

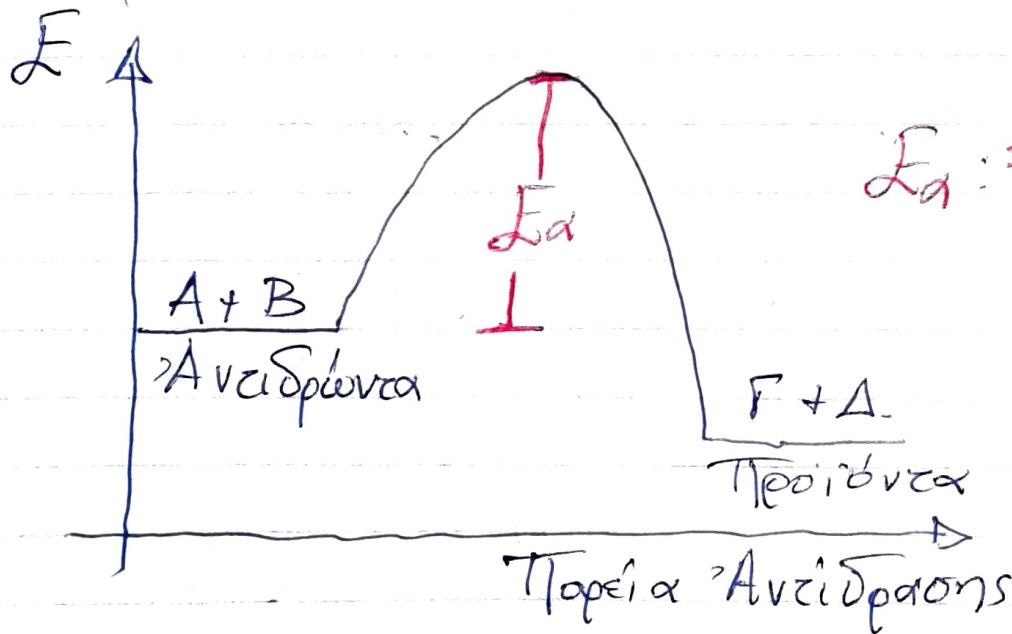
## Κεφάλαιο 3ο

① Χημική Κινητική - Ενέργεια Ενεργοποίησης ( $E_a$ )

A) Χημική Κινητική  
Μετράει την ταχύτητα και τον μηχανισμό

B)  $E_a$   
Εμπνέεται με τις θεωρίες:

- i) των συγκρούσεων - αποζεωστατικές κρούσεις
- ii) της μεταβατικής κατάστασης - ενεργοποιημένο σύμπλοκο



$E_a$ :  $\text{Ενεργειακό Φράγμα}$

# Π-10 (Α-Διάγραμμα Ea με ΔH)

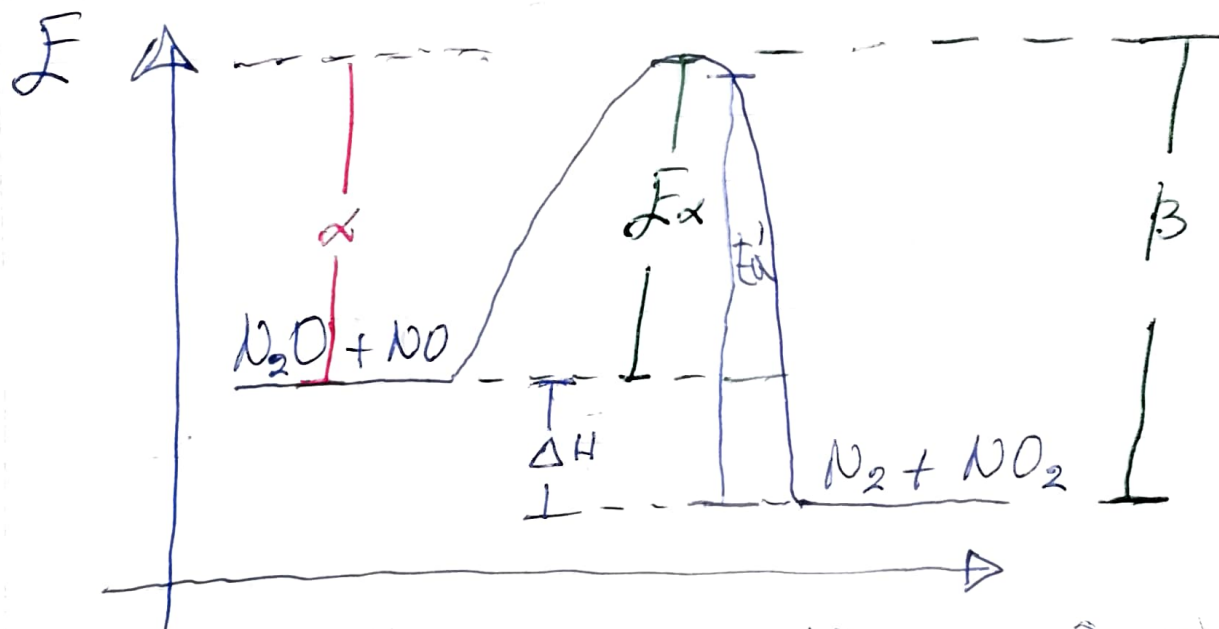
Δίνεται η αντίδραση:



Με βάση το διάγραμμα στην άσκηση,

- α) βρείτε αν  $\Delta H > 0$  ή  $\Delta H < 0$
- β) α)  $a = 200\text{KJ}$  και  $b = 350\text{KJ}$ 
  - i)  $\Delta H = ?$  Jns (1)
  - ii)  $E_a = ?$  Jns (1)
  - iii)  $E_a' = ?$  Jns αντίστροφης Jns (1)

1 Υ2Η



α)  $H_{\text{np}} < H_{\text{απ}} \Leftrightarrow H_{\text{np}} - H_{\text{απ}} < 0 \Leftrightarrow \Delta H < 0 \Leftrightarrow (1) \text{ εξω.}$

- β)
  - i)  $\Delta H = a - b = -150\text{KJ}$
  - ii)  $E_a = a = 200\text{KJ}$
  - iii)  $E_a' = E_a + |\Delta H| = b = 350\text{KJ}$

## ② Ταχύτητα αντίδρασης

### A) Ορισμός

$$v = \frac{dC}{dt}$$

$dC$ : μεταβολή συγκεντρώσεως σε M

$dt$ : αντίστοιχος χρόνος σε s (ή min ή h)

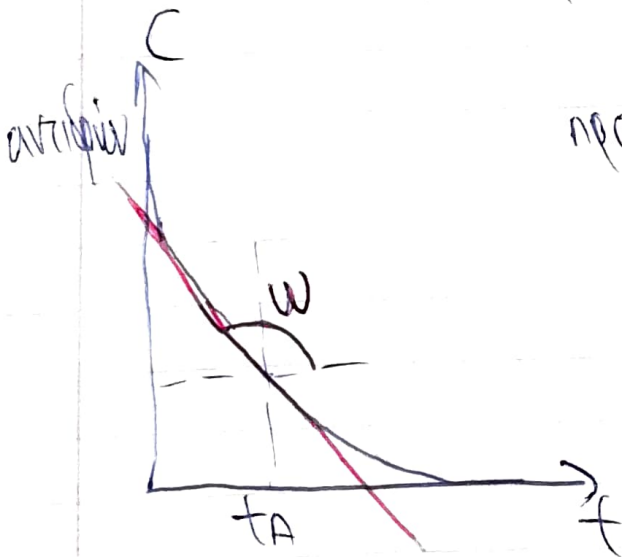
$v$ : ταχύτητα αντίδρασης σε M/s (ή M/min ή M/hour)

### B) Όσκιωστα

$$v = \frac{dC}{dt}$$

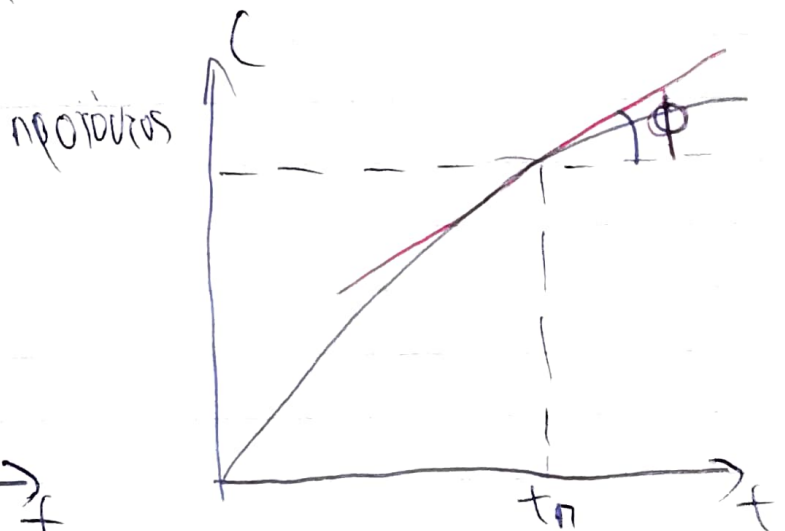
$$dt \rightarrow 0$$

Υπολογίζεται: i) με την βοήθεια της εφ. σε διάγραμμα  $C-t$   
ii) ενσωματώνοντας τις όσκιωστες συγκεντρώσεις



$$v_A = -\epsilon\phi\omega = -\frac{dC}{dt}$$

$$\epsilon\phi\omega < 0$$



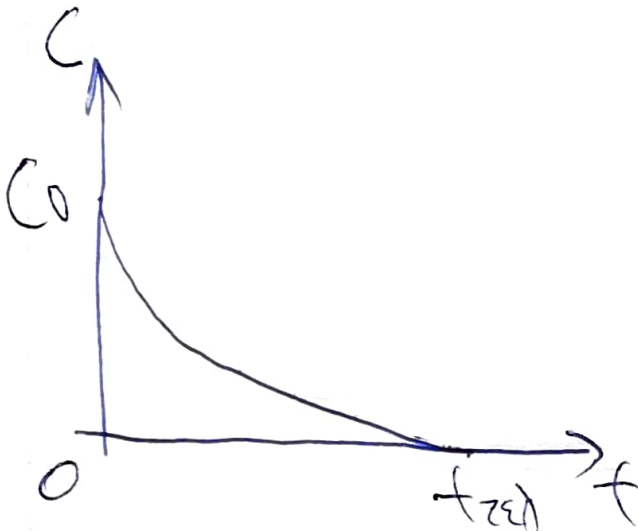
$$v_n = \epsilon\phi\phi = \frac{dC}{dt}$$

$$\epsilon\phi\phi > 0$$

Γ Υμ εση

$$U = \frac{dC}{dt}$$

$$dt \rightarrow 0$$



$$\begin{aligned}\bar{U}_\mu &= \frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{0 - C_0}{t_{\epsilon\sigma\eta} - 0} = \\ &= \frac{C_0}{t_{\epsilon\sigma\eta}}\end{aligned}$$

Συνήθως το  $t_{\epsilon\sigma\eta}$  είναι ένα «μεγαλό» χρονικό διάστημα

Παρατήρηση

Στην γενική αντίδραση μορφής:



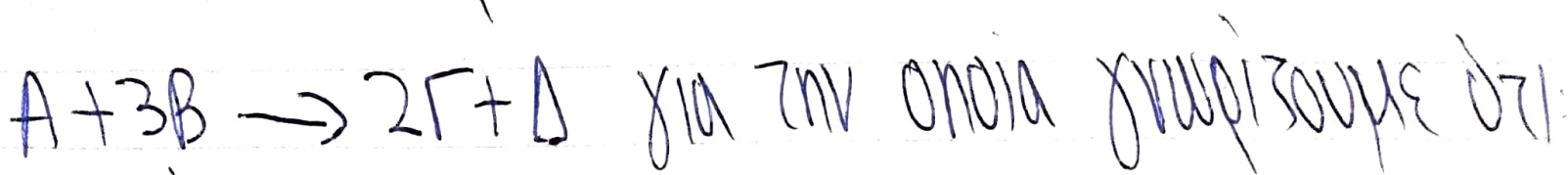
$$U = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dB}{dt} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\Gamma}{dt} =$$

$$= \frac{1}{\delta} \cdot \frac{d\Delta}{dt}$$

$$\text{ή } \boxed{U = \frac{V_A}{a} = \frac{V_B}{b} = \frac{V_\Gamma}{\gamma} = \frac{V_\Delta}{\delta}}$$

11-20 (B - Άλλοι υπολογισμοί ταχύτητας)

Δίνεται η αντίδραση:



αρχικά  $[A] = 3M$ , ενώ σε  $t = 1 \text{ min}$ , γίνεται

$[A] = 1M$ . Υπολογίσε:  $v_A =$ ;  $v =$ ;  $v_\Gamma =$ ;  
 $[\Gamma] =$ ;

ΛΥΣΗ

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1-3}{1-0} = 2M/\text{min}$$

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{2}{1} = 2M/\text{min}$$

$$v = \frac{v_\Gamma}{\gamma} \Rightarrow 2 = \frac{v_\Gamma}{2} \Rightarrow v_\Gamma = 4M/\text{min}$$

$$v_\Gamma = \frac{dC_\Gamma}{dt} = \frac{C_{\Gamma, \text{τελ}} - C_{\Gamma, \text{αρχ}}^0}{1-0} \Rightarrow 4 = \frac{C_\Gamma}{1} \Rightarrow$$

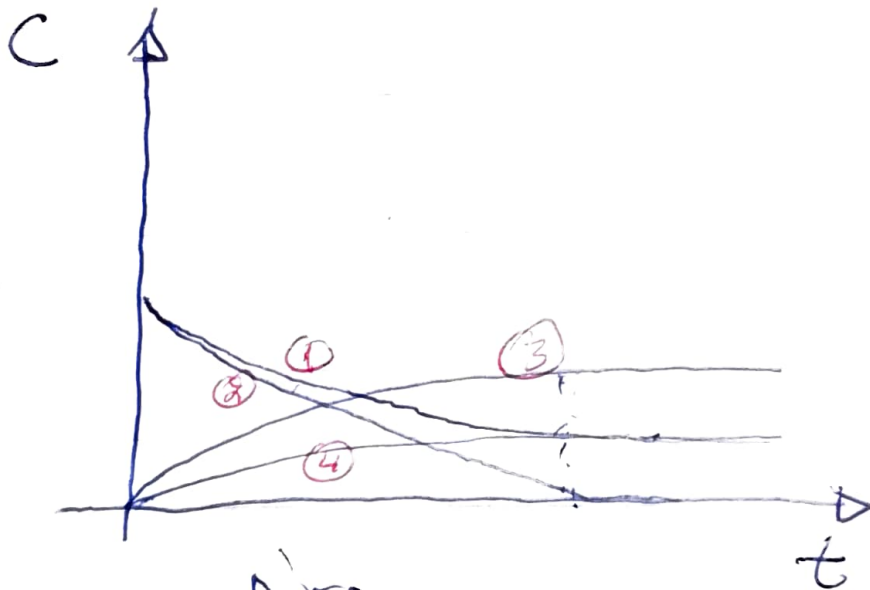
$$\Rightarrow C_\Gamma = 4M$$

η-3° (Γ- καμπύλη αντίδρασης - Διάγραμμα υ αντίδρασης.)

Δίνεται το παρακάτω C-t διάγραμμα, που αφορά την αντίδραση:



Αντιστοιχήστε και εξηγήστε την καμπύλη του διαγράμματος για κάθε σώμα.



Οι καμπύλες που Δύση αυξάνονται ή μειώνονται αφορούν αντιδρώντα ή προϊόντα.

Ο ρυθμός αύξησης-μείωσης των καμπυλών, εξαρτάται από τους συντελεστές

② → B, ① → A, ④ → Δ, ③ → Γ.

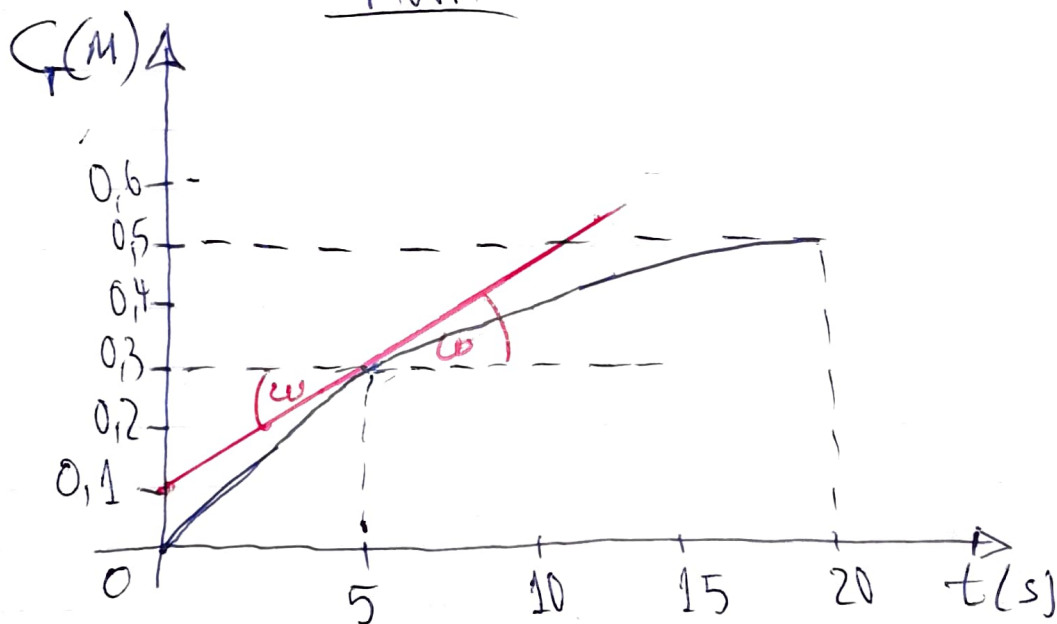
$\eta = 4^\circ (\text{r})$

Δίνεται το διάγραμμα  $C-t$  σώματος Γ, που συμμετέχει στην αντίδραση  $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$ .

Υπολογίστε:

- i)  $v_r = ?$  για  $t = 20\text{s}$
- ii)  $v = ?$  (σχηματισμός) σε  $t = 5\text{s}$
- iii) την ποσότητα του Α που καταναλώνεται σε 20s
- iv)  $v = ?$  για  $t = 20\text{s}$

Λύση



$$a) v_r = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{0,5 - C_{\text{αρχ}}}{20 - t_{\text{αρχ}}} = \frac{0,5}{20} = 0,025 \text{ M/s}$$

$$b) v_{\text{σ}} = \varepsilon \phi \omega = \frac{0,2}{5} = 0,04 \text{ M/s}$$

$$\gamma) v = \frac{v_a}{a} \Rightarrow \frac{v_r}{\gamma} = \frac{v_a}{a} \Rightarrow \frac{0,025}{2} = \frac{v_a}{1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2v_a = 0,025 \Rightarrow \frac{2 \cdot dC_A}{dt} = 0,025 \Rightarrow$$

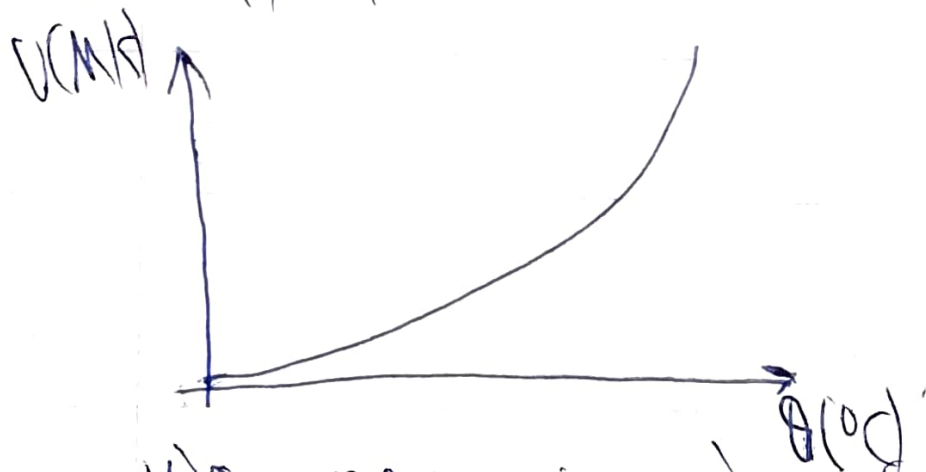
$$\Rightarrow \frac{2dC_A}{20-10} = 0,025 \Rightarrow dC_A = 0,125 \text{ M}$$

$$b) v = \frac{v_T}{\gamma} = \frac{0,025}{2} = 0,0125 \text{ m/s}$$

### ③ Παράγοντες επηρεασμού τανθρ.

- a) Φύση αντιδρώντων
- β) Συγκέντρωση αντιδρώντων
- γ) Θερμοκρασία
- δ) Καταλύτης
- ε) Σημανία στρώσης
- στ) Ακτινοβολίες
- ζ) Πίεση αερίων

3Α Θερμοκρασία

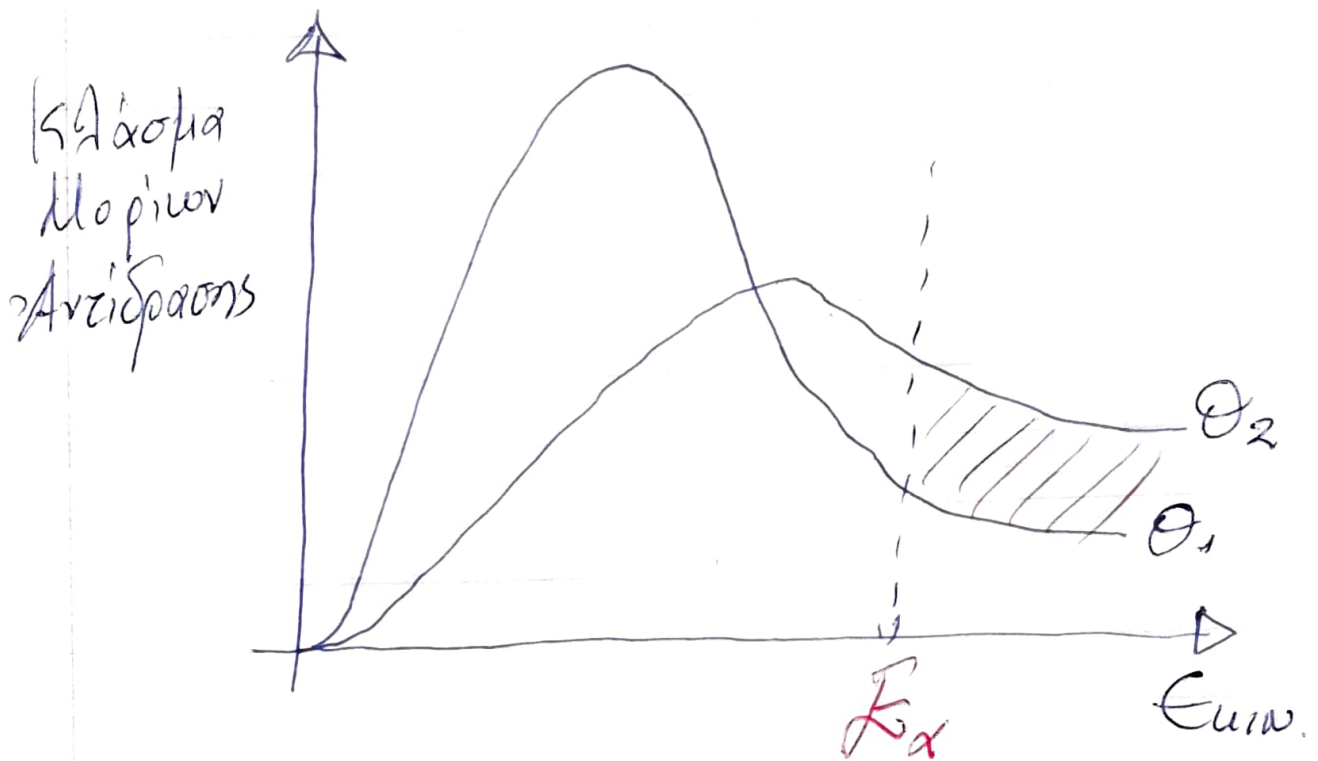


Κάθε  $10^\circ\text{C}$  περίπου έχω διπλασιασμό ταχύτητας.

Για αύξηση  $\theta^\circ\text{C}$  κατά  $n \cdot 10^\circ\text{C}$

$$v_{\text{τελ}} = 2^n \cdot v_{\text{αρχ}}$$

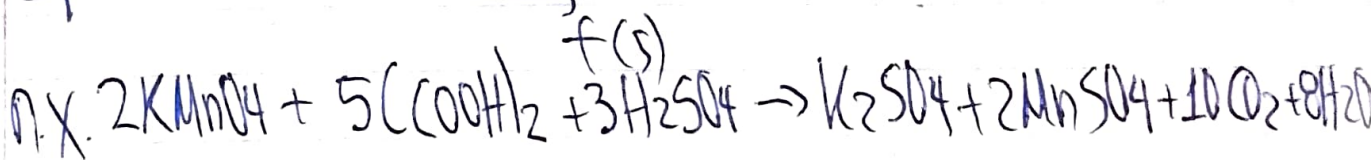
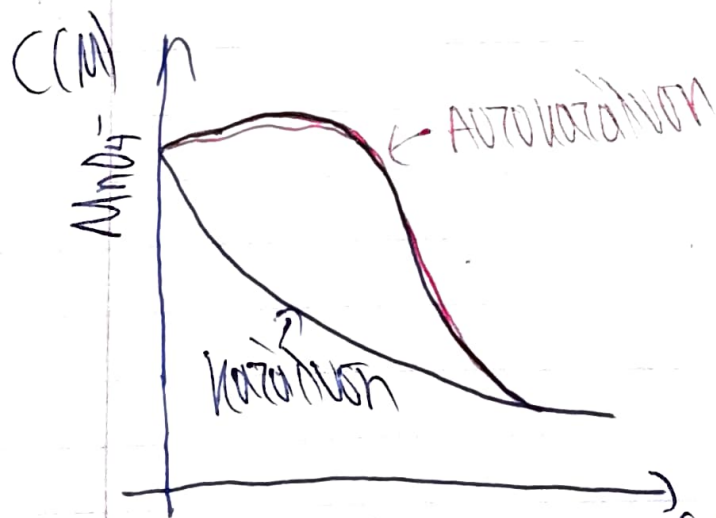
## Εμπνευσία:



$E_a$  : Ένέργεια Ένεργοποίησης

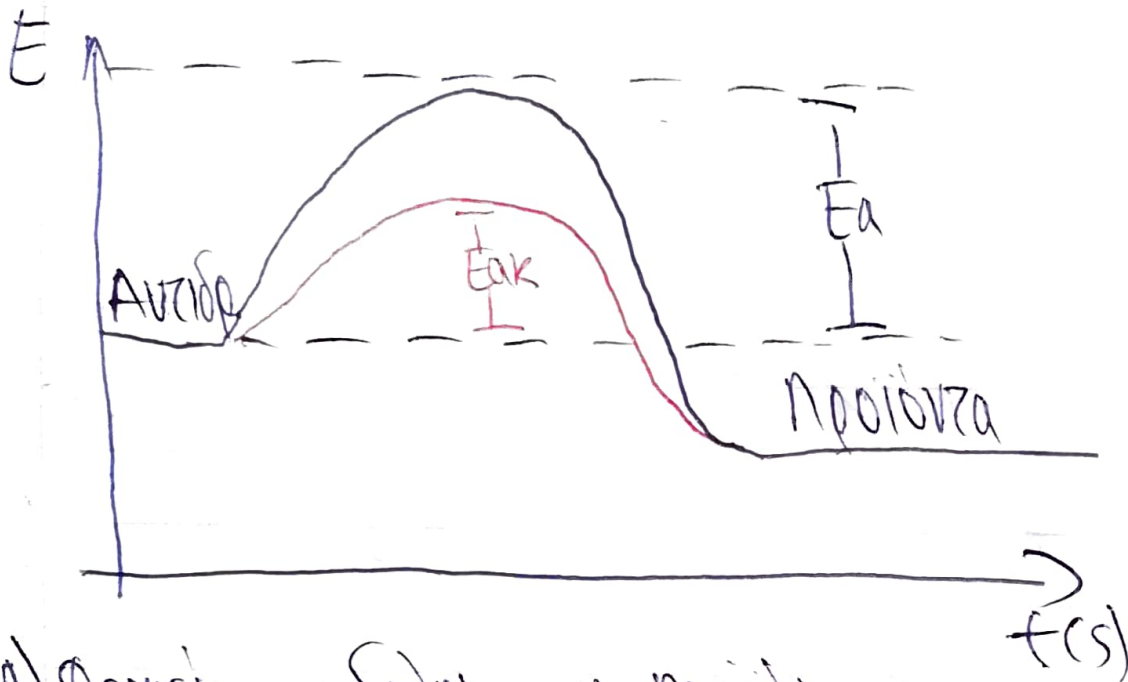
$$\Theta_2 > \Theta_1 \quad (\Theta ^\circ C)$$

## 3B) Κατάλυση

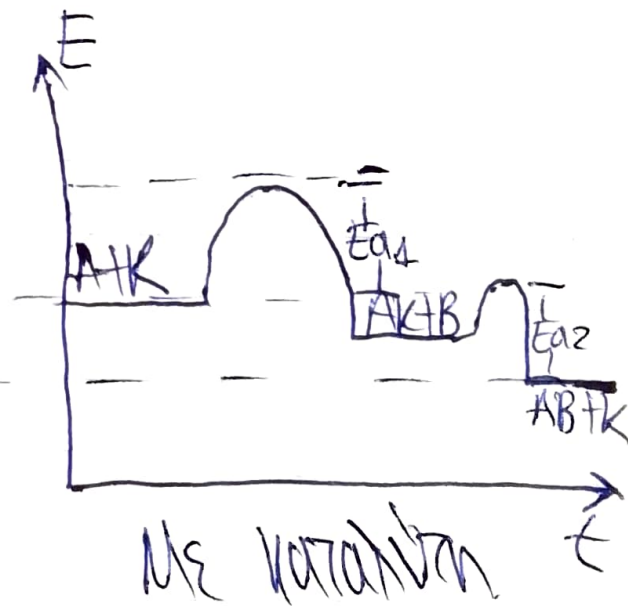
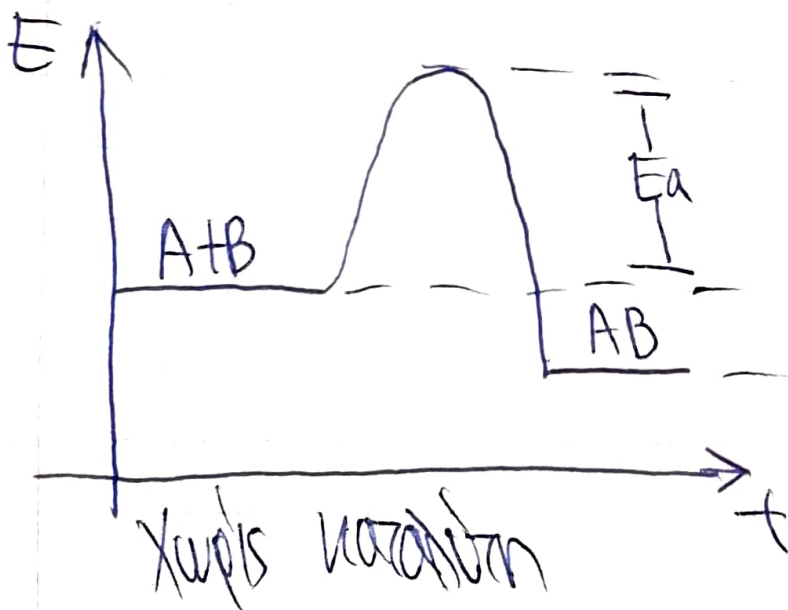


# Δομή καταλύτη

Γενικά:



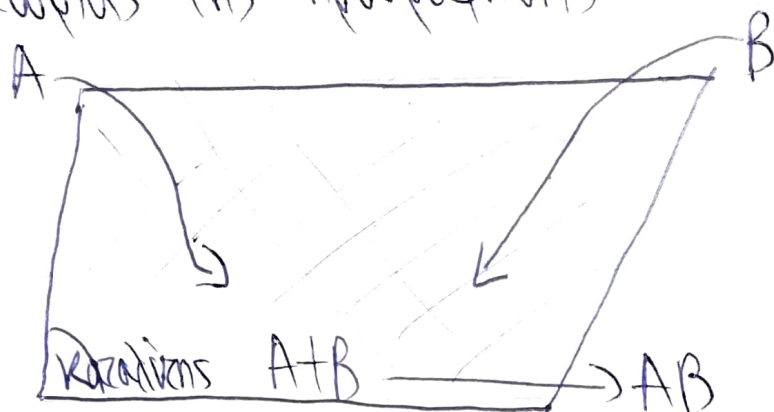
Α) θεωρία ειδικότητας προϊόντων.



$$E_a > E_{a1} + E_{a2}$$

Ο καταλύτης δεν καταναλώνεται, αλλά αυξενύεται

β) θεωρίας της προσρόφησης

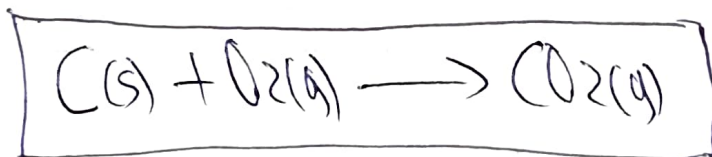


- Διηλεκτρικά καταλυτών  $\Rightarrow$  ουότες π.χ. Ρb, που απενεργτοποιούν τους καταλύτες
- Ενζύμια ή βιοκαταλύτες έχουν πολύ εξειδικευμένη δράση, και επηρεάζονται από θερμοκρασία και pH.

Π-50 (Δ - παράγοντες επηρεασμού ιονισμ.)

Στην αντίδραση που δίνεται, εξετάστε πως επηρεάζεται η  $V$ .

Νύση



- i)  $\Delta V \uparrow \Rightarrow V_{\text{αντ.}} \uparrow$
- ii) Προσθήκη καταλύτη  $\Rightarrow V_{\text{αντ.}} \uparrow$
- iii)  $[\text{O}_2] \downarrow \Rightarrow V_{\text{αντ.}} \downarrow$
- iv) Αύξηση επιφάνειας C(s)  $\Rightarrow V \uparrow$
- v)  $[\text{CO}_2] \uparrow \Rightarrow V \uparrow$
- vi)  $[\text{CO}_2] \uparrow \Rightarrow V = \sigma\tau\alpha\theta$
- vii) Εισαγωγή αδρανούς αερίου με  $P = \sigma\tau\alpha\theta \Rightarrow V_{\text{ολ.}} \uparrow \Rightarrow [\text{O}_2] \downarrow$
- viii) Εισαγωγή αδρανούς αερίου με  $V = \sigma\tau\alpha\theta \Rightarrow P_{\text{ολ.}} \uparrow \Rightarrow [\text{O}_2] = \sigma\tau\alpha\theta \Rightarrow V = \sigma\tau\alpha\theta$

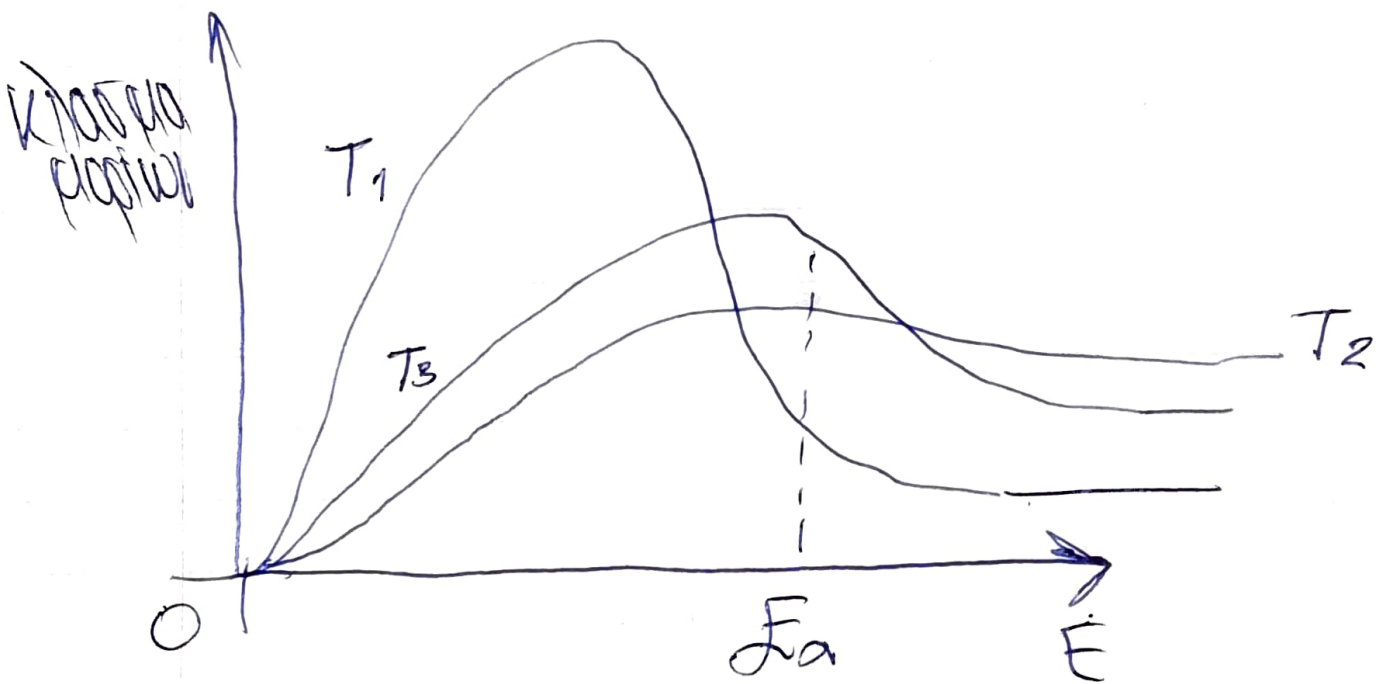
iv) Εισαγωγή αέρα με  $V = 0.1 \text{ m/s} \Rightarrow$  ο αέρας έχει 20%  $\text{H}_2\text{O}$

$\Rightarrow [\text{O}_2] \uparrow \Rightarrow V \uparrow$

$11-60(1)$

Στο παρακάτω διάγραμμα, περιγράφεται η εξάχνωση του νερού σε ένα χώρο με σταθερή θερμοκρασία και αυξανόμενη υγρασία.

Δύση



$$T_2 > T_3 > T_1$$

Επειδή  $T_2$  έχει μεγαλύτερο κίνημα υδρατμών με  $E > E_a$

Π-7°(Δ)

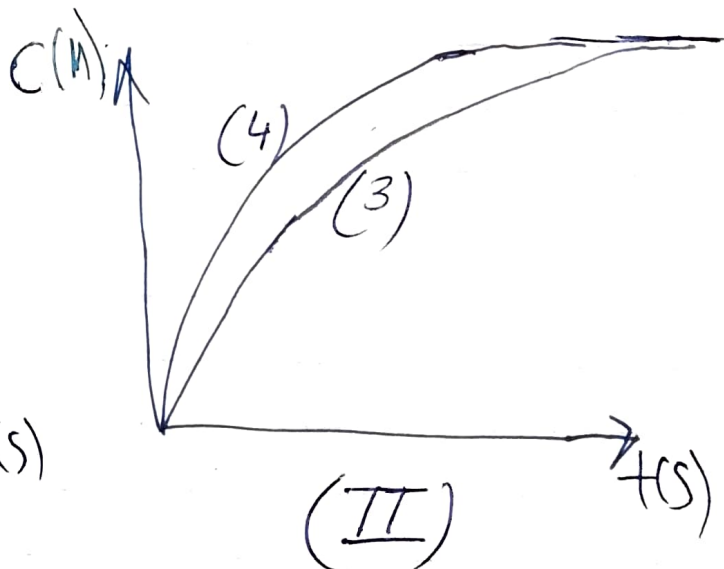
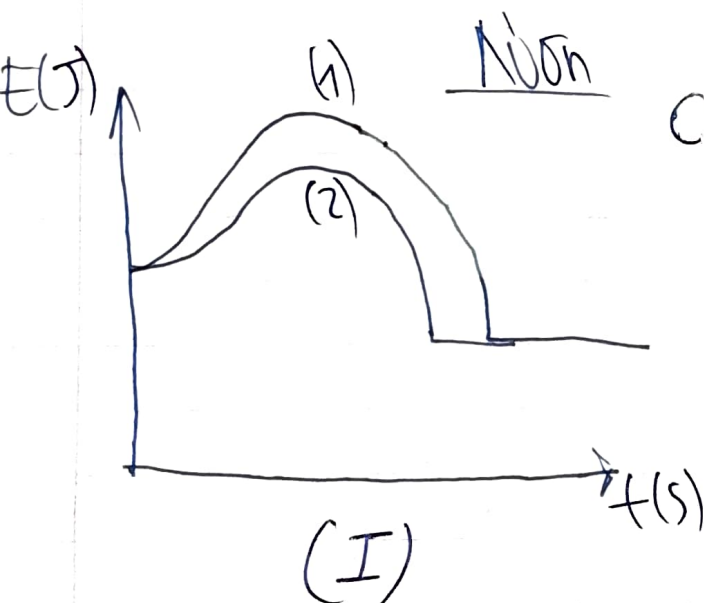
Δίνεται η αντίδραση  $A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$   
Αν στους  $20^\circ\text{C}$ ,  $v_{20^\circ\text{C}} = \frac{1}{24} \text{ M/min}$ , στους  $200^\circ\text{C}$ ,  $v =$

Η  $\theta$   $\uparrow$  κατά  $\overset{\text{λύση}}{200-20} = 180^\circ\text{C} = 18 \cdot 10^\circ\text{C}$

$$v_{200^\circ\text{C}} = 2^V \cdot v_{20^\circ\text{C}} \Rightarrow v_{200^\circ\text{C}} = 2^{18} \cdot v_{20^\circ\text{C}} = 2^{18} \cdot \frac{1}{24} = 2^{14} \text{ M/min}$$

Π-8°(Δ)

Στα διαγράμματα της λύσης, εξηγήστε σε ποια από τις περιπτώσεις έχουμε δράση καταλυτή



Στο (I), καταλυτή έχουμε στην (2), διότι  $E_{a,2} < E_{a,1}$

Στο (II), καταλυτή έχουμε στην (4), διότι η παρουσία του αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης.

#### ④ Νόμος ταχύτητας αντίδρασης

Είναι γενική αντίδραση της μορφής:



Ο νόμος  $v$  υπολογίζεται πειραματικά:

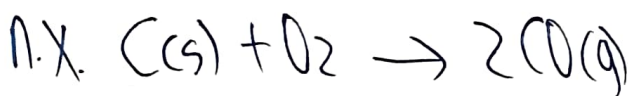
$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

$v$ : ταχύτητα αντίδρασης,  $M/s$

$k$ : σταθερά  $v$  αντίδρασης, μονάδες μεταβλητές  
 $[A], [B]$ : συγκεντρώσεις των αντιδρώντων,  $M$   
 $x, y$ : τάξη του  $A$  κατά  $x$  και του  $B$  κατά  $y$ .

#### Παρατηρήσεις

1) Τα στοιχεία παραλείπονται από τον νόμο Van't Hoff.



$$v = k \cdot [O_2]$$

2) Η  $k$  εξαρτάται από την θερμοκρασία, την φύση των αντιδρώντων και γενικά από όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την  $v$  αντίδρ., αλλά δεν υπεισέρχονται στις  $[A]$  και  $[B]$ .

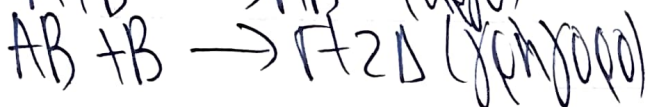
3) Οι εκθέτες  $x, y$ , μπορούν να πάρουν οποιαδήποτε τιμή. π.χ.  $0, 1, 2, \dots$ , κλασματικές και αρνητικές. προσδιορίζονται πειραματικά.

## ⑤ Μηχανισμός αντίδρασης

Έστω π.χ η αντίδραση:



η οποία γίνεται σε 2 στάδια:



Ο νόμος των ταχυτήτων και η τάξη της καθορίζεται από το αρχό στάδιο

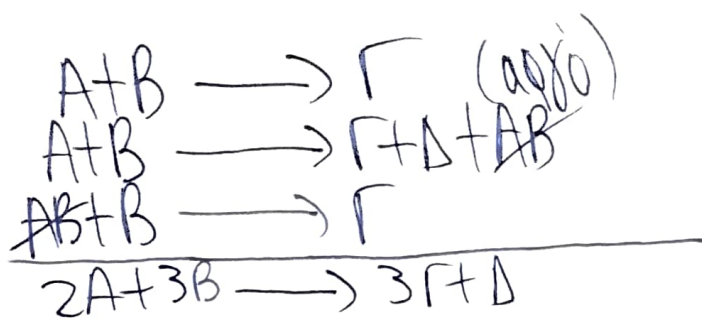
$v_{αντ} = k \cdot [A] \cdot [B] \Rightarrow 2^{\text{ης}}$  τάξης (και όχι 3ης)

### Παρατηρήσεις

1) Το αρχό στάδιο λέγεται αλλιώς και αρχή ή αλληλ αντίδραση, η αλληλ μηχανισμός ή στοιχειώδης αντίδραση.

2) Όταν θέλουμε να γράψουμε μια σύνθετη αντίδραση σε στάδια, γράφουμε την αρχή αντίδραση, και μετά τα στάδια κατά τυχόν τρόπο που αν αθροίσουμε όλες τις αντιδράσεις, παίρνουμε την συνολική αντίδραση.

Έστω π.χ. η συνολική αντίδραση:  $2A + 3B \longrightarrow 3\Gamma + \Delta$ , με  $v_{αντ} = k \cdot [A][B]$ , τότε σε 3 στάδια η παραπάνω αντίδραση γράφεται:



η-90 (Ε-Υπολογισμός τάξης, κ, υαντ)

Εστω η αντίδραση:



για την οποία ισχύει

| Πειραματικά    | $[A]_{\text{αρχ.}} (M)$ | $[B]_{\text{αρχ.}}$ | $U_{\text{αντ.}} (mol/L.s)$ |
|----------------|-------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 1 <sup>ο</sup> | 0,4                     | 0,7                 | 0,3                         |
| 2 <sup>ο</sup> | 0,8                     | 0,7                 | 1,2                         |
| 3 <sup>ο</sup> | 0,8                     | 1,4                 | 2,4                         |

Υπολογίστε:

α) Νόμο υαντ.

β) τάξη και κ.

γ) γιατί η παραπάνω αντίδραση δεν είναι αντή.

Λύση

α) Ο νόμος υαντ είναι:  $U_{\text{αντ}} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$

$$\frac{(2)}{(1)} : \frac{U_2}{U_1} = \frac{k \cdot [A]_2^x \cdot [B]_2^y}{k \cdot [A]_1^x \cdot [B]_1^y} \Rightarrow \frac{1,2}{0,3} = \frac{(0,8)^x \cdot (0,7)^y}{(0,4)^x \cdot (0,7)^y}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(\frac{4}{2}\right)^x}{\left(\frac{2}{1}\right)^x} = 4 \Rightarrow 2^x = 4 \Rightarrow \boxed{x=2}$$

$$\frac{(3)}{(1)} \cdot \frac{U_3}{U_2} = \frac{K \cdot [A]_3^X \cdot [B]_3^Y}{K \cdot [A]_1^X \cdot [B]_1^Y} \Rightarrow \frac{2,4}{0,3} = \frac{(1,4)^2 \cdot (0,8)^4}{(0,7)^2 \cdot (0,4)^4}$$

$$\Rightarrow 8 = \left(\frac{1,4}{0,7}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,8}{0,4}\right)^4 \Rightarrow 4 \cdot 2^4 = 8 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2^4 = 2 \Rightarrow \boxed{\psi = 1}$$

β) ζάξη:  $X+Y=2+1=3$  ης ζάξης

$$U_1 = K \cdot [A]_1^X \cdot [B]_1^Y \Rightarrow 0,3 = K (0,4)^2 \cdot 0,7 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K = \frac{0,3}{(0,4)^2 \cdot 0,7} = \frac{300}{112}$$

$$M/s = K \cdot M^2 M \Rightarrow K = \frac{M/s}{M^3} = M^{-2} \cdot s^{-1}$$

οι Αρα  $K = \frac{300}{112} M^{-2} s^{-1}$

γ) ελεγχ. α+β=2+2=4 ≠ X+Y=2+1=3, η αντίδραση δεν είναι απλή

$$10^{-3} \text{ (E)}$$

Έστω η αντίστροφη αντίδραση:  $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{NO}_2\text{(g)}$

α) Γράψτε τον νόμο ταχύτητας και βρείτε την τάξη της αντίδρασης

β) Υπολογίστε το  $k$ , αν  $v_{\text{αντ}} = 10^{-3} \text{ M/s}$  και

$$[\text{NO}] = [\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$$

γ) Υπολογίστε την νέα  $v_{\text{αντ}}$  αν υποδιπλασιάσω την  $[\text{NO}]$

Λύση

$$v_{\text{αντ}} = k \cdot [\text{NO}]^x \cdot [\text{O}_2]^y \quad (1)$$

Επειδή η αντίδραση είναι αντίστροφη,  $x=2$  και  $y=1 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow x+y=2+1=3 \Rightarrow 3\text{ης τάξης}$

$$(1) \Rightarrow v_{\text{αντ}} = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

$$\text{β)} 10^{-3} = k \cdot (0,2)^2 \cdot 0,2 \Rightarrow \frac{1}{1.000} = k \cdot \left(\frac{200}{1.000}\right)^3$$

$$\Rightarrow \frac{1}{1.000} = \frac{8k}{1.000} \Rightarrow k = \frac{1}{8}$$

$$\text{M/s} = k \cdot \text{M}^2 \cdot \text{M} \Rightarrow k = \frac{\text{M/s}}{\text{M}^3} = \text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\gamma) v_{\text{αντ}} = k \cdot \left[\frac{\text{NO}}{2}\right]^2 \cdot [\text{O}_2] = \frac{1}{8} \cdot (0,1)^2 \cdot 0,2 =$$

$$= \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{2}{10} = \frac{2}{8.000} = \frac{1}{4.000} \text{ M/s}$$