



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

# Χημική κινητική

Διάλεξη 5<sup>η</sup>

Δρ. Ανθή Πανάρα  
Χημικός, MSc, PhD

1

Για την αντίδραση  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  στους 298K, η ελεύθερη ενέργεια του σχηματισμού Gibbs για το  $\text{CO}_2$  και  $\text{CO}$  είναι  $-394.4$  και  $-137.2$   $\text{KJ mole}^{-1}$ , αντίστοιχα.

Η  $\Delta G$  της αντίδρασης είναι  $-814.4$   $\text{KJ mole}^{-1}$ , και οι μερικές πιέσεις (ανάλογες των συγκεντρώσεων, νόμος Rault) στους  $25^\circ\text{C}$  είναι για το  $\text{CO} = 0.25$  atm και για το  $\text{CO}_2 = 0.45$  atm. Πόση είναι η μερική πίεση του  $\text{O}_2$ ;

Για την αντίδραση  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  στους 298K, η ελεύθερη ενέργεια του σχηματισμού Gibbs για το  $\text{CO}_2$  και  $\text{CO}$  είναι  $-394.4$  και  $-137.2$   $\text{kJ mole}^{-1}$ , αντίστοιχα.

Η  $\Delta G$  της αντίδρασης είναι  $-814.4$   $\text{kJ mole}^{-1}$ , και οι μερικές πιέσεις (ανάλογες των συγκεντρώσεων, νόμος Rault) στους  $25^\circ\text{C}$  είναι για το  $\text{CO} = 0.25$  atm και για το  $\text{CO}_2 = 0.45$  atm. Πόση είναι η μερική πίεση του  $\text{O}_2$ ;

### Απάντηση:

#### 1. Υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού $\Delta G^\circ$

$\Delta G^\circ = [(\sum \Delta G^\circ_{\text{προϊόντων}}) \times \text{στοιχειομετρική τους αναλογία}] - [(\sum \Delta G^\circ_{\text{αντιδρώντων}}) \times \text{στοιχειομετρική τους αναλογία}]$

$$\Delta G^\circ = 2[G^\circ_{\text{CO}_2}] - [2G^\circ_{\text{CO}} + G^\circ_{\text{O}_2}]$$

$$\Delta G^\circ = -788.8 - [-274.4 + 0]$$

$$\Delta G^\circ = -514.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### 2. Βρίσκουμε το $Q$ , χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\ln Q = \frac{\Delta G - \Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln Q = \frac{-814.4 \text{ kJ mol}^{-1} + 514.4 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$\ln Q = -0.12$$

$$Q = 0.886$$

1

Απάντηση:

3. Βρίσκουμε τη μερική πίεση του O<sub>2</sub> από την Q

$$Q = \frac{(P_{co2})^2}{(P_{co})^2(P_{o2})}$$

$$(P_{o2}) = \frac{(P_{co2})^2}{(P_{co})^2 Q}$$

$$(P_{o2}) = \frac{(0.45)^2}{(0.25)^2 \times 0.886}$$

$$(P_{o2}) = 3.65 \text{ atm}$$



## Σχέση μεταξύ $\Delta G^\circ$ και $K$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

- Σε ισορροπία,  $\Delta G = 0$  και  $Q = K$
- Η αντίδραση μεταβάλλεται:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

ή

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$



2

Να βρεθεί η Κ της αντίδρασης  $3/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_3$  στους 298, όταν η  $\Delta G^0$  είναι 16.3 KJ/mol (συνθήκες ισορροπίας).

2

Να βρεθεί η Κ της αντίδρασης  $3/2 \text{ O}_2 \leftrightarrow \text{O}_3$  στους 298, όταν η  $\Delta G^0$  είναι 16.3 KJ/mol (συνθήκες ισορροπίας).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = - 2.303RT \log K$$

Όπου  $R=8.314\text{J/K}\cdot\text{mol}$

$\Delta G^0 = 16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

$T=298 \text{ K}$

$$\Delta G^0 = - 2.303RT \log K$$

$$\log K = \frac{\Delta G^0}{- 2.303RT}$$

$$\log K_p = \frac{16300 \text{ J mol}^{-1}}{- 2.303 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$\log K_p = -2.85$$

$$K_p = 0.0014$$

3

Η αποσύνθεση του  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  στους 600K στην αέρια φάση σε  $\text{Cl}_2$  και  $\text{O}_2$  είναι μια αντίδραση πρώτης τάξης. Μετά από 3 λεπτά στους 600K, η πίεση του  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  πέφτει από τα 0.12 στα 0.04 atm. Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας σε  $\text{s}^{-1}$ .



- Ποιος είναι ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας 1<sup>ης</sup> τάξης;

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

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



Η αποσύνθεση του  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  στους 600K στην αέρια φάση σε  $\text{Cl}_2$  και  $\text{O}_2$  είναι μια αντίδραση πρώτης τάξης. Μετά από 3 λεπτά στους 600K, η πίεση του  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  πέφτει από τα 0.12 στα 0.04 atm. Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας σε  $\text{s}^{-1}$ .

### Απάντηση:

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

$$k = \frac{2.303}{3 \text{ min}} \log \frac{(0.12)}{(0.04)}$$

$$k = \frac{2.303}{3 \text{ min}} \log(3)$$

$$k = 0.3663 \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{0.3663}{60} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0.0061 \text{ s}^{-1}$$



## 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

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

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

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων

T = απόλυτη θερμοκρασία

E<sub>a</sub> = ενέργεια ενεργοποίησης

4

Η σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης στους  $127\text{ }^{\circ}\text{C}$  και στους  $200\text{ K}$  είναι  $0.04$  και  $0.02\text{ s}^{-1}$  αντίστοιχα. Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ . Θεωρείστε ότι ισχύει η εξίσωση του Arrhenius.



- Ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης του Arrhenius ή μέθοδος των δύο σημείων

4

Η σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης στους 127 °C και στους 200 K είναι 0.04 και 0.02 s<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης E<sub>a</sub>. Θεωρείστε ότι ισχύει η εξίσωση του Arrhenius.

**Απάντηση:**

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

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$T_2 = 127^\circ\text{C} + 273 = 400\text{K}, k_2 = 0.04 \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 = 200 \text{ K}, k_1 = 0.02 \text{ s}^{-1}$$

$$\log \left( \frac{0.04 \text{ s}^{-1}}{0.02 \text{ s}^{-1}} \right) = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{400\text{K} - 200\text{K}}{400\text{K} \times 200\text{K}} \right)$$

$$\log(2) = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{400\text{K}} \right)$$

$$E_a = \log(2) \times 2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400\text{K}$$

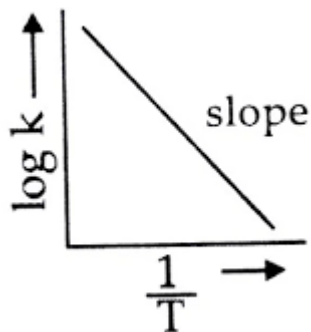
$$E_a = 2305 \text{ J mol}^{-1}$$

5

Η σταθερά ταχύτητα  $k$  μιας αντίδρασης ποικίλει με τη θερμοκρασία  $T$  σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση του Arrhenius.

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

Όπου  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Όταν η γραφική παράσταση είναι  $\log k$  Vs  $1/T$ , προκύπτει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $-2000K$ . Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης.



5

Η σταθερά ταχύτητα  $k$  μιας αντίδρασης ποικίλει με τη θερμοκρασία  $T$  σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση του Arrhenius.

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

Όπου  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Όταν η γραφική παράσταση είναι  $\log k$  Vs  $1/T$ , προκύπτει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $-2000K$ . Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης.

Απάντηση:

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

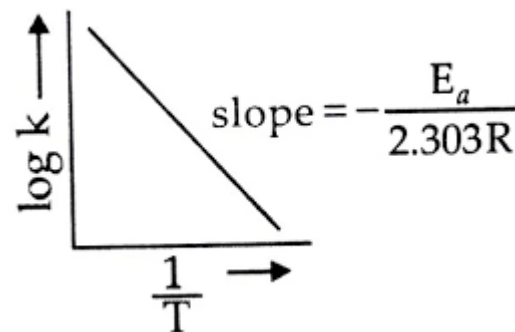
$$y = b + a x$$

$$\alpha = -\frac{E_a}{2.303 R}$$

$$E_a = -\alpha \times 2.303 R$$

$$E_a = -(-2000K) \times 2.303 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 38294 \text{ J mol}^{-1}$$





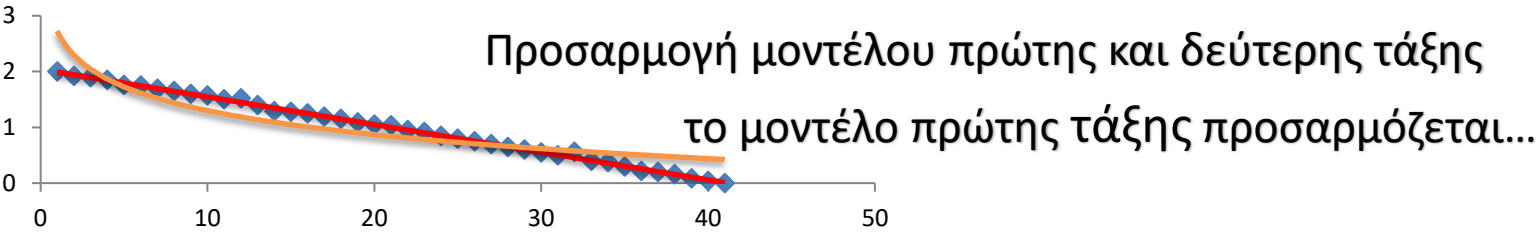
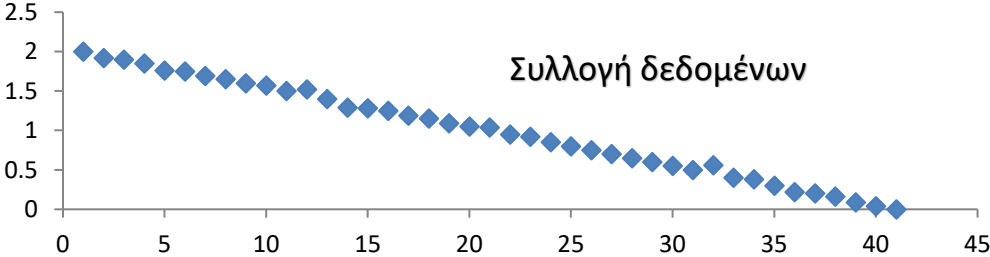
# Πειραματικός προσδιορισμός της τάξης αντίδρασης



## 1. Μέθοδος των κινητικών εξισώσεων

α. συλλογή πειραματικών δεδομένων

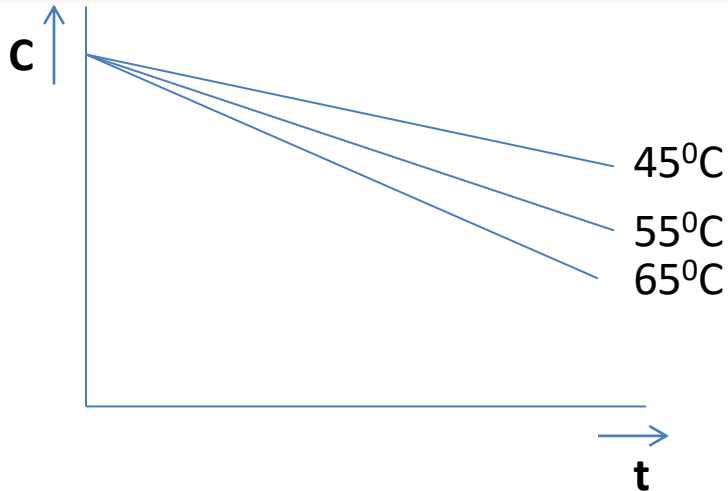
β. έλεγχος προσαρμογής των δεδομένων σε εξισώσεις μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης



## Υπολογισμός της σταθεράς k με την εξίσωση Arrhenius

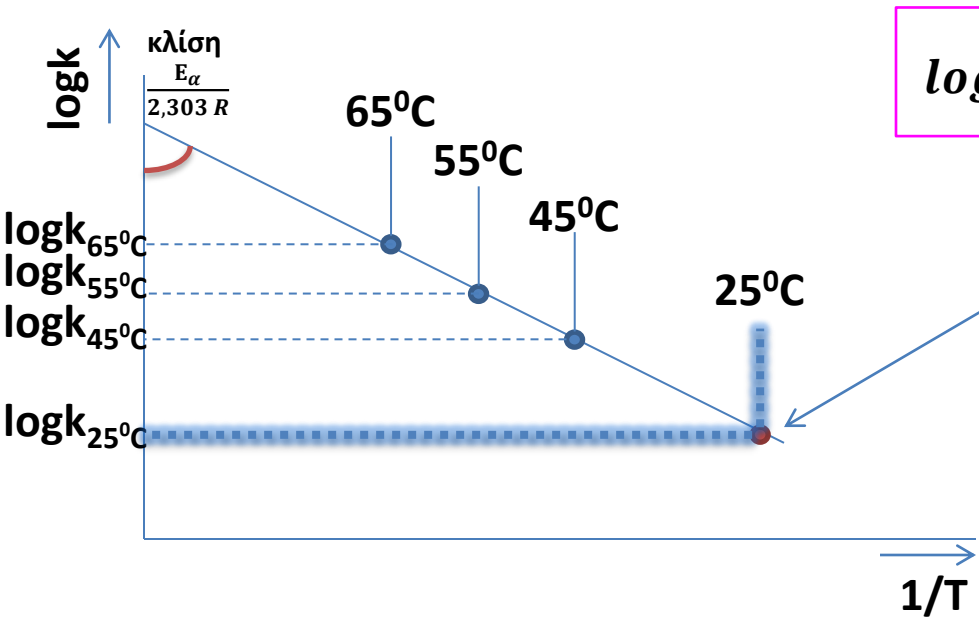
### 1η μέθοδος

### Λογαριθμική μορφή της εξίσωσης Arrhenius-Ανισόθερμη μέθοδος



- 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<sup>ης</sup> τάξης  $\ln C \propto t$ , 2<sup>ης</sup> 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<sup>ης</sup> τάξης (λύνω ως προς k)
- οι σταθερές π.χ. k<sub>45</sub>, k<sub>55</sub>, k<sub>65</sub> εκφράζονται ως log και τοποθετούνται σε γραφική παράσταση logk 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

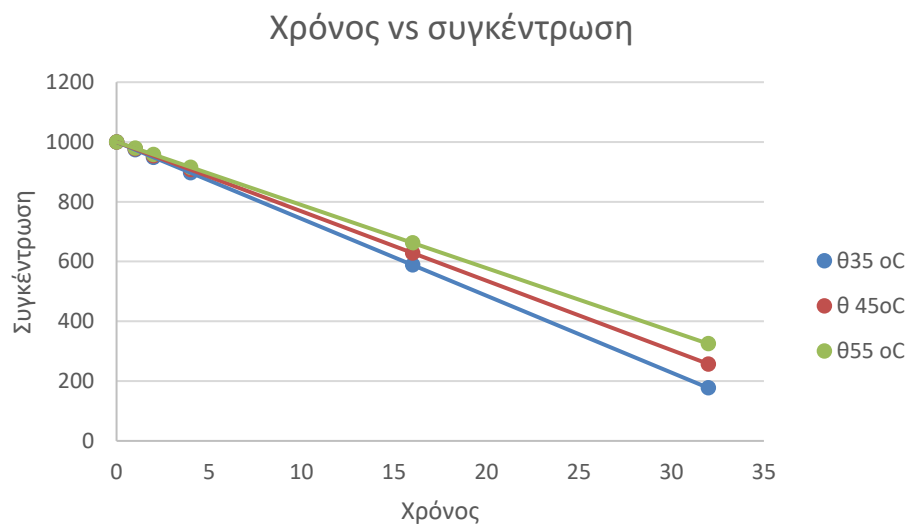
Αν υπολογιστεί η  $k$  υπολογίζεται και ο χρόνος ημιζωής  $t_{1/2}$

Να υπολογιστεί η σταθερά  $k$  της αντίδρασης για θερμοκρασία 25 °C.

θ 35°C	
Χρόνος	Συγκέντρωση
0	1000
1	974.3
2	948.6
4	897.2
16	588.7
32	177.4

θ 45 °C	
Χρόνος	Συγκέντρωση
0	1000
1	976.8
2	953.6
4	907.2
16	628.1
32	257.2

θ 55 °C	
Χρόνος	Συγκέντρωση
0	1000
1	978.9
2	957.8
4	915.6
16	662.6
32	325.1



Να υπολογιστούν:

α) η σταθερά  $k$  της αντίδρασης για θερμοκρασία  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

β) η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$

γ) ο χρόνος ημιζωής στους  $25^{\circ}\text{C}$  και στους  $45^{\circ}\text{C}$ .

$\theta\ 35^{\circ}\text{C}$	
Χρόνος	Συγκέντρωση
0	1000
1	974.2
2	948.4
4	896.8
16	587.3
32	174.7

$\theta\ 45\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Χρόνος	Συγκέντρωση
0	1000
1	976.7
2	953.4
4	906.9
16	627.4
32	254.8

$\theta\ 55\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Χρόνος	Συγκέντρωση
0	1000
1	978.8
2	957.7
4	915.4
16	661.5
32	323.0

α) η σταθερά  $k$  της αντίδρασης για θερμοκρασία  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### Απάντηση:

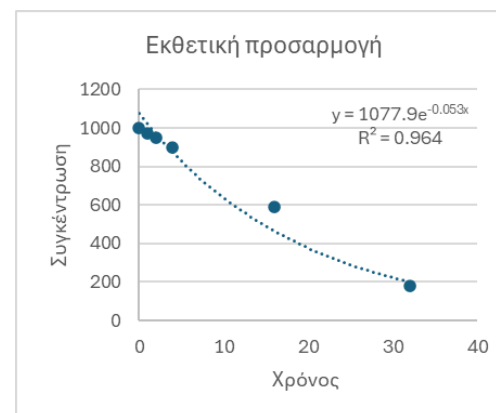
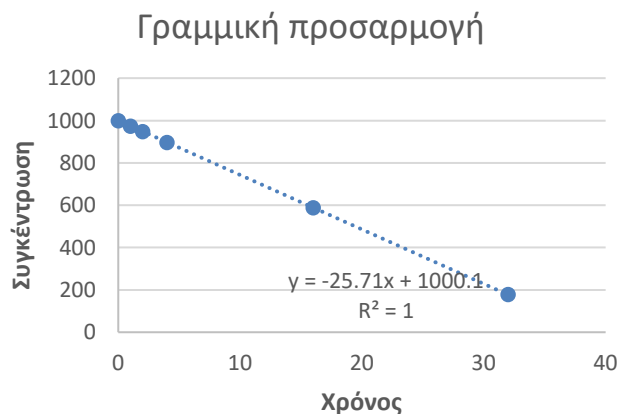
Αρχικά θα πρέπει να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης.

1<sup>ος</sup> τρόπος: Να παρατηρηθεί η μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο

2<sup>ος</sup> τρόπος: Να γίνουν τα διαγράμματα της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου και να δούμε **με ποιο μοντέλο περιγράφεται καλύτερα ( $R^2$ )**

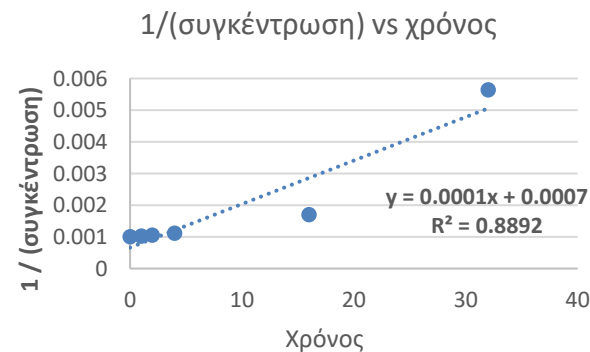
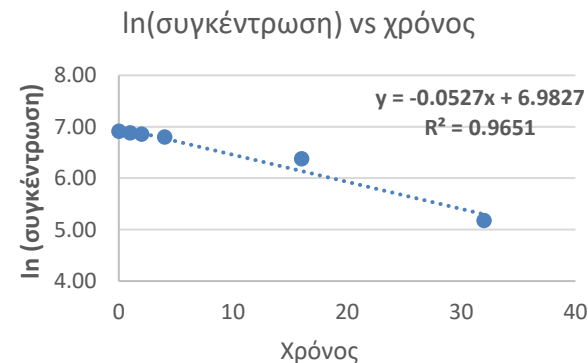
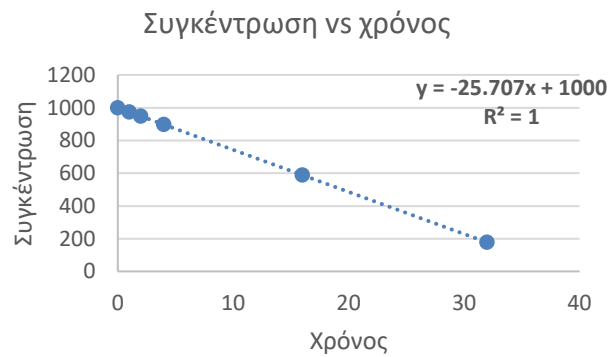
Συγκέντρωση συναρτήσει του χρόνου και επιλέγουμε:

- Γραμμική προσαρμογή  $\rightarrow$  μηδενικής τάξης
- Εκθετική προσαρμογή  $\rightarrow$  πρώτης τάξης
- Αντίστροφη προσαρμογή  $\rightarrow$  δεύτερης τάξης



**3<sup>ος</sup> τρόπος: Να μετασχηματιστούν οι εξισώσεις ώστε να δούμε με ποιο μοντέλο περιγράφεται καλύτερα η προσαρμογή της ευθείας.**

- Γραμμική προσαρμογή  $\rightarrow$  μηδενικής τάξης (συγκέντρωση =  $f(t)$ )
- Λογαριθμική προσαρμογή  $\rightarrow$  πρώτης τάξης ( $\ln(\text{συγκέντρωση}) = f(t)$ )
- Αντίστροφη προσαρμογή  $\rightarrow$  δεύτερης τάξης ( $1/\text{συγκέντρωση} = f(t)$ )



$$\Gamma\lambda T = (273 + 35)K$$

$$[A]_t = -k_1 t + [A]_0$$

$$k_1 = \frac{[A]_0 - [A]_t}{t}$$

$$k_1 = \frac{1000 - 974.2}{1}$$

$$k_1 = 25.8 \text{ mM sec}^{-1}$$

$$\Gamma\lambda T = (273 + 45)K$$

$$[A]_t = -k_2 t + [A]_0$$

$$k_2 = \frac{[A]_0 - [A]_t}{t}$$

$$k_2 = \frac{1000 - 976.7}{1}$$

$$k_2 = 23.3 \text{ mM sec}^{-1}$$

$$\Gamma\lambda T = (273 + 55)K$$

$$[A]_t = -k_3 t + [A]_0$$

$$k_3 = \frac{[A]_0 - [A]_t}{t}$$

$$k_3 = \frac{1000 - 978.8}{1}$$

$$k_3 = 21.2 \text{ mM sec}^{-1}$$

$$\Gamma\lambda 35 \text{ }^\circ\text{C} = 308 \text{ K}$$

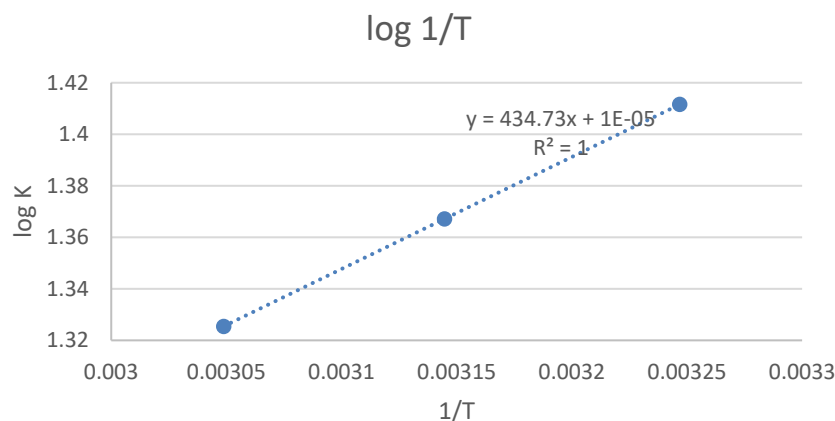
$$1/T = 0.003247 \quad \log k_1 = 1.411$$

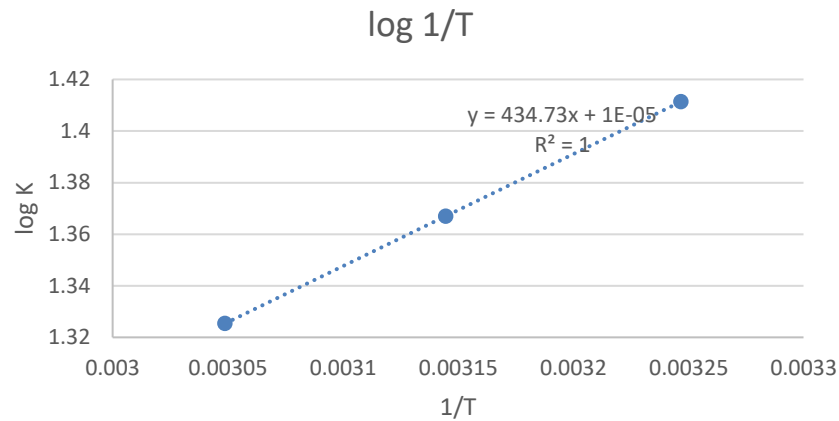
$$\Gamma\lambda 45 \text{ }^\circ\text{C} = 318 \text{ K}$$

$$1/T = 0.003145 \quad \log k_2 = 1.366$$

$$\Gamma\lambda 55 \text{ }^\circ\text{C} = 328 \text{ K}$$

$$1/T = 0.003049 \quad \log k_3 = 1.325$$





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

$$y = b + a x$$

$1E^{-05}$       $434.73$

$$\frac{E_a}{2.303 R} = 434.73$$

$$\log A = 1E^{-05}$$

Για  $T = (273 + 25) = 298 \text{ K}$

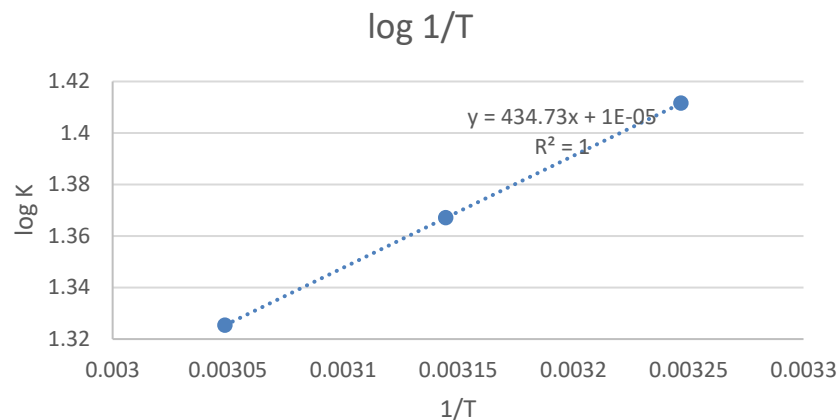
$$y = 1E^{-05} + 434.73 \left( \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\log k = 1E^{-05} + 434.73 \left( \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\log k = 1.458$$

$$k = 28.7$$

β) Να υπολογιστεί η  $E_a$



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

$$\frac{E_a}{2.303 \times R} = 434.73$$

$$E_a = 434.73 \times 2.303 \times R$$

$$E_a = 434.73 \text{ K} \times 2.303 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 8324 \text{ J mol}^{-1}$$



γ) Να βρεθεί ο χρόνος ημιζωής στους 25°C και στους 45°C. Δίνεται ότι το  $A_0$  είναι 1000 mM

Για  $\theta=25^\circ\text{C}$

$$[A]_t = -k_4 t + [A]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0 - [A]_t}{k_4}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0 - \frac{[A]_0}{2}}{k_4}$$

$$t_{1/2} = \frac{1000\text{mM} - 500\text{mM}}{28.7 (\text{mM}/\text{sec})}$$

$$t_{1/2} = 17.4 \text{ sec}$$

Για  $\theta=45^\circ\text{C}$

$$[A]_t = -k_2 t + [A]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0 - [A]_t}{k_2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0 - \frac{[A]_0}{2}}{k_2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1000 \text{ mM} - 500\text{mM}}{23.3(\text{mM}/\text{sec})}$$

$$t_{1/2} = 21.5 \text{ sec}$$