

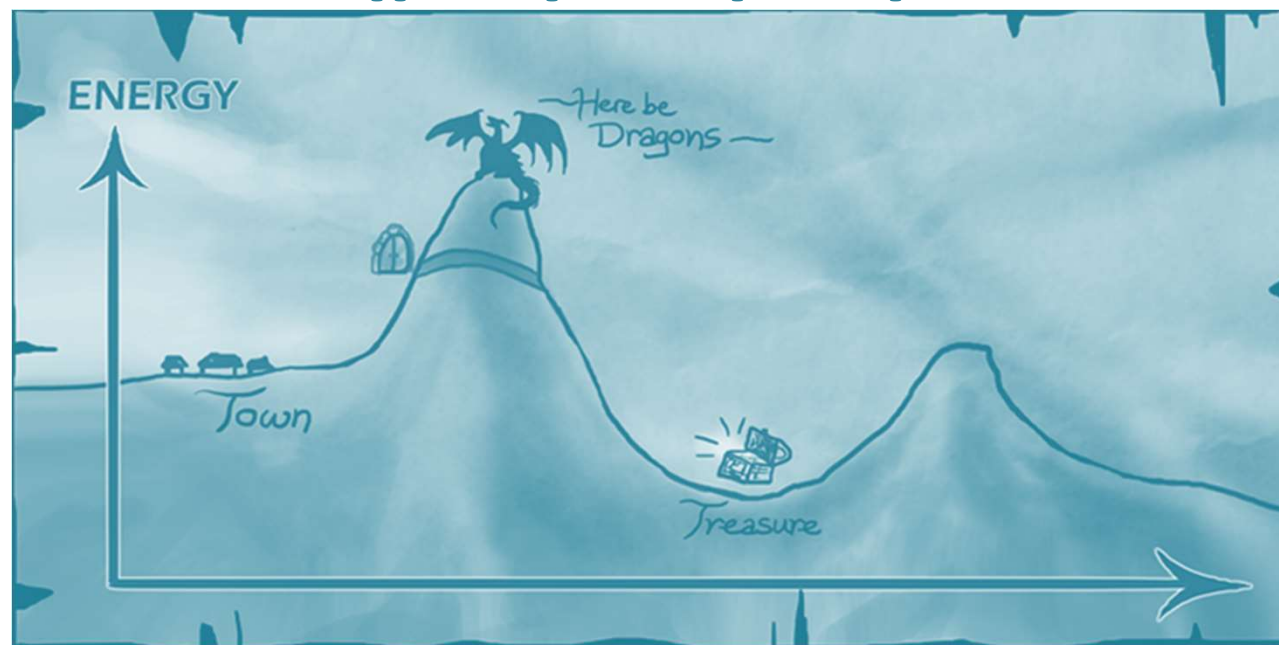


ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

Χημική κινητική



Διάλεξη 3^η

Δρ. Ανθή Πανάρα
Χημικός, MSc, PhD

Παράγοντες που επηρεάζουν τις ταχύτητες αντιδράσεων

1. Η φυσική κατάσταση των αντιδρώντων
2. Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.
3. Η πίεση
4. Η θερμοκρασία αντίδρασης
5. Η επιφάνεια
6. Η παρουσία καταλύτη

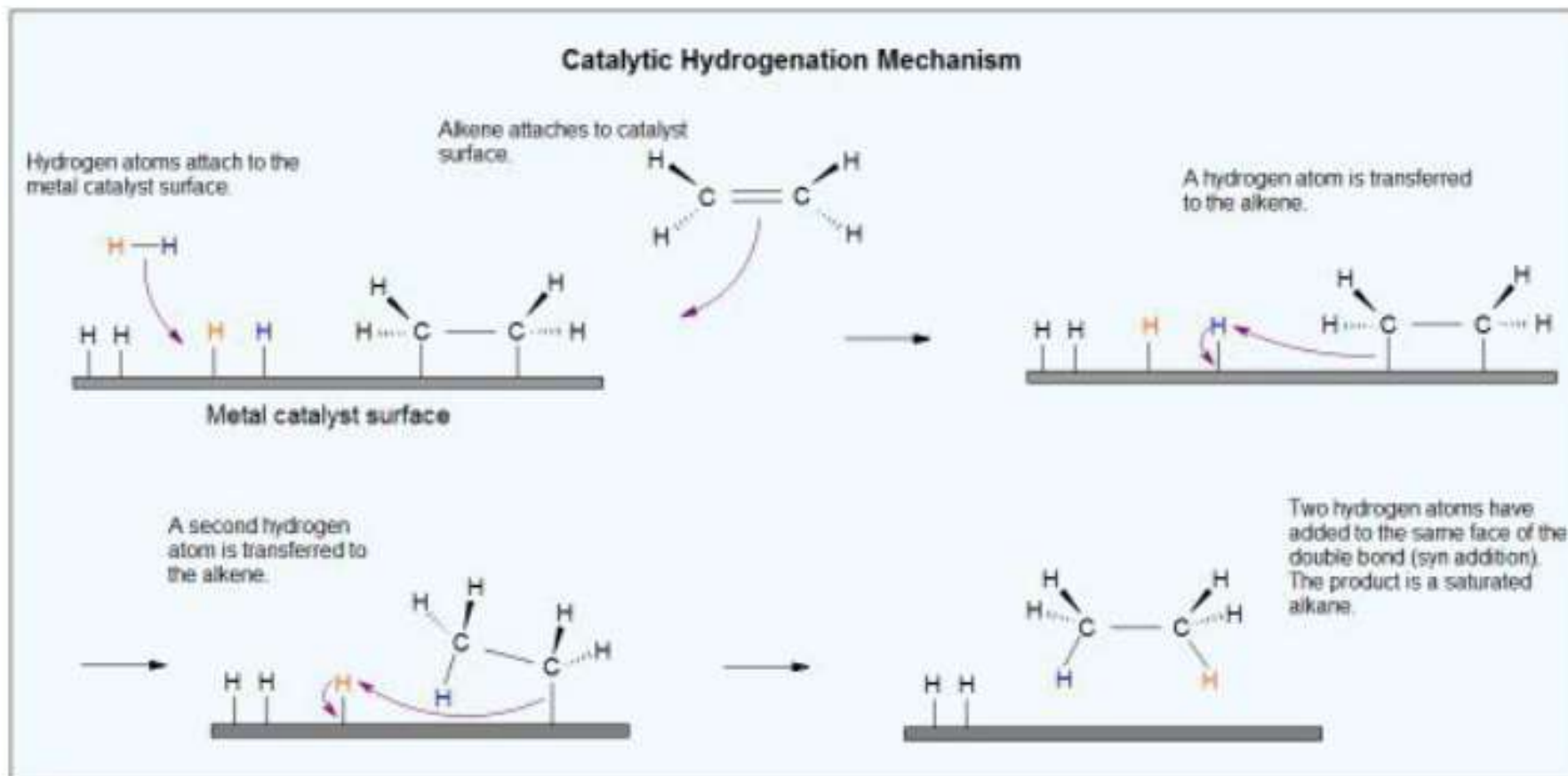
Παράγοντες που επηρεάζουν τις ταχύτητες αντιδράσεων

1. Η φυσική κατάσταση των αντιδρώντων.

Τα αντιδρώντα πρέπει να έρθουν σ' επαφή για ν' αντιδράσουν.

- ✓ Όσο πιο εύκολα τα μόρια των αντιδρώντων συγκρούονται, τόσο γρηγορότερα αντιδρούν.
- Οι αντιδράσεις κατατάσσονται ευρέως ως ομοιογενείς, όπου εμπλέκονται μόνο αέρια ή μόνο υγρά, ή ετερογενείς, όπου τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις (π.χ. αέριο με στερεό).
- Υπό ετερογενείς συνθήκες, μια αντίδραση περιορίζεται από την επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων. Έτσι, οι ετερογενείς αντιδράσεις που εμπλέκουν στερεά τείνουν να εξελίσσονται πιο γρήγορα αν η επιφάνεια του στερεού αυξάνει.

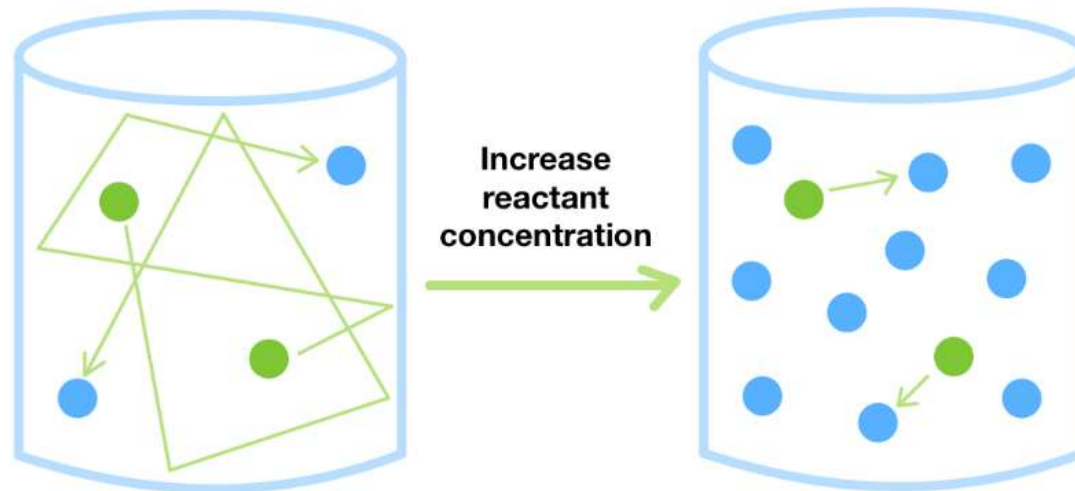
1. Η φυσική κατάσταση των αντιδρώντων.



Υπό ετερογενείς συνθήκες, μια αντίδραση περιορίζεται από την επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων. Έτσι, οι ετερογενείς αντιδράσεις που εμπλέκουν στερεά τείνουν να εξελίσσονται πιο γρήγορα αν η επιφάνεια του στερεού αυξάνει.

2. Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

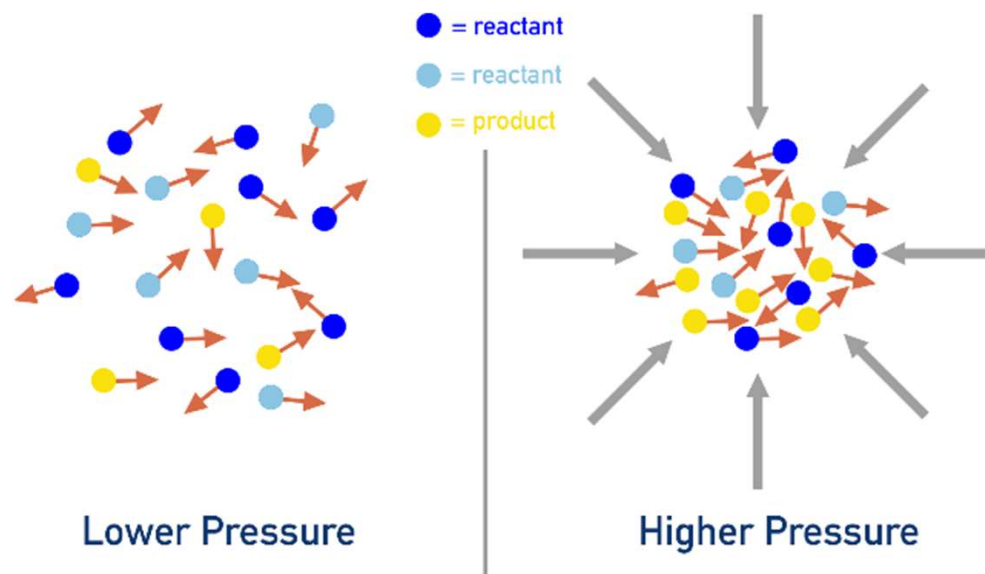
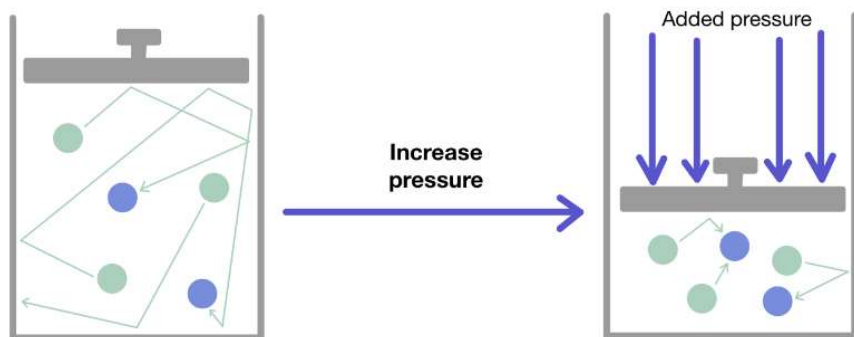
Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις εξελίσσονται πιο γρήγορα αν η συγκέντρωση ενός ή περισσότερων αντιδρώντων αυξηθεί. Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση, η συχνότητα με την οποία τα μόρια των αντιδρώντων συγκρούονται αυξάνει, οδηγώντας σε αυξημένη ταχύτητα.



Η συγκέντρωση των αντιδρώντων (μπλε) είναι μικρή είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί η αντίδραση

Με υψηλότερη συγκέντρωση των αντιδρώντων (μπλε) είναι πιο εύκολο να πραγματοποιηθεί η αντίδραση

3. Η πίεση



Lower Pressure

Τα μόρια σε αυτή την αντίδραση πρέπει να κινηθούν και να αναπηδήσουν αρκετές φορές μέχρι να συγκρουστούν. Συνεπώς, δε συμβαίνουν αρκετές συγκρούσεις και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι αργή

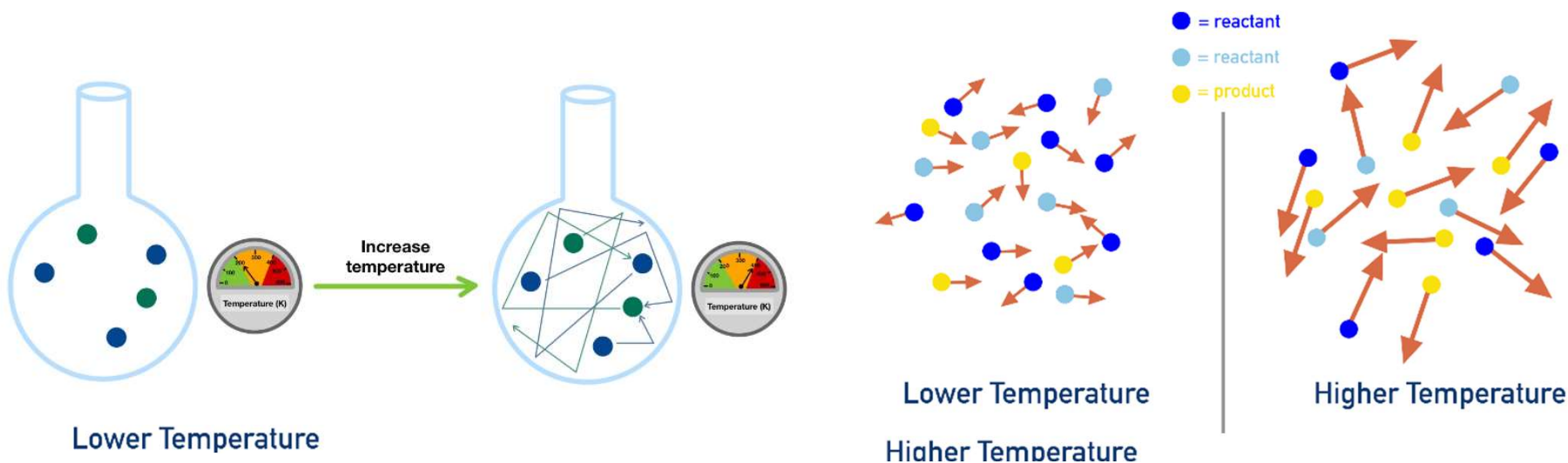
Higher Pressure

Αυξάνοντας την πίεση, τα μόρια μπορούν να συγκρούονται ευκολότερα από πριν. Συμβαίνουν περισσότερες συγκρούσεις και η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται

4. Η θερμοκρασία αντίδρασης

Οι ταχύτητες των αντιδράσεων γενικά αυξάνουν καθώς **αυξάνει η θερμοκρασία**. Η αυξημένη θερμοκρασία αυξάνει τις κινητικές ενέργειες των μορίων. Καθώς τα μόρια κινούνται ταχύτερα, συγκρούονται:

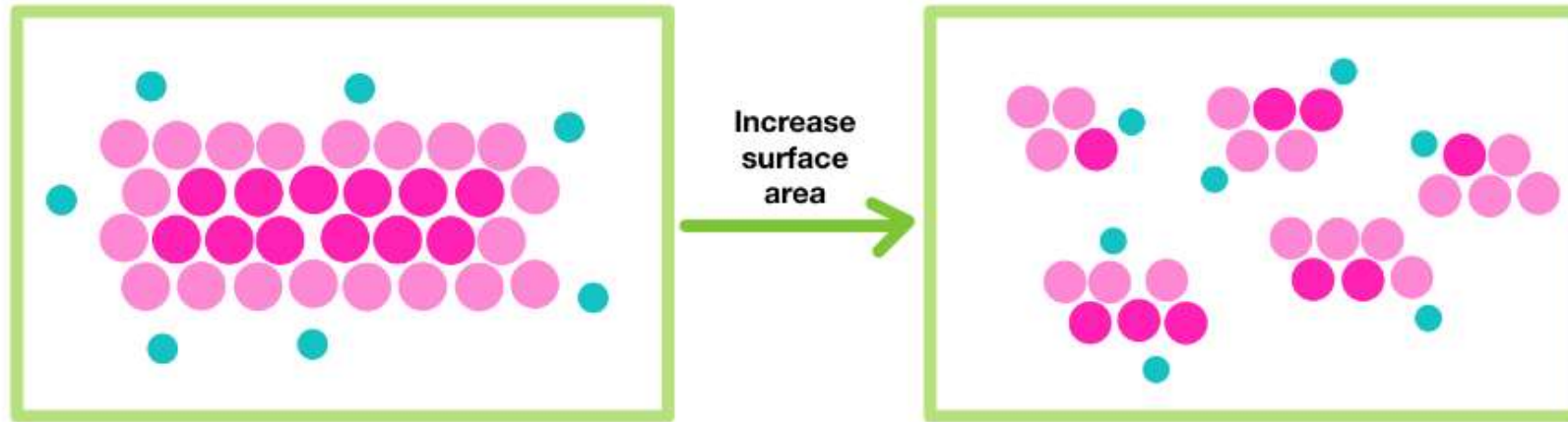
1. με μεγαλύτερη συχνότητα και
2. με υψηλότερη ενέργεια,
έχοντας ως αποτέλεσμα αυξημένη ταχύτητα αντίδρασης.



Τα μόρια κινούνται αργά σε χαμηλή θερμοκρασία, συνεπώς είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί η αντίδραση

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, η κινητική ενέργεια των μορίων αυξάνεται και τα μόρια κινούνται πιο γρήγορα, αυξάνοντας την ταχύτητα των συγκρούσεων και κατ' επέκταση την ταχύτητα της αντίδρασης⁷

5. Η επιφάνεια

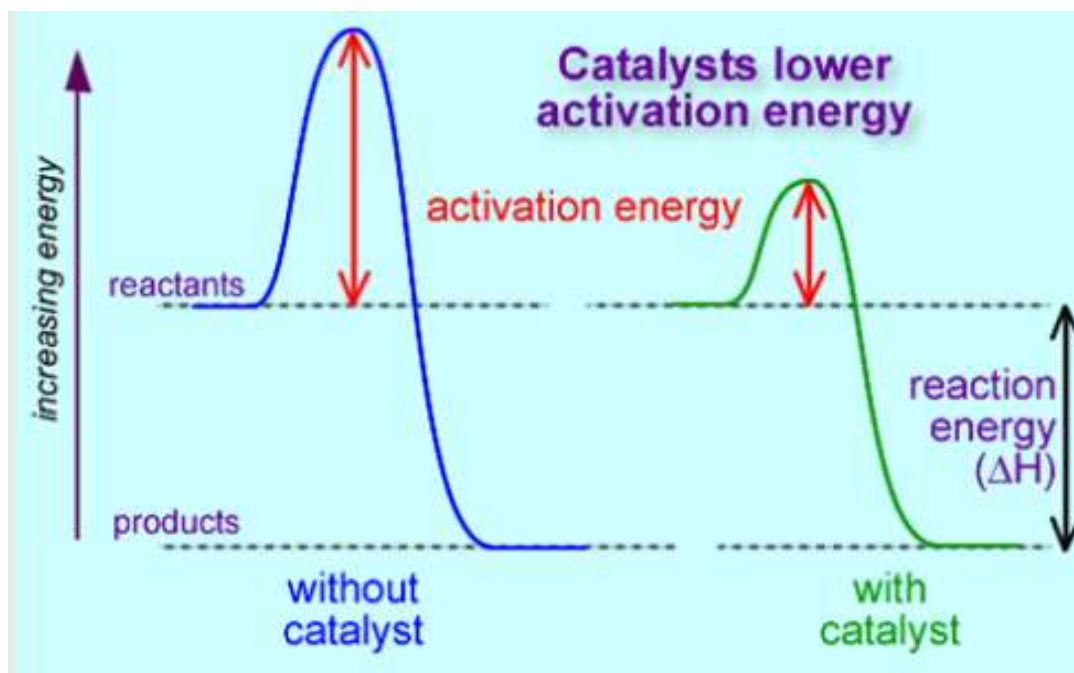


Η επιφάνεια των ενώσεων με ροζ είναι πολύ μικρή με αποτέλεσμα τα μπλε μόρια να μην μπορούν εύκολα να αλληλεπιδράσουν

Τα μόρια έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια, έτσι είναι πιο εύκολο για τα μπλε μόρια να αλληλεπιδράσουν με τα ροζ μόρια. Ευκολότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων → μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης

6. Η παρουσία καταλύτη

Οι καταλύτες είναι παράγοντες που **αυξάνουν** τις ταχύτητες των αντιδράσεων χωρίς να καταναλώνονται οι ίδιοι. Επηρεάζουν το είδος των συγκρούσεων (και επομένως τροποποιούν τον μηχανισμό) που καταλήγουν σε αντίδραση.



Δύο θεωρίες

1. Θεωρία συγκρούσεων (collision theory)
2. Θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου ή μεταβατικής κατάστασης (activation complex – transition state theory)

Διαφέρουν ως προς τον τρόπο που περιγράφουν τις στοιχειώδεις αντιδράσεις

Θεωρία συγκρούσεων (collision theory)

Η ταχύτητα εξαρτάται από:

1. τη συχνότητα συγκρούσεων

- **αριθμός** των συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου
πόσο πολλές φορές συγκρούονται δύο όμοια ή ανόμοια μόρια κάθε π.χ.sec)
- εξαρτάται από τη **θερμοκρασία**
Τα μόρια «τρέχουν» γρηγορότερα άρα συγκρούονται περισσότερες φορές στη μονάδα του χρόνου)

2. την αποτελεσματικότητα των συγκρούσεων

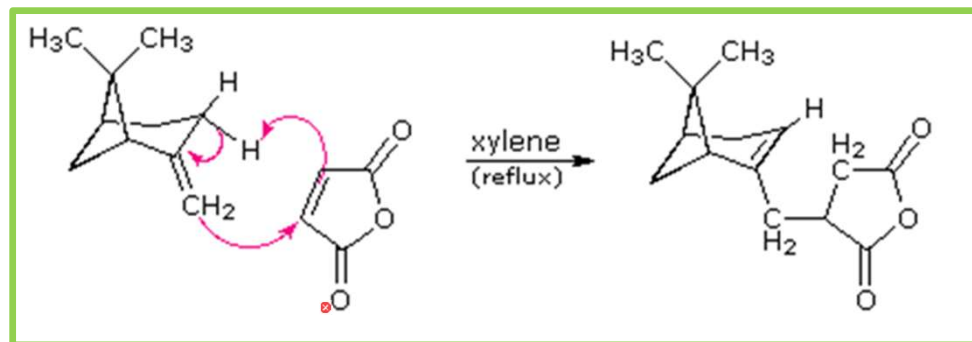
ΔΕΝ οδηγούν όλες οι συγκρούσεις σε αντίδραση αλλά μόνο ελάχιστες από αυτές (αποτελεσματικές συγκρούσεις)

Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από:

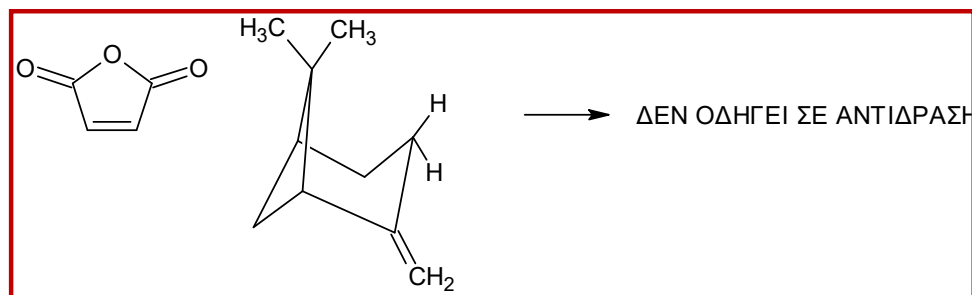
1. Την ενέργεια
2. Το σχετικό προσανατολισμό των μορίων (τον προσανατολισμό μεταξύ τους)



ΣΩΣΤΟΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ ΤΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ



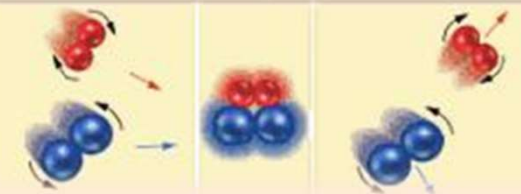
ΛΑΘΟΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ ΤΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΔΕΝ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΣΥΝΔΥΑΣΤΟΥΝ ΩΣΤΕ ΝΑ ΔΩΣΟΥΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ



Τι συμβαίνει όταν δύο μόρια έρχονται κοντά;

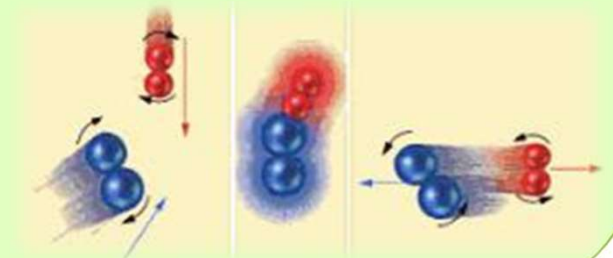
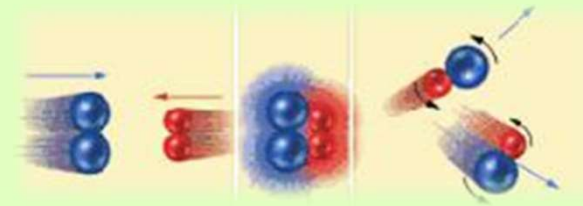
Όταν δύο μόρια έρχονται κοντά, τα τροχιακά τους υφίστανται αμοιβαία άπωση
Είναι αρνητικά φορτισμένα νέφη ηλεκτρονίων

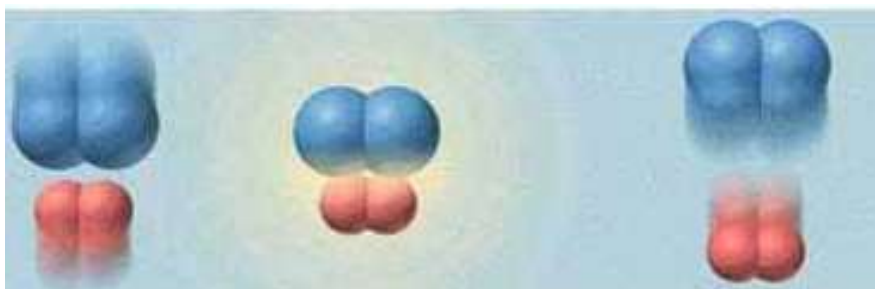
Αν η μεταξύ τους ενέργεια ΔΕΝ ΕΙΝΑΙ αρκετή για να υπερνικήσει την άπωση τότε απομακρύνονται χωρίς τα τροχιακά να συνδυαστούν μεταξύ τους για να σχηματισθεί νέο μόριο



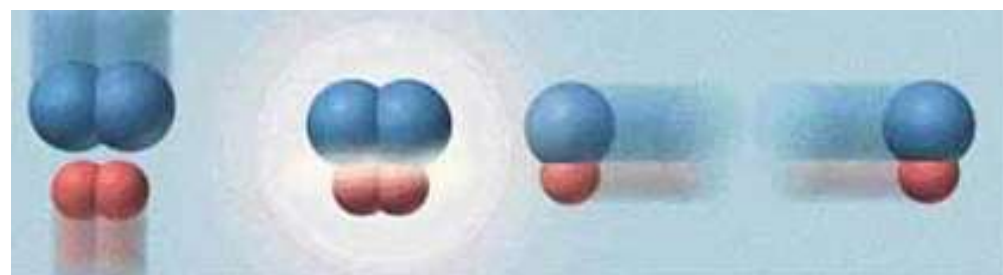
Αν η μεταξύ τους ενέργεια ΕΙΝΑΙ αρκετή για να υπερνικήσει την άπωση τότε:

- εάν έχουν **σωστό** προσανατολισμό τα σωστά τροχιακά του ενός μορίου αλληλεπιδρούν με τα σωστά τροχιακά του άλλου μορίου και **σχηματίζεται ένα νέο μόριο** (η κινητική ενέργεια μετασχηματίζεται σε δυναμική – την ενέργεια ενός δεσμού)
- εάν έχουν **λάθος** προσανατολισμό τα τροχιακά **δεν** είναι δυνατόν να συνδυαστούν με αποτέλεσμα να **μη** σχηματίζεται νέο μόριο





Ανενεργή σύγκρουση



Ενεργή σύγκρουση

Τι ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης

Η μικρότερη δυνατή ενέργεια που πρέπει να διαθέσει ένας συνδυασμός μορίων προκειμένου να σχηματισθεί ένας νέος χημικός δεσμός ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης E_α

Όσο μικρότερη είναι η $E_\alpha \rightarrow$ τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό των αντιδρώντων που ξεπερνούν το όριο και μετατρέπονται σε προϊόντα.

Η σταθερά ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$k = z_{AB} e^{-\frac{E_\alpha}{RT}}$$

z_{AB} : η πυκνότητα σύγκρουσης μεταξύ του A και B

R : σταθερά των αερίων

T : θερμοκρασία

όπου $z_{AB} = \frac{z_{AB}}{Lc_Ac_B}$



Προσοχή!!! Στον αριθμητή το Z είναι **ΚΕΦΑΛΑΙΟ**

z_{AB} : πυκνότητα σύγκρουσης (ολικός αριθμός συγκρούσεων μεταξύ A και B στη μονάδα του χρόνου και του όγκου)

C_A και C_B οι συγκεντρώσεις των A και B, αντίστοιχα

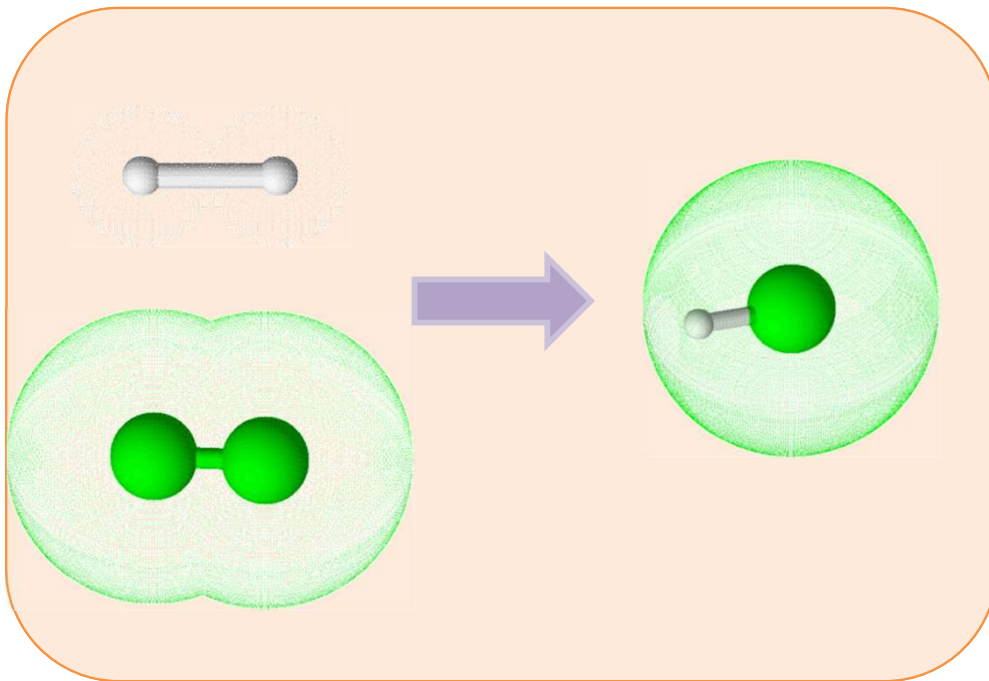
L : αριθμός Avogadro

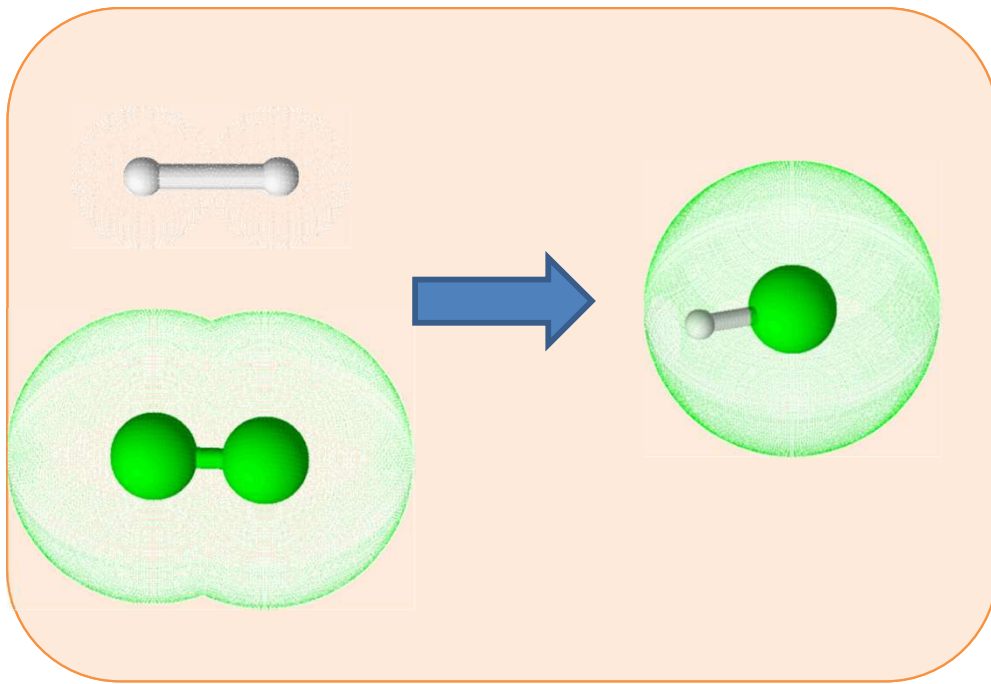
Στην παραπάνω εξίσωση λαμβάνεται υπόψη μόνο ο πιθανοτικός παράγοντας.
Για μικρά μόρια προβλέπει επαρκώς (τα μικρά μόρια έχουν συνήθως κατάλληλο προσανατολισμό π.χ. Cl₂)

Για αυτό εισάγεται ο στερεοχημικός παράγοντας

$$k = P_{AB} Z_{AB} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}}$$

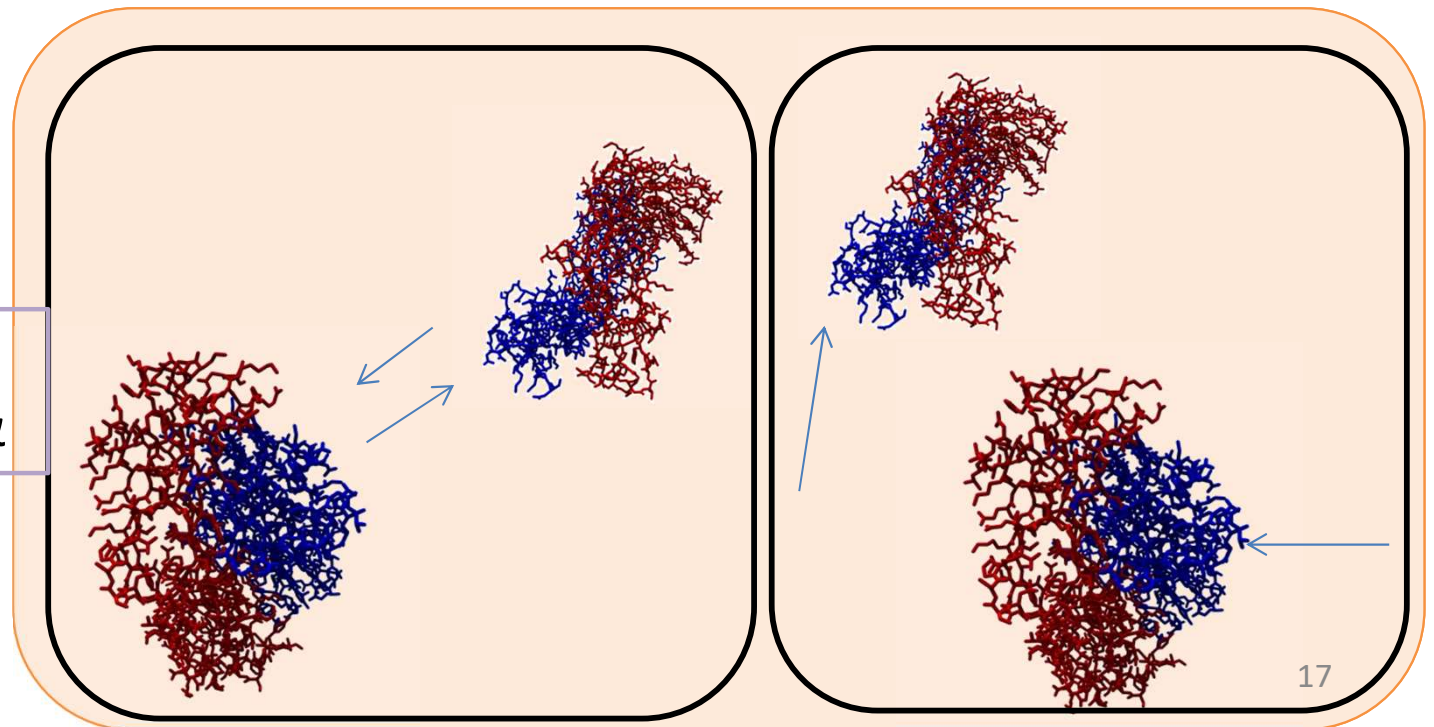
Λαμβάνει υπόψη του τη στερεοχημεία του μορίου – αλλά μόνο η στερεοχημική παρεμπόδιση μπορεί να περιγράψει περιορισμένα διαφορά θεωρητικού και πειραματικού μοντέλου





Για μικρά μόρια ο στερεοχημικός συντελεστής είναι μικρής σημασίας (όλες σχεδόν οι κατευθύνσεις είναι παρόμοιες)

Για μεγάλα μόρια η κατεύθυνση έχει σημασία



Θεωρίες Arrhenius-Eyring-Polanyi

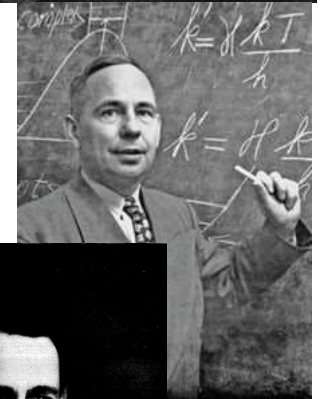
Πρώτη προσέγγιση το 1889 από τον Svante Arrhenius – νόμος της ταχύτητας των αντιδράσεων (reaction rate law)

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

Μειονεκτήματα της θεωρίας

1. Εμπειρική σχέση – αγνοεί τις μηχανιστικές παραμέτρους (π.χ. αν η αντίδραση περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα)
2. Οι παράγοντες A και E_a πρέπει να προσδιορισθούν πειραματικά

Θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου (θεωρία των Eyring ή Eyring-Polanyi) το 1935 από τον Henry Eyring στο Princeton και τους Michael Polanyi και Meredith Gwynne Evans στο Manchester



Εξίσωση του Arrhenius

Εμπειρική εξίσωση – προτάθηκε το 1889 από τον Svante Arrhenius – στόχος να συνδέσει την **σταθερά k** της ταχύτητας μιας αντίδρασης με την **θερμοκρασία**



ισχύει ΜΟΝΟ μεταξύ 0-80°C

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

A = παράγοντας συχνότητας του Arrhenius – εξαρτάται από τις ενεργές (effective) μοριακές συγκρούσεις

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων

T = απόλυτη θερμοκρασία

E_a = ενέργεια ενεργοποίησης

Εξίσωση του Arrhenius

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

A = παράγοντας συχνότητας του Arrhenius –

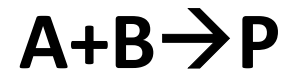
- ✓ εξαρτάται από τις ενεργές (effective) μοριακές συγκρούσεις
 - σχετίζεται με το ποσοστό των μοριακών συγκρούσεων που διαθέτουν τη **σωστή ενέργεια** και **το σωστό προσανατολισμό** προκειμένου να οδηγήσουν σε αντίδραση
- ✓ προσδιορίζεται πειραματικά
- ✓ ειδικός για κάθε αντίδραση – συνήθως 10 – 30 kcal/mol)
- ✓ ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία στην περιοχή θερμοκρασιών που ισχύει η εξίσωση Arrhenius

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων

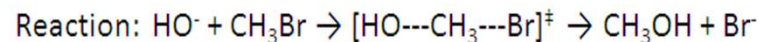
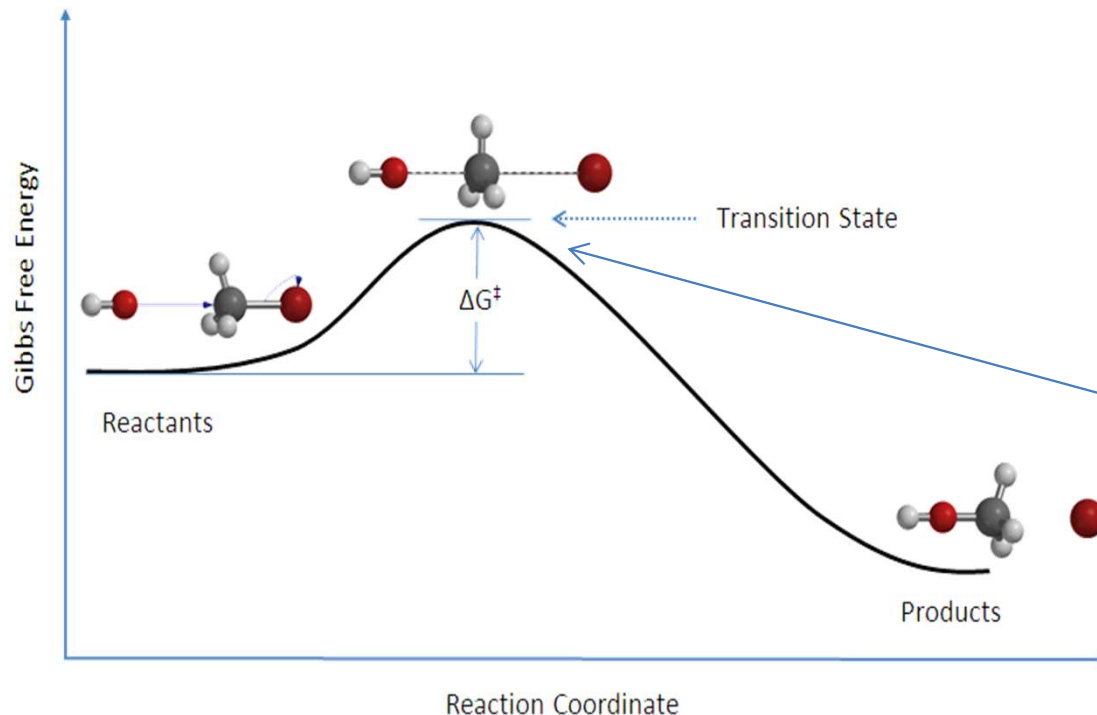
T = απόλυτη θερμοκρασία

E_a = ενέργεια ενεργοποίησης – το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεράσει μια αντίδραση προκειμένου να οδηγήσει σε προϊόντα

Θεωρία των Eyring - Polanyi

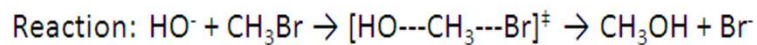
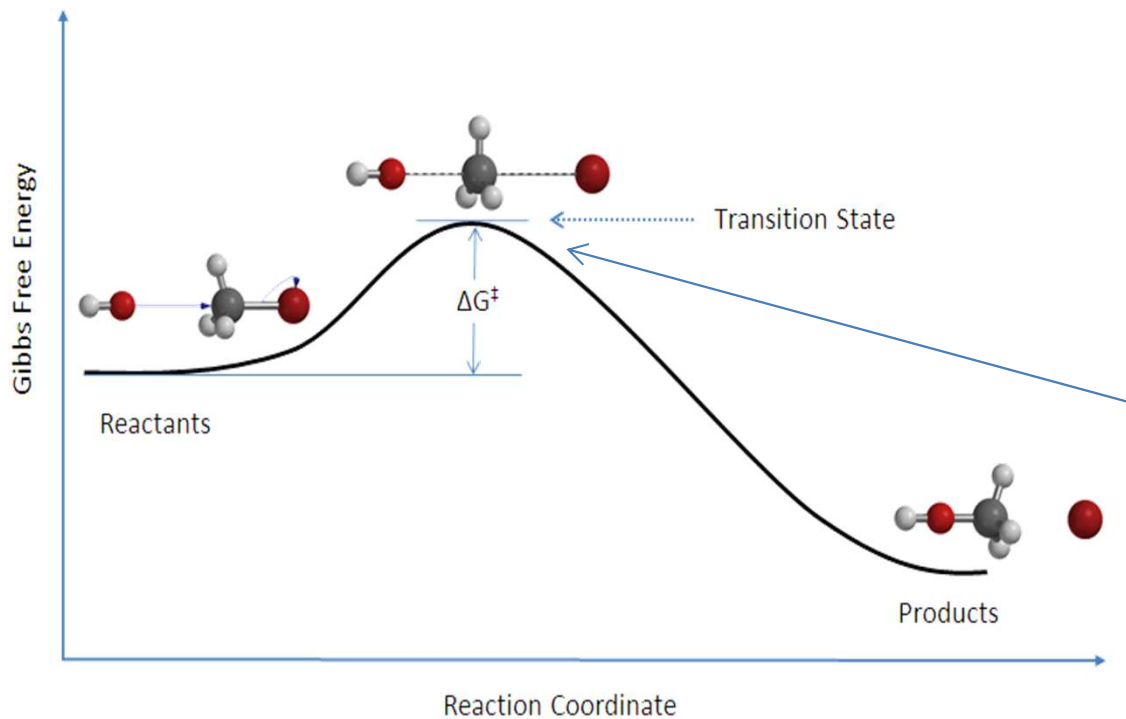


- Η αντίδραση παρουσιάζεται σχηματικά ως $A \rightarrow B$
- Στην πραγματικότητα πραγματοποιείται μέσω του ενεργοποιημένου συμπλόκου AB



Σαγματικό σημείο (saddle point)
Σημείο όπου όλες οι συνιστώσες
είναι ελάχιστες εκτός μιας που
είναι μέγιστη
Θεωρείται ως σημείο ασταθούς
ισορροπίας

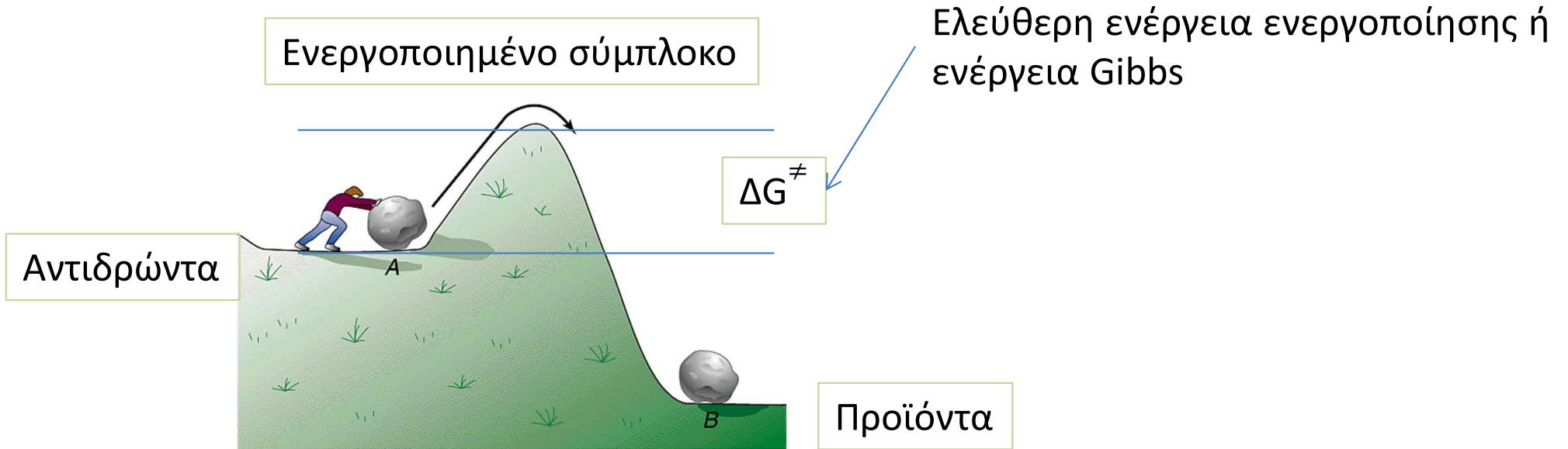
Θεωρία των Eyring - Polanyi



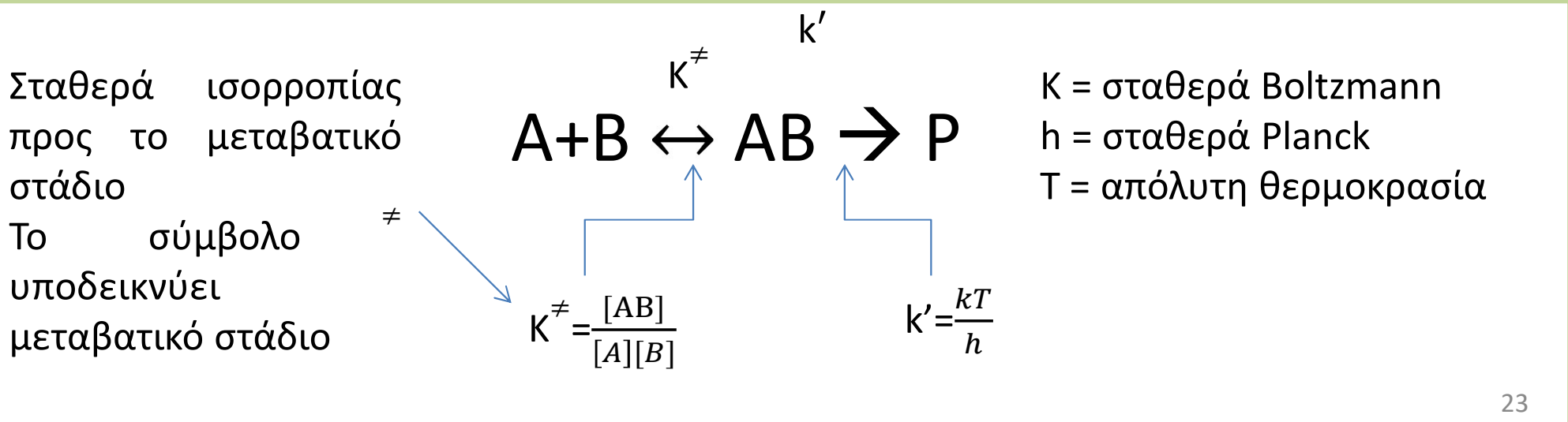
Σαγματικό σημείο (saddle point)
Σημείο όπου όλες οι συνιστώσες
είναι ελάχιστες εκτός μιας που
είναι μέγιστη
Θεωρείται ως σημείο ασταθούς
ισορροπίας

1. Η ταχύτητα αντίδρασης μελετάται μέσω της αντίδρασης σχηματισμού και διάσπασης του **ενεργοποιημένου συμπλόκου**
2. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο βρίσκεται **σε ισορροπία** με τα αντιδρώντα
3. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο μπορεί να μετατραπεί στα προϊόντα της αντίδρασης

Θεωρία των Eyring - Polanyi

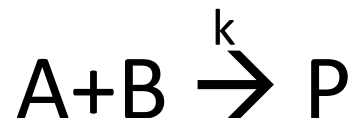


Συνολικά η αντίδραση περιγράφεται ως

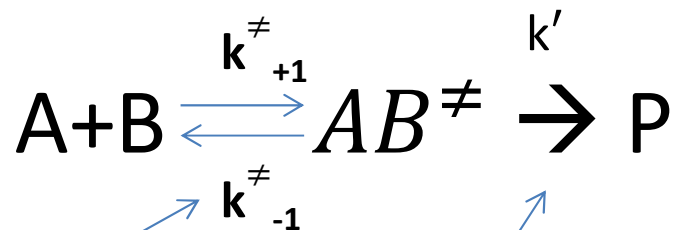


Τελικά λύνουμε δύο παράλληλα δύο εξισώσεις

Μία συνολική αντιδρώντα προς προϊόντα



Και μία που λαμβάνει υπόψη της και το σχηματισμό του ενδιάμεσου που είναι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο



Αποκατάσταση
ισορροπίας με
σταθερά K^{\neq}
 K_{+1}^{\neq} ταχύτητα
 K_{-1}^{\neq} αντίδρασης

Μη αντιστρεπτή
μετατροπή στα
προϊόντα της
αντίδρασης

Ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος P $\frac{dP}{dt}$

$$k[A][B]$$

$$k'[AB^{\neq}]$$

Συνολικά: ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος P

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = k'[AB^{\neq}]$$

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = k'[AB^\ddagger] \quad (1)$$

Διμοριακή σταθερά
σχηματισμού του P από A και B

Διμοριακή σταθερά
διάσπασης του AB προς P

Μπορούμε να γράψουμε τη σταθερά ισορροπίας του σχηματισμού του ενδιάμεσου

$$K_{eq} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \Rightarrow [AB^\ddagger] = K_{eq}[A][B] \quad (2)$$

Αλλά όπως είδαμε πριν

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = k'[AB^\ddagger]$$

$$k[A][B] = k'[AB^\ddagger]$$

$$k[A][B] = k' K_{eq}[A][B] \rightarrow \text{αντικαθιστώντας } [AB^\ddagger] \text{ από την (2)}$$

$$k = k' K_{eq} \quad (3)$$

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = k'[AB^{\neq}]$$

Διμοριακή σταθερά
σχηματισμού του P από A και B

Διμοριακή σταθερά
διάσπασης του AB^{\neq} προς
P

$$k = k' K_{eq}$$

Άρα η σταθερά **k** σχηματισμού του τελικού προϊόντος P εξαρτάται από το ενεργοποιημένο σύμπλοκο

1. την σταθερά ισορροπίας του (**K_{eq}**) και
2. την ταχύτητα διάσπασης του (**k'**)

Στόχος : να υπολογίσουμε τις **k'** και **K_{eq}** ώστε να υπολογίσουμε την **k**

Μπορούμε να γράψουμε τη σταθερά ισορροπίας του σχηματισμού του ενδιαμέσου και τη θερμοδυναμική έκφραση της ελεύθερης ενέργειας ΔG^\ddagger για τον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_{eq} \quad (4)$$

Υπολογίζουμε την K_{eq}

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_{eq} \Rightarrow \ln K_{eq} = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (5)$$

Αλλά $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (6)

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= -RT \ln K_{eq} \Rightarrow \\ \ln K_{eq} &= -\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT} = \frac{T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{RT} = \frac{T\Delta S^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \end{aligned} \quad (7)$$

Αλλαγή προσήμου

ΔH εντροπία για τον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου
 ΔS ενθαλπία για τον σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (8)$$

$$K_{eq} = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (9)$$

Όπως έχουμε δει ήδη

$$k = k' K_{eq} \quad (3)$$

$$k = k' e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

Ο Eyring υπολόγισε ότι η k' ισούται με:

$$k' = \frac{\kappa RT}{Nh} \quad (11)$$

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων

T = απόλυτη θερμοκρασία

N = αριθμός Avogadro

h = σταθερά του Plank

κ = σταθερά μεταφοράς (συνήθως θεωρείται 1)

Τελικά η προηγούμενη σχέση μετατρέπεται σε:

$$k = k' e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

$$k = 200T e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (12)$$

Πως υπολογίζουμε την σταθερά της αντίδρασης;
Συνήθως από την εξίσωση Arrhenius

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

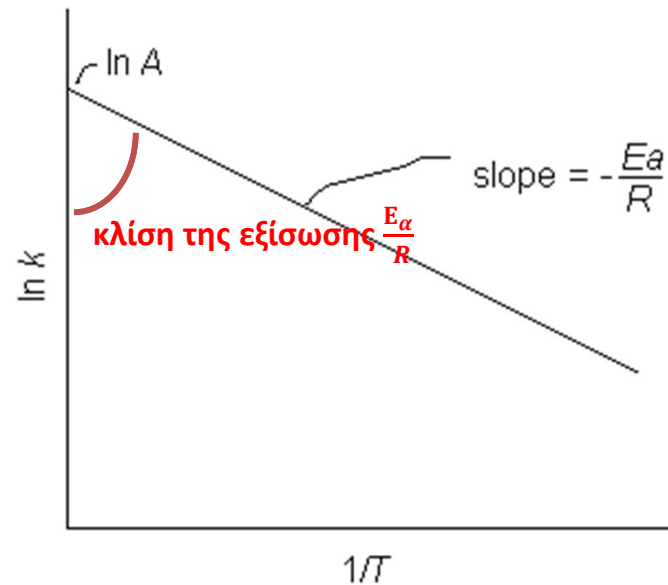
$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT} \text{ ή}$$

εξίσωση που προσεγγίζεται από εξίσωση πρώτης τάξης $y=b+ax$

$$\begin{array}{rcl} \ln k & = & \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \\ \mathbf{y} & = & \mathbf{b} + \mathbf{a} \mathbf{x} \end{array}$$

Γραφική παράσταση του λογαρίθμου της ταχύτητας της εξίσωσης $\ln k$ έναντι του αντίστροφου της θερμοκρασίας $1/T$

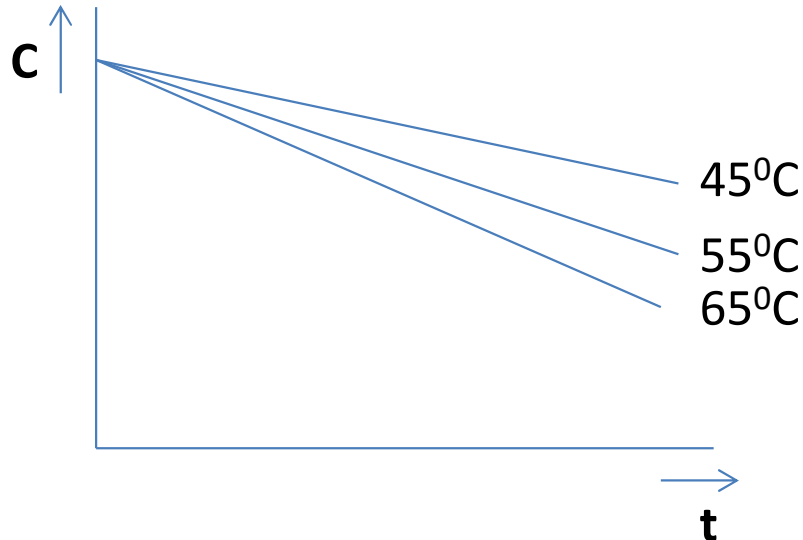
Εύρεση της E_a και του A



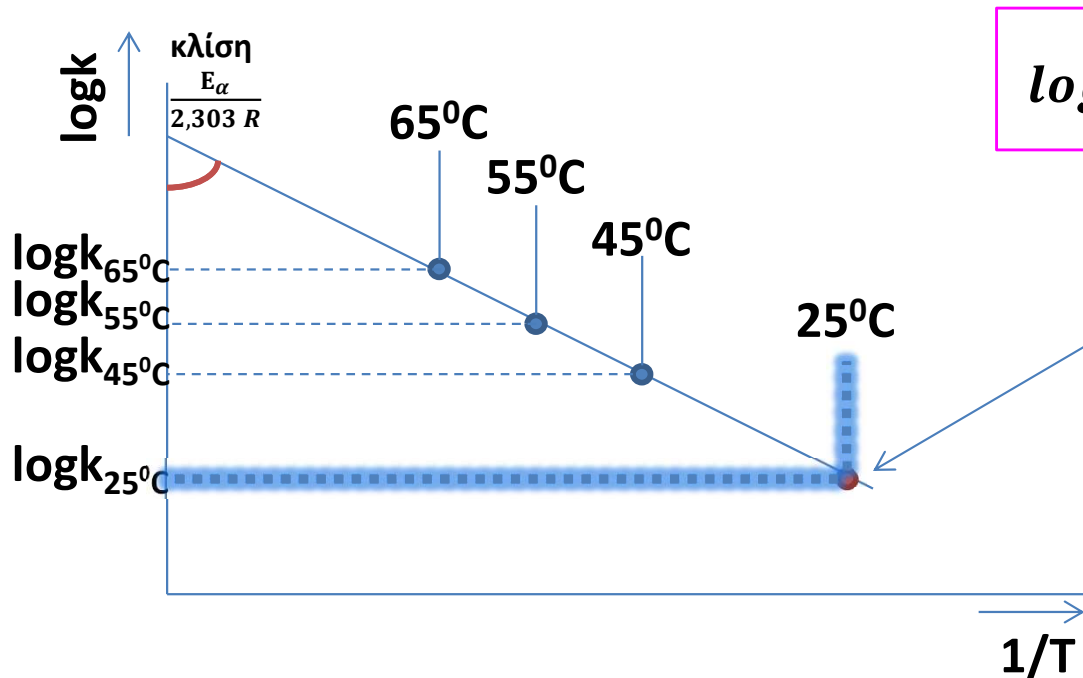
Υπολογισμός της σταθεράς k με την εξίσωση Arrhenius

1η μέθοδος

Λογαριθμική μορφή της εξίσωσης Arrhenius



- Χρησιμοποιούνται τουλάχιστον τρεις θερμοκρασίες **υψηλότερες** από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Οι εξισώσεις σε κάθε θερμοκρασία μετασχηματίζονται σε γραμμικές προκειμένου να βρούμε την τάξη της αντίδρασης π.χ. αν είναι 1^{ης} τάξης $\ln C \propto t$, 2^{ης} τάξης $\frac{1}{C} \propto t$ κ.α.
- Από την κλίση της ευθείας υπολογίζονται οι τιμές k για την κάθε θερμοκρασία π.χ. για αντιδράσεις 1^{ης} τάξης (λύνω ως προς k)
- οι σταθερές π.χ. k_{45} , k_{55} , k_{65} εκφράζονται ως log και τοποθετούνται σε γραφική παράσταση $\log k$ vs $1/T$ (θυμηθείτε την εξίσωση $\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 R T}$)



$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

Μπορεί να υπολογιστεί η $\log k$ και η k σε οποιαδήποτε θερμοκρασία πχ 25°C

Αν υπολογιστεί η k υπολογίζεται και ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$

Μειονεκτήματα ανισόθερμης μεθόδου

1. Παράπλευρες αντιδράσεις π.χ. φωτολύσεις → χρήση σκοτεινόχρωων περιεκτών.
2. Μεταβολή της τάξης αντίδρασης ιδίως σε υψηλές θερμοκρασίες.
3. Αποικοδομήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες που δε συμβαίνουν σε χαμηλότερες.
4. Μικρή ενέργεια ενεργοποίησης που καθιστά δύσκολη την εκτίμηση των πειραματικών δεδομένων.
- 5α. Για ομογενή μίγματα (διαλύματα) → καλά αποτελέσματα
- 5β. Για εναιωρήματα → δεν περιγράφονται καλά, γιατί έχει πολύπλοκη κινητική
- 5γ. Για κρυσταλλικές ουσίες → περιγράφεται ακόμα πιο δύσκολα λόγω της ύπαρξης μεγάλης ποσότητας αντιδρώντων με ίχνη διαλύτη.
6. Για ενώσεις με χαμηλό σημείο τήξης → αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην τήξη της ένωσης → αυξημένη ταχύτητα αντίδρασης

2^η μέθοδος

Ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης του Arrhenius ή μέθοδος των δύο σημείων

Αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 θα υπάρχουν δύο σταθερές k , οι k_1 και k_2 (καθώς η k εξαρτάται από τη θερμοκρασία)

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 &= \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{aligned} \right\} \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

1. Προσδιορισμός την E_a όταν γνωρίζουμε τις k και T
2. Προσδιορισμός την k_1 όταν γνωρίζουμε την E_a και την k_2 μεταξύ δύο θερμοκρασιών T

2η μέθοδος

Ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης Arrhenius

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

Από τη σχέση $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$ μπορούμε στη συνέχεια να υπολογίσουμε την k σε οποιαδήποτε θερμοκρασία π.χ. θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C