



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

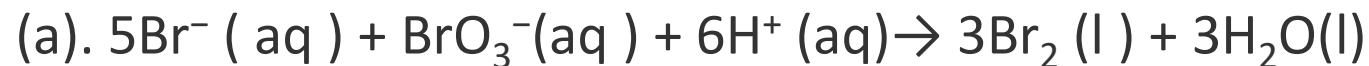
# Χημική κινητική

Διάλεξη 4<sup>η</sup>

Δρ. Ανθή Πανάρα  
Χημικός, MSc, PhD

1

Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης για το κάθε αντιδρών; Ποια είναι συνολική τάξη της αντίδρασης για τις αντιδράσεις που ακολουθούν;



Ο πειραματικός νόμος της ταχύτητας είναι:

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

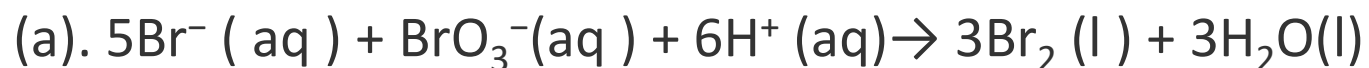


Ο πειραματικός νόμος της ταχύτητας είναι:

$$\text{Rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{5/2}$$

**1**

Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης για το κάθε αντιδρών; Ποια είναι συνολική τάξη της αντίδρασης για τις αντιδράσεις που ακολουθούν;



Ο πειραματικός νόμος της ταχύτητας είναι:

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



Ο πειραματικός νόμος της ταχύτητας είναι:

$$\text{Rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{5/2}$$

### Απάντηση:

(a). Είναι πρώτης τάξης ως προς το  $\text{Br}^-$ , πρώτης τάξης ως προς το  $\text{BrO}_3^-$  και δεύτερης τάξης ως προς το  $\text{H}^+$ . Η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι ίση με  $1+1+2=4$ .

(b). Η τάξη της αντίδρασης ως προς την ακεταλδεΐδη είναι  $5/2$  και συνολική τάξη της αντίδρασης είναι  $5/2$ .



### 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 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

2

Η ταχύτητα της αντίδρασης  $a+2b \rightarrow c$  είναι  $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Αν η συγκέντρωση των  $[a]=[b]=0.2 \text{ M}$  και η σταθερά ταχύτητας στους  $320 \text{ K}$  είναι  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ποια είναι η συνολική τάξη της αντίδρασης;



- Πώς ορίζεται ο νόμος της ταχύτητας;
- Τι καθορίζει την τάξη της αντίδρασης;

**2**

Η ταχύτητα της αντίδρασης  $a+2b \rightarrow c$  είναι  $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Αν η συγκέντρωση των  $[a]=[b]=0.2 \text{ M}$  και η σταθερά ταχύτητας στους  $320 \text{ K}$  είναι  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ποια είναι η συνολική τάξη της αντίδρασης;

### Απάντηση:

$$u = k[a]^n[b]^m$$

$$2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} (0.2 \text{ mol L}^{-1})^n (0.2 \text{ mol L}^{-1})^m$$

$$\frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = (0.2)^{n+m} (\text{mol L}^{-1})^{n+m}$$

$$0.2 (\text{mol L}^{-1}) = (0.2)^{n+m} (\text{mol L}^{-1})^{n+m}$$

Συγκρίνοντας τις δυνάμεις και στις δύο πλευρές.  
Καταλήγουμε ότι η τάξη της αντίδρασης  $m+n=1$

**3**

Βρείτε την τάξη και σταθερά της αντίδρασης για την αντίδραση  $2a + b \rightarrow c$  βάσει των δεδομένων που δίνονται στον πίνακα.

<b>[a]</b>	<b>[b]</b>	<b>U (M s<sup>-1</sup>)</b>
0.2	0.02	0.15
0.4	0.02	0.30
0.4	0.08	1.20

**3**

Βρείτε την τάξη και σταθερά της αντίδρασης για την αντίδραση  $2a + b \rightarrow c$  βάσει των δεδομένων που δίνονται στον πίνακα.

[a]	[b]	U (M s <sup>-1</sup> )
0.2	0.02	0.15
0.4	0.02	0.30
0.4	0.08	1.20

**Απάντηση:**

$$u = k[a]^n[b]^m$$

$$0.15 = k[0.2]^n[0.02]^m \quad (1)$$

$$0.30 = k[0.4]^n[0.02]^m \quad (2)$$

$$1.20 = k[0.4]^n[0.08]^m \quad (3)$$

$$\frac{1.20}{0.3} = \frac{k[0.4]^n[0.08]^m}{k[0.4]^n[0.02]^m}$$

$$4 = \frac{[0.08]^m}{[0.02]^m}$$

$$4 = 4^m$$

$$m = 1$$

$$\frac{0.30}{0.15} = \frac{k[0.4]^n[0.02]^m}{k[0.2]^n[0.02]^m}$$

$$2 = \frac{[0.4]^n}{[0.2]^n}$$

$$2 = 2^n$$

$$n = 1$$

$$u = k[a]^1[b]^1$$

$$0.15 = k[0.2]^1[0.02]^1$$

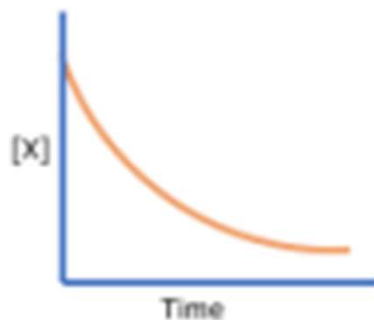
$$\frac{0.15}{[0.2]^1[0.02]^1} = k$$

$$k = 37.5 \text{ mol}^{-1} \text{L}^{-1} \text{s}$$

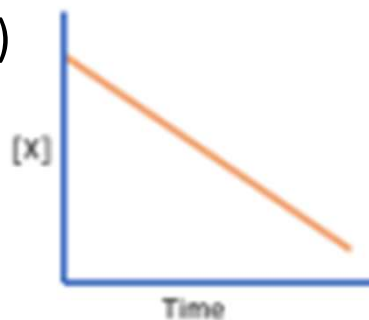


**4** Για τα ακόλουθα διαγράμματα να βρείτε την τάξη της αντίδρασης καθώς και την εξίσωση της ολοκληρωμένης μορφής του νόμου της ταχύτητας για τις αντιδράσεις αυτές.

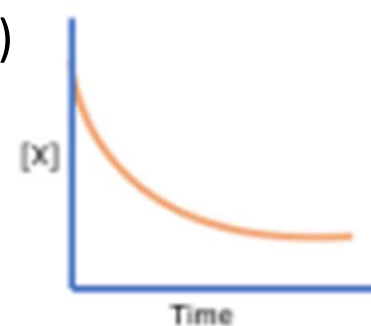
(α)



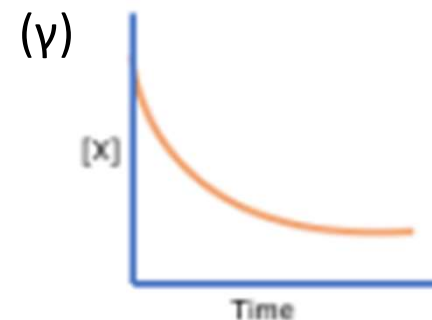
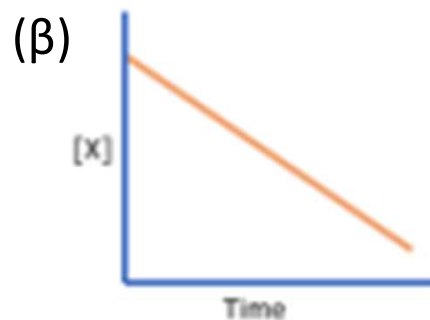
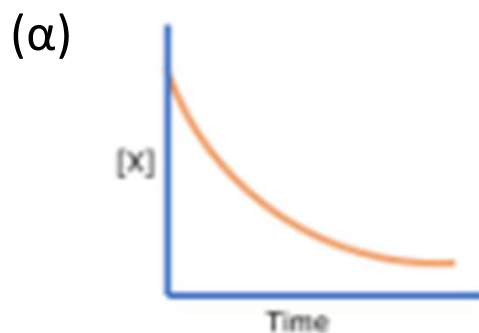
(β)



(γ)



4 Για τα ακόλουθα διαγράμματα να βρείτε την τάξη της αντίδρασης καθώς και την εξίσωση της ολοκληρωμένη μορφής του νόμου της ταχύτητας για τις αντιδράσεις αυτές.



### Απάντηση:

(α) Πρώτης τάξης

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

(β) Μηδενικής τάξης

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

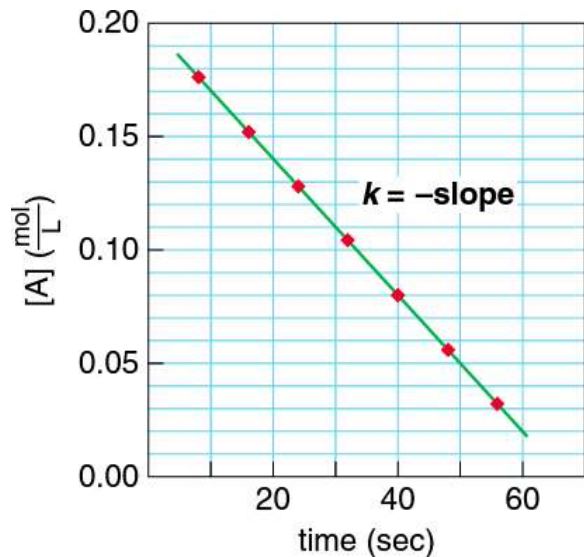
(γ) Δεύτερης τάξης

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



# Εξισώσεις αντιδράσεων και χρόνοι ημιζωής

## Μηδενικής τάξης

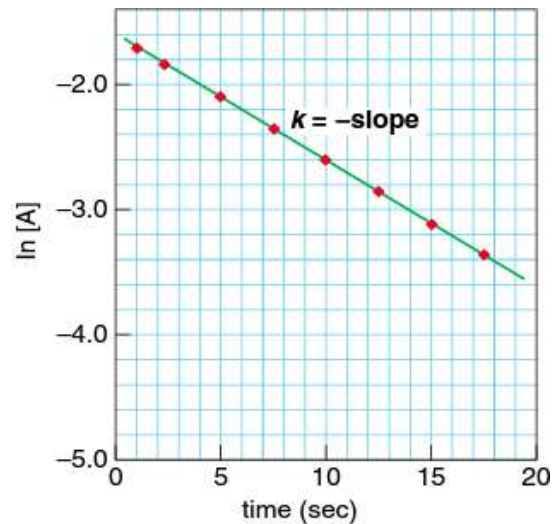


$$[A]_t = -k t + [A]_0$$

η συγκέντρωση του A είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου  
 $C \propto t$

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

## 1ης τάξης

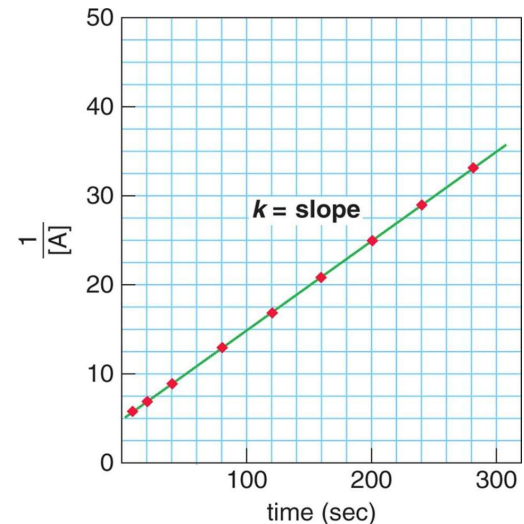


$$\ln[A]_t = -k t + \ln[A]_0$$

ln συγκέντρωσης του A είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου  
 $\ln C \propto t$

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

## 2ης τάξης



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

το αντίστροφο της συγκ. του A είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου  
 $\frac{1}{C} \propto t$

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

**5**

Να βρεθεί ο χρόνος ημιζωής της αντίδρασης καθώς και η τάξη της αντίδρασης, λαμβάνοντας υπόψιν τα δεδομένα του ακόλουθου πίνακα:

<b>Χρόνος sec</b>	<b>Συγκέντρωση mM</b>
0	1000
1	998
4	992
16	968
256	488

**5**

Να βρεθεί ο χρόνος ημιζωής της αντίδρασης καθώς και η τάξη της αντίδρασης, λαμβάνοντας υπόψιν τα δεδομένα του ακόλουθου πίνακα:

Χρόνος sec	Συγκέντρωση mM
0	1000
1	998
4	992
16	968
256	488

### Απάντηση:

Από τα δεδομένα του πίνακα βλέπουμε ότι η συγκέντρωση μειώνεται με σταθερό ρυθμό (2mM/ min).

Ο ρυθμός μείωσης παραμένει σταθερός καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

Η αντίδραση είναι **μηδενικής τάξης**.

Η εξίσωση για μια αντίδραση μηδενικής τάξης είναι

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

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

$$k = \frac{1000 - 998}{1}$$

$$k = 2 \text{ mM sec}^{-1}$$

5 Για το χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}$ ),  
Χρόνος ημιζωής  $t_{1/2} \rightarrow$  ο χρόνος που απαιτείται για να παραμείνει το 50% του  
αντιδρώντος

$$A = \frac{A_0}{2}$$

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

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

$$t_{1/2} = \frac{1000 \text{ mM}}{2 \times 2 \text{ mM s}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 250 \text{ s}$$

6 Μία αντίδραση μηδενικής τάξης είναι κατά 20% ολοκληρωμένη σε 20 minutes. Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς  $k$ . Σε τι χρόνο η αντίδραση θα έχει ολοκληρωθεί κατά 80%;

6

Μία αντίδραση μηδενικής τάξης είναι κατά 20% ολοκληρωμένη σε 20 minutes. Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς k. Σε τι χρόνο η αντίδραση θα έχει ολοκληρωθεί κατά 80%;

### Απάντηση:

Έστω  $A=100M$ ,  $[A]_0 - [A]_{t=20} = 100 - 80 = 20 M$

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

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

$$k = \frac{20M}{20 \text{ min}}$$

$$k = 1M \text{ min}^{-1}$$

Για να υπολογίσω το χρόνο για την ολοκλήρωση της αντίδρασης κατά 80%

Για  $k = 1M \text{ min}^{-1}$  και  $A=100M$ ,  $[A]_0 - [A]_{t=80} = 80 M$

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

$$t = \frac{80M}{1M \text{ min}^{-1}}$$

$$t = 80 \text{ min}$$



**7** Μία αντίδραση πρώτης τάξης ( $A_0 \rightarrow A_t$ ) χρειάζεται 8 ώρες για να ολοκληρωθεί κατά 90%. Υπολογίστε το χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί κατά 80% . Δίνονται ( $\log 5 = 0.6989$ ,  $\log 10 = 1$ ) και  $[A]_0 = 100 \text{ M}$ .



- Ποιος είναι ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας 1<sup>ης</sup> τάξης;
- Πόση είναι η συγκέντρωση του  $A_t$  όταν έχει ολοκληρωθεί κατά 90%;
- Πόση είναι η συγκέντρωση του  $A_t$  όταν έχει ολοκληρωθεί κατά 80%;

7

Μία αντίδραση πρώτης τάξης χρειάζεται 8 ώρες για να ολοκληρωθεί κατά 90%. Υπολογίστε το χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί κατά 80%. Δίνονται ( $\log 5 = 0.6989$ ,  $\log 10 = 1$ ) και  $[A]_0 = 100 \text{ M}$ .

### Απάντηση:

Για μια αντίδραση πρώτης τάξης:

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

$$\log[A]_t = -\frac{k t}{2.303} + \log[A]_0$$

$$\log \frac{[A]_t}{[A]_0} = -\frac{k t}{2.303}$$

$$k = -\frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_t}{[A]_0}$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]_t} \quad (1)$$

Όταν

$t = t_{90\%}$  ;  $[A] = 10 \text{ M}$  (δεδομένου ότι  $t_{90\%} = 8$  ώρες)

$t = t_{80\%}$  ;  $[A] = 20 \text{ M}$

$$k = \frac{2.303}{t_{80\%}} \log \frac{(100)}{(20)}$$

$$t_{80\%} = \frac{2.303}{k} \log 5 \quad (2)$$

Υπολογίζω την τιμή της  $k$ , από τα δεδομένα:

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

$$k = \frac{2.303}{t_{90\%}} \log \frac{100}{10}$$

$$k = \frac{2.303}{8 \text{ hours}} \log 10$$

$$k = \frac{2.303}{8 \text{ hours}}$$

Αντικαθιστώ την τιμή της  $k$ , στην εξίσωση (2)

$$t_{80\%} = \frac{2.303}{\frac{2.303}{8 \text{ hours}}} \log 5$$

$$t_{80\%} = 8 \text{ hours} \times 0.6989$$

$$t_{80\%} = 5.59 \text{ hours}$$

Δείξτε ότι στην περίπτωση μιας αντίδρασης πρώτης τάξης, ο χρόνος που απαιτείται για την 99.9% ολοκλήρωση της είναι περίπου δέκα φορές ίσος με το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης κατά 50%. Έστω  $[A]_0 = 100 \text{ M}$ .



- Ποιος είναι ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας 1<sup>ης</sup> τάξης;
- Πόση είναι η συγκέντρωση του A<sub>t</sub> όταν έχει ολοκληρωθεί κατά 99.9%;
- Ποιος είναι ο χρόνος ημιζωής για μια αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης;

Δείξτε ότι στην περίπτωση μιας αντίδρασης πρώτης τάξης, ο χρόνος που απαιτείται για την 99.9% ολοκλήρωση της είναι περίπου δέκα φορές ίσος με το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης κατά 50%. Έστω  $[A]_0 = 100 \text{ M}$

### Απάντηση:

Για  $[A]_0 = 100 \text{ M}$ ,

Όταν  $t = t_{99.9\%}$   $[A] = (100 - 99.9) = 0.1$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

$$t_{99.9\%} = \frac{2.303}{k} \log \left( \frac{100}{0.1} \right)$$

$$t_{99.9\%} = \frac{2.303}{k} \log 1000$$

$$t_{99.9\%} = \frac{2.303}{k} (3)$$

$$t_{99.9\%} = \frac{6.909}{k}$$

$$t_{99.9\%} = 10 \times \frac{0.69}{k}$$

$$t_{99.9\%} = 10 t_{1/2}$$

9

Ο χρόνος ημιζωής για μια αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης  $x \rightarrow y$  είναι  $6.932 \times 10^4$ s στους 500K. Τι ποσοστό του  $x$  μπορεί να αποσυντεθεί όταν θερμανθεί στους 500K για 100 min. Δίνεται ( $e^{0.06} = 1.06$ ).

Ο χρόνος ημιζωής για μια αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης  $x \rightarrow \gamma$  είναι  $6.932 \times 10^4 \text{s}$  στους 500K. Τι ποσοστό του  $x$  μπορεί να αποσυντεθεί όταν θερμανθεί στους 500K για 100 min. Δίνεται ( $e^{0.06} = 1.06$ ).

### Απάντηση:

Δεδομένου ότι το  $t_{1/2} = 0.6932 \times 10^4 \text{ s}$ , για  $t=100 \text{ min}$ , ποιο είναι το ποσοστό

$$[ [A_0] - [A] / [A_0] ] \times 100 = ;$$

Ξέρουμε ότι σε μια αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης  $\rightarrow$

$$t_{1/2} = \frac{0.6932}{k}$$

$$k = \frac{0.6932}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{0.6932}{6.932 \times 10^4} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

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

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

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times 100 \text{ min} \times 60 \text{ s}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 0.06$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{0.06}$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = 1.06$$

$$\frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \times 100 = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \times 100 = \left(1 - \frac{1}{1.06}\right) \times 100 = 5.6\%$$