

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

---

# ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 6: Χημική κινητική

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

*Αναπληρωτής Καθηγητής*



Τμήμα Επιστήμης  
Τροφίμων & Διατροφής  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



© 2019 - 2020

# 1. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ταχύτητες αντιδράσεων

Τέσσερις παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα με την οποία διεξάγεται μια αντίδραση:

1. Η φυσική κατάσταση των αντιδρώντων. Τα αντιδρώντα πρέπει να έρθουν σ' επαφή για ν' αντιδράσουν. Όσον 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.

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.

# 1. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ταχύτητες αντιδράσεων

3. 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 με μεγαλύτερη συχνότητα και με υψηλότερη ενέργεια, έχοντας ως αποτέλεσμα αυξημένη ταχύτητα αντίδρασης.
4. 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.

Σε μοριακό επίπεδο, οι ταχύτητες των αντιδράσεων εξαρτώνται από την συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων. Όσο μεγαλύτερη η συχνότητα των συγκρούσεων, τόσο υψηλότερη η ταχύτητα μιας αντίδρασης.

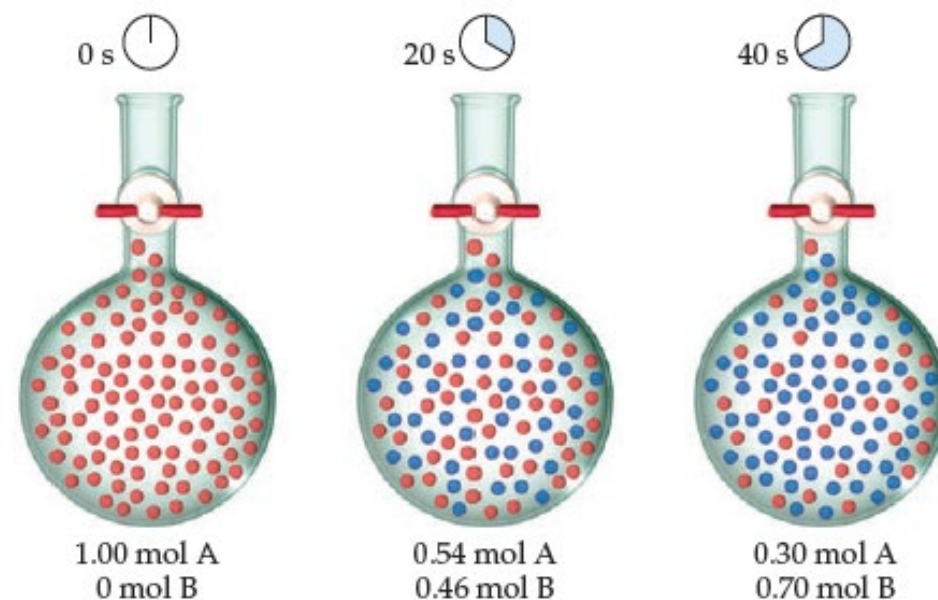
Εντούτοις, για να οδηγήσει μια σύγκρουση σε αντίδραση, πρέπει να συμβεί με επαρκή ενέργεια, έτσι ώστε να διασπαστούν δεσμοί, και με τον σωστό προσανατολισμό, για να δημιουργηθούν νέοι δεσμοί στην κατάλληλη θέση.

## 2. Ταχύτητες αντιδράσεων

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι η μεταβολή στην συγκέντρωση των αντιδρώντων ή των προϊόντων ανά μονάδα χρόνου. Οι μονάδες ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι M/s — δηλαδή η μεταβολή στην μοριακή συγκέντρωση ανά δευτερόλεπτο.

Λαμβάνεται υπόψη η υποθετική αντίδραση στην διπλανή εικόνα. Η κάθε κόκκινη σφαίρα αντιπροσωπεύει 0.01 mol A, η κάθε κυανή σφαίρα 0.01 mol B, και ο περιέκτης έχει όγκο 1.00 L. Στην αρχή της αντίδρασης υπάρχει 1.00 mol A, και η συγκέντρωση είναι  $1.00 \text{ mol/L} = 1.00 \text{ M}$ .

Μετά από 20 s, η συγκέντρωση του A έχει πέσει στα 0.54 M και αυτή του B έχει αυξηθεί σε 0.46 M. Το άθροισμα των συγκεντρώσεων εξακολουθεί να είναι 1.00 M, γιατί 1 mol B παράγεται για κάθε mole A που αντιδρά. Μετά από 40 s, η συγκέντρωση του A είναι 0.30 M και αυτή του B είναι 0.70 M.



Progress of a hypothetical reaction  $A \longrightarrow B$ . The volume of the flask is 1.0 L.

## 2. Ταχύτητες αντιδράσεων

Η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί είτε ως ο ρυθμός εξαφάνισης του αντιδρώντος A, είτε ως ο ρυθμός εμφάνισης του προϊόντος B.

Η μέση ταχύτητα εμφάνισης του B κατά την διάρκεια συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος δίνεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης του B δια την μεταβολή του χρόνου:

$$\begin{aligned} \text{Average rate of appearance of B} &= \frac{\text{change in concentration of B}}{\text{change in time}} \\ &= \frac{[\text{B}] \text{ at } t_2 - [\text{B}] \text{ at } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} \end{aligned}$$

Οι αγκύλες στο [B] υποδεικνύουν μοριακή συγκέντρωση (molarity). Η μεταβολή ισούται με την τελική μείον την αρχική τιμή.

## 2. Ταχύτητες αντιδράσεων

Η μέση ταχύτητα εμφάνισης του B μέσα σε διάστημα 20 s από την αρχή της αντίδρασης ( $t_1 = 0$  s έως  $t_2 = 20$  s) είναι

$$\text{Average rate} = \frac{0.46 \text{ M} - 0.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

Με τον ίδιο τρόπο μπορεί να εκφραστεί η ταχύτητα σε σχέση με το A. Σ' αυτήν την περίπτωση, περιγράφεται η ταχύτητα εξαφάνισης του A, εκπεφρασμένη ως :

$$\begin{aligned} \text{Average rate of disappearance of A} &= - \frac{\text{change in concentration of A}}{\text{change in time}} \\ &= - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \end{aligned}$$

Το αρνητικό πρόσημο στην εξίσωση χρησιμοποιείται για να υποδηλωθεί ότι η συγκέντρωση του A μειώνεται. Κατά σύμβαση, οι ταχύτητες είναι πάντα θετικές. Επειδή η [A] μειώνεται, η  $[\Delta A]$  είναι αρνητικός αριθμός. Το πρόσημο μείον στην εξίσωση μετατρέπει την αρνητική  $[\Delta A]$  σε θετική ταχύτητα εξαφάνισης.

### 3. Μεταβολή ταχύτητας με τον χρόνο

Λαμβάνεται υπόψη η αντίδραση μεταξύ του βουτυλοχλωριδίου και του νερού προς σχηματισμό βουτανόλης και HCl:



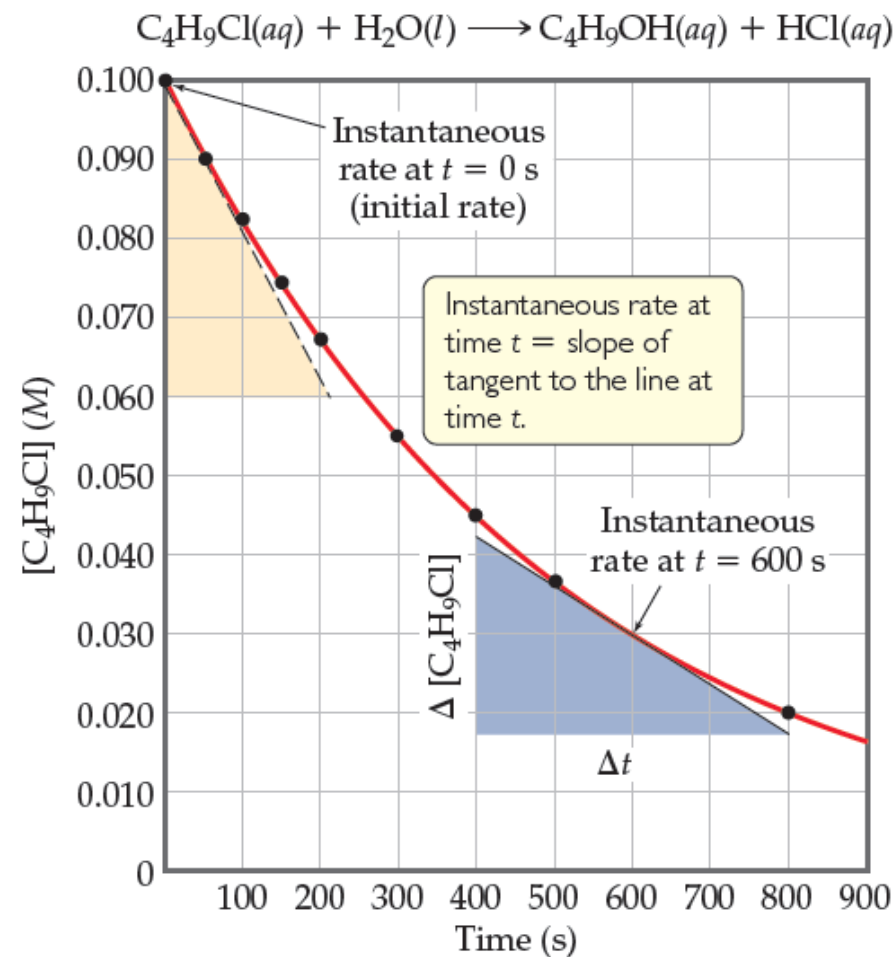
Παρατηρείται ότι η μέση ταχύτητα μειώνεται κατά τα διαστήματα των 50 s που γίνονται μετρήσεις, και αυτή η μείωση συνεχίζεται και για μεγαλύτερα διαστήματα σε ακόλουθες μετρήσεις (πίνακας στην επόμενη διαφάνεια)

Αυτή είναι μια τυπική συμπεριφορά της ταχύτητας, επειδή μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα στην επόμενη διαφάνεια.

Παρατηρείται ότι η κλίση της εφαπτομένης στην καμπύλη που περιγράφει την πορεία της αντίδρασης μειώνεται, κάτι που υποδεικνύει μειούμενη ταχύτητα αντίδρασης.

## Rate Data for Reaction of C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl with Water

Time, <i>t</i> (s)	[C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl] (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	$1.9 \times 10^{-4}$
50.0	0.0905	$1.7 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820	$1.6 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741	$1.4 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671	$1.22 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549	$1.01 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448	$0.80 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368	$0.560 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200	
10,000	0	





## 4. Στιγμιαία ταχύτητα

Διαγράμματα όπως αυτό στην προηγούμενη διαφάνεια, που δείχνουν πως η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος ή προϊόντος μεταβάλλεται με τον χρόνο, επιτρέπουν την αξιολόγηση της **στιγμιαίας ταχύτητας** μιας αντίδρασης, που είναι η ταχύτητα σε μια δεδομένη στιγμή κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Η στιγμιαία ταχύτητα προσδιορίζεται από την κλίση της καμπύλης σε κάποιο συγκεκριμένο χρονικό σημείο. Για παράδειγμα, η στιγμιαία ταχύτητα στα 600 s θα είναι:

$$\begin{aligned}\text{Instantaneous rate} &= -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0.017 - 0.042) \text{ M}}{(800 - 400) \text{ s}} \\ &= 6.3 \times 10^{-5} \text{ M/s}\end{aligned}$$

Η στιγμιαία ταχύτητα σε  $t = 0$  ονομάζεται **αρχική ταχύτητα** της αντίδρασης.

## 5. Ταχύτητες αντιδράσεων και στοιχειομετρία

Στην αντίδραση  $2\text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$ , μπορεί να μετρηθεί είτε η ταχύτητα εξαφάνισης του HI είτε η ταχύτητα εμφάνισης του  $\text{H}_2$  ή του  $\text{I}_2$ . Επειδή 2 mol HI εξαφανίζονται για κάθε mole  $\text{H}_2$  ή  $\text{I}_2$  που σχηματίζεται, η ταχύτητα εξαφάνισης του HI είναι διπλάσια της ταχύτητας εμφάνισης του  $\text{H}_2$  ή του  $\text{I}_2$ .

Ανάλογα με το αν καταγράφεται το HI, το  $\text{I}_2$ , ή το  $\text{H}_2$ , οι ταχύτητες μπορούν να διαφέρουν κατά έναν παράγοντα 2. Για να διευθετηθεί αυτό το θέμα, πρέπει να ληφθεί υπόψη η στοιχειομετρία.

Για να επιλεγεί ένας αριθμός για την ταχύτητα αντίδρασης που δεν εξαρτάται από ποια ουσία καταγράφεται, η ταχύτητα εξαφάνισης του HI πρέπει να διαιρεθεί με το 2 (τον συντελεστή του στην ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση):

$$\text{Rate} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

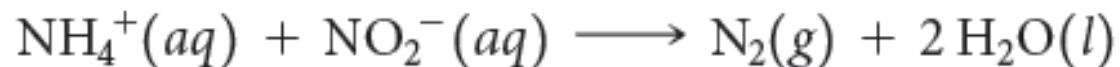
Γενικά, για μια αντίδραση:



$$\text{Rate} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

## 6. Συγκέντρωση και νόμοι ταχύτητας

Λαμβάνεται η αντίδραση:



Στον πίνακα στην επόμενη διαφάνεια φαίνεται πως η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης οποιουδήποτε αντιδρώντος μεταβάλλει την αρχική ταχύτητα.

Όταν διπλασιάζεται η  $[\text{NH}_4^+]$  ενώ η  $[\text{NO}_2^-]$  διατηρείται σταθερή, η ταχύτητα διπλασιάζεται (πειράματα 1 και 2). Αν αυξηθεί η  $[\text{NH}_4^+]$  κατά έναν παράγοντα 4, αλλά δεν μεταβληθεί η  $[\text{NO}_2^-]$  (πειράματα 1 και 3), η ταχύτητα μεταβάλλεται κατά έναν παράγοντα 4.

Όταν η  $[\text{NO}_2^-]$  κυμανθεί ομοίως ενώ η  $[\text{NH}_4^+]$  διατηρείται σταθερή, η ταχύτητα επηρεάζεται με τον ίδιο τρόπο.

Δηλαδή, η ταχύτητα είναι ανάλογη αμφοτέρων των  $[\text{NH}_4^+]$  και  $[\text{NO}_2^-]$ .

**Rate Data for the Reaction of Ammonium and Nitrite Ions in Water at 25 °C**

Experiment Number	Initial $\text{NH}_4^+$ Concentration (M)	Initial $\text{NO}_2^-$ Concentration (M)	Observed Initial Rate (M/s)
1	0.0100	0.200	$5.4 \times 10^{-7}$
2	0.0200	0.200	$10.8 \times 10^{-7}$
3	0.0400	0.200	$21.5 \times 10^{-7}$
4	0.200	0.0202	$10.8 \times 10^{-7}$
5	0.200	0.0404	$21.6 \times 10^{-7}$
6	0.200	0.0808	$43.3 \times 10^{-7}$

## 6. Συγκέντρωση και νόμοι ταχύτητας

Ο τρόπος με τον οποίο η ταχύτητα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων εκφράζεται με την εξίσωση:

$$\text{Rate} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Μια τέτοια εξίσωση που δείχνει πως η ταχύτητα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ονομάζεται **νόμος της ταχύτητας**. Για μια γενική αντίδραση:



$$\text{Rate} = k[A]^m[B]^n$$

Μόνο οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων εμφανίζονται γενικώς στον νόμο της ταχύτητας. Η σταθερά  $k$  ονομάζεται **σταθερά της ταχύτητας** (rate constant). Το μέγεθος της  $k$  μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και επομένως προσδιορίζει πως η θερμοκρασία επηρεάζει την ταχύτητα.

Οι εκθέτες  $m$  και  $n$  είναι συνήθως μικρή ολόκληροι αριθμοί.

## 7. Αντιδράσεις 1<sup>ης</sup> τάξεως

Μια πρώτης τάξεως αντίδραση (first-order reaction) είναι αυτή που η ταχύτητά της εξαρτάται από την συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος, υψωμένη εις την πρώτη. Αν μια αντίδραση του τύπου  $A \rightarrow \text{products}$  είναι πρώτης τάξεως, ο νόμος της ταχύτητας είναι:

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

Αυτή η μορφή του νόμου της ταχύτητας, που εκφράζει πως η ταχύτητας εξαρτάται από την συγκέντρωση, ονομάζεται **διαφορικός νόμος της ταχύτητας** (differential rate law).

Μέσω ολοκλήρωσης, αυτή η σχέση μετατρέπεται σε μια εξίσωση που ονομάζεται ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας (integrated rate law) για μια πρώτης τάξεως αντίδραση, και συσχετίζει την αρχική συγκέντρωση του A,  $[A]_0$ , με την συγκέντρωση σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t,  $[A]_t$ :

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{or} \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

## 7. Αντιδράσεις 1<sup>ης</sup> τάξεως

Η εξίσωση μπορεί να επαναδιατυπωθεί ως εξής:

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

Η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό:

- (1) Της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος που υπάρχει σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή από την έναρξη της αντίδρασης
- (2) Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για ν' αντιδράσει ορισμένη ποσότητα αντιδρώντος
- (3) Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος σε ορισμένο επίπεδο.

## 7. Αντιδράσεις 1<sup>ης</sup> τάξεως

Η προηγούμενη εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιβεβαιωθεί αν μια αντίδραση είναι πρώτης τάξεως και να προσδιοριστεί η σταθερά ταχύτητας.

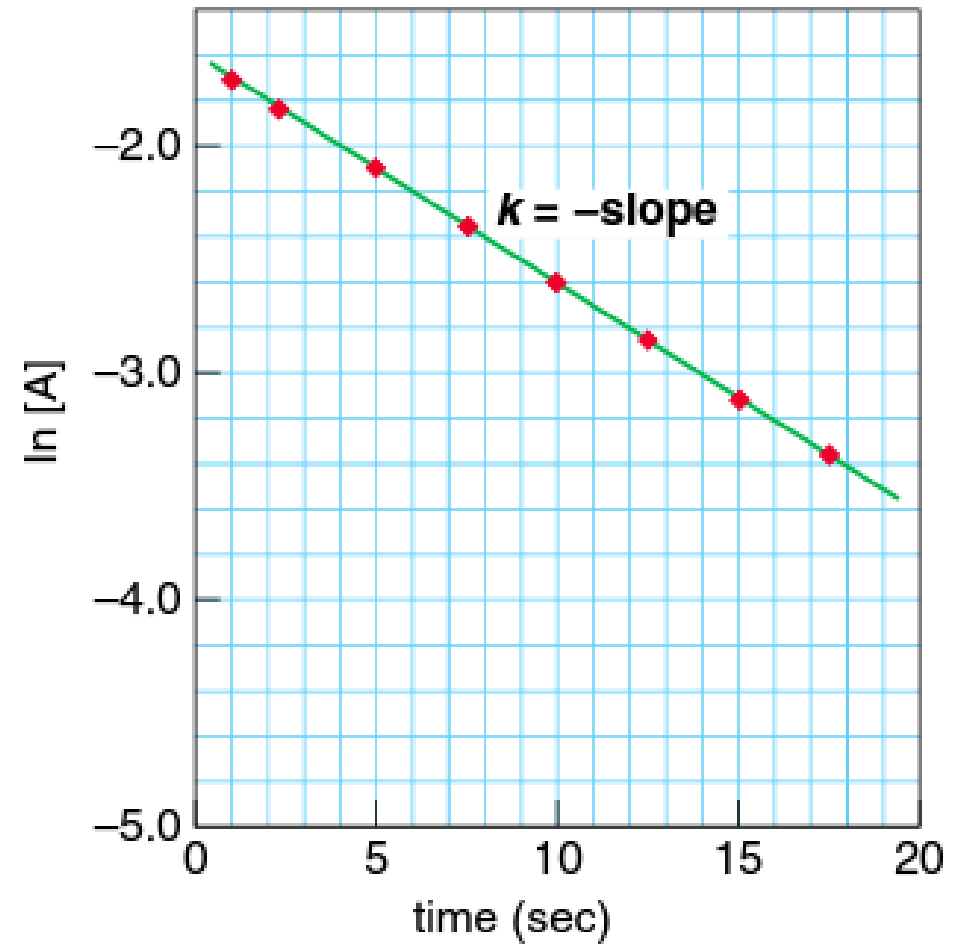
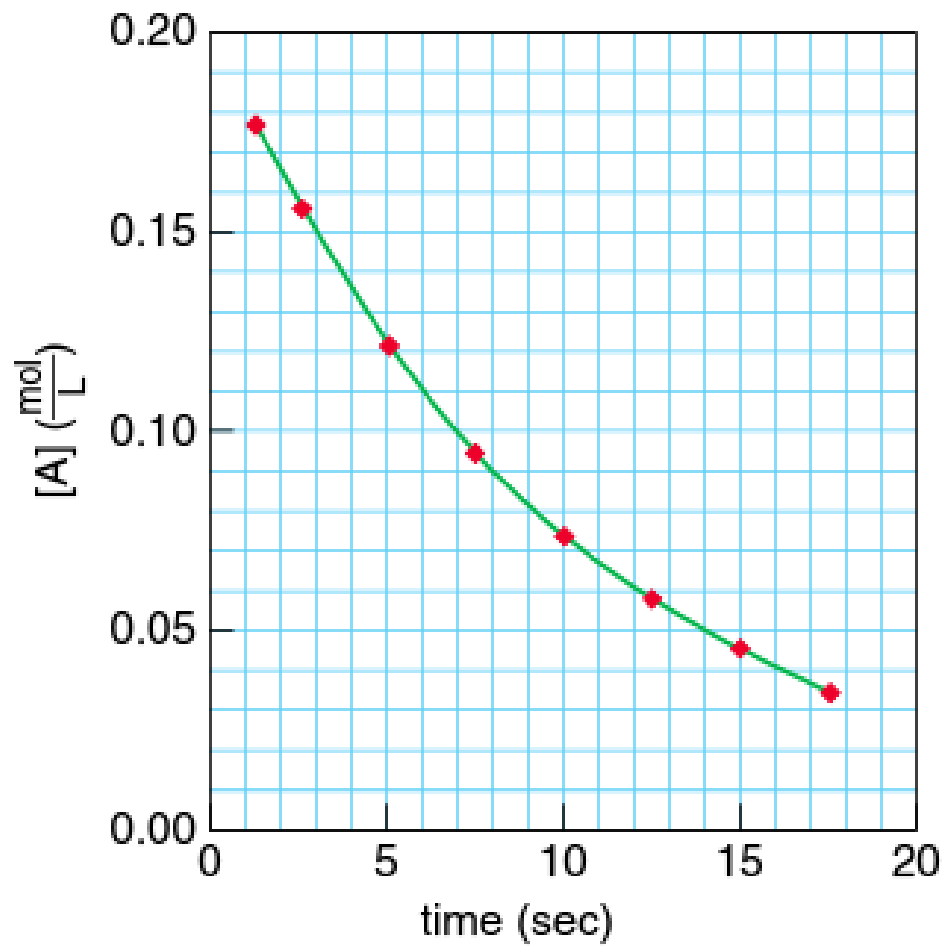
Η εξίσωση είναι της μορφής της γενικής εξίσωσης μιας ευθείας γραμμής,  $y = mx + b$ , στην οποία το  $m$  είναι η κλίση και το  $b$  το σημείο τομής στον άξονα  $y$ :

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [A]_t & = & -kt & + & \ln [A]_0 & & \\ \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow & & \\ y & = & mx & + & b & & \end{array}$$

Επομένως, για μια αντίδραση πρώτης τάξεως ένα διάγραμμα του  $\ln[A]_t$  συναρτήσει του χρόνου δίνει ευθεία γραμμή, με κλίση ίση με  $-k$  και σημείο τομής στον άξονα  $y$  ίσο με  $\ln[A]_0$ .

Μια αντίδραση που δεν είναι πρώτης τάξεως, δεν θα δώσει ευθεία γραμμή.





## 8. Αντιδράσεις 2<sup>ης</sup> τάξεως

Μια αντίδραση δευτέρας τάξεως είναι αυτή για την οποία η ταχύτητα εξαρτάται είτε από την συγκέντρωση ενός αντιδρώντος υψωμένης στην δευτέρα, είτε από τις συγκεντρώσεις δύο αντιδρώντων, υψωμένες στην πρώτη.

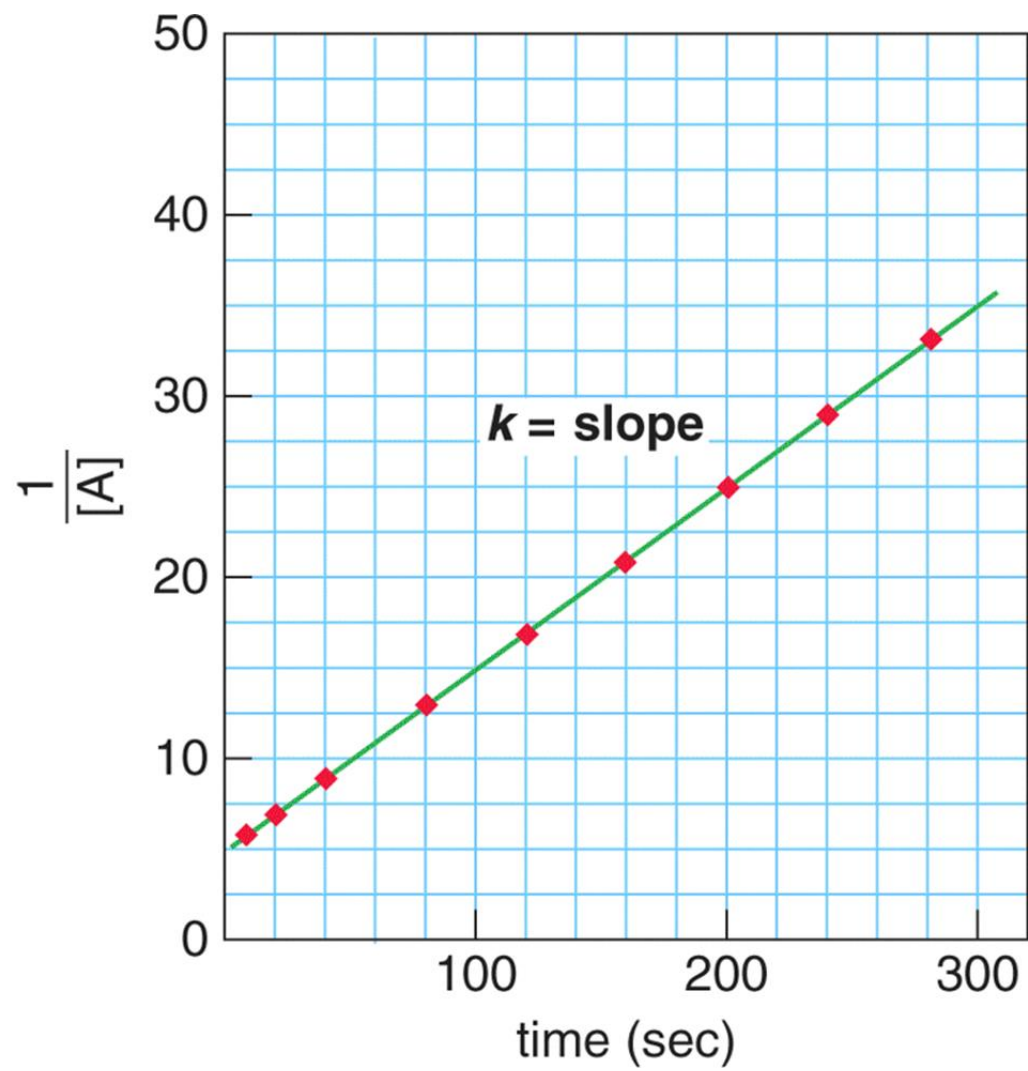
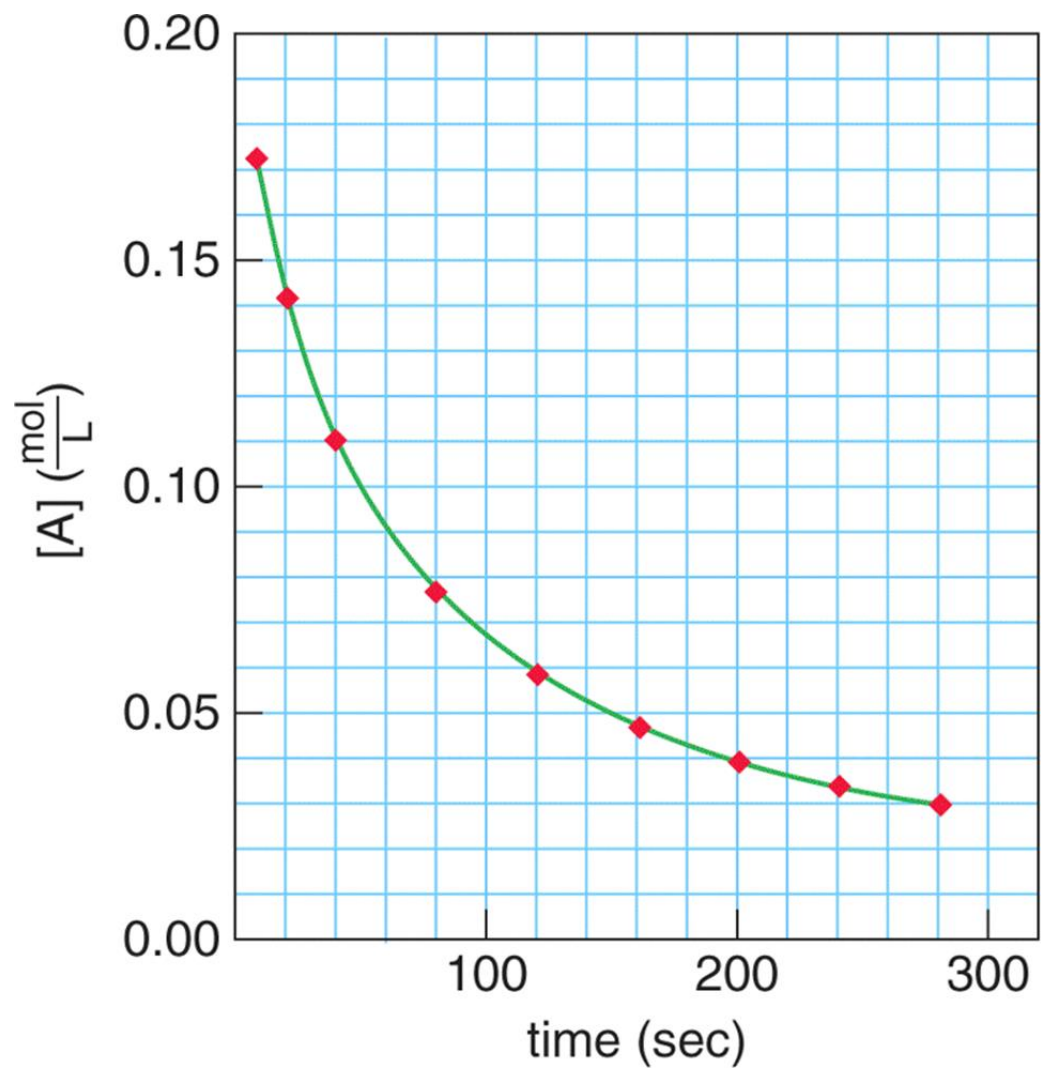
Για απλοποίηση, ας υποτεθούν οι αντιδράσεις του τύπου  $A \rightarrow \text{products}$  ή  $A + B \rightarrow \text{products}$ , που είναι δευτέρας τάξεως σ' ένα αντιδρών, το A:

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

Αυτός ο διαφορικός νόμος ταχύτητας χρησιμοποιείται για να παραχθεί ο ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας για αντιδράσεις δευτέρας τάξεως:

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

Αυτή η εξίσωση έχει επίσης την μορφή μιας ευθείας γραμμής  $y = mx + b$ . Αν η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως, ένα διάγραμμα  $1/[A]_t$  συναρτήσει του  $t$  δίνει ευθεία γραμμή, με κλίση ίση με  $k$  τομή στον άξονα των  $y$  ίση με  $1/[A]_0$ .



## 8. Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως

Μια αντίδραση μηδενικής τάξεως (zero-order reaction) είναι αυτή στην οποία η ταχύτητα εξαφάνισης του A είναι ανεξάρτητη από την [A]. Ο νόμος της ταχύτητας για μηδενικής τάξεως αντίδραση είναι:

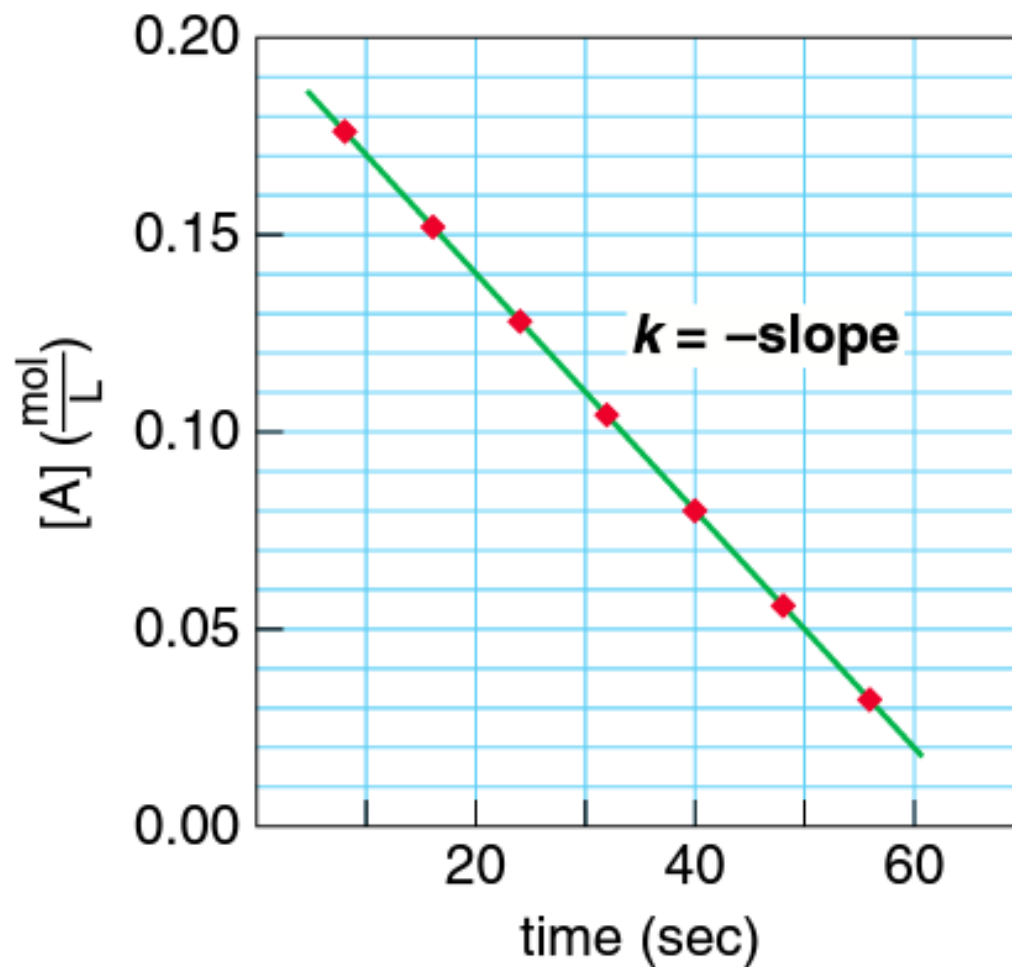
$$\text{Rate} = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = k$$

Ο ολοκληρωμένος νόμος της ταχύτητας για μηδενικής τάξεως αντίδραση είναι:

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

Όπου  $[A]_t$  είναι η συγκέντρωση του A σε χρόνο t και  $[A]_0$  είναι η αρχική ταχύτητα.

Αυτή είναι η εξίσωση μιας ευθείας γραμμής με τομή στον άξονα y ίση με  $[A]_0$  και κλίση ίση με  $-k$ , όπως φαίνεται στην διπλανή εικόνα.



## 9. Χρόνος ημι-ζωής (half-life)

Ο χρόνος ημι-ζωής μιας αντίδρασης,  $t_{1/2}$ , είναι ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος να μειωθεί στο μισό της αρχικής,  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$ .

Ο χρόνος ημι-ζωής είναι ένας βολικός τρόπος για να περιγραφεί πόσο γρήγορα διεξάγεται μια αντίδραση, ειδικά αν είναι πρώτης τάξεως.

Μια ταχεία αντίδραση έχει μικρό χρόνο ημι-ζωής. Ο χρόνος ημι-ζωής μιας αντίδρασης πρώτης τάξεως μπορεί να υπολογιστεί, αντικαθιστώντας  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$  για  $[A]_t$  και  $t_{1/2}$  για  $t$  στην εξίσωση του ολοκληρωμένου νόμου ταχύτητας:

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

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

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

Από την διπλανή εξίσωση προκύπτει ότι ο  $t_{1/2}$  για τον νόμο ταχύτητας πρώτης τάξεως δεν εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση κανενός αντιδρώντος.

Συνεπώς, ο χρόνος ημι-ζωής παραμένει σταθερός καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης.

## 9. Χρόνος ημι-ζωής (half-life)

Ο χρόνος ημι-ζωής για δευτέρας τάξεως και άλλες αντιδράσεις εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και επομένως μεταβάλλεται καθώς η αντίδραση εξελίσσεται.

Ο χρόνος ημι-ζωής για μια αντίδραση δευτέρας τάξεως υπολογίζεται ως εξής:

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

Σ' αυτήν την περίπτωση, ο χρόνος ημι-ζωής εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος. Όσο χαμηλότερη η αρχική συγκέντρωση, τόσο μεγαλύτερος ο χρόνος ημι-ζωής.

## 10. Η εξίσωση Arrhenius

Για τις περισσότερες αντιδράσεις, η αύξηση της ταχύτητας με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι μη-γραμμική. Τα δεδομένα για τις περισσότερες ταχύτητες υπακούουν σε μια εξίσωση που βασίζεται (a) στο κλάσμα των μορίων που έχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη με την  $E_a$ , (b) στον αριθμό των συγκρούσεων ανά δευτερόλεπτο, και (c) στο κλάσμα των συγκρούσεων που έχουν κατάλληλο προσανατολισμό.

Αυτοί οι τρεις παράγοντες ενσωματώνονται στη εξίσωση Arrhenius:

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

Σ' αυτήν την εξίσωση,  $k$  είναι η σταθερά της ταχύτητας,  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$  είναι η σταθερά αερίων (8.314 J/mol K), και  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία.

Ο συντελεστής συχνότητας,  $A$ , είναι περίπου σταθερός καθώς κυμαίνεται η θερμοκρασία. Αυτός ο συντελεστής σχετίζεται με την συχνότητα των συγκρούσεων και την πιθανότητα ότι οι συγκρούσεις είναι ευνοϊκά προσανατολισμένες για την αντίδραση.

Καθώς αυξάνει το μέγεθος της  $E_a$ , η  $k$  μειώνεται επειδή το κλάσμα των μορίων που έχουν την απαιτούμενη ενέργεια είναι μικρότερο. Έτσι, σε δεδομένες τιμές  $T$  και  $A$ , οι ταχύτητες των αντιδράσεων μειώνονται καθώς η  $E_a$  αυξάνει.

## 10. Η εξίσωση Arrhenius

Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Arrhenius, μέσω λογαρίθμησης, ως εξής:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$
$$y = mx + b$$

Αυτή η εξίσωση έχει την μορφή εξίσωσης ευθείας γραμμής. Ένα διάγραμμα του  $\ln k$  συναρτήσει του  $1/T$  είναι ευθεία γραμμή, με κλίση ίση με  $-E_a/RT$  και τομή στον άξονα  $y$  ίση με  $\ln A$ .

Έτσι, η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να προσδιοριστεί μετρώντας την  $k$  σε μια σειρά θερμοκρασιών. Ακολούθως, δημιουργείται γράφημα του  $\ln k$  συναρτήσει  $1/T$ , και υπολογίζεται η  $E_a$  από την κλίση της ευθείας που προκύπτει.



## 10. Η εξίσωση Arrhenius

Η προηγούμενη εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της  $E_a$  και χωρίς την κατασκευή γραφήματος, αν είναι γνωστή η  $k$  σε τουλάχιστον δύο θερμοκρασίες.

Για παράδειγμα, ας υποτεθεί ότι σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_2$  μια αντίδραση έχει σταθερές ταχύτητας  $k_1$  και  $k_2$ . Για κάθε συνθήκη, ισχύει:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \text{and} \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

Subtracting  $\ln k_2$  from  $\ln k_1$  gives

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left( -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \right) - \left( -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \right)$$

## 10. Η εξίσωση Arrhenius

Αν η προηγούμενη εξίσωση απλοποιηθεί και επαναδιατυπηθεί, λαμβάνεται:

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

Αυτή η εξίσωση παρέχει έναν βολικό τρόπο υπολογισμού της σταθεράς  $k_1$  σε θερμοκρασία  $T_1$ , αν είναι γνωστές οι τιμές της  $E_a$  και της σταθεράς  $k_2$  σε μια θερμοκρασία  $T_2$ .

## Βιβλιογραφία

Brown T.L., LeMay H.E., Murphy C.J., Stoltzfus M.W., **2015**. 14. Chemical kinetics. In “Chemistry the central science”, 13<sup>th</sup> edition, Pearson Education, Inc., 1 Lake Street, Department 1G, Upper Saddle River, NJ 07458.