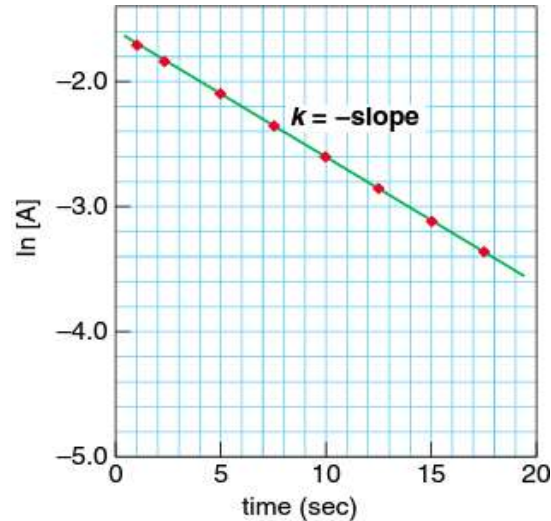


$$[A]_t = -k t + [A]_0$$

η συγκέντρωση του A είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου

$$C \propto t$$

1<sup>ης</sup> τάξης

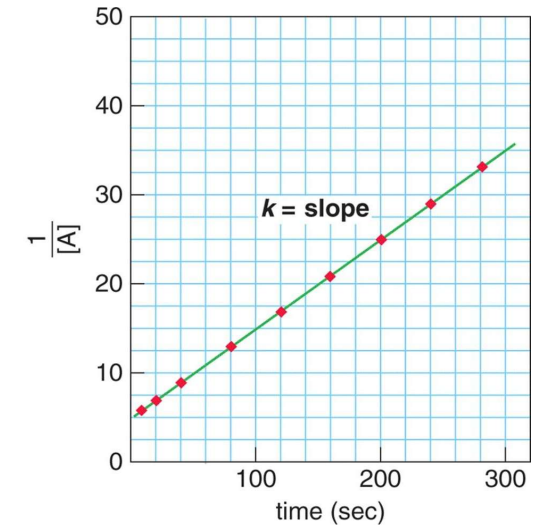


$$\ln[A]_t = -k t + \ln[A]_0$$

ln συγκέντρωσης του A είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου

$$\ln C \propto t$$

2<sup>ης</sup> τάξης



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

το αντίστροφο της συγκέντρωσης του A είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου

$$\frac{1}{C} \propto t$$