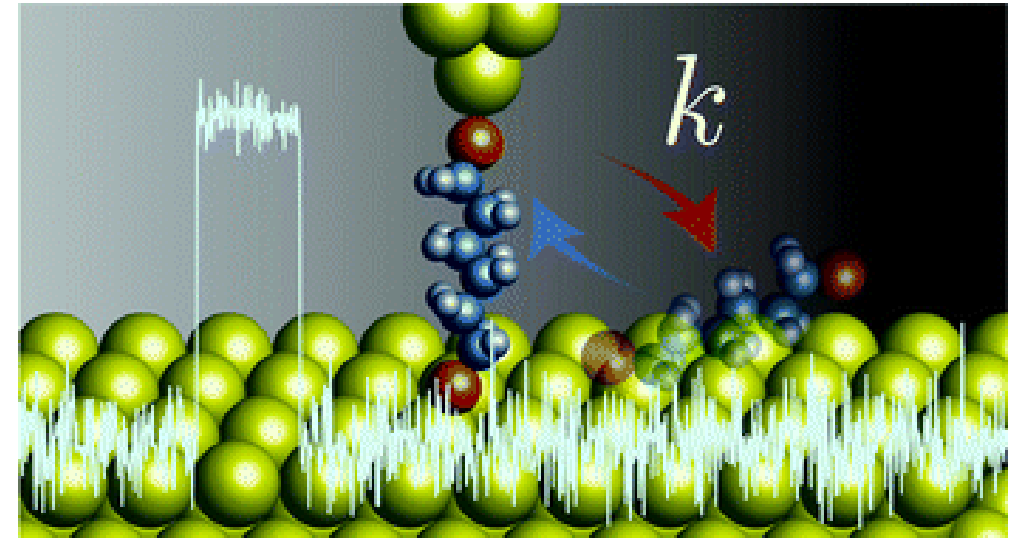


# Χημική Κινητική- Χημική ισορροπία



Αρετή Στρατή, MSc, PhD  
Επίκουρη Καθηγήτρια  
Ιατρική Σχολή Αθηνών  
ΕΚΠΑ

# Εκπαιδευτικά αντικείμενα

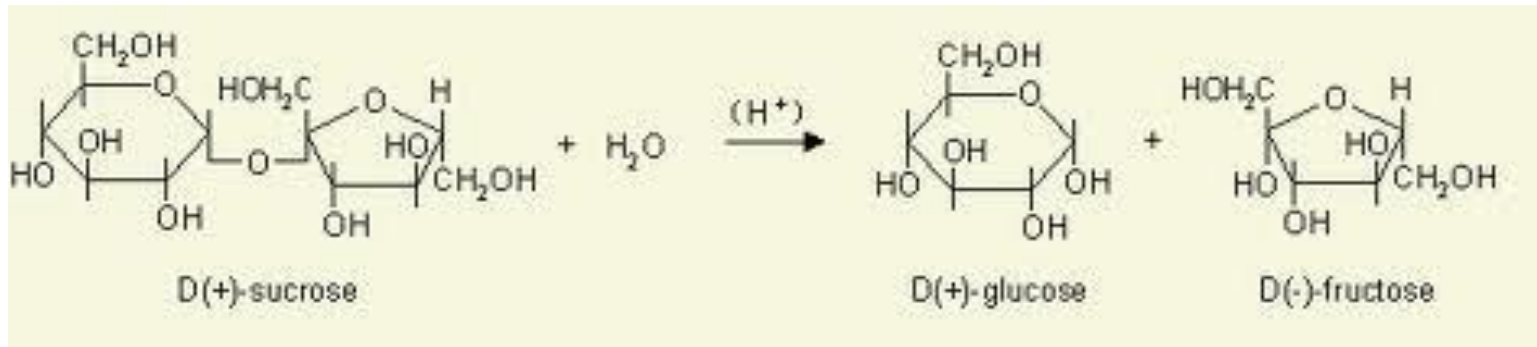
- Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης
- Η τάξη μιας αντίδρασης
- Ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας
- Χρόνος ημιζωής
- Το Φράγμα ενεργοποίησης
- Διαγράμματα Arrhenius
- Θεωρία συγκρούσεων
- Καταλύτες
- Η σταθερά ισορροπίας ( $K$ )
- Η αρχή του Le Châtelier

# Εισαγωγή

- Οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων, και ιδίως η ικανότητα ελέγχου αυτών των ρυθμών, είναι σημαντικοί σε πολλά φαινόμενα.
- Οι χημικοί πρέπει πάντα να λαμβάνουν υπόψη τους ρυθμούς αντίδρασης όταν συνθέτουν ενώσεις.
- Η ικανότητα του ανθρώπινου σώματος να ενεργοποιεί ή να απενεργοποιεί μια συγκεκριμένη αντίδραση σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή επιτυγχάνεται εν μέρει με τον έλεγχο του ρυθμού της εν λόγω αντίδρασης μέσω της χρήσης ενζύμων

# Ο Ludwig Wilhelmy και η γέννηση της χημικής κλητικής

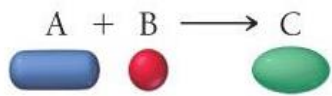
- Ο πρώτος που μέτρησε προσεκτικά τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης ήταν ο Ludwig Wilhelmy (1812-1864).
- Το 1850 μέτρησε πόσο γρήγορα η σακχαρόζη, μετά από επεξεργασία με οξύ, υδρολύεται (διασπάται με την προσθήκη νερού) σε γλυκόζη και φρουκτόζη.



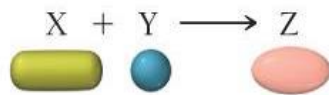
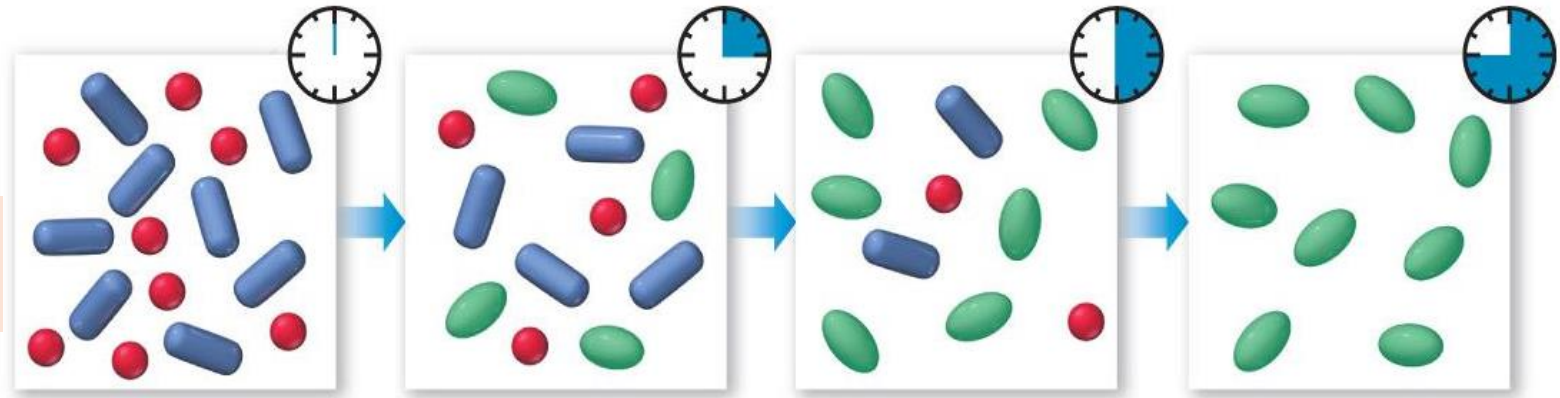
- Σήμερα μπορούμε να μετρήσουμε τους ρυθμούς των αντιδράσεων που συμβαίνουν σε χρόνους τόσο μικρούς όσο μερικά femtoseconds (femto = 10<sup>-15</sup>).

# Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης

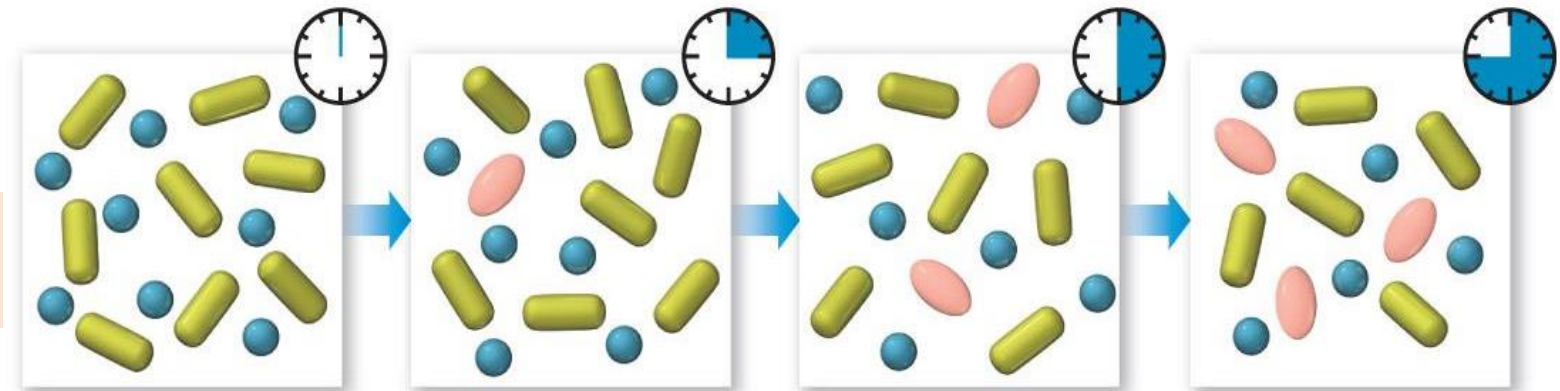
- Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι ένα μέτρο του πόσο γρήγορα πραγματοποιείται η αντίδραση.



Μία αντίδραση με  
γρήγορη ταχύτητα

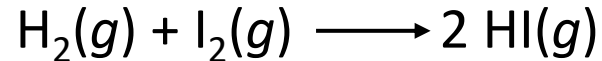


Μία αντίδραση με  
αργή ταχύτητα



# Ορισμός ταχύτητας

- Ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης μετράται ως η μεταβολή των ποσοτήτων των αντιδρώντων ή των προϊόντων (συνήθως σε μονάδες συγκέντρωσης) διαιρούμενη με τη μεταβολή του χρόνου.



$$\text{Ταχύτητα} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{[\text{H}_2]_{t_2} - [\text{H}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

- $[\text{H}_2]_{t_2}$  είναι η συγκέντρωση υδρογόνου τη χρονική στιγμή  $t_2$
- $[\text{H}_2]_{t_1}$  είναι η συγκέντρωση υδρογόνου τη χρονική στιγμή  $t_1$ .

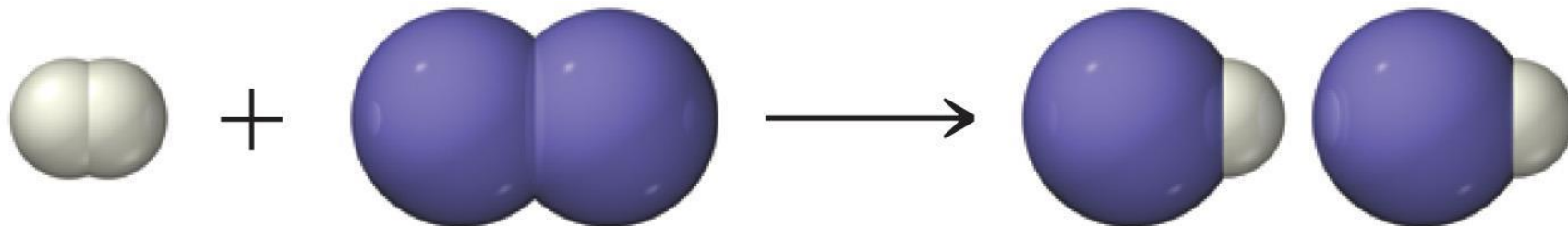
**Η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος είναι αρνητική**

# Άλλοι τρόποι ορισμού της ταχύτητας

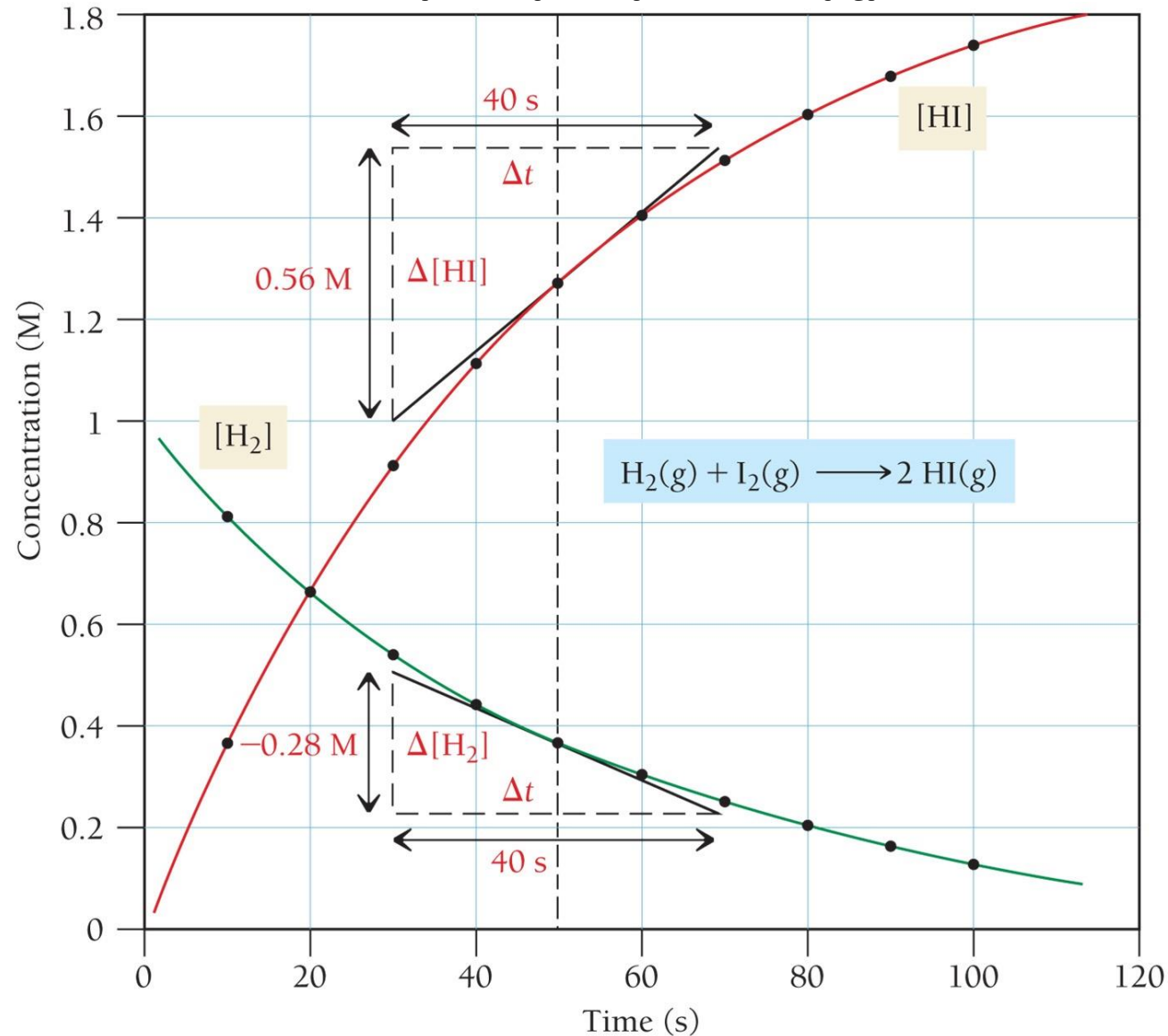
$$\text{Ταχύτητα} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{Ταχύτητα} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

- Ο συντελεστής 1/2 σε αυτόν τον ορισμό σχετίζεται με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης



# Συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων ως συνάρτηση του χρόνου



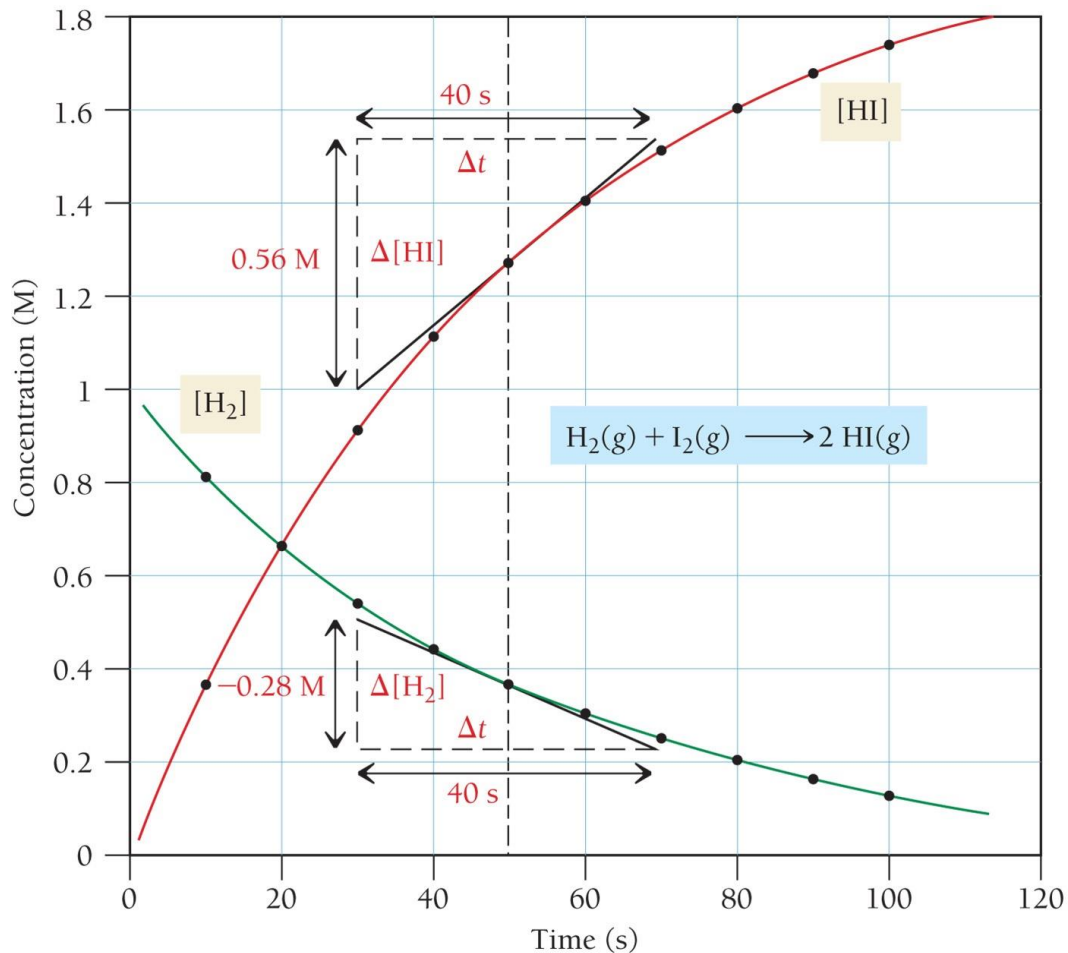


# Μέση ταχύτητα

Time (s)	[H <sub>2</sub> ] (M)	Δ[H <sub>2</sub> ] (M)	Δt (s)	Rate = - Δ[H <sub>2</sub> ]/Δt (M/s)
0.000	1.000	-0.181	10.000	0.0181
10.000	0.819			
20.000	0.670	-0.149	10.000	0.0149
30.000	0.549			
40.000	0.449	-0.121	10.000	0.0121
50.000	0.368			
60.000	0.301	-0.100	10.000	0.0100
70.000	0.247			
80.000	0.202	-0.081	10.000	0.0081
90.000	0.165			
100.000	0.135	-0.067	10.000	0.0067
		-0.054	10.000	0.0054
		-0.045	10.000	0.0045
		-0.037	10.000	0.0037
		-0.030	10.000	0.0030

➤ Η μέση ταχύτητα μειώνεται όσο προχωράει η αντίδραση

# Στιγμιαία ταχύτητα



Κλίση εφαπτομένης καμπύλης =  $dy/dx = dC/dt$

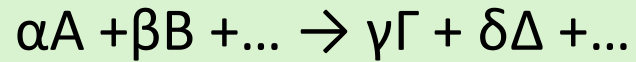
➤ Μετρώντας  $[\text{H}_2]$  -στιγμιαία ταχύτητα στα 50 s:

$$\text{Στιγμιαία ταχύτητα (στα 50s)} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{-0.28 \text{ M}}{40 \text{ s}} = 0.0070 \text{ M/s}$$

➤ Μετρώντας  $[\text{HI}]$  -στιγμιαία ταχύτητα στα 50 s:

$$\text{Στιγμιαία ταχύτητα (στα 50s)} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \frac{0.56 \text{ M}}{40 \text{ s}} = 0.0070 \text{ M/s}$$

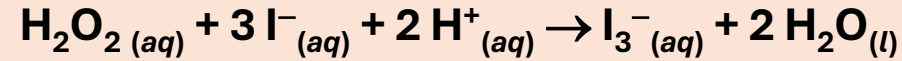
# Μέση ταχύτητα σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα



$$\text{Ταχύτητα} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = +\frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

- Κάθε μεταβολή πολλαπλασιάζεται επί 1/στοιχειομετρικό συντελεστή
- Στα αντιδρώντα αρνητικό πρόσημο
- Η πρόβλεψη του ρυθμού σε κάποια μελλοντική χρονική στιγμή δεν είναι δυνατή μόνο από την ισοσταθμισμένη εξίσωση.

# Εκφράζοντας τις ταχύτητες των αντιδράσεων



Στα πρώτα 10 sec, η  $[\text{I}^-]$  μεταβάλλεται από 1,000 M to 0,868 M.

α) Υπολογίστε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης στα πρώτα 10 sec και την  $\Delta[\text{H}^+]$ .

β) Προβλέψτε την ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης του  $\text{H}^+$

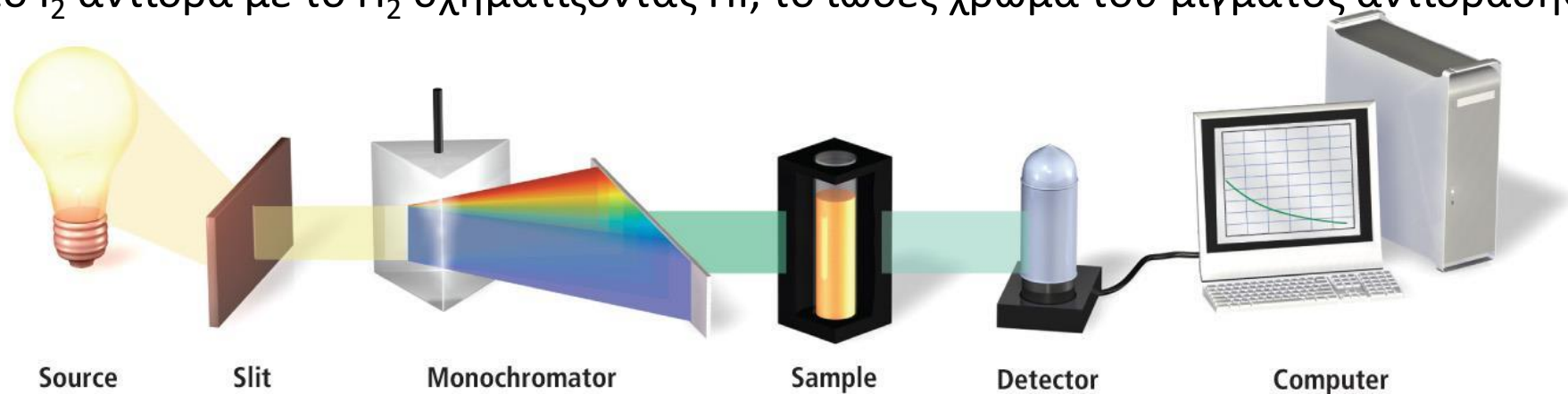
$$\text{α) Ταχύτητα} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{I}^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{0.868\text{M} - 1.000\text{M}}{10.0 \text{ sec}} = 4,40 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$$

$$\text{β) Ταχύτητα} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t}$$

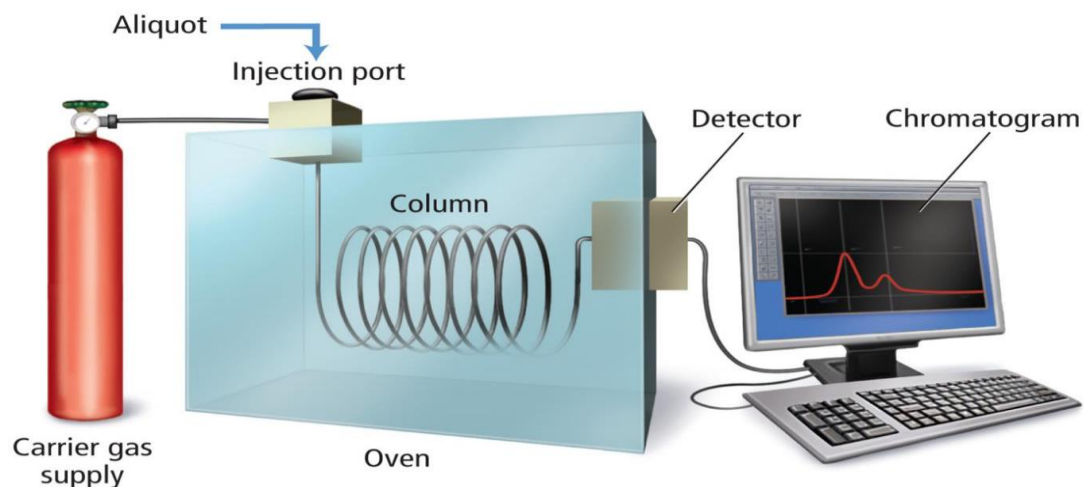
$$\begin{aligned} \frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t} &= -2 \text{ ταχύτητα} \\ &= -2(4.40 \times 10^{-3} \text{ M/s}) \\ &= -8.80 \times 10^{-3} \text{ M/s} \end{aligned}$$

# Μέτρηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης

- Πειραματικός τρόπος μέτρησης της συγκέντρωσης τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα σε συνάρτηση με το χρόνο.
- ο συνηθέστερος τρόπος μελέτης της κινητικής μιας αντίδρασης είναι η φασματοσκοπία
- Καθώς το  $I_2$  αντιδρά με το  $H_2$  σχηματίζοντας  $HI$ , το ιώδες χρώμα του μίγματος αντίδρασης εξασθενεί



- Μετρώντας τις μεταβολές της πίεσης, μπορούμε επίσης να παρακολουθούμε αντιδράσεις στις οποίες ο αριθμόςμορίων αέριων αντιδρώντων και προϊόντων αλλάζει καθώς η αντίδραση εξελίσσεται



# Νόμος ταχύτητας



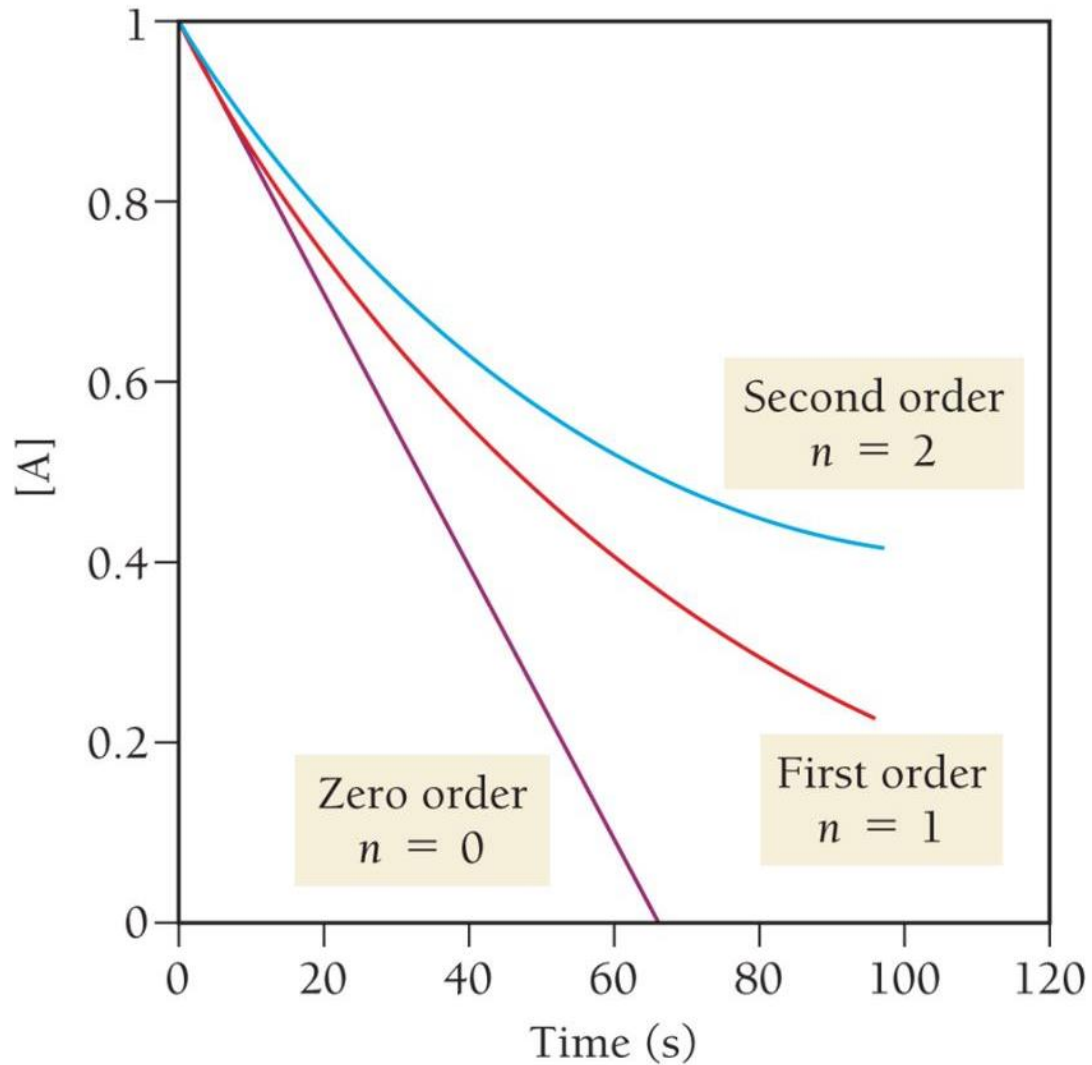
$$\text{Ταχύτητα} = k \cdot [A]^n$$

- $k$  = σταθερά ταχύτητας (εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων και τη θερμοκρασία)
- $n$  = η τάξη της αντίδρασης.
- ✓ Εάν  $n = 0$ , η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης και η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του  $A$ .
- ✓ Αν  $n = 1$ , η αντίδραση είναι πρώτης τάξης και η ταχύτητα είναι ευθέως ανάλογος της συγκέντρωσης του  $A$ .
- ✓ Αν  $n = 2$ , η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης και η ταχύτητα είναι ανάλογη του τετραγώνου της συγκέντρωσης του  $A$ .

# Παρατηρήσεις στο νόμο ταχύτητας

- Οι νόμοι της ταχύτητας προσδιορίζονται πάντα πειραματικά
- (από διάφορες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και τις αντίστοιχες αρχικές ταχύτητες (μέθοδος αρχικών ταχυτήτων) → τάξη αντίδρασης → σταθερά ταχύτητας)
- Οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας ποικίλλουν αναλόγως της τάξης της αντίδρασης
- Η τάξη της αντίδρασης προσδιορίζεται με βάση τα αντιδρώντα και όχι τα προϊόντα
- Η τάξη της αντίδρασης δε σχετίζεται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των αντιδρώντων στην ολική ισοσταθμισμένη χημική αντίδραση (όταν υπαρ

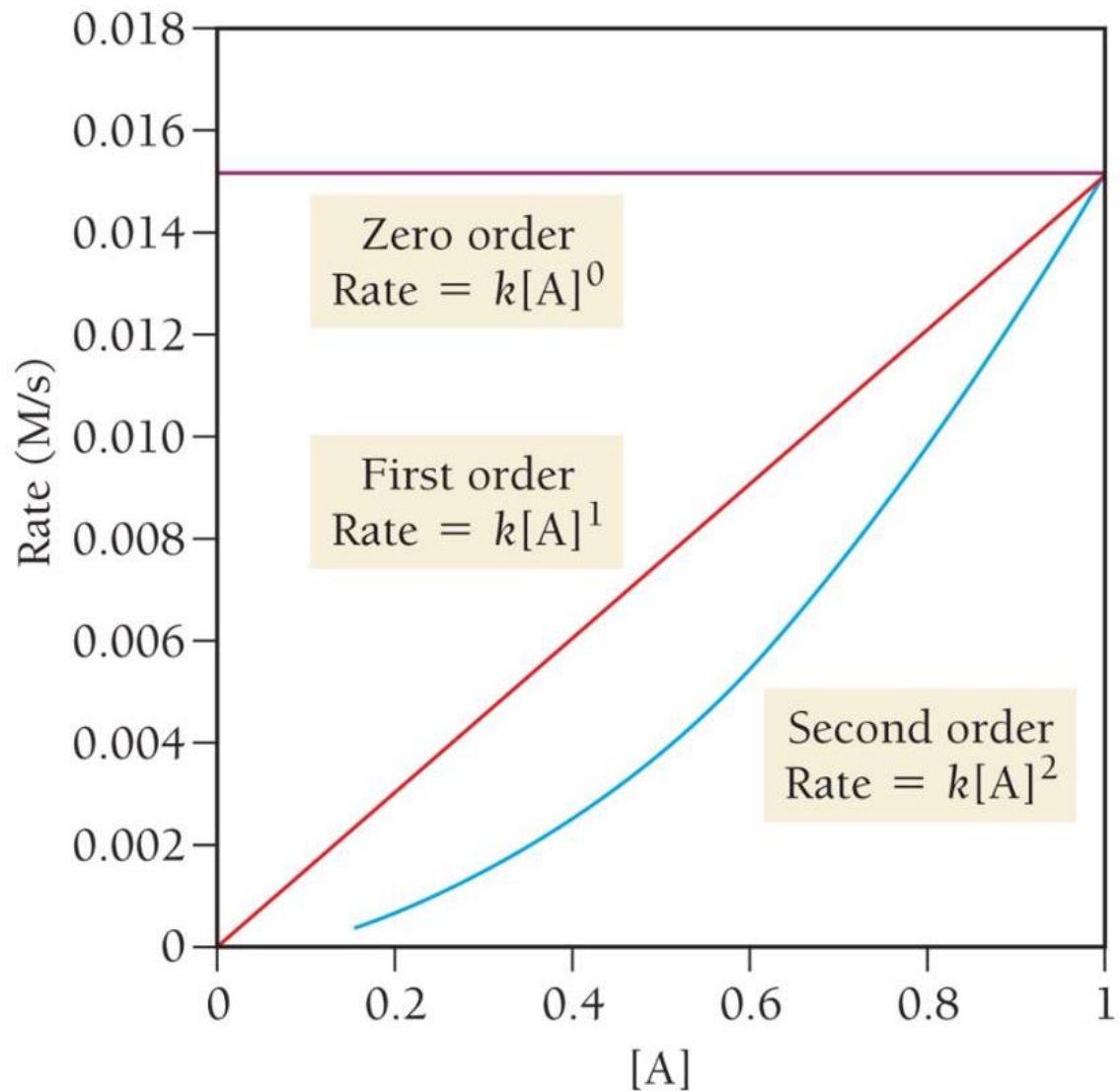
# Συγκέντρωση ενός αντιδρώντος vs. Χρόνος



- Για μια αντίδραση μηδενικής τάξης, η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται γραμμικά με το χρόνο
- Για μια αντίδραση πρώτης τάξης, η ταχύτητα επιβραδύνεται καθώς η αντίδραση εξελίσσεται, επειδή η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται.
- Στην αντίδραση δεύτερης τάξης η κλίση της καμπύλης γίνεται επίπεδη πιο γρήγορα από ό,τι σε μια αντίδραση πρώτης τάξης



# Ταχύτητα vs. Συγκέντρωση ενός αντιδρώντος



**Μηδενικής τάξης:**

Ταχύτητα =  $k$

**Πρώτης τάξης:**

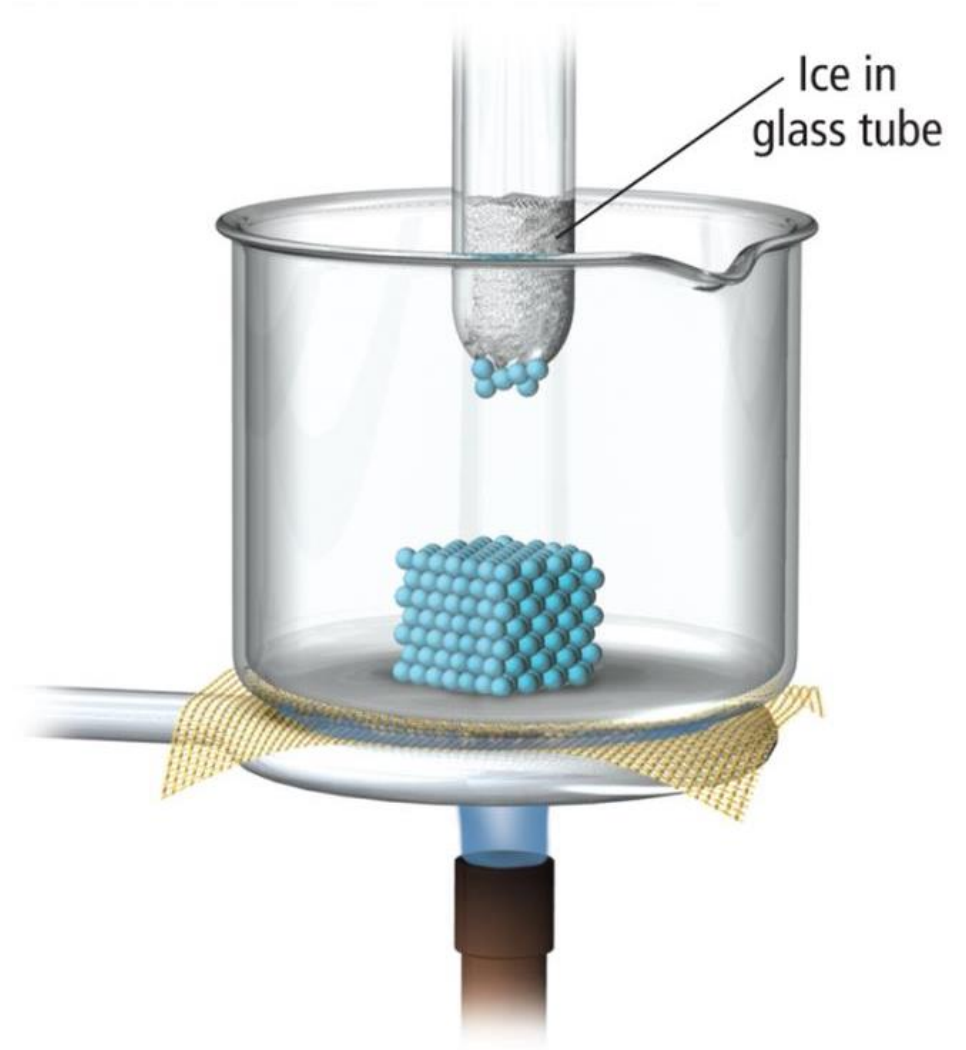
Ταχύτητα =  $k \cdot [A]$   
(ευθέως ανάλογη)

**Δεύτερης τάξης:**

Ταχύτητα =  $k \cdot [A]^2$   
(παραβολική)

# Το παράδειγμα της εξαχνωσης

- Αντίδραση μηδενικής τάξης
- Μόνο τα μόρια στην επιφάνεια μιας ουσίας μπορούν να εξαχνωθούν και η συγκέντρωση τους δεν αλλάζει όταν το ποσό της εξαχνωμένης ουσίας μειώνεται.



# Προσδιορισμός της τάξης μιας αντίδρασης

- Η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί μόνο πειραματικά
- Μέθοδος αρχικών ταχύτητων
- ✓ η αρχική ταχύτητα υπολογίζεται σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων για τον καθορισμό της επίδραση της συγκέντρωσης στην ταχύτητα.

[A] (M)	Initial Rate (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.030
0.40	0.060

**Zero Order ( $n = 0$ )**

[A] (M)	Initial Rate (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.015
0.40	0.015

**Second Order ( $n = 2$ )**

[A] (M)	Initial Rate (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.060
0.40	0.240

# Μαθηματικός υπολογισμός της τάξης της αντίδρασης

$$\frac{\text{Ταχύτητα 2}}{\text{Ταχύτητα 1}} = \frac{\kappa[A]_2^n}{\kappa[A]_1^n}$$

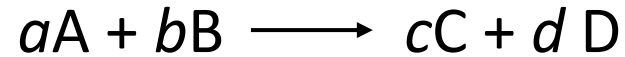
$$\frac{0.240 \text{ M/s}}{0.060 \text{ M/s}} = \frac{\kappa(0.40\text{M})^n}{\kappa(0.20\text{M})^n}$$

$$4.0 = \left(\frac{0.40}{0.20}\right)^n$$

$$\log 4.0 = \log(2^n) = n \log 2$$

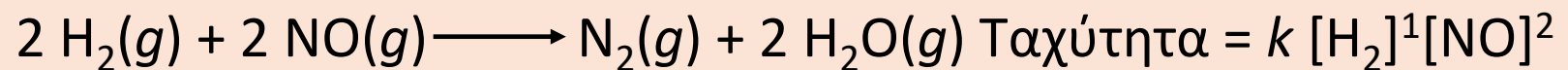
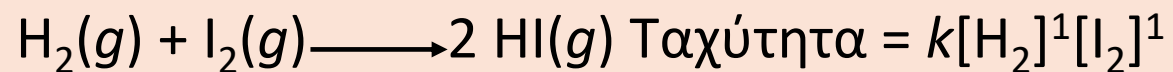
$$n = \frac{\log 4}{\log 2} = 2$$

# Τάξη αντίδρασης για πολλαπλά αντιδρώντα

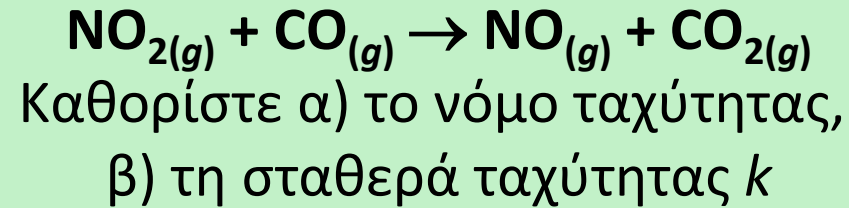


$$\text{Ταχύτητα} = k[A]^m[B]^n$$

$m + n + \dots =$  ολική τάξη της αντίδρασης



# Προσδιορισμός της τάξης και της σταθεράς ταχύτητας μιας αντίδρασης



#	[NO <sub>2</sub> ], (M)	[CO], (M)	Αρχική ταχύτητα (M/s)
1.	0,10	0,10	0,0021
2.	0,20	0,10	0,0082
3.	0,20	0,20	0,0083
4.	0,40	0,10	0,033

α) Μεταξύ #2 και #3  $\Rightarrow$  [CO] x2, υ ίδια  $\Rightarrow$  [CO]<sup>0</sup>

Μεταξύ #1ή #2 ή #3 και #4  $\Rightarrow$  επιβεβαίωση  $\Rightarrow$  Ταχύτητα =  $k \cdot [\text{NO}_2]^2$

$$\begin{aligned} \beta) \text{ Ταχύτητα} &= k \cdot [\text{NO}_2]^2 \\ k &= \frac{\text{Ταχύτητα}}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,0021 \text{ M/s}}{(0,10 \text{ M})^2} \\ &= 0,21 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

# Ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας πρώτης τάξης

A → προϊόντα

Ταχύτητα =  $k[A]$

$$-d[A]/dt = k \cdot [A]$$

Διαφορικός νόμος ταχύτητας

$$-d[A]/[A] = k \cdot dt \Rightarrow -\int d[A]/[A] = k \cdot \int dt$$

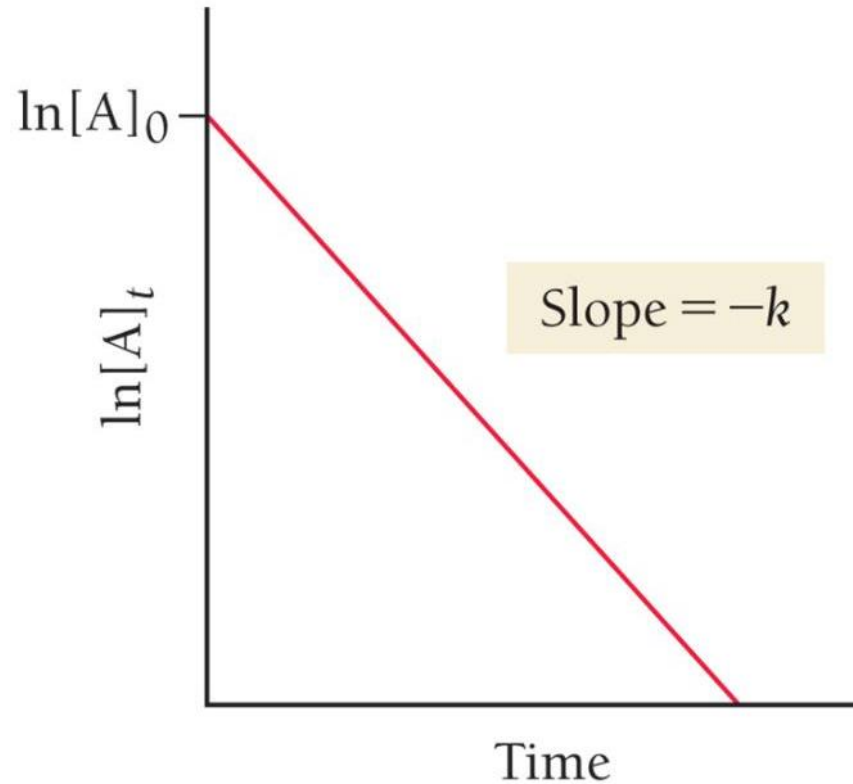
για  $[A]_0 \rightarrow [A]_t$  και χρόνο  $0 \rightarrow t$

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

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

$$y = m \cdot x + b$$

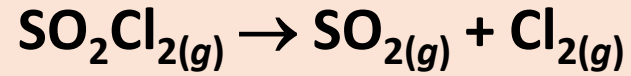
# Διάγραμμα αντίδρασης πρώτης τάξης



Το διάγραμμα  $\ln[A]$  vs. χρόνο είναι ευθεία γραμμή με κλίση  $= -k$  και τομή στον άξονα  $y = \ln[A]_0$   
Χρησιμοποιείται στην εύρεση της σταθεράς ταχύτητας  
Οι μονάδες της  $k$  είναι  $\text{sec}^{-1}$  όταν η ταχύτητα εκφράζεται σε  $\text{M}/\text{sec}$

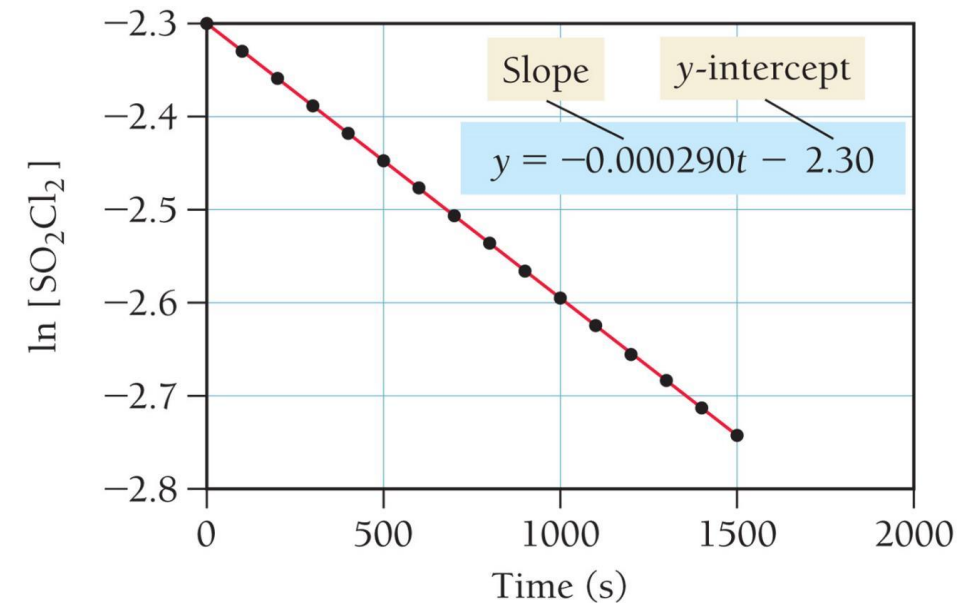


# Γραφική ανάλυση δεδομένων αντίδρασης



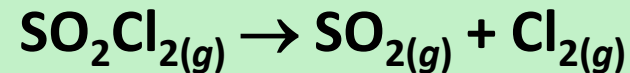
Δείξτε ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης και προσδιορίστε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Time (s)	[SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (M)	Time (s)	[SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (M)
0	0.100	800	0.0793
100	0.0971	900	0.0770
200	0.0944	1000	0.0748
300	0.0917	1100	0.0727
400	0.0890	1200	0.0706
500	0.0865	1300	0.0686
600	0.0840	1400	0.0666
700	0.0816	1500	0.0647



- Γραμμικό διάγραμμα
- Πρώτης τάξης αντίδραση
- $k = +2.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

# Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος σε δεδομένη χρονική στιγμή



Αντίδραση πρώτης τάξης με  $k = 2,90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Να βρεθεί η  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$  στα 865 s όταν  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 = 0,0225 \text{ M}$  και ο  $t_{1/2}$

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

$$\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = -kt + \ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0$$

$$\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = -(2.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})865 \text{ s} + \ln(0.0225)$$

$$\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = -0.251 - 3.79$$

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = e^{-4.04}$$

$$= 0.0176 \text{ M}$$

# Ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας δεύτερης τάξης

A → προϊόντα

$$\text{Ταχύτητα} = k[A]^2$$

$$-d[A]/dt = k \cdot [A]^2$$

$$-d[A]/[A]^2 = k \cdot dt \Rightarrow -\int d[A]/[A]^2 = k \cdot \int dt$$

για  $[A]_0 \rightarrow [A]_t$  και χρόνο  $0 \rightarrow t$

$$-\{1/[A]_0 - 1/[A]_t\} = k \cdot t$$

$$1/[A]_t = k \cdot t + 1/[A]_0$$

$$y = m \cdot x + b$$

# Διάγραμμα αντιδράσεων δεύτερης τάξης

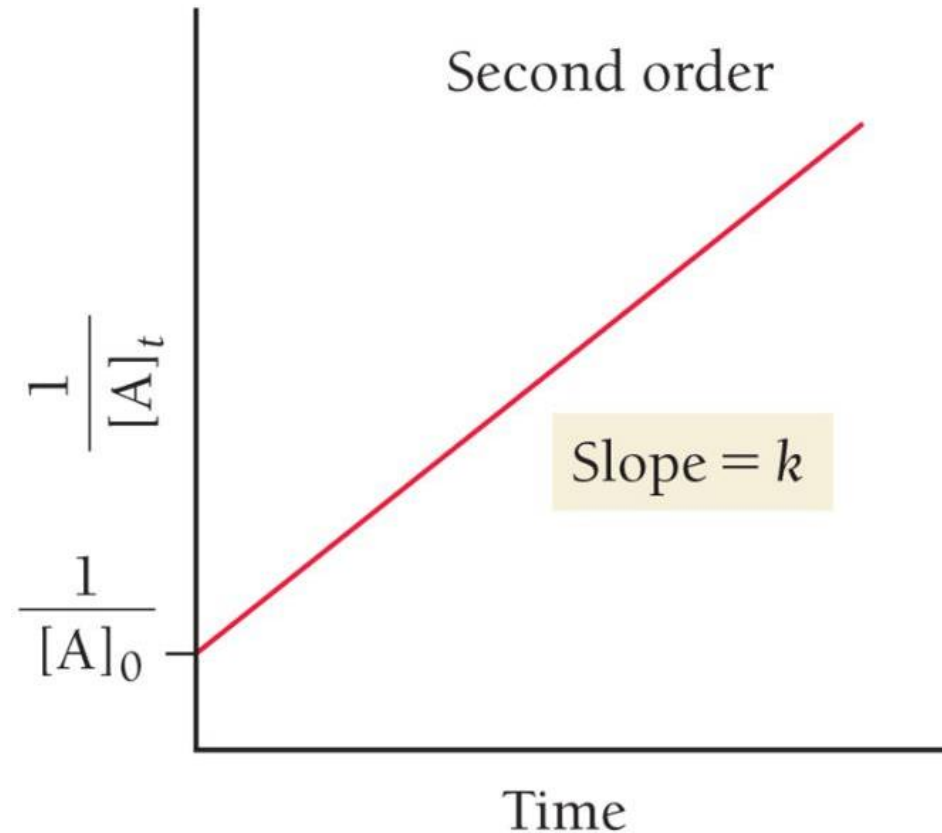
$$1/[A]_t = k \cdot t + 1/[A]_0$$

$$\text{Όταν } [A]_t = [A]_0/2$$

$$\text{τότε } t = t_{1/2} \Rightarrow$$

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

$$\Rightarrow t_{1/2} = 1/(k \cdot [A]_0)$$



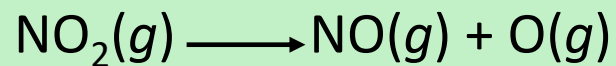
Το διάγραμμα  $1/[A]$  vs. χρόνο είναι ευθεία γραμμή με κλίση =  $k$  και τομή επί τον άξονα  $y = 1/[A]_0$

Χρησιμοποιείται στην εύρεση της σταθεράς ταχύτητας

Οι μονάδες  $k$  είναι  $M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  όταν ταχύτητα εκφράζεται σε  $M/\text{sec}$

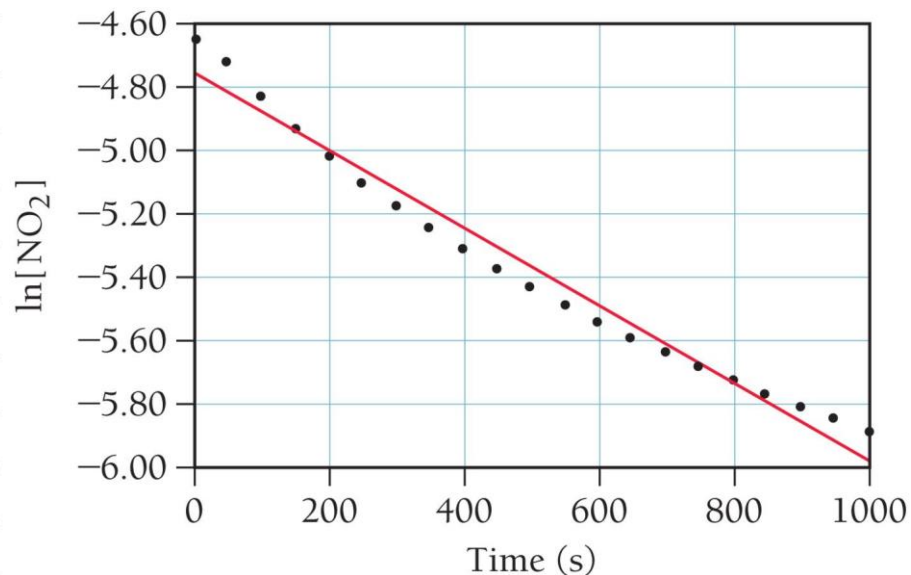
# Γραφική ανάλυση δεδομένων αντίδρασης

Time (s)	[NO <sub>2</sub> ] (M)
0	0.01000
50	0.00887
100	0.00797
150	0.00723
200	0.00662
250	0.00611
300	0.00567
350	0.00528
400	0.00495
450	0.00466
500	0.00440
550	0.00416
600	0.00395
650	0.00376
700	0.00359
750	0.00343
800	0.00329
850	0.00316
900	0.00303
950	0.00292
1000	0.00282

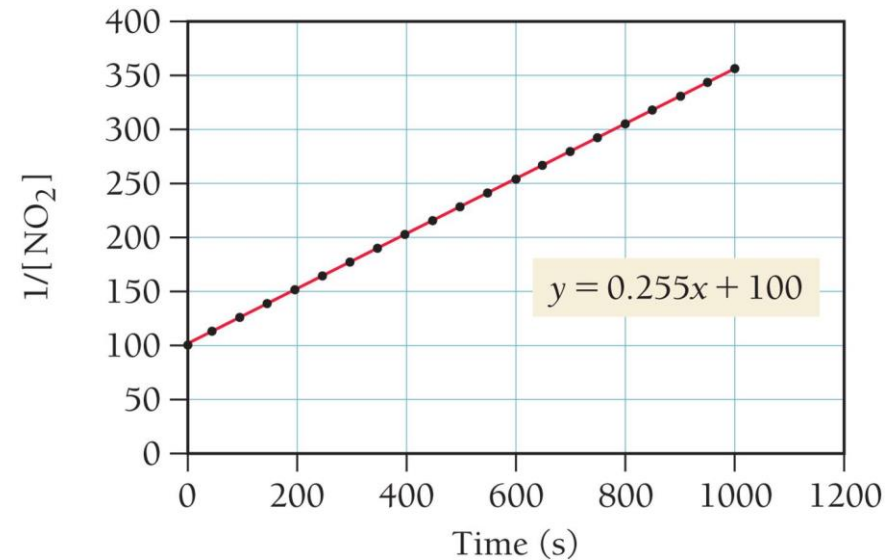


A) Δείξτε με γραφική ανάλυση ότι η αντίδραση δεν είναι πρώτης τάξης και ότι είναι δεύτερης τάξης.

B) Προσδιορίστε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.



- Η γραφική παράσταση δεν είναι γραμμική
- Η αντίδραση δεν είναι πρώτης τάξης.



- Η γραφική παράσταση είναι γραμμική
- Η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης.

# Ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας μηδενικής τάξης

A → προϊόντα

$$\text{Ταχύτητα} = k[A]_0 = k$$

$$-d[A]/dt = k \cdot [A]^0 = k \Rightarrow -d[A] = k \cdot dt$$

για  $[A]_0 \rightarrow [A]_t$  και χρόνο  $0 \rightarrow t$

$$[A]_t - [A]_0 = -k \cdot t \Rightarrow$$

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

$$y = a \cdot x + b$$

# Διάγραμμα Αντιδράσεων μηδενικής τάξης

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

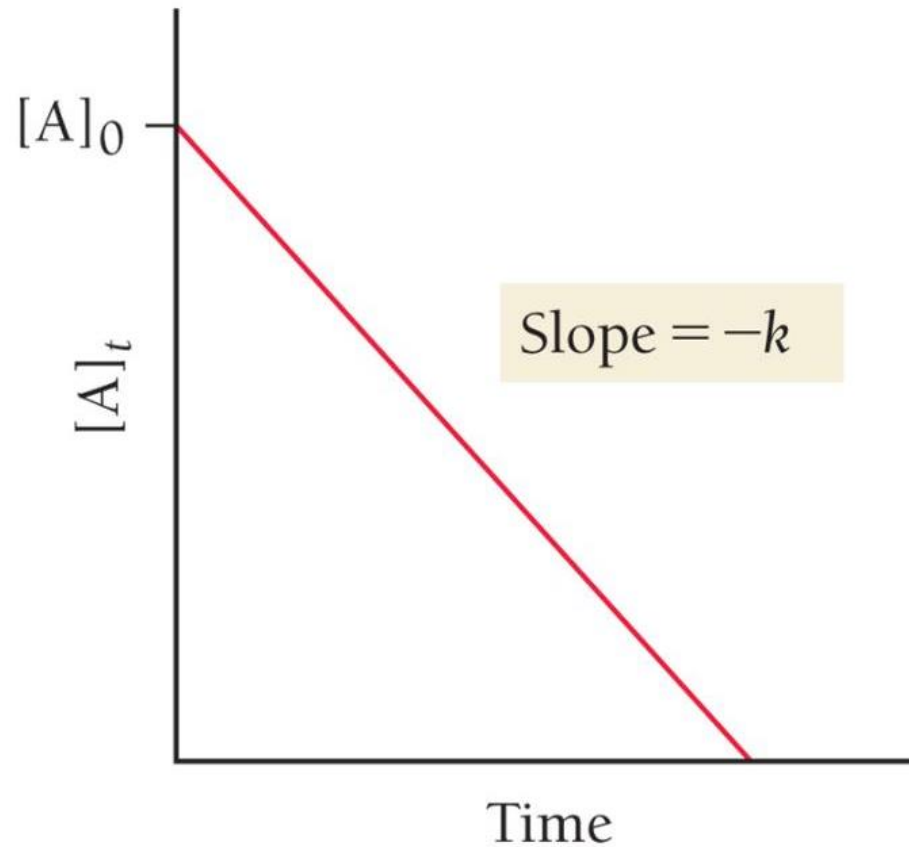
$$\text{Όταν } [A]_t = [A]_0/2$$

$$\text{τότε } t = t_{1/2} \Rightarrow$$

$$[A]_0/2 = -k \cdot t_{1/2} + [A]_0$$

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

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



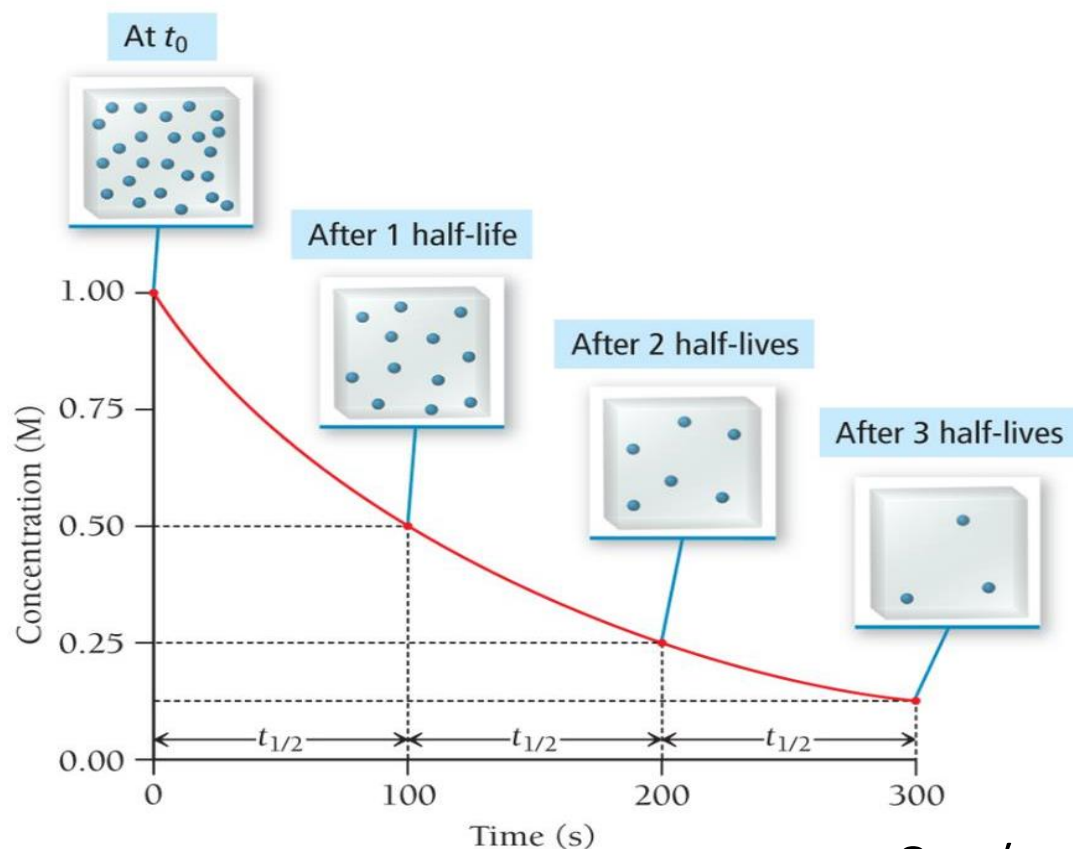
Το διάγραμμα  $[A]$  vs. χρόνο είναι ευθεία γραμμή με κλίση  $= -k$  και τομή επί τον άξονα  $y = [A]_0$

Χρησιμοποιείται στην εύρεση της σταθεράς ταχύτητας

Οι μονάδες  $k$  είναι  $M/sec$  όταν η ταχύτητα εκφράζεται σε  $M/sec$

# Χρόνος ημιζωής για αντίδραση πρώτης τάξης

- ✓ Ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος να ελαττωθεί στο ήμισυ (1/2) της αρχικής τιμής
- ✓ Εξαρτάται από την τάξη της αντίδρασης



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

Όταν  $[A]_t = [A]_0/2$   
τότε  $t = t_{1/2} \Rightarrow$

$$\ln 1/2 = -k \cdot t_{1/2} \Rightarrow$$
$$-0,693 = -k \cdot t_{1/2} \Rightarrow$$

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

➤ Ο χρόνος ημιζωής για μια αντίδραση πρώτης τάξης είναι σταθερός!



# Άσκηση με το χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}$ )

Το μοριακό ιώδιο διαχωρίζεται στους 625 K με σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης  $0,271 \text{ s}^{-1}$ . Ποιος είναι ο χρόνος ημιζωής αυτής της αντίδρασης;

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.271 \text{ s}^{-1}} = 2.56 \text{ s}$$

# Χρόνος ημιζωής για αντίδραση δεύτερης τάξης

$$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$$

Για  $t = t_{1/2}$ ,  $[A]_t = 1/2[A]_0$ .

$$1/(1/2)[A]_0 = kt_{1/2} + 1/[A]_0$$

$$kt_{1/2} = 1/(1/2)[A]_0 - 1/[A]_0$$

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

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

- Ο χρόνος ημιζωής συνεχίζει να μεγαλώνει όσο μειώνεται η συγκέντρωση

# Χρόνος ημιζωής για αντίδραση μηδενικής τάξης

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

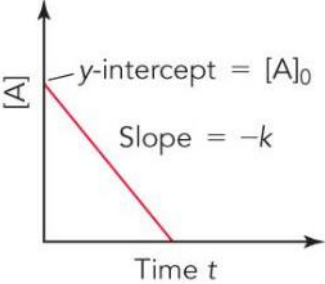
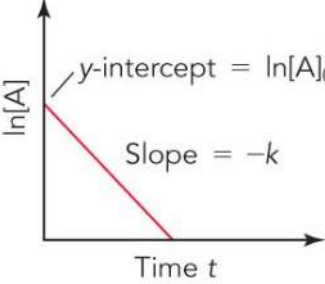
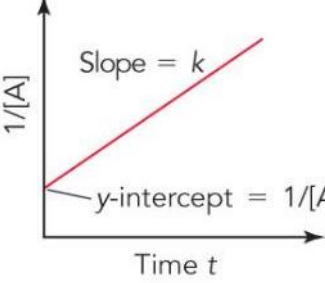
Για  $t = t_{1/2}$ ,  $[A]_t = 1/2[A]_0$ .

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

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

- ο χρόνος ημιζωής μειώνεται όσο μειώνεται η συγκέντρωση

# ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ Ο ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Order	Rate Law	Units of $k$	Integrated Rate Law	Straight-Line Plot	Half-Life Expression
0	Rate = $k[A]^0$	$M \cdot s^{-1}$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	 <p>y-intercept = <math>[A]_0</math> Slope = <math>-k</math></p>	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{1}{k} \frac{[A]_0}{2}$
1	Rate = $k[A]^1$	$s^{-1}$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$ $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	 <p>y-intercept = <math>\ln[A]_0</math> Slope = <math>-k</math></p>	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{1}{k} (0.693)$
2	Rate = $k[A]^2$	$M^{-1} \cdot s^{-1}$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	 <p>Slope = <math>k</math> y-intercept = <math>1/[A]_0</math></p>	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{k} \frac{1}{[A]_0}$

# Επίδραση θερμοκρασίας στην ταχύτητα

- Οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στη θερμοκρασία π.χ σε θερμοκρασία δωματίου περίπου, μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C αυξάνει την ταχύτητα μιας τυπικής βιολογικής αντίδρασης κατά δύο ή τρεις φορές.
- Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της ταχύτητας της αντίδρασης περιέχεται στη σταθερά ταχύτητας, k
- Εξίσωση **Arrhenius**:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

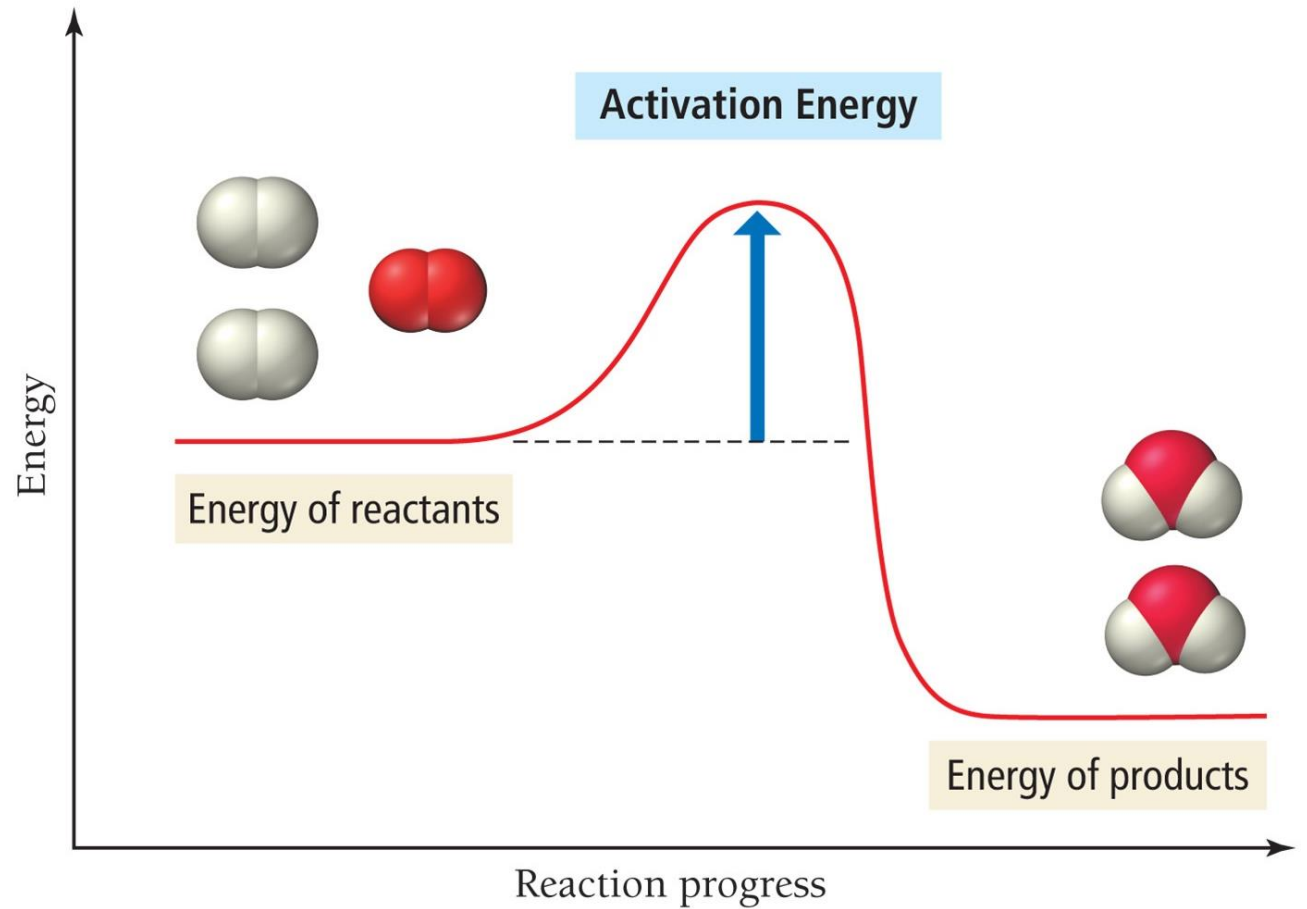
The diagram shows the Arrhenius equation  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  with three labels in orange boxes and blue arrows pointing to the corresponding parts of the equation:

- Ενέργεια Ενεργοποίησης** (Activation Energy) points to  $-E_a$ .
- Παράγοντας συχνότητας** (Frequency Factor) points to  $A$ .
- Εκθετικός Παράγοντας** (Exponential Factor) points to  $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ .

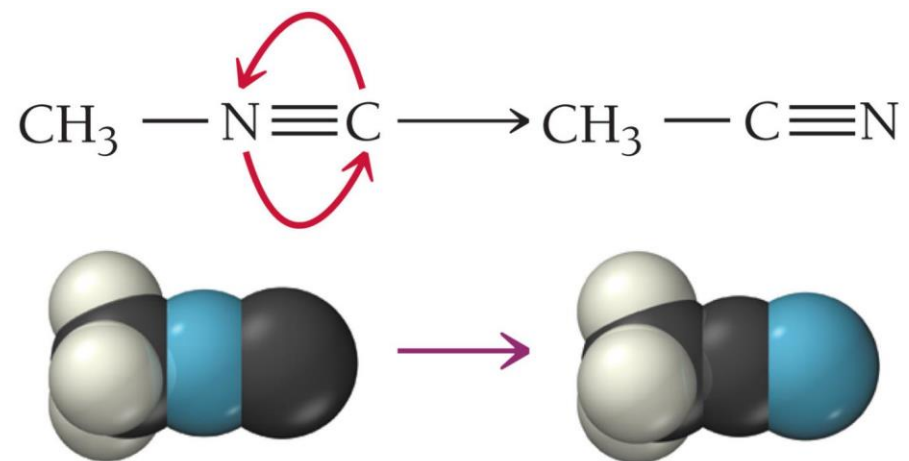
- Σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας (k) και της θερμοκρασίας σε kelvin (T )
- R είναι η σταθερά των αερίων (8,314 J/mol . K)

# Το Φράγμα ενεργοποίησης

- Η **ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ )** είναι ένα ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί προκειμένου τα αντιδρώντα να μετατραπούν σε προϊόντα.
- Ο **παράγοντας συχνότητας ( $A$ )** είναι ο αριθμός των φορών που τα αντιδρώντα προσεγγίζουν το φράγμα ενεργοποίησης ανά μονάδα χρόνου.

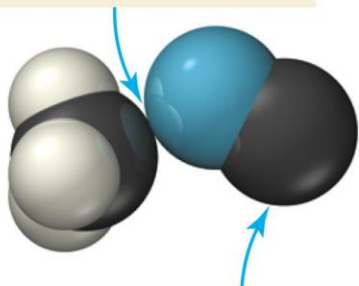


# Ισομερείωση του μέθυλο-ισονιτριλίου



Το μέθυλο-ισονιτρίλιο αναδιατάσσεται σε ακετονιτρίλιο

Bond weakens

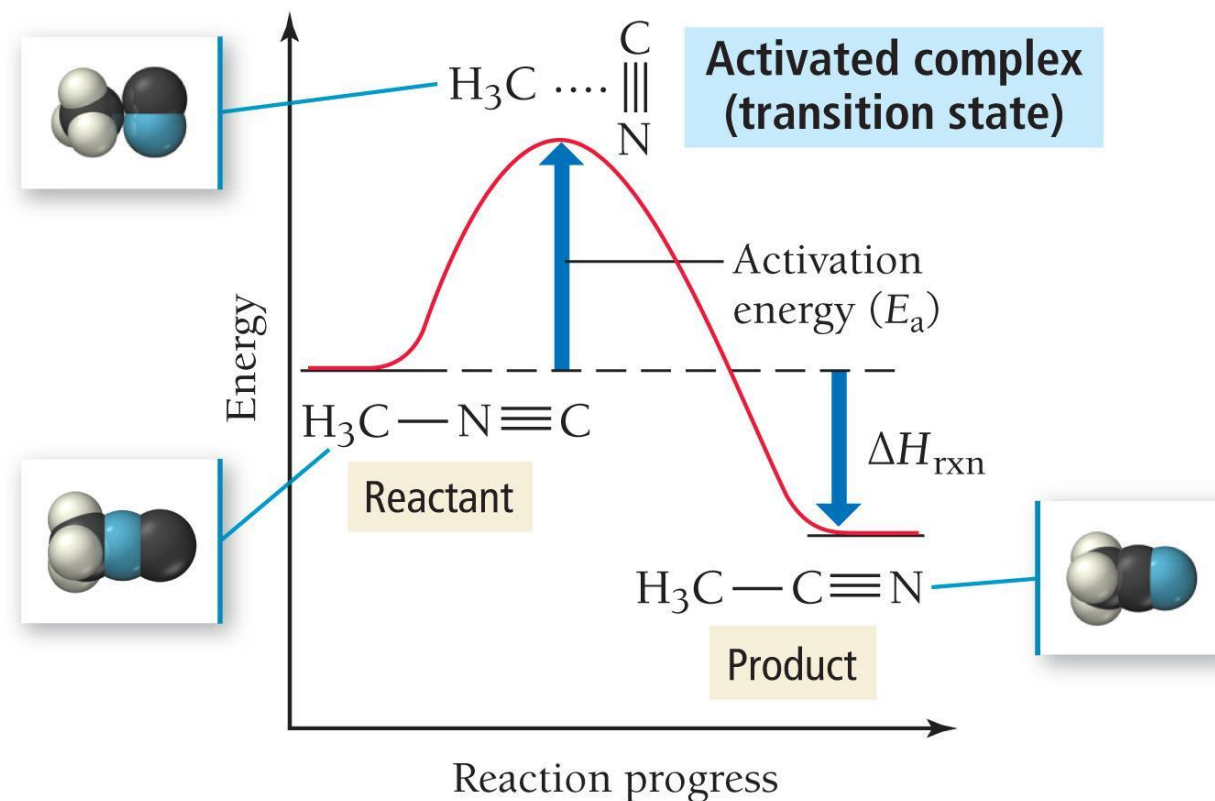


NC group begins to rotate

Για να συμβεί η αντίδραση, ο δεσμός  $\text{H}_3\text{C-N}$  πρέπει να σπάσει και να σχηματισθεί ένας νέος  $\text{H}_3\text{C-C}$  δεσμός

# Το Ενεργοποιημένο σύμπλοκο

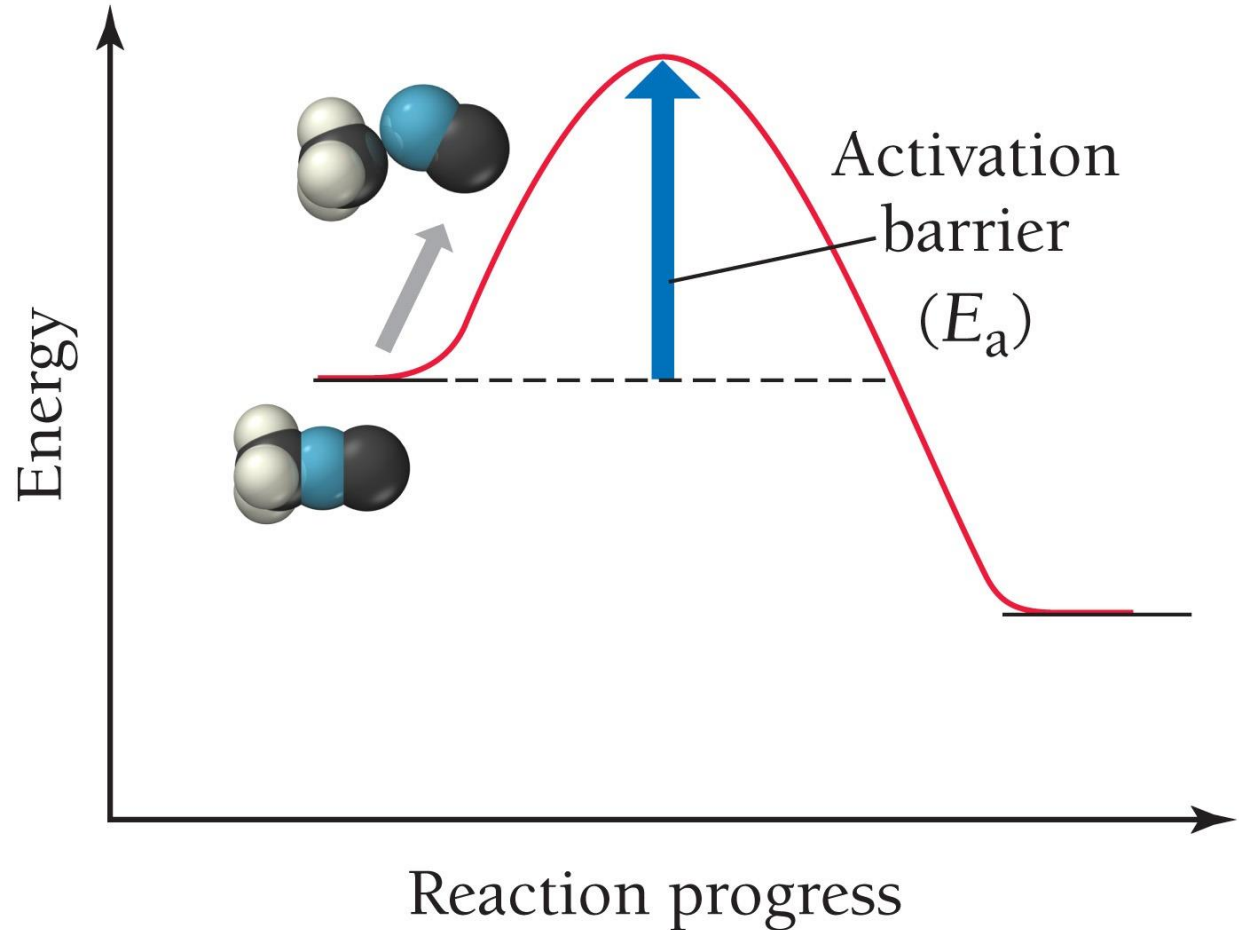
- Για να μεταβεί από το αντιδρών στο προϊόν, το μόριο πρέπει να περάσει από μια κατάσταση υψηλής ενέργειας που ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή μεταβατική κατάσταση.
- Η ενέργεια που απαιτείται για να φτάσει στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι η ενέργεια ενεργοποίησης.
- Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, τόσο πιο μικρή είναι η ταχύτητα της αντίδρασης (σε δεδομένη θερμοκρασία).





# Ο παράγοντας συχνότητας

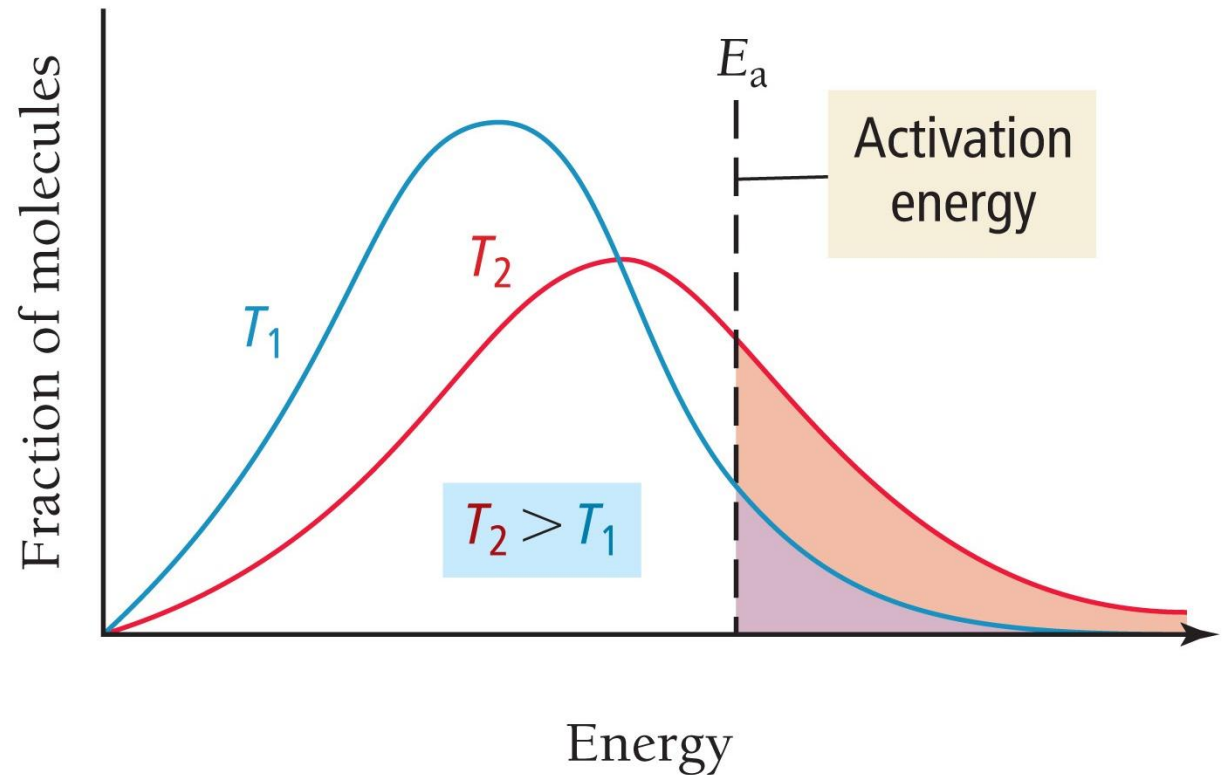
- Αντιπροσωπεύει τον αριθμό των προσεγγίσεων στο φράγμα ενεργοποίησης ανά μονάδα χρόνου.
- Καθώς η αντίδραση ξεκινά, ο δεσμός C-N εξασθενεί αρκετά ώστε η ομάδα C≡N να αρχίσει να περιστρέφεται
- Κάθε φορά που η ομάδα NC αρχίζει να περιστρέφεται, πλησιάζει το φράγμα ενεργοποίησης.
- η προσέγγιση του φράγματος ενεργοποίησης δεν ισοδυναμεί με την υπέρβασή του.



# Ο εκθετικός παράγοντας ( $e^{-E_a/R \cdot T}$ )

➤ Αριθμός μεταξύ 0 και 1 που αντιπροσωπεύει το κλάσμα των μορίων που έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερβούν το φράγμα ενεργοποίησης σε μια δεδομένη προσέγγιση.

- ✓ Αύξηση ενέργειας ενεργοποίησης → λιγότερα μόρια θα έχουν ικανοποιητική ενέργεια για να το ξεπεράσουν ( $E_a \uparrow \Rightarrow \exp \downarrow$ )
- ✓ Αύξηση θερμοκρασίας → αύξηση κινητικής ενέργειας → αύξηση αριθμού μορίων με ικανοποιητική ενέργεια ώστε να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα → αύξηση ταχύτητας αντίδρασης ( $T \uparrow \Rightarrow \exp \uparrow$ )



# Διαγράμματα Arrhenius

➤ Με αλγεβρική λύση η εξίσωση Arrhenius  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ :

$$\ln k = \ln(Ae^{-E_a/RT})$$

$$\ln k = \ln A + \ln e^{-E_a/RT}$$

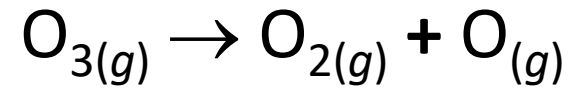
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A$$

Γραμμική  $y = m \cdot x + \beta$

- ✓ Η γραφική παράσταση του φυσικού λογάριθμου της σταθεράς ταχύτητας ( $\ln k$ ) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας σε kelvins ( $1/T$ ) δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $-E_a/R$  και τομή επί του άξονα  $y$   $\ln A$ .

# Χρήση διαγράμματος Arrhenius για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων



Αποσύνθεση του όζοντος

Θερμ, K	k, M <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	Θερμ, K	k, M <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
600	3,37 x 10 <sup>3</sup>	1300	7,83 x 10 <sup>7</sup>
700	4,83 x 10 <sup>4</sup>	1400	1,45 x 10 <sup>8</sup>
800	3,58 x 10 <sup>5</sup>	1500	2,46 x 10 <sup>8</sup>
900	1,70 x 10 <sup>6</sup>	1600	3,93 x 10 <sup>8</sup>
1000	5,90 x 10 <sup>6</sup>	1700	5,93 x 10 <sup>8</sup>
1100	1,63 x 10 <sup>7</sup>	1800	8,55 x 10 <sup>8</sup>
1200	3,81 x 10 <sup>7</sup>	1900	1,19 x 10 <sup>9</sup>

- Παράγοντας συχνότητας, A=?
- Ενέργεια ενεργοποίησης, E<sub>α</sub> =?

# Διάγραμμα $\ln k$ vs. $(1/T)$

- Υπολογισμός της ενέργεια ενεργοποίησης από την κλίση

$$-1.12 \times 10^4 \text{ K} = \frac{-E_a}{R}$$

$$E_a = 1.12 \times 10^4 \cancel{\text{K}} \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \cancel{\text{K}}} \right)$$

$$= 9.31 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

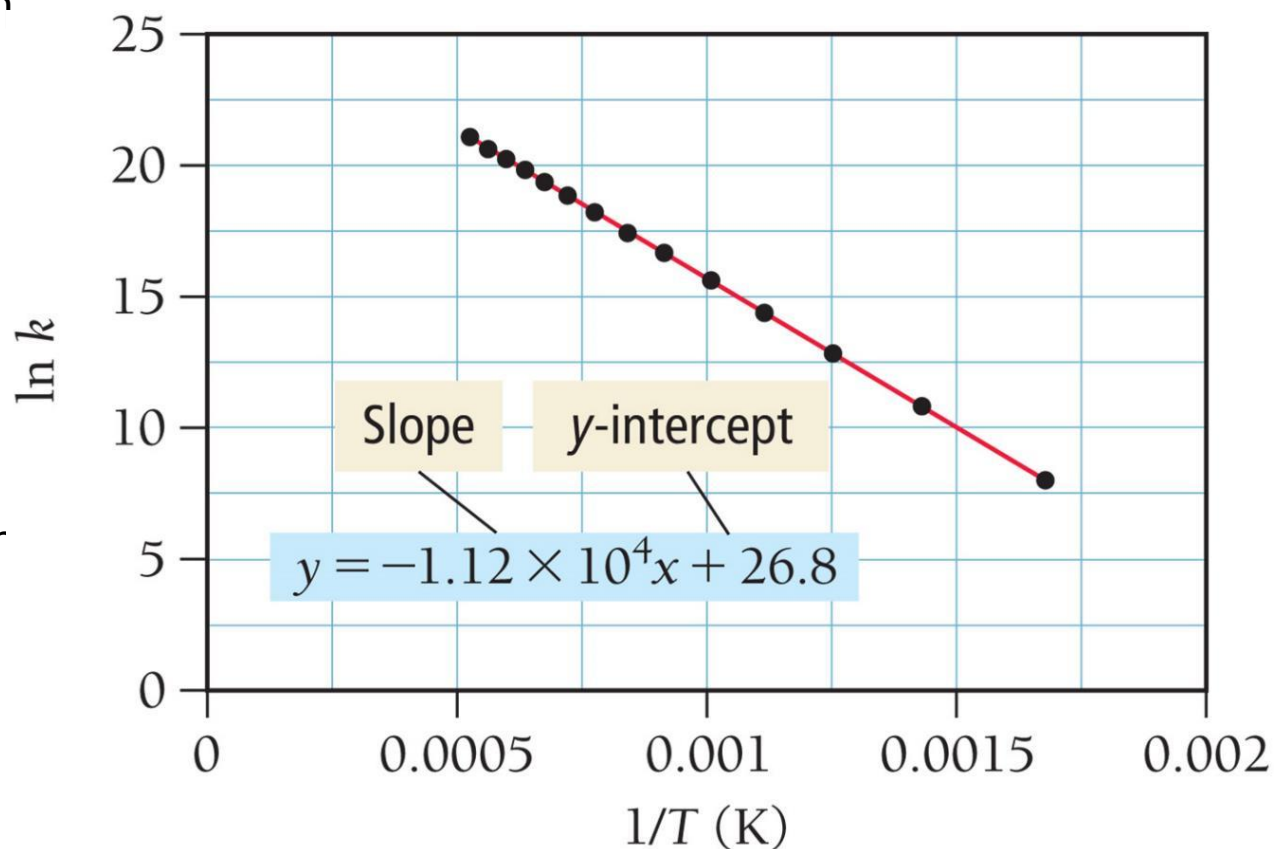
$$= 93.1 \text{ kJ/mol}$$

- Υπολογισμός του παράγοντα συχνότητας (A) θέτοντας τη τομή επί του άξονα y ίση με  $\ln A$ .

$$26.8 = \ln A$$

$$A = e^{26.8}$$

$$= 4.36 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



# Εξίσωση Arrhenius: Μορφή δύο σημείων

- Μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης αν γνωρίζουμε τη σταθερά ταχύτητας σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

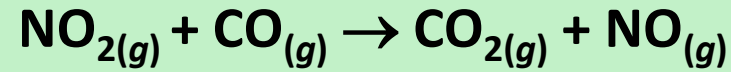
$$\ln k_2 = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) + \ln A$$

$$\ln k_1 = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \ln A$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \left[ -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) + \ln A \right] - \left[ -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \ln A \right]$$

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

# Άσκηση δύο σημείων εξίσωσης Arrhenius



$k = 2,57 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  , 701 K και  $567 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  στους 895 K.  $E_a = ?$  (kJ/mol)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{567 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}}{2,57 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{701\text{K}} - \frac{1}{895\text{K}} \right)$$

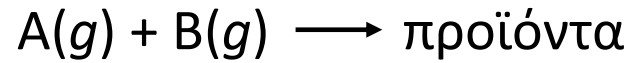
$$5,40 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{3,09 \times 10^{-4}}{\text{K}} \right)$$

$$\begin{aligned} E_a &= 5,40 \left( \frac{\text{K}}{3,09 \times 10^{-4}} \right) R \\ &= 5,40 \left( \frac{\text{K}}{3,09 \times 10^{-4}} \right) 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

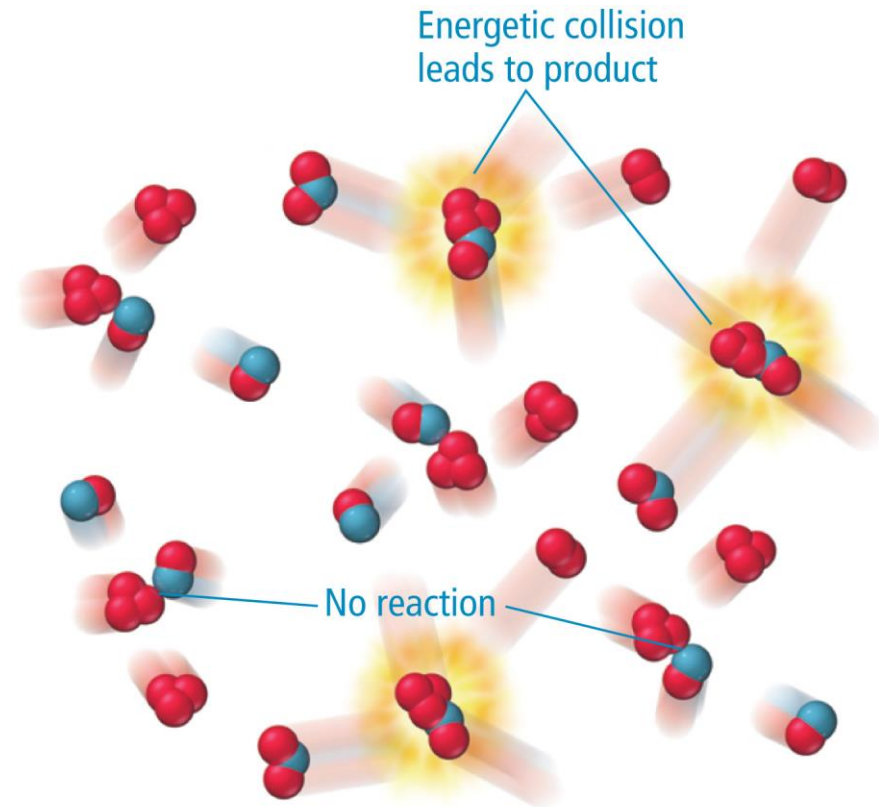
$$= 1.45 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$= 1.5 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$$

# Θεωρία συγκρούσεων



- Μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα μετά από μια αρκετά ενεργητική σύγκρουση μεταξύ δύο αντιδρώντων μορίων
- Κάθε προσέγγιση του φράγματος ενεργοποίησης είναι μια σύγκρουση μεταξύ των αντιδρώντων μορίων.
- Η τιμή του παράγοντα συχνότητας θα πρέπει απλώς να είναι ο αριθμός των συγκρούσεων που συμβαίνουν ανά δευτερόλεπτο.





# Ο παράγοντας συχνότητας στη Θεωρία Συγκρούσεων

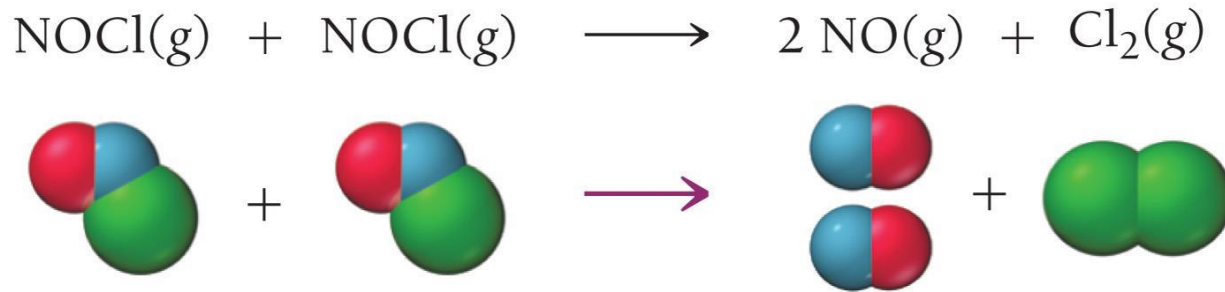
$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$
$$= pze^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Orientation factor      Collision frequency

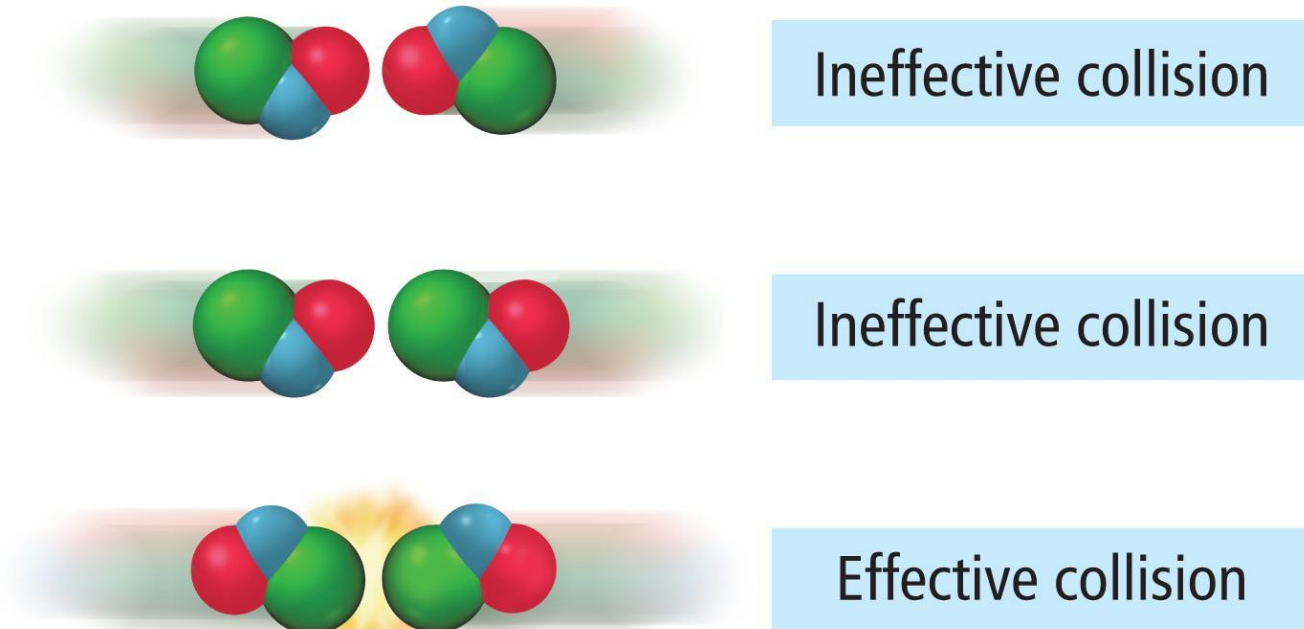
- $p$  είναι ο στερεοχημικός παράγοντας προσανατολισμού (μεταξύ 0 και 1). Αντιπροσωπεύει το κλάσμα των συγκρούσεων με προσανατολισμό που επιτρέπει την πραγματοποίηση της αντίδρασης.
- $z$  είναι η συχνότητα σύγκρουσης ( $10^9$  συγκρούσεις ανά δευτερόλεπτο).
- Η συχνότητα σύγκρουσης είναι ο αριθμός των συγκρούσεων που συμβαίνουν ανά μονάδα χρόνου.

# Παράγοντας προσανατολισμού

➤ Για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, δύο μόρια NOCl πρέπει να συγκρουστούν με επαρκή ενέργεια.



➤ Ωστόσο, δεν οδηγούν όλες οι συγκρούσεις με επαρκή ενέργεια σε προϊόντα, επειδή τα αντιδρώντα μόρια πρέπει επίσης να είναι κατάλληλα προσανατολισμένα.



# Παραδείγματα αντιδράσεων

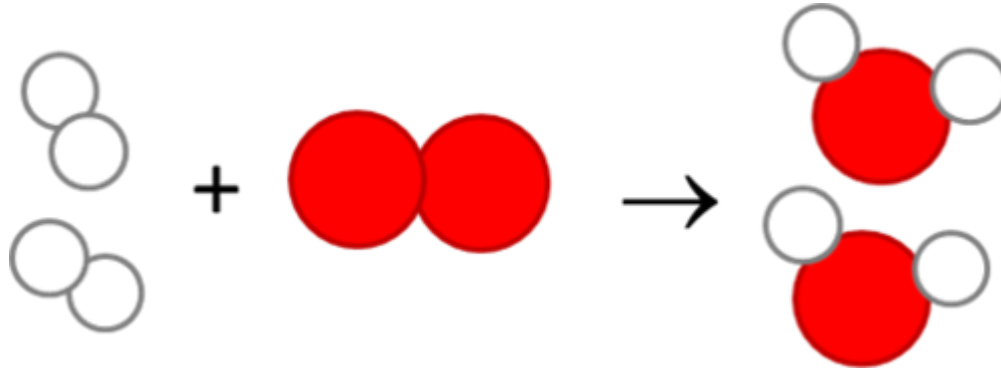


- ✓ Οι απαιτήσεις προσανατολισμού για την αντίδραση αυτή είναι πολύ αυστηρές - τα μόρια πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένα με πολύ συγκεκριμένο τρόπο για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.



- ✓ οι αντιδράσεις είναι περισσότερες από τις συγκρούσεις - τα αντιδρώντα δεν χρειάζεται καν να συγκρουστούν για να αντιδράσουν
- ✓ Μηχανισμός καμάκι, ένα άτομο καλίου μπορεί να μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο σε ένα μόριο βρωμίου χωρίς σύγκρουση.
- ✓ Το προκύπτον θετικό φορτίο στο κάλιο και το αρνητικό φορτίο στο βρώμιο προκαλούν την έλξη των δύο ειδών μεταξύ τους και τον σχηματισμό δεσμού.

# Πως πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση



- Συγκρούσεις μεταξύ των αντιδρώντων ατόμων ή μορίων
- Σε κανονικές θερμοκρασίες, η συντριπτική πλειονότητα αυτών των συγκρούσεων δεν έχει αρκετή ενέργεια για να υπερβεί το φράγμα ενεργοποίησης και τα άτομα ή τα μόρια απλώς αναπηδούν το ένα πάνω στο άλλο.
- Από τις συγκρούσεις που έχουν επαρκή ενέργεια για να υπερπηδήσουν το φράγμα ενεργοποίησης, οι περισσότερες δεν έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.
- Όταν δύο μόρια με επαρκή ενέργεια και σωστό προσανατολισμό συγκρούονται: Τα ηλεκτρόνια του ενός ατόμου ή μορίου έλκονται από τους πυρήνες του άλλου- ορισμένοι δεσμοί αρχίζουν να εξασθενούν, ενώ άλλοι δεσμοί αρχίζουν να σχηματίζονται, και, αν όλα πάνε καλά, τα αντιδρώντα περνούν από την κατάσταση μετάπτωσης και μετατρέπονται στα προϊόντα.

# Μηχανισμοί αντίδρασης

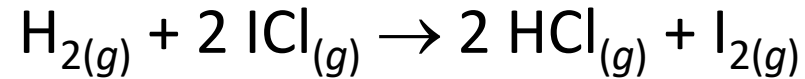
- Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις δεν πραγματοποιούνται σε ένα μόνο βήμα, αλλά μάλλον κατά τη διάρκεια πολλών βημάτων.
- Αναπαριστούμε τη συνολική αντίδραση και όχι τη σειρά των επιμέρους βημάτων



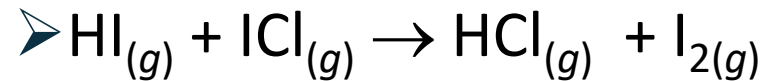
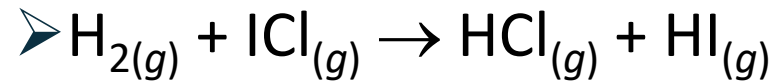
- Ο μηχανισμός αντίδρασης είναι η σειρά των επιμέρους χημικών βημάτων με τα οποία πραγματοποιείται μια συνολική χημική αντίδραση.
- Ο μηχανισμός αντίδρασης είναι μια πλήρης, λεπτομερής περιγραφή της αντίδρασης σε μοριακό επίπεδο - προσδιορίζει τις επιμέρους συγκρούσεις και αντιδράσεις που οδηγούν στη συνολική αντίδραση.
- Οι γνώσεις Χημικής Κινητικής: του νόμου ταχύτητας της αντίδρασης ή της ανίχνευσης ενδιάμεσων (μέσω πειραματικών δεδομένων) βοηθά στη κατανόηση της σειράς των βημάτων του μηχανισμού

# Παράδειγμα Μηχανισμού αντίδρασης

➤ Ολική αντίδραση:

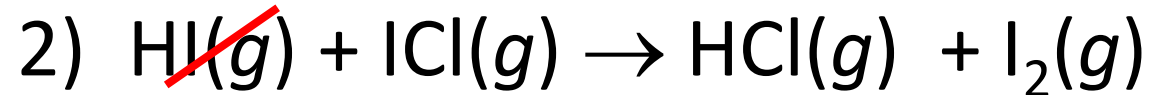
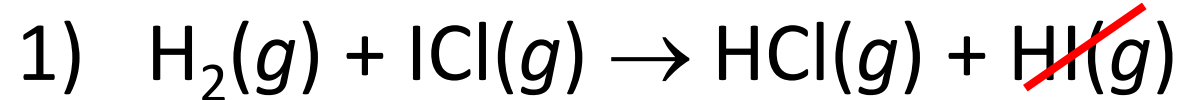
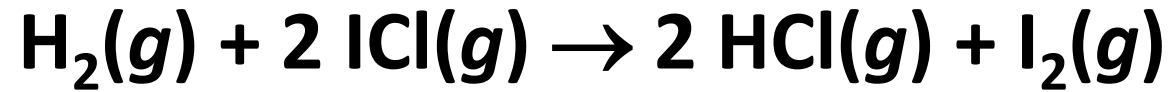


➤ Μηχανισμός:



➤ Τα βήματα ή στοιχειώδεις αντιδράσεις δεν μπορούν να γίνουν απλούστερα – τα μόρια αλληλεπιδρούν άμεσα με αυτόν τον τρόπο χωρίς άλλα βήματα

# Ενδιάμεσα αντίδρασης (reaction intermediates)



- Το HI είναι προϊόν στο βήμα 1, αλλά αντιδρών στο βήμα 2: καθώς το HI παράγεται και κατόπιν καταναλώνεται, δεν εμφανίζεται στην ολική αντίδραση
- Ενώσεις που είναι προϊόντα σε αρχικά στάδια αλλά προϊόντα σε επόμενα καλούνται **ενδιάμεσα αντίδρασης**
- Τα ενδιάμεσα έχουν μικρό χρόνο ημιζωής και δύσκολα απομονώνονται (ωστόσο ανιχνεύονται με φασματοσκοπικές μεθόδους)

# Μοριακότητα

- Αριθμός των αντιδρώντων σε μια στοιχειώδη αντίδραση
- ✓  $A \longrightarrow$  Προϊόντα **Μονομοριακή**
- ✓  $A + A \longrightarrow$  Προϊόντα **Διμοριακή**
- ✓  $A + B \longrightarrow$  Προϊόντα **Διμοριακή**
- ✓ **Τριμοριακά στάδια:** Τα στοιχειώδη στάδια στα οποία συγκρούονται τρία αντιδρώντα σωματίδια,
  - είναι πολύ σπάνια,
  - η πιθανότητα να συγκρουστούν ταυτόχρονα τρία σωματίδια είναι μικρή.



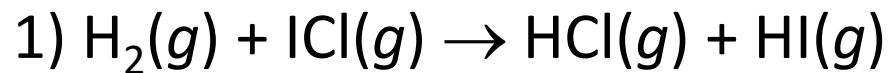
# Νόμοι ταχύτητας για στοιχειώδη βήματα

- Ο νόμος ταχύτητας για ένα στοιχειώδες βήμα μπορεί να προκύψει από την εξίσωσή του.
- Η μοριακότητα του στοιχειώδους βήματος είναι ίση με τη ολική τάξη του βήματος.

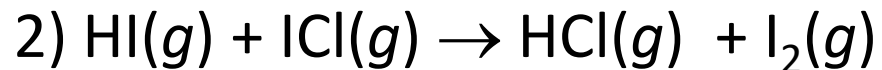
Elementary Step	Molecularity	Rate Law
$A \longrightarrow \text{products}$	1	Rate = $k[A]$
$A + A \longrightarrow \text{products}$	2	Rate = $k[A]^2$
$A + B \longrightarrow \text{products}$	2	Rate = $k[A][B]$
$A + A + A \longrightarrow \text{products}$	3 (rare)	Rate = $k[A]^3$
$A + A + B \longrightarrow \text{products}$	3 (rare)	Rate = $k[A]^2[B]$
$A + B + C \longrightarrow \text{products}$	3 (rare)	Rate = $k[A][B][C]$

# Νόμοι ταχύτητας για στοιχειώδεις αντιδράσεις

- Κάθε βήμα του μηχανισμού έχει τη δική του ενέργεια ενεργοποίησης και νόμο ταχύτητας
- Ο νόμος ταχύτητας για την ολική αντίδραση πρέπει να προσδιορισθεί πειραματικά
- Ενώ ο νόμος ταχύτητας για την κάθε στοιχειώδη αντίδραση μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωσή της



$$v_1 = k_1 \cdot [H_2] \cdot [ICl]$$



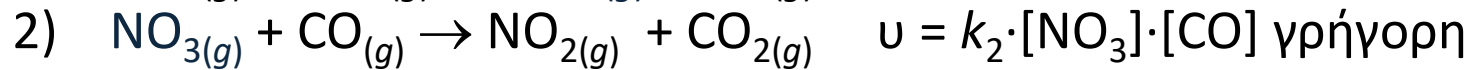
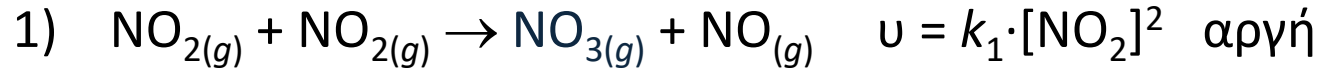
$$v_2 = k_2 \cdot [HI] \cdot [ICl]$$

# Καθοριστικό για την ταχύτητα βήμα

- Το στοιχειώδες βήμα που είναι πολύ πιο αργό από τα άλλα.
- Το αποτέλεσμα είναι ότι η παραγωγή του προϊόντος δεν μπορεί πραγματοποιηθεί γρηγορότερα από το πιο αργό βήμα – το βήμα αυτό καθορίζει την ταχύτητα της ολικής αντίδρασης
- Αυτό το καθορίζον την ταχύτητα βήμα (rate-limiting step) έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης
- Περιορίζει την ολική ταχύτητα της αντίδρασης (ακόμη και αν τα άλλα βήματα γίνονται πολύ ταχύτερα) και επομένως καθορίζει τον νόμο ταχύτητας για την ολική αντίδραση.

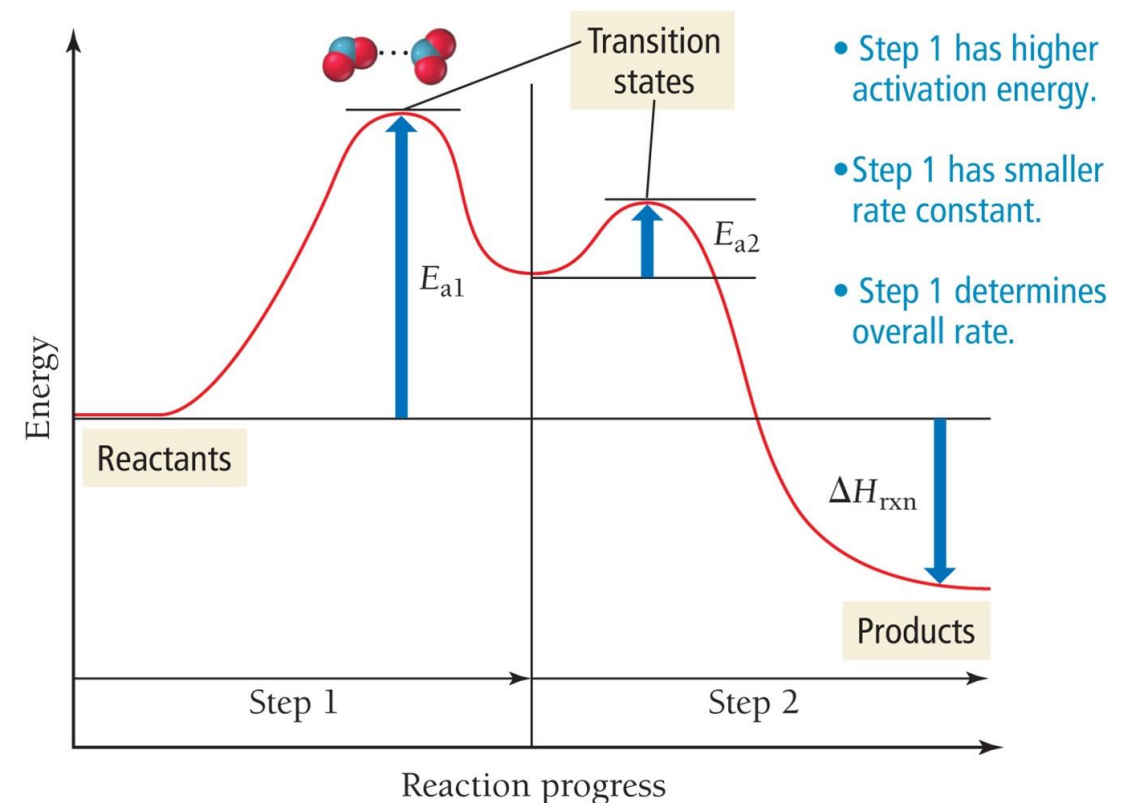


# Μηχανισμός αντίδρασης 2 βημάτων



Because  $E_a$  for Step 1  $>$   $E_a$  for Step 2, Step 1 has the smaller rate constant and is rate limiting.

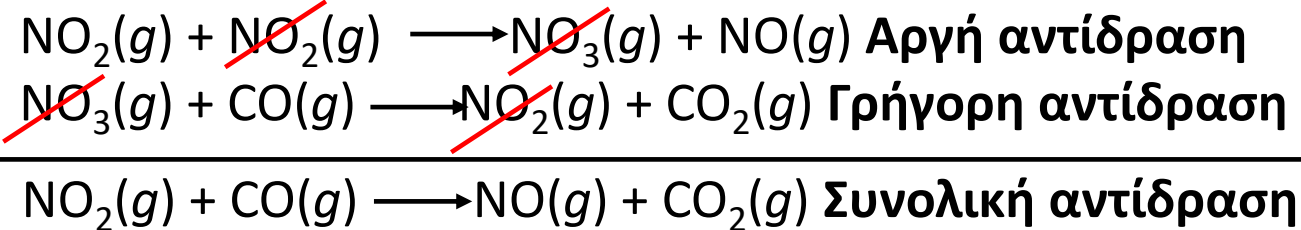
- Το πρώτο βήμα έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης με αποτέλεσμα πολύ μικρότερη σταθερά ταχύτητας
- Το πρώτο βήμα σε αυτόν το μηχανισμό είναι το καθοριστικό για την ταχύτητα βήμα
- Ο νόμος ταχύτητας για το πρώτο βήμα είναι ίδιος με τον νόμο ταχύτητας της ολικής αντίδρασης



# Επικύρωση μηχανισμού αντίδρασης

1. Τα στοιχειώδη βήματα του μηχανισμού πρέπει να δίνουν σαν άθροισμα την ολική αντίδραση.
2. Ο νόμος ταχύτητας που προβλέπεται από τον μηχανισμό πρέπει να είναι σύμφωνος με τον πειραματικά παρατηρούμενο νόμο ταχύτητας.

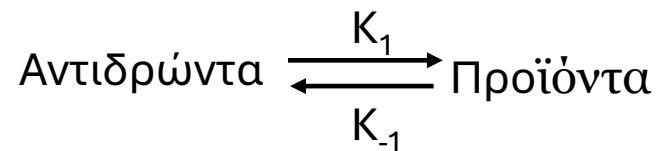
➤ Μπορούμε να ελέγξουμε αν τα στοιχειώδη βήματα αθροίζουν στη συνολική αντίδραση προσθέτοντάς τα:



**Έγκυρος μηχανισμός**

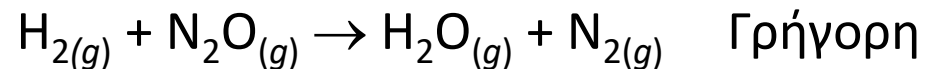
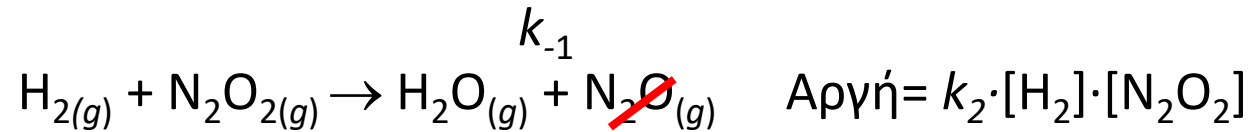
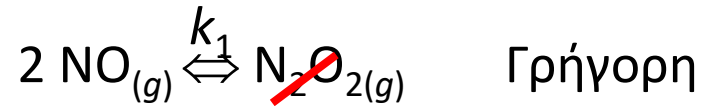
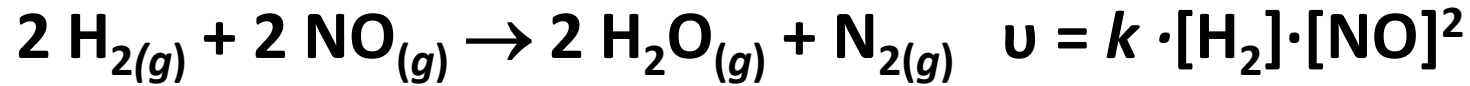
# Μηχανισμοί με Γρήγορη Αρχική Στοιχειώδη αντίδραση

- Όταν ένας μηχανισμός αρχίζει με ένα γρήγορο αρχικό βήμα, κάποιο άλλο μεταγενέστερο βήμα του μηχανισμού θα είναι το καθοριστικό για την ταχύτητα βήμα όπου μπορεί να περιέχει ενδιάμεσα (που ασφαλώς δεν υπάρχουν στην ολική αντίδραση)
- Μπορούμε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση των ενδιάμεσων προϊόντων ως προς τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων της συνολικής αντίδρασης.
- Τα προϊόντα του πρώτου γρήγορου βήματος μπορεί να συσσωρεύονται επειδή η ταχύτητα με τον οποίο καταναλώνονται περιορίζεται από κάποιο μεταγενέστερο αργό βήμα.
- Καθώς αυτά τα προϊόντα συσσωρεύονται, μπορούν να αρχίσουν να αντιδρούν μεταξύ τους και να σχηματίζουν τα αντιδρώντα.
- Η αντίδραση πρώτου βήματος θα φτάσει σε ισορροπία.



- Όταν η γρήγορη αρχική στοιχειώδη αντίδραση φθάνει σε ισορροπία, οι ταχύτητες για την προς τα δεξιά και την αντίστροφη αντίδραση είναι ίσες

# Παράδειγμα επικύρωσης μηχανισμού αντίδρασης



**1<sup>ο</sup> κριτήριο (άθροισμα στοιχειωδών):**  $2 \text{H}_{2(g)} + 2 \text{NO}_{(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{N}_{2(g)}$

**2<sup>ο</sup> κριτήριο (προβλεπόμενος νόμος ταχύτητας=πειραματικός):** Πειραματικός νόμος ταχύτητας =  $k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$ .

$$\text{Ταχύτητα} = k_2[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\upsilon_{\text{προς τα δεξιά}} = \upsilon_{\text{αντίστροφη}}$$

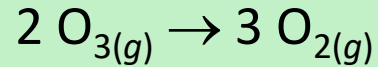
$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\text{Προβλεπόμενος νόμος ταχύτητας} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2.$$

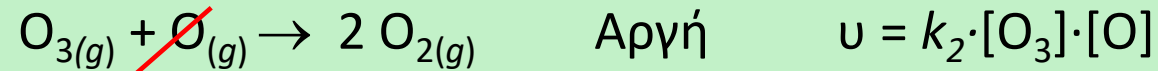
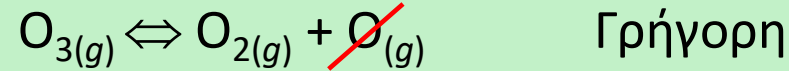


# Μηχανισμοί αντίδρασης

Συμφωνεί ο προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση



με τον πειραματικά παρατηρούμενο νόμο  $v = k \cdot [\text{O}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]^{-1}$ ?



**1<sup>ο</sup> κριτήριο (άθροισμα στοιχειωδών):**  $2 \text{O}_{3(g)} \rightarrow 3 \text{O}_{2(g)}$

**2<sup>ο</sup> κριτήριο (προβλεπόμενος νόμος ταχύτητας=πειραματικός):**

Ταχύτητα =  $k_2[\text{O}_3][\text{O}]$  περιοριστικό βήμα

$v_{\text{προς τα δεξιά}} = v_{\text{αντίστροφη}}$

$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}]$

$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}$

Προβλεπόμενος νόμος ταχύτητας

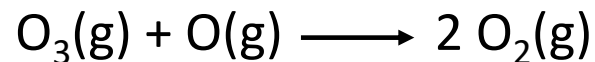
$k \cdot [\text{O}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]^{-1}$



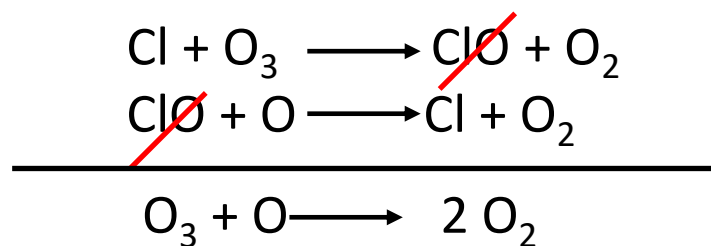
# Καταλύτες

- Ουσίες που αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλώνονται
- Απαιτούνται σε μικρή ποσότητα
- Δεν αλλάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας
- Παρέχουν έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την αντίδραση με δημιουργία ενός διαφορετικού ενεργοποιημένου συμπλόκου
  - Μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης
- Στο τέλος παραμένουν αναλλοίωτοι καθώς ενώ καταναλώνονται σε ένα αρχικό βήμα του μηχανισμού, στη συνέχεια αναγεννώνται σε ένα επόμενο βήμα

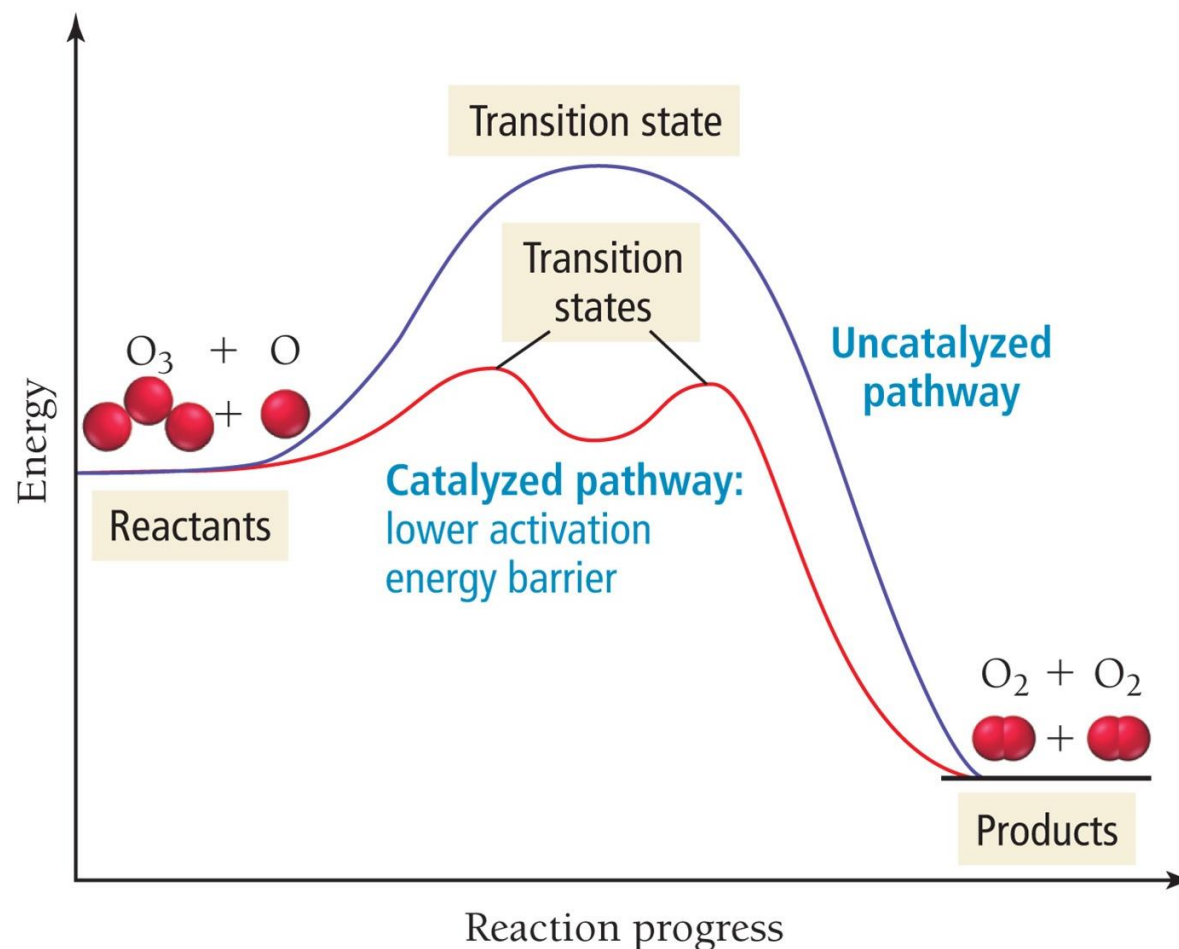
# Ενεργειακό διάγραμμα για καταλυόμενα και μη καταλυόμενα μονοπάτια



- Η προσθήκη ατόμων Cl στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας καθιστά διαθέσιμο ένα άλλο μονοπάτι μέσω του οποίου μπορεί να καταστραφεί το  $\text{O}_3$ .



- Η ενέργεια ενεργοποίησης για το καθοριστικό για την ταχύτητα βήμα είναι πολύ μικρότερη από εκείνη της πρώτης, μη καταλυόμενης διαδρομής

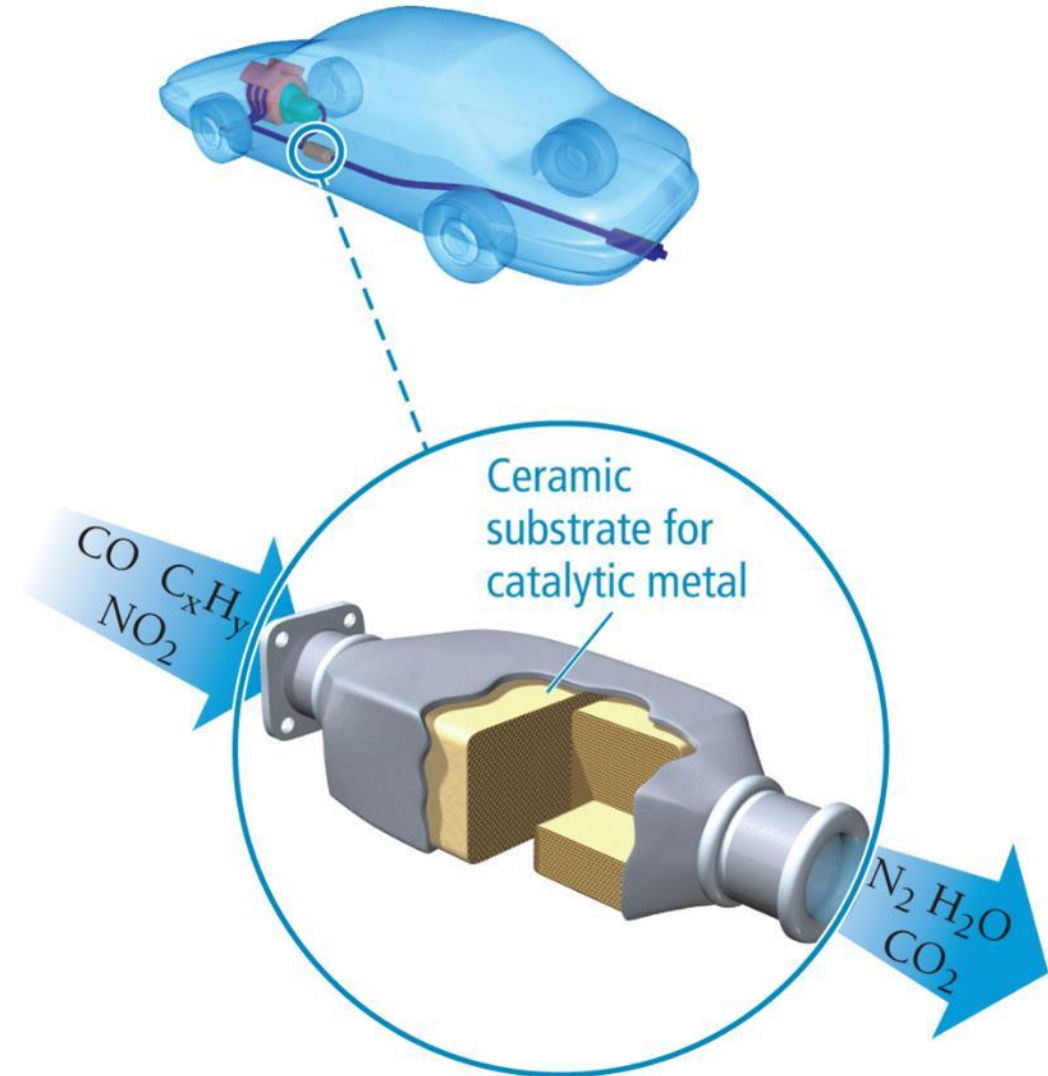
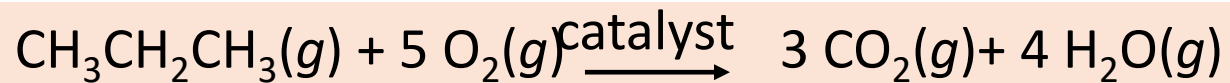


# Ο καταλυτικός μετατροπέας

- Βρίσκεται στο σύστημα εξάτμισης
- Μετατρέπει τους ρύπους των καυσαερίων, όπως το μονοξείδιο του αζώτου και το μονοξείδιο του άνθρακα, σε λιγότερο επιβλαβείς ουσίες

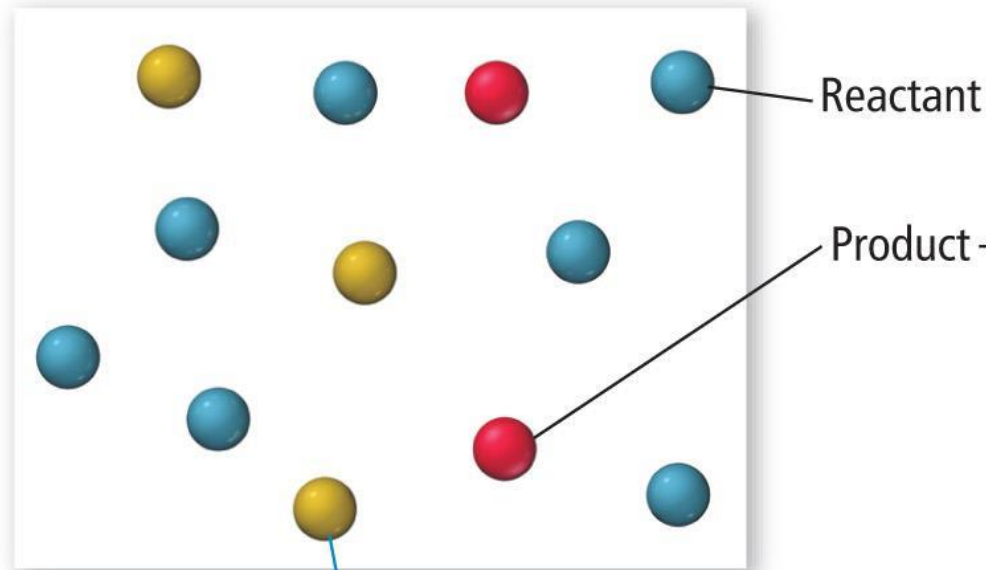


- Προωθεί την πλήρη καύση οποιουδήποτε θραύσματος καυσίμου που υπάρχουν στην εξάτμιση



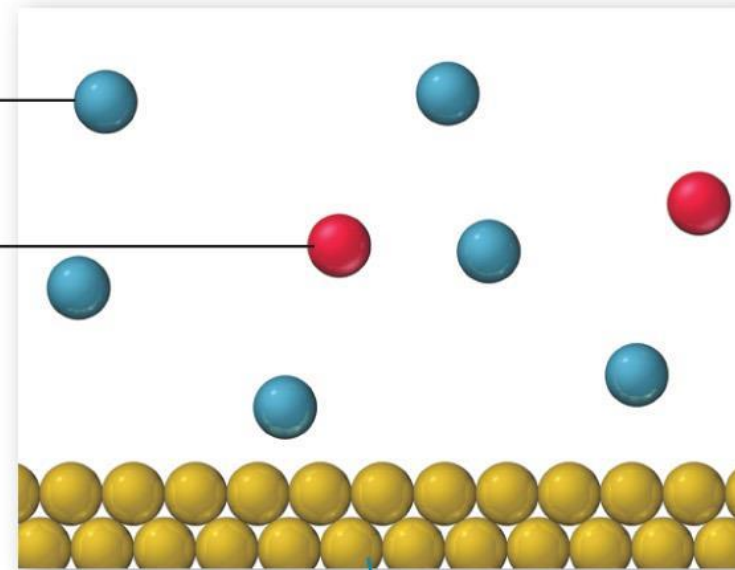
# Τύποι κατάλυσης

Homogeneous catalysis



Catalyst in same phase as reactants

Heterogeneous catalysis



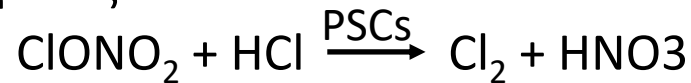
Catalyst in different phase than reactants

Ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση (ή κατάσταση) με τα αντιδρώντα.

➤ Ο καταλύτης υπάρχει σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα

# Τρύπα του Όζοντος

- Η ετερογενής κατάλυση είναι πιθανότατα υπεύθυνη για τον ετήσιο σχηματισμό της τρύπας του όζοντος πάνω από την Ανταρκτική
- το μεγαλύτερο μέρος του χλωρίου που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα από τους χλωροφθοράνθρακες
- Οι επιφάνειες των σωματιδίων πάγου στα πολικά στρατοσφαιρικά σύννεφα (ή PSC) καταλύουν την απελευθέρωση χλωρίου από τις δεξαμενές



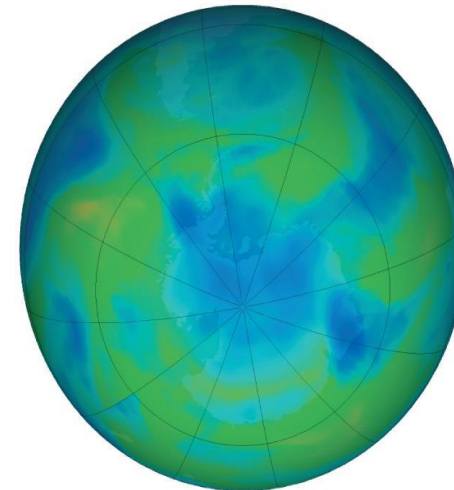
- Όταν ο ήλιος ανατέλλει την άνοιξη της Ανταρκτικής, το φως του ήλιου διασπά τα μόρια του χλωρίου σε άτομα χλωρίου



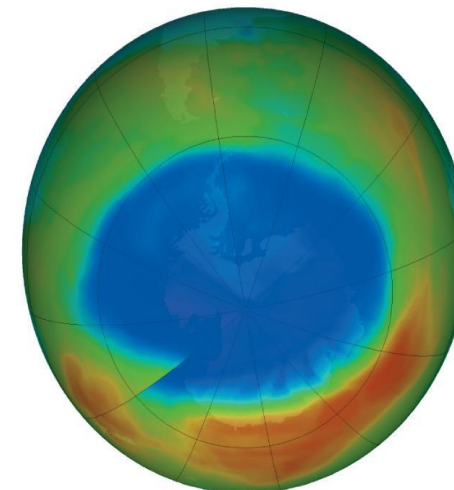
- Τα άτομα χλωρίου καταλύουν στη συνέχεια την καταστροφή του όζοντος
- Το αποτέλεσμα είναι μια τρύπα του όζοντος που σχηματίζεται κάθε άνοιξη και διαρκεί περίπου έξι έως οκτώ εβδομάδες



May

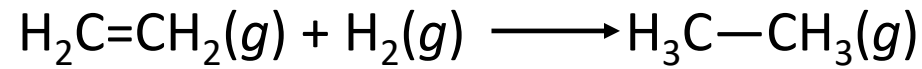


September

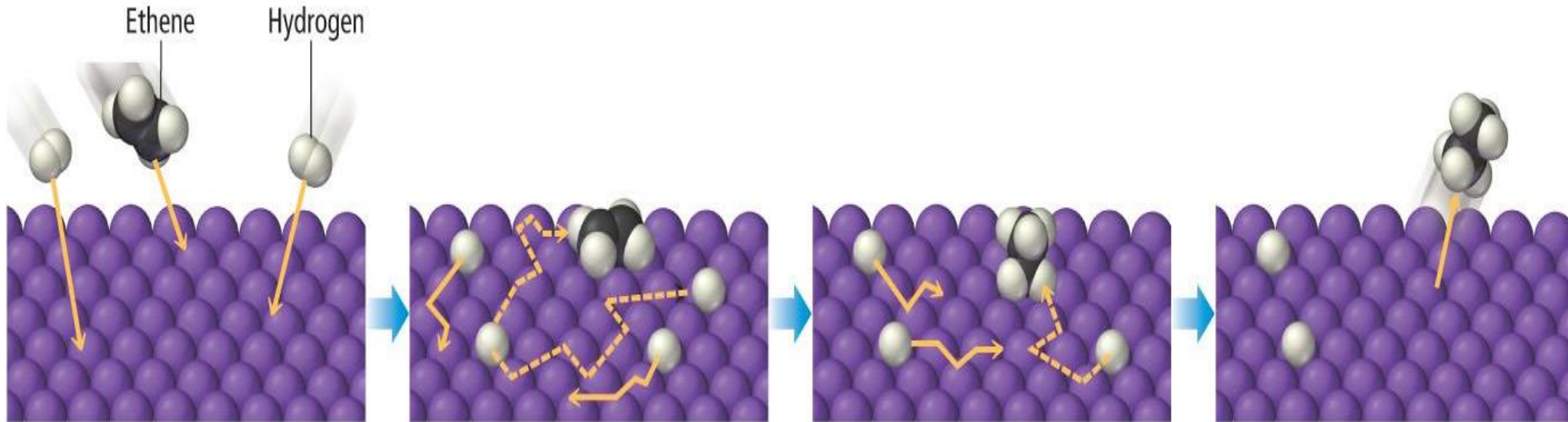




# Καταλυτική υδρογόνωση



- Παρουσία λεπτόκοκκου πλατίνας, παλλάδιο ή νικέλιο, η αντίδραση πραγματοποιείται γρήγορα



## Προσρόφηση:

τα αντιδρώντα προσροφώνται στην επιφάνεια του μετάλλου

## Διάχυση:

τα αντιδρώντα διαχέονται στην επιφάνεια μέχρι να πλησιάσουν το ένα το άλλο

## Αντίδραση:

τα αντιδρώντα αντιδρούν για να σχηματίσουν τα προϊόντα

## Εκρόφηση:

τα προϊόντα εκροφούνται από την επιφάνεια στην αέρια φάση.

# Ένζυμα

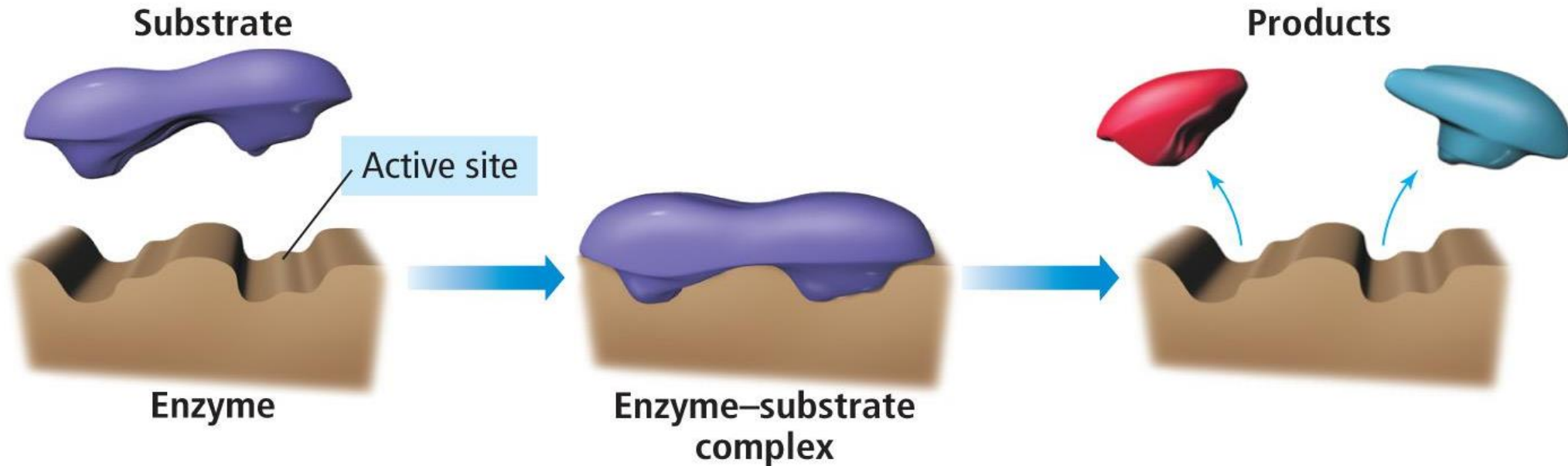
- Καθώς τα περισσότερα βιομόρια είναι μεγάλα και πολύπλοκα (π.χ. τριτοταγή δομή), οι περισσότερες βιοχημικές αντιδράσεις απαιτούν καταλύτη για να προχωρήσουν με αποδεκτή ταχύτητα στην *in vivo* θερμοκρασία
- Οι πρωτεΐνες που αυξάνουν *σημαντικότερα* την ταχύτητα των βιοχημικών αντιδράσεων με σχεδόν απόλυτη εξειδίκευση ως προς την αντίδραση και στο υπόστρωμα (substrate, αντιδρών) ονομάζονται **ένζυμα**
- Δρουν σε στενό όριο θερμοκρασίας (<50 °C, εκτός από τα ένζυμα σε θερμοάντοχα μικρόβια) και pH
- Τα ένζυμα δουλεύουν απορροφώντας το υπόστρωμα στην ενεργή περιοχή η οποία και το προσανατολίζει σωστά για την αντίδραση στο ενεργό κέντρο
- Ενίοτε απαιτούν συμπράγοντες (ανόργανα ιόντα), συνένζυμα ή προσθετικές ομάδες (συνένζυμα συνδεδεμένα ομοιοπολικά)

# Ιδιότητες ενζύμων

- Τα περισσότερα ένζυμα είναι πρωτεΐνες
- Η καταλυτική δράση τους βασίζεται στην ακεραιότητα της φυσικής πρωτεϊνικής διαμόρφωσής τους (πρωτοταγής, δευτεροταγής, τριτοταγής, τεταρτοταγής δομή)
- Αποδόμηση στις υπομονάδες και/ή στα αμινοξέα του: απώλεια καταλυτικής ενεργότητας
- Εάν ένα ένζυμο διασπαστεί στα συστατικά του αμινοξέα, η καταλυτική του δραστηριότητα καταστρέφεται πάντα.
- Μοριακό βάρος: 12kDalton - > 1000 kDa
- Δραστικά από μόνα τους
- Απαιτούν συμπαραγόντες (cofactors) – επιπρόθετα συστατικά.
  1. Ένα ή περισσότερα ανόργανα ιόντα ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , Se)
  2. Συνένζυμο (coenzyme), σύνθετο οργανικό ή μεταλλοοργανικό μόριοΈνα συνένζυμο ή μεταλλικό ιόν το οποίο είναι ομοιοπολικά προσδεδεμένο στο πρωτεϊνικό ένζυμο ονομάζεται προσθετική ομάδα.
- Ορισμένες ενζυμικές πρωτεΐνες τροποποιούνται ομοιοπολικά με φωσφορυλίωση, γλυκοζυλίωση και άλλες διαδικασίες, εμπλέκονται στη ρύθμιση της ενζυμικής δραστηριότητας.



# Δέσμευση υποστρώματος στο ένζυμο

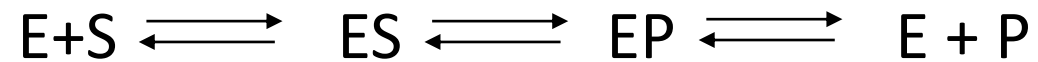


- Οι διαμοριακές δυνάμεις συγκρατούν το υπόστρωμα στη θέση του και σχηματίζουν ένα σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος (δεσμός υδρογόνου, δυνάμεις διασποράς, ή ακόμη και ομοιοπολικών δεσμών)
- Μείωση ενέργειας ενεργοποίησης, ταχύτερο ρυθμός αντίδρασης.
- Μετά την πραγματοποίηση της αντίδρασης, τα προϊόντα απελευθερώνονται από το ενεργό κέντρο

# Ενζυματική αντίδραση

Τα ένζυμα επηρεάζουν την ταχύτητα κι όχι την ισορροπία των αντιδράσεων

Ενζυμική αντίδραση



E:ένζυμο,

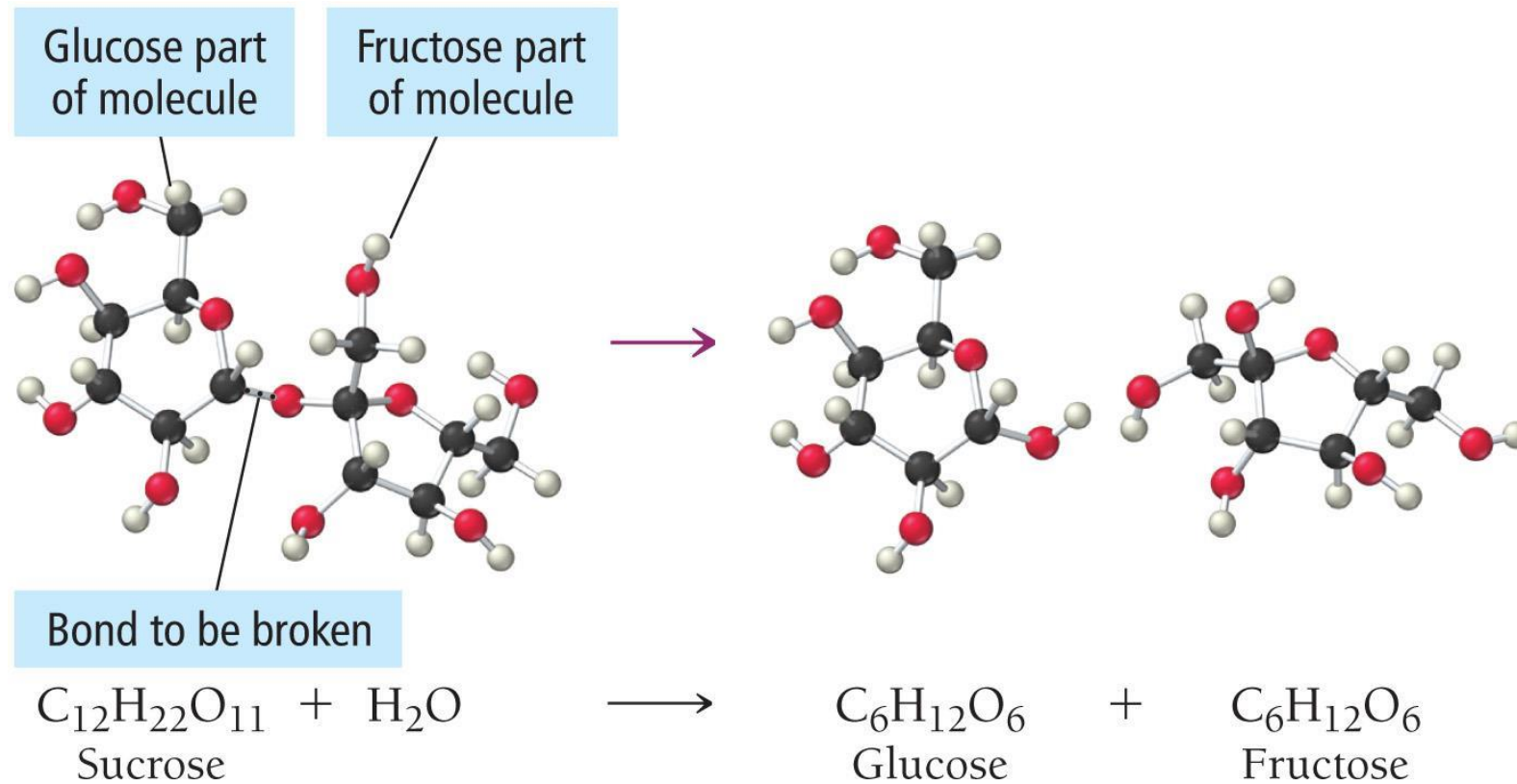
S :υπόστρωμα

P : προϊόν

ES: μεταβατικό σύμπλοκό του ενζύμου με το υπόστρωμα

EP: μεταβατικό σύμπλοκό του ενζύμου με το προϊόν

# Ενζυματική υδρόλυση σουκρόζης

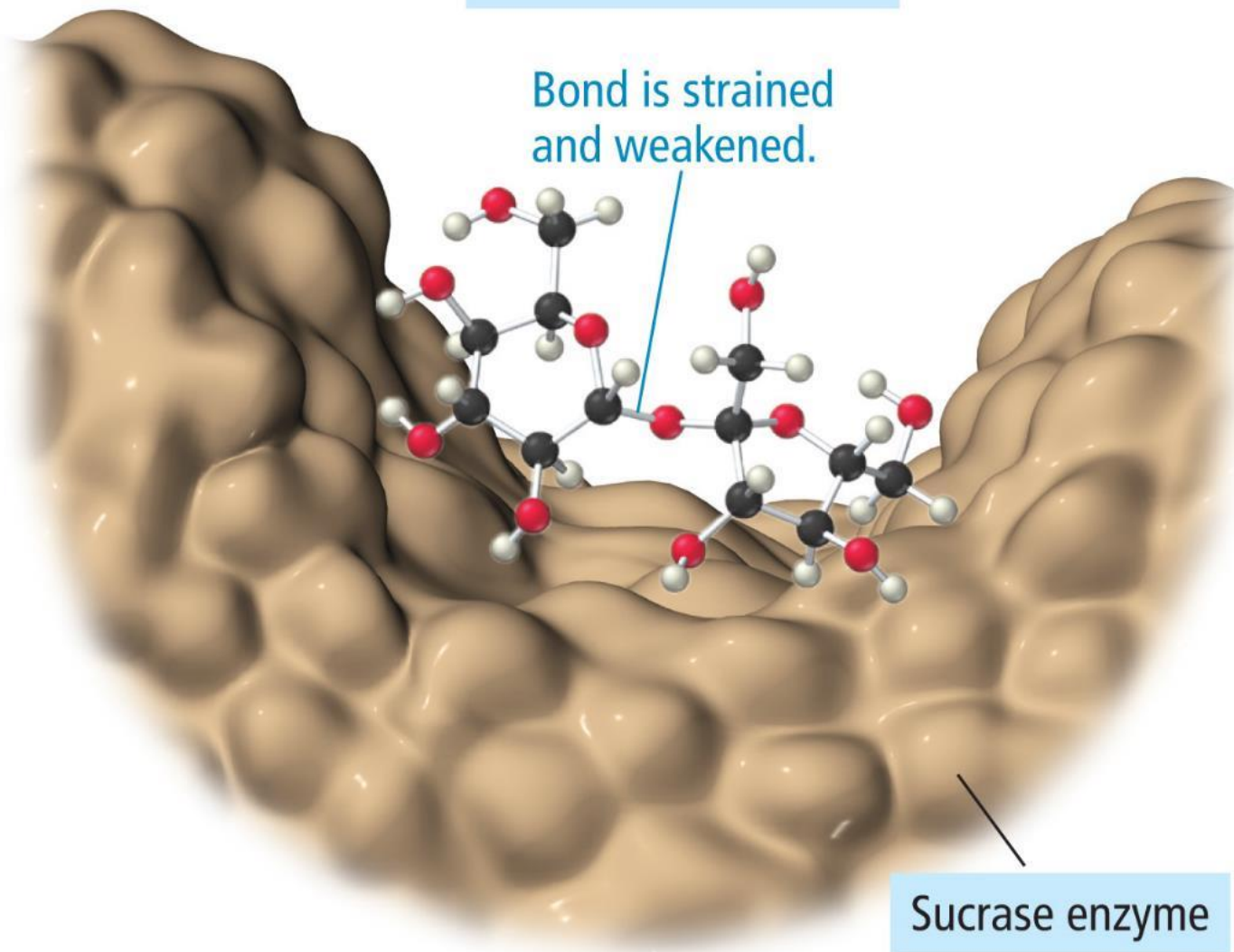


- Η σουκράση, καταλύει τη διάσπαση της σακχαρόζης (επιτραπέζια ζάχαρη) σε γλυκόζη και φρουκτόζη μέσα στο σώμα.
- Στη θερμοκρασία του σώματος, η σακχαρόζη δεν διασπάται σε γλυκόζη και φρουκτόζη επειδή η ενέργεια ενεργοποίησης είναι υψηλή, με αποτέλεσμα τον αργό ρυθμό αντίδρασης.

# Το ενεργό κέντρο της σακκράσης

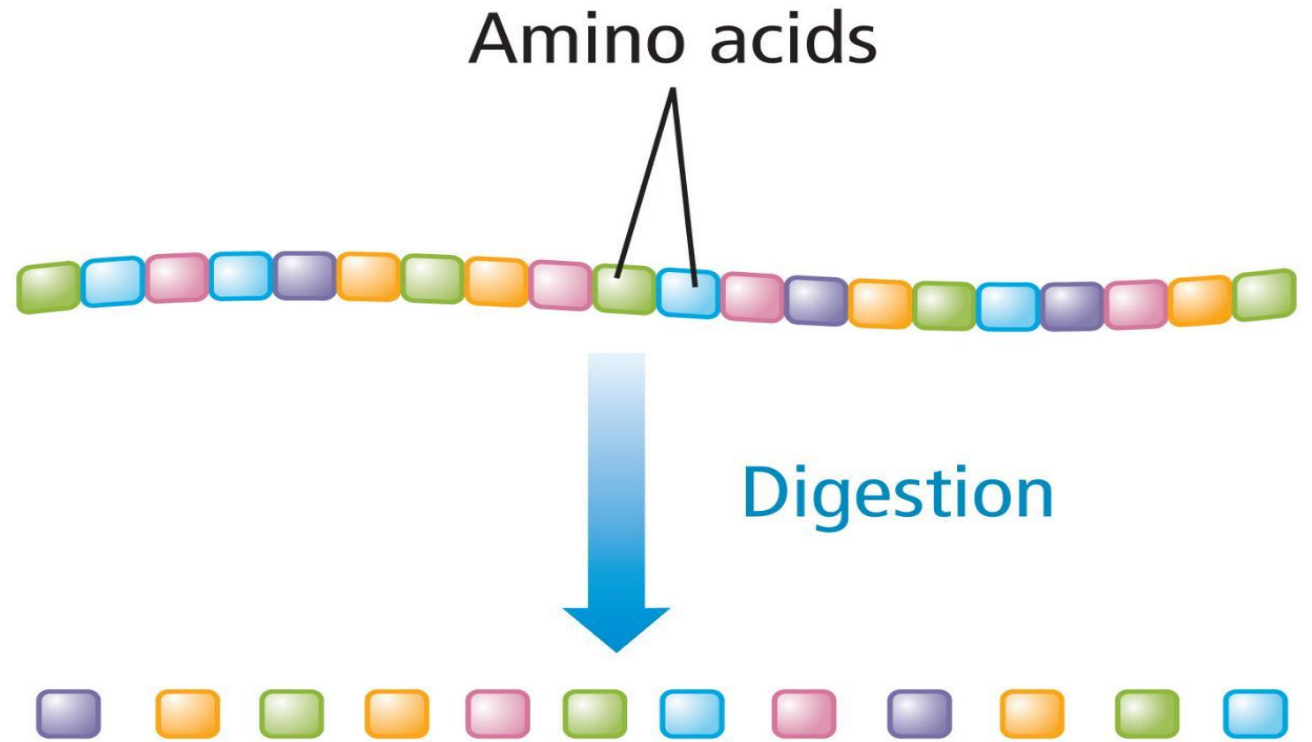
Sucrose in active site

Bond is strained and weakened.



- Όταν ένα μόριο σακχαρόζης συνδέεται με το ενεργό κέντρο εντός της σακκράσης, ο δεσμός μεταξύ των μονάδων γλυκόζης και φρουκτόζης εξασθενεί
- Η γλυκόζη αποκτά γεωμετρία που καταπονεί τον δεσμό

# Το ένζυμο χυμοθρυψίνη

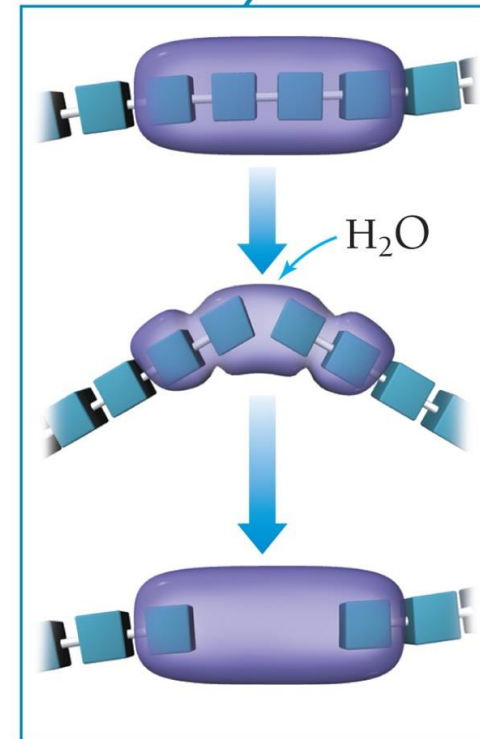
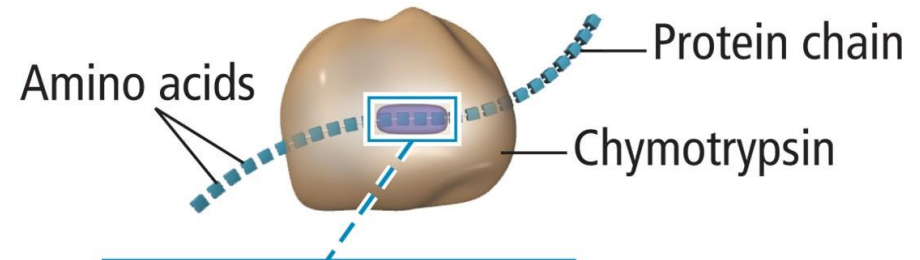
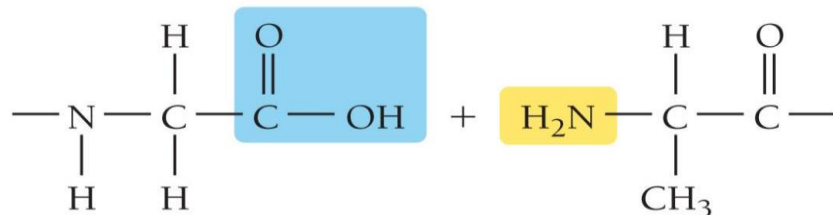
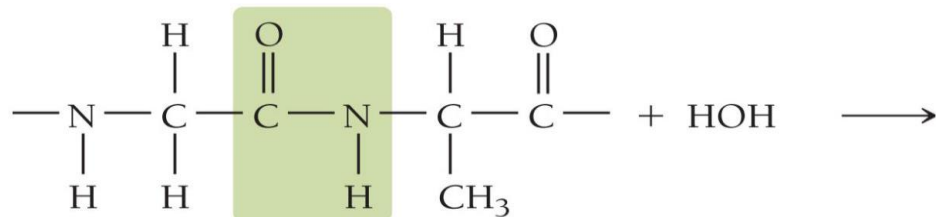


- Πέψη πρωτεϊνών
- Κατά τη διάρκεια της πέψης, η πρωτεΐνη πρέπει να διασπαστεί σε μεμονωμένα αμινοξέα
- Το πάγκρεας εκκρίνει στο λεπτό έντερο ένα ένζυμο που ονομάζεται χυμοθρυψίνη
- Δρα μόνο σε πεπτιδικούς δεσμούς μεταξύ ορισμένων ειδών αμινοξέων



# Η δράση της χυμοθρυψίνης

- Η χυμοθρυψίνη σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με τον άνθρακα στον πεπτιδικό δεσμό
- Ένα μόριο νερού μπορεί στη συνέχεια να εισέλθει και να διασπάσει τον δεσμό, με ένα -OH από το νερό να συνδέεται με το άτομο άνθρακα και το εναπομένον -H να συνδέεται με το άζωτο
- Τα προϊόντα της αντίδρασης εγκαταλείπουν το ενεργό κέντρο, μια άλλη πρωτεΐνη συνδέεται με τη χυμοθρυψίνη και η διαδικασία επαναλαμβάνεται

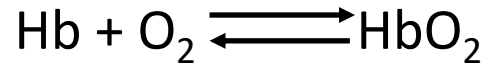


Protein fits into enzyme's active site.

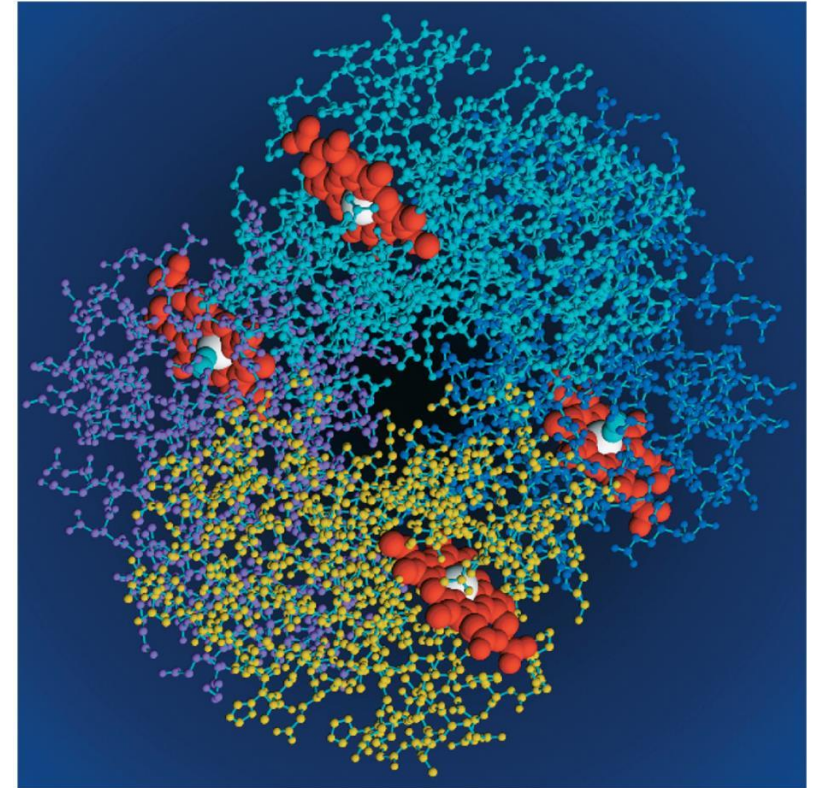
Enzyme changes shape, straining and weakening peptide bond between adjacent amino acids and exposing them to water.

Peptide bond breaks. Enzyme releases two halves of protein chain and returns to original shape.

# Εμβρυϊκή αιμοσφαιρίνη και ισορροπία



- Τα διπλά βέλη σε αυτή την εξίσωση υποδηλώνουν ότι η αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα και προς τις δύο κατευθύνσεις και μπορεί να φτάσει σε χημική ισορροπία.
- οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων σε μια αντίδραση σε ισορροπία περιγράφεται από τη σταθερά ισορροπίας, K.
- Μια μεγάλη τιμή του K  $\longrightarrow$  ισορροπία προς τα δεξιά
- Μια μικρή τιμή του K  $\longrightarrow$  ισορροπία προς τα αριστερά



Lungs:  
high  $[\text{O}_2]$



Reaction shifts right.

Muscles:  
low  $[\text{O}_2]$



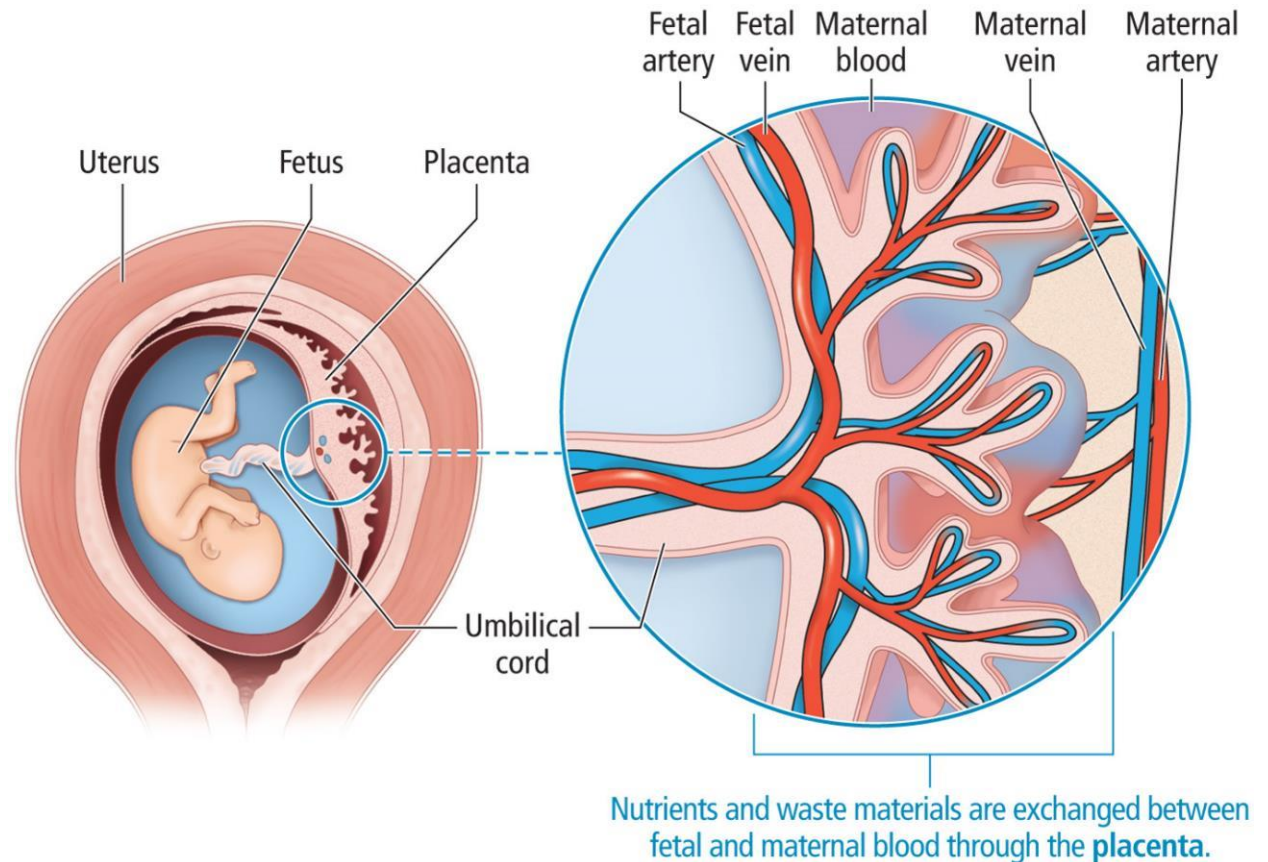
Reaction shifts left.

# Κυκλοφορικό σύστημα ενός εμβρύου

- Το αίμα της μητέρας δεν ρέει ποτέ στο σώμα του εμβρύου και το έμβρυο δεν μπορεί να πάρει αέρα στη μήτρα.

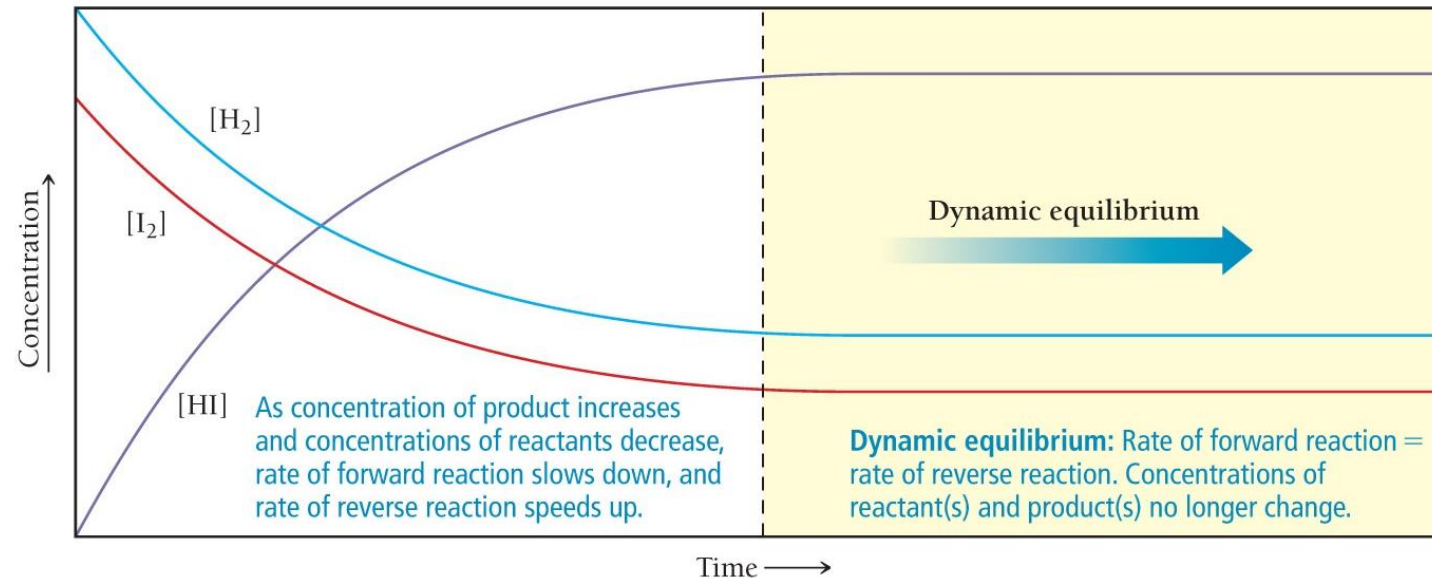
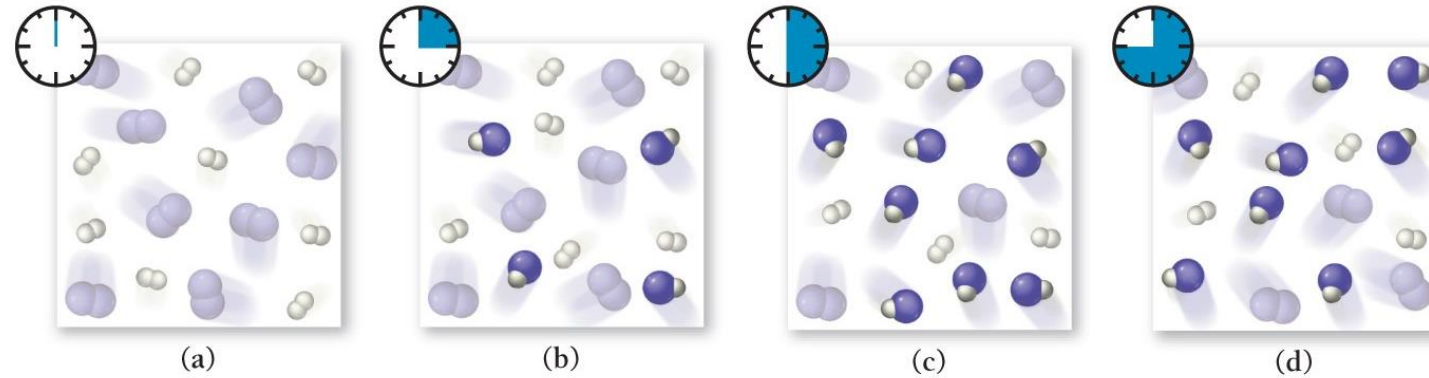
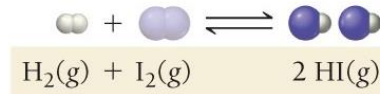


- $K_{\text{εμβρυϊκή αιμοσφαιρίνη}} > K_{\text{αιμοσφαιρίνη ενηλίκων}}$
- Στον πλακούντα, το εμβρυϊκό αίμα ρέει σε κοντά στο μητρικό αίμα.
- η μητρική αιμοσφαιρίνη απελευθερώνει οξυγόνο που η εμβρυϊκή αιμοσφαιρίνη συνεχώς δεσμεύει και μεταφέρει στο δικό του κυκλοφορικό σύστημα





# Δυναμική ισορροπία



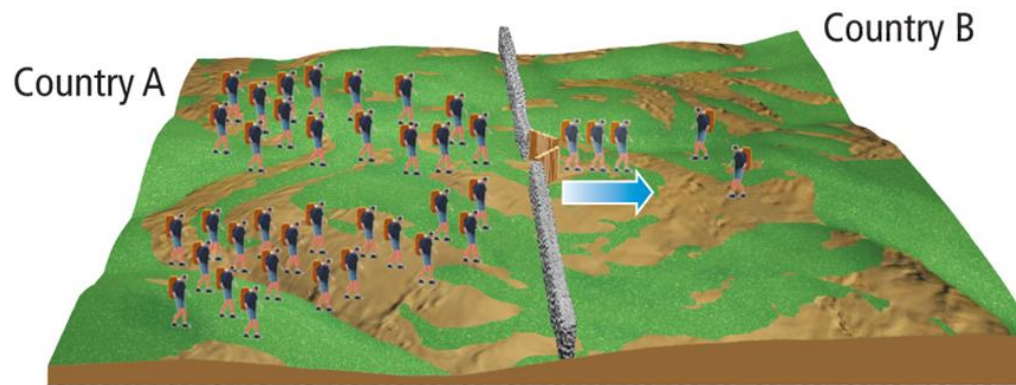
- Μια αντίδραση που μπορεί να προχωρήσει και προς τις δύο κατευθύνσεις λέγεται αντιστρεπτή
- Δυναμική ισορροπία για μια χημική αντίδραση είναι η κατάσταση στην οποία η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά εξισώνεται με την αντίστροφη αντίδραση.

# Μια πληθυσμιακή αναλογία για τη χημική ισορροπία

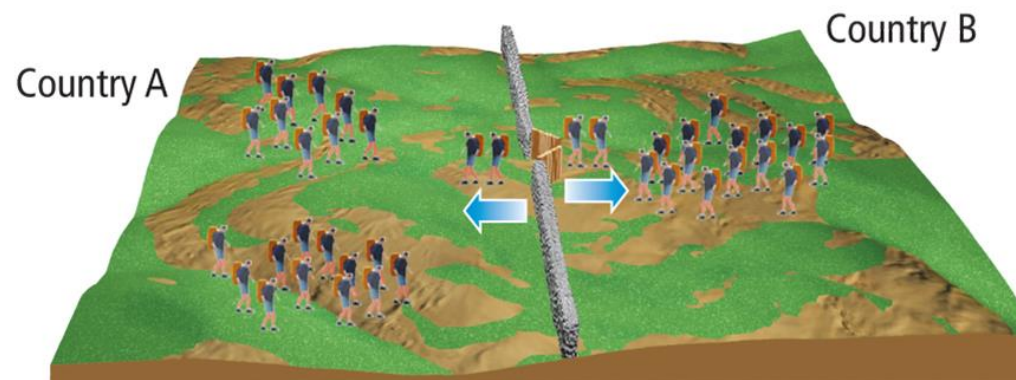
Χώρα Α  $\rightleftharpoons$  Χώρα Β

➤ Η ταχύτητα μετακίνησης των ατόμων από τη χώρα Α ισούται με την ταχύτητα μετακίνησης των ανθρώπων από τη χώρας Β

➤ Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων δεν θα είναι απαραίτητα ίσες στην ισορροπία, όπως ακριβώς και οι πληθυσμοί των δύο χωρών δεν είναι απαραίτητα ίσοι στην ισορροπία.



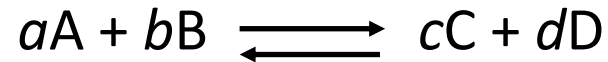
Initial: Net movement from A to B



Equilibrium: Equal movement in both directions

# Η σταθερά ισορροπίας (K )

- Σταθερά ισορροπίας (K): Ποσοτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων σε ισορροπία



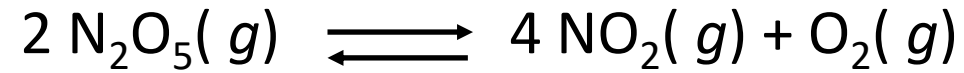
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

**The Law of Mass Action**

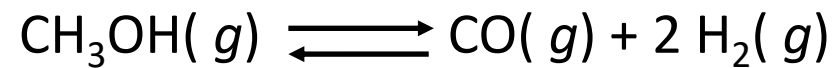
The diagram shows the equation  $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ . A bracket above the numerator  $[C]^c [D]^d$  is labeled "Products". A bracket below the denominator  $[A]^a [B]^b$  is labeled "Reactants".

- Η σχέση μεταξύ της ισοσταθμισμένης χημικής εξίσωσης και της έκφρασης της σταθεράς ισορροπίας είναι ο νόμος δράσης των μαζών

# Έκφραση σταθερών ισορροπίας για χημικές αντιδράσεις

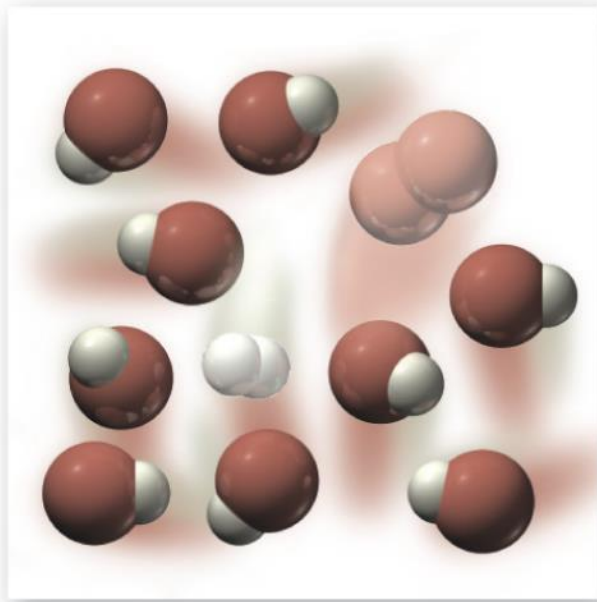
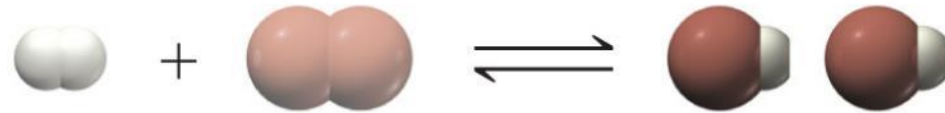


$$K = \frac{[\text{NO}_2]^4 [\text{O}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]^2}$$



$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

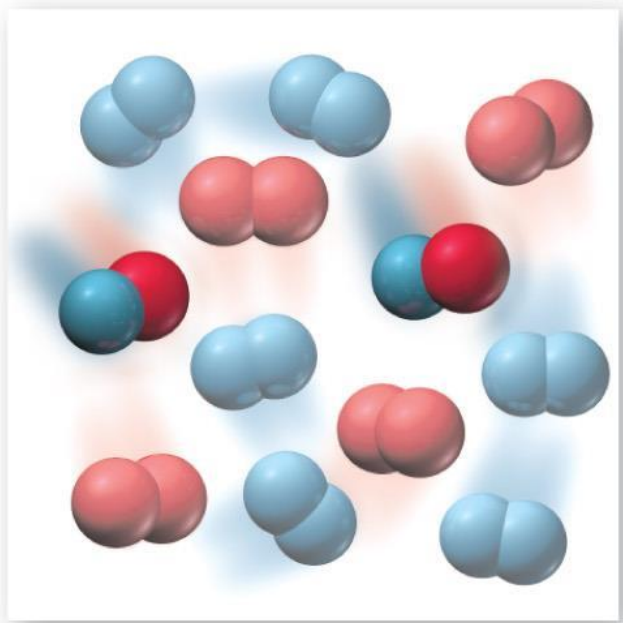
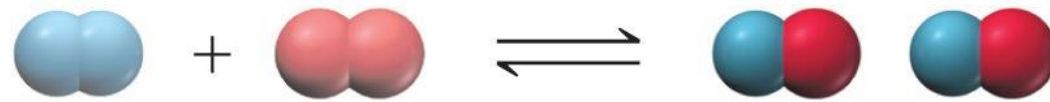
# Η σημασία μιας μεγάλης σταθεράς ισορροπίας



$$K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = \text{large number}$$

- Η σταθερά ισορροπίας δε δείχνει τίποτα για το πόσο γρήγορα η αντίδραση θα φτάσει σε ισορροπία, μόνο σε ποια έκταση θα έχει προχωρήσει η αντίδραση μόλις επιτευχθεί ισορροπία.

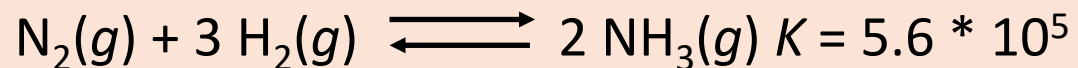
# Η σημασία μιας μικρής σταθεράς ισορροπίας



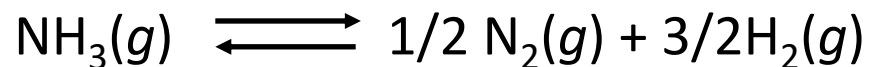
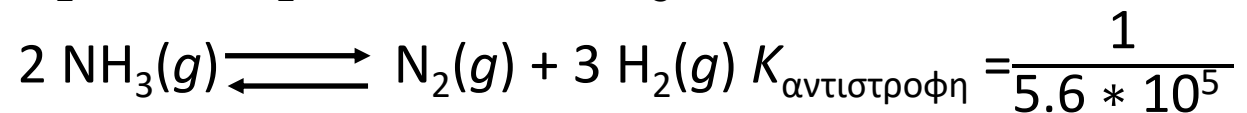
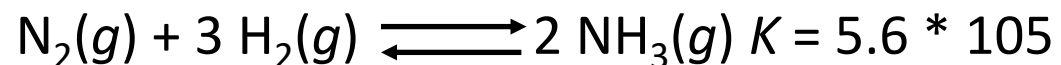
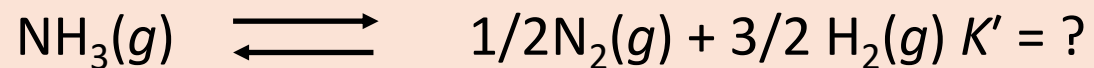
$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \text{small number}$$

- Όταν επιτευχθεί ισορροπία, τα αντιδρώντα θα είναι περισσότερα από τα προϊόντα.

# Υπολογισμός σταθεράς ισορροπίας



Υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας για την ακόλουθη αντίδραση στους 25 °C:



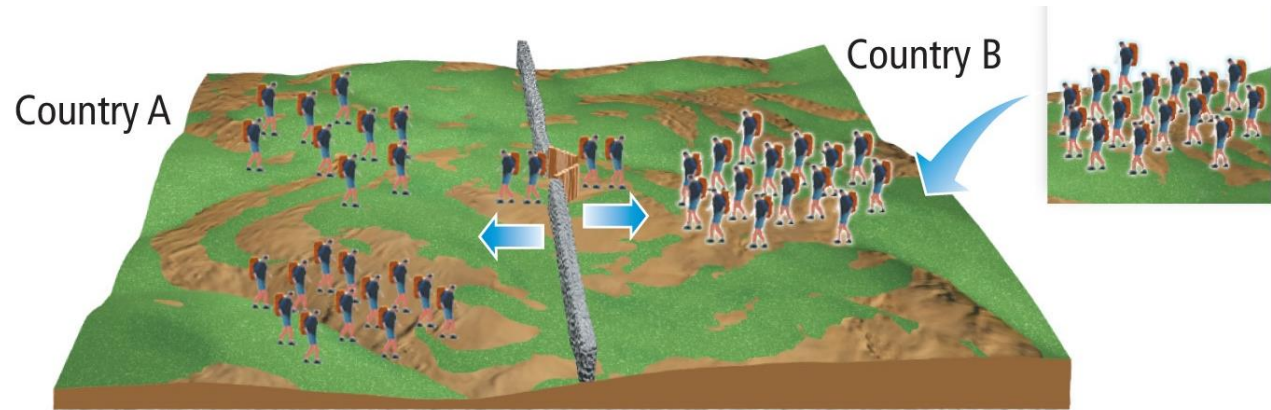
$$K' = K^{1/2}_{\text{αντίστροφη}} = \left( \frac{1}{5.6 * 10^5} \right)^{1/2}$$

$$K' = 1.3 * 10^{-3}$$

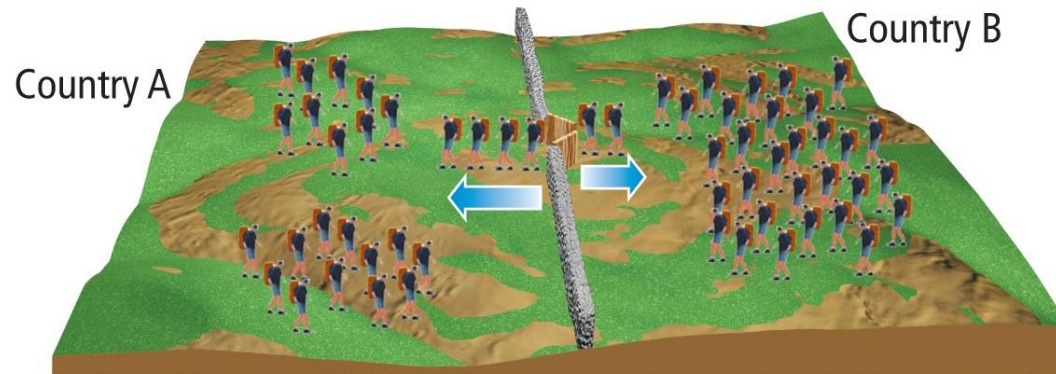


# Η αρχή του Le Châtelier

- Όταν ένα χημικό σύστημα σε ισορροπία διαταράσσεται, το σύστημα μετατοπίζεται προς μια κατεύθυνση που ελαχιστοποιεί τη διαταραχή.



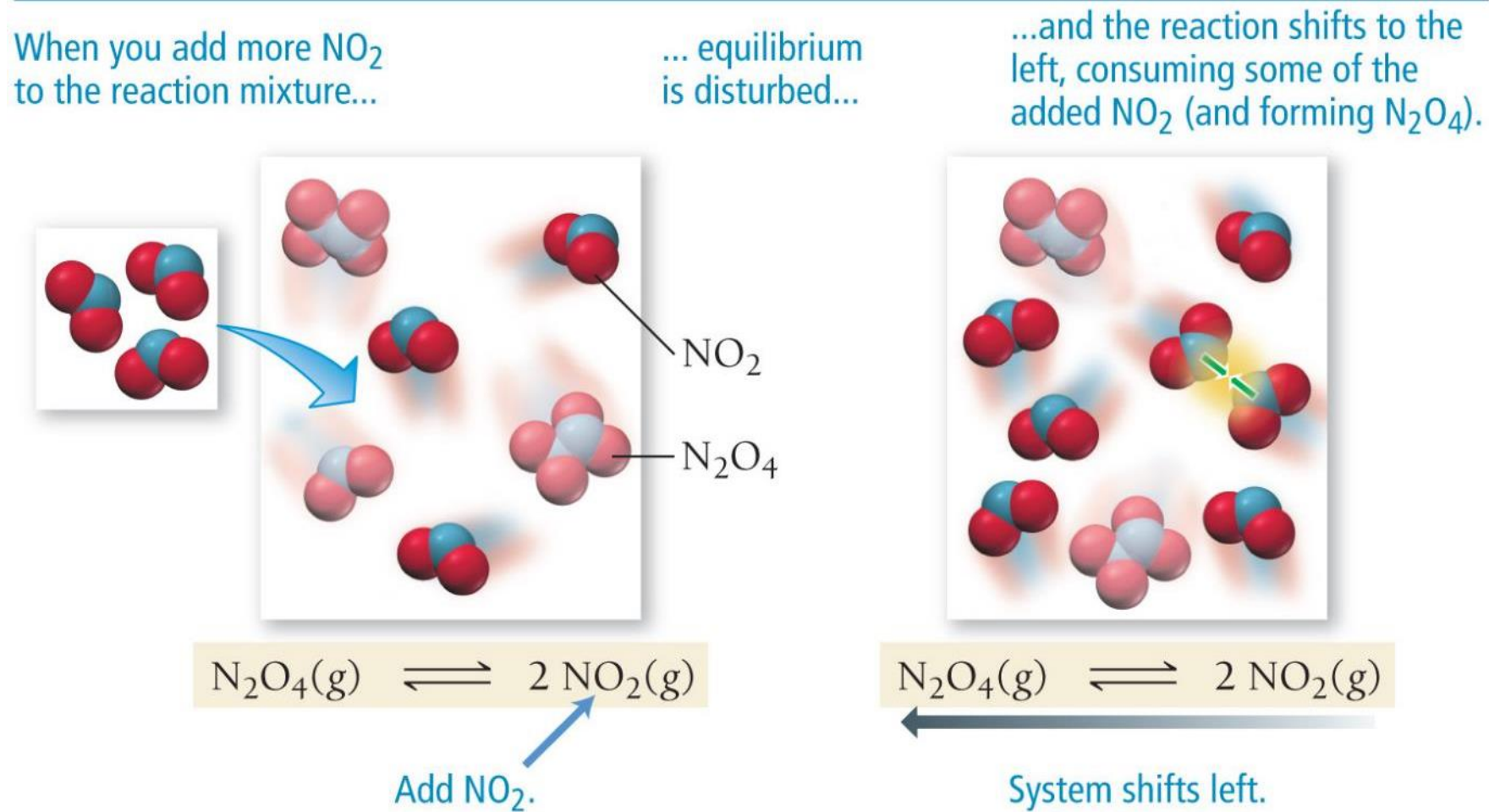
Equilibrium is disturbed when the population in Country B grows.



System responds to minimize disturbance.

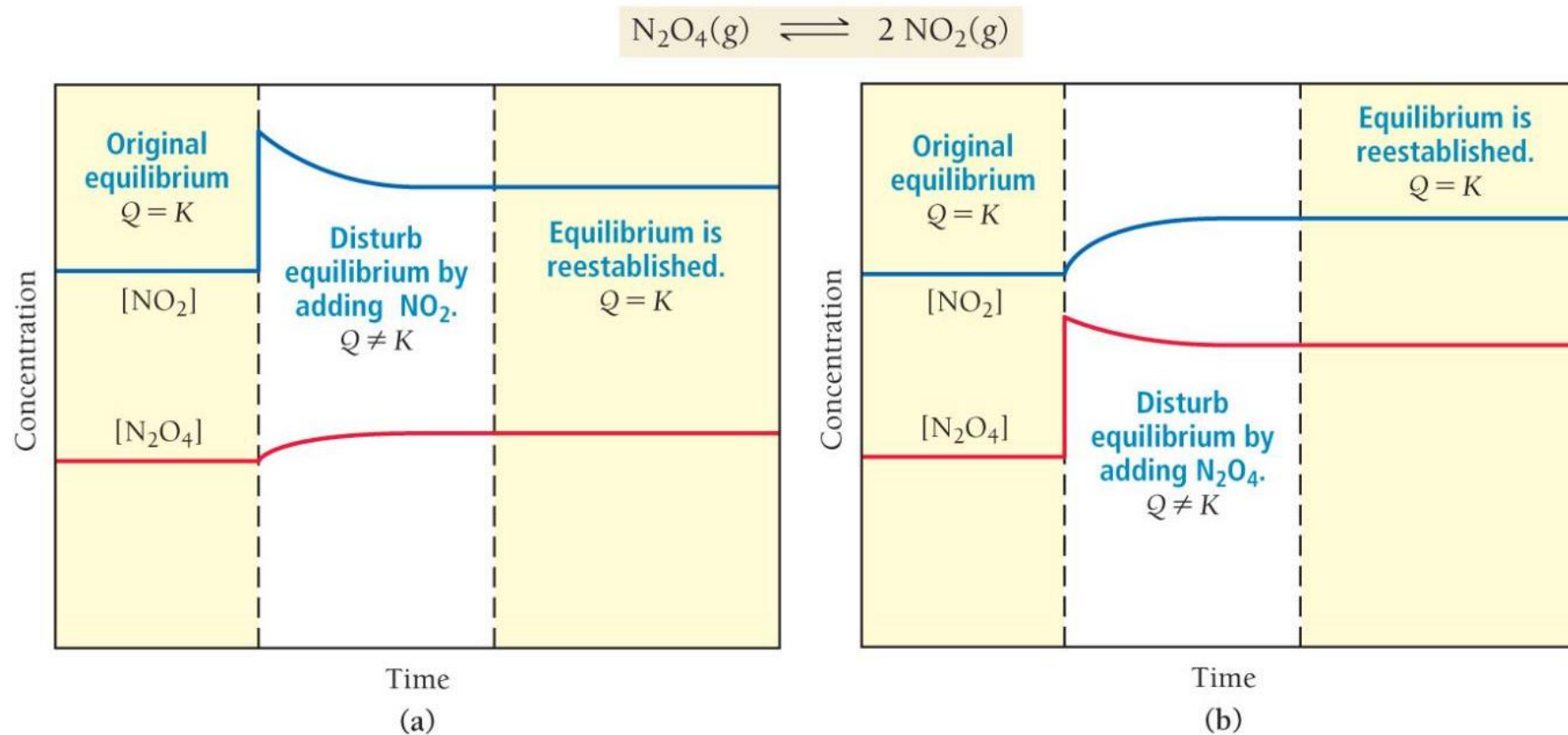


# Η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης στην ισορροπία



# Γραφική αναπαράσταση της αρχής του Le Châtelier

- Για να μετρήσουμε την πρόοδο μιας αντίδρασης σε σχέση με την ισορροπία, χρησιμοποιούμε μια ποσότητα που ονομάζεται πηλίκo αντίδρασης ( $Q_c$ )



# Συνοψίζοντας...η επίδραση μιας μεταβολής της συγκέντρωσης στην ισορροπία

- Η αύξηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων από τα αντιδρώντα ( $Q < K$ ) προκαλεί μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά (προς την κατεύθυνση των προϊόντων).
- Η αύξηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων από τα προϊόντα (που κάνει  $Q > K$ ) προκαλεί μετατόπιση της αντίδρασης προς τα αριστερά (προς την κατεύθυνση των αντιδρώντων).
- Η μείωση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων από τα αντιδρώντα (που κάνει  $Q > K$ ) προκαλεί μετατόπιση της αντίδρασης προς τα αριστερά (προς την κατεύθυνση των αντιδρώντων).
- Η μείωση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων από τα προϊόντα (που κάνει  $Q < K$ ) προκαλεί μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά (προς την κατεύθυνση των προϊόντων).

# Εκπαιδευτικοί στόχοι

- Ορισμός ταχύτητας
- Πως εκφράζονται οι ταχύτητες των αντιδράσεων
- Μαθηματικός υπολογισμός της τάξης της αντίδρασης
- Προσδιορισμός της τάξης και της σταθεράς ταχύτητας μιας αντίδρασης
- Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος σε δεδομένη χρονική στιγμή
- Χρήση διαγράμματος Arrhenius για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων
- Ο παράγοντας συχνότητας στη Θεωρία Συγκρούσεων
- Επικύρωση μηχανισμού αντίδρασης
- Τύποι κατάλυσης
- Η δράση της χυμοθρυψίνης
- Πως υπολογίζω τη σταθερά ισορροπίας
- Πως επιδρά η μεταβολή της συγκέντρωσης στην ισορροπία

# Προτεινόμενη βιβλιογραφία

1. Αρχές Χημείας-Μοριακή Προσέγγιση. Tro J. Nivaldo.  
Κεφάλαια 13, 14.1-14.3, 14.9 (σελ. 539-541)

e-mail: [a.strati@chem.uoa.gr](mailto:a.strati@chem.uoa.gr)