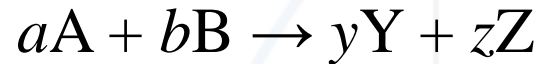


Χημική Κινητική

Στοιχειώδεις Αντιδράσεις ενός βήματος



Ταχύτητα ανάλωσης του A: $-d[A]/dt$

Ταχύτητα σχηματισμού του Y: $d[Y]/dt$

Ταχύτητα αντίδρασης: $v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$

Όπου α και β : τάξη της αντίδρασης ως προς A και B, αντίστοιχα

Συνολική τάξη αντίδρασης = $\alpha + \beta + \dots$

και k : σταθερά της αντίδρασης

Επίδραση της θερμοκρασίας στην k : $k = Ae^{-E_a/RT}$

όπου R η σταθερά των αερίων, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και

και A είναι ο προεκθετικός παράγοντας.

Υπολογισμός των E_a : Κβαντομηχανική (επιφάνεια δυναμικής ενέργειας)

$A \rightarrow$ Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης (ενεργοποιημένο σύμπλοκο)

Εντροπία ενεργοποίησης, $\Delta^\ddagger S^\circ$, ενθαλπία ενεργοποίησης, $\Delta^\ddagger H^\circ$.

Διαλύτης; Χημική Δυναμική (λεπτομέρειες σε μοριακό επίπεδο)!

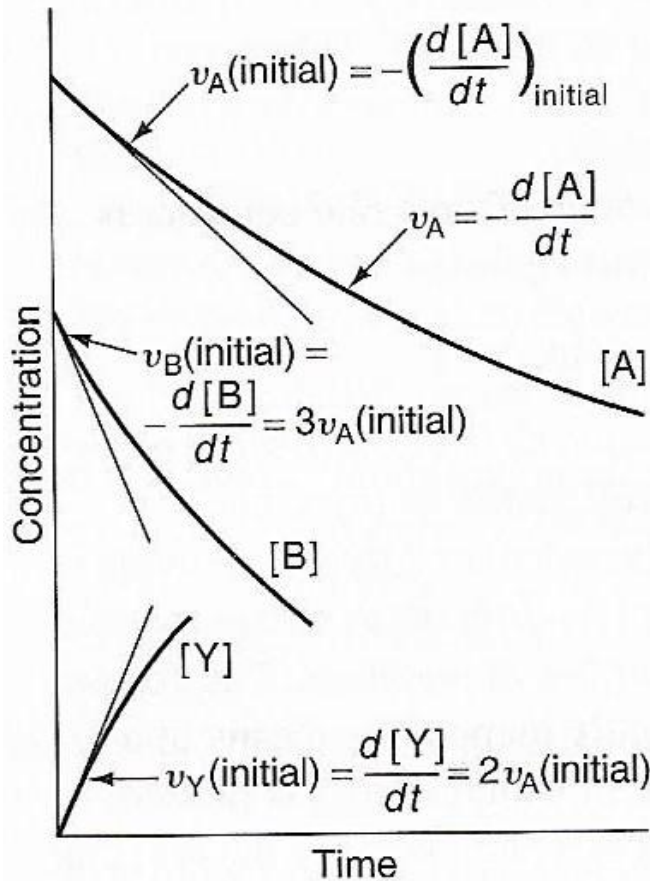
Θερμοδυναμική ... ενδεικτική της κατεύθυνση μιας χημικής διεργασίας, αλλά περί της ταχύτητας ουδέν!

Χημική Κινητική: ενδεικτική της ταχύτητας μιας αντίδρασης και των παραγόντων που την επηρεάζουν!

Αντιδράσεις ενός βήματος \rightarrow **στοιχειώδεις**

Αντιδράσεις πολλών σταδίων \rightarrow **σύνθετες, σταδιακές...**

Μεταβολές συγκεντρώσεων



Εκκίνηση της αντίδρασης με A και B, **μόνο!**

Ρυθμός κατανάλωσης του A: $v_A = -d[A]/dt$

Ρυθμός σχηματισμού του Y: $v_Y = d[Y]/dt$

Διαφορετικοί στοιχειομετρικοί

συντελεστές κάθε μορίου/στοιχείου άρα και

διαφορετικές ταχύτητες μεταβολής της

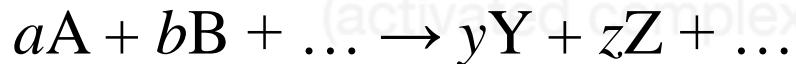
συγκέντρωσης καθενός τους!

$$v_A = \frac{1}{3} v_B = \frac{1}{2} v_Y$$

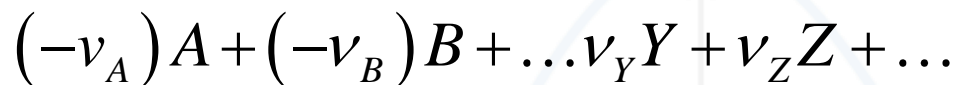
progress of reaction \rightarrow

Έκταση της αντίδρασης (ξ)

Προσδιορισμός των μεταβολών της ενθαλπίας συναρτήσει της ξ .



ή



όπου ν_A , ν_B , ν_Y και ν_Z στοιχειομετρικοί συντελεστές.

$$\text{Ορισμός: } \xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$$

όπου $n_{i,0}$ και n_i η αρχική και στιγμιαία ποσότητα του συστατικού i .

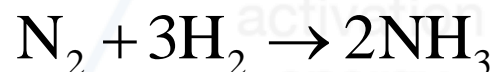
Το ξ είναι το **ίδιο** για κάθε αντιδρών και προϊόν!!!

$$\text{Οπότε: } \xi = \frac{\Delta n_Y}{\nu_Y} = \frac{\Delta n_A}{\nu_A}, \text{ με } \Delta n_A \text{ και } \nu_A \text{ αρνητικές ποσότητες!}$$

Να δώσουμε ένα παράδειγμα;

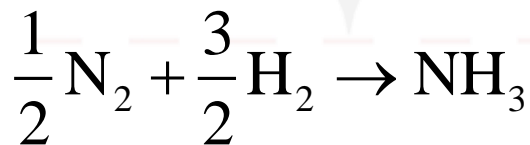
	N ₂	H ₂	NH ₃	
Αρχική	10,0	20	0	mol
Τελική	7,5	12,5	5	mol

α' περίπτωση



$$\xi = 2,5/1 = 7,5/3 = 5/2 = \boxed{2,5 \text{ mol}} \rightarrow \Delta_c H^\circ (298) = -46,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

β' περίπτωση



$$\xi = 2,5/0,5 = 7,5/1,5 = 5/1 = \boxed{5,0 \text{ mol}} \rightarrow \Delta_c H^\circ (298) = -23,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ταχύτητα της αντίδρασης (v)

Ορισμός: $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \stackrel{dn_i/V=dc_i}{=} \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$ (ανεξάρτητη της επιλογής αντιδρώντος ή προϊόντος)

Έστω: $aA + bB \rightarrow yY + zZ$ (λαμβάνει χώρα σε σταθερό V)

τότε $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt} \Leftrightarrow$

$$v = \frac{\nu_A}{a} = \frac{\nu_B}{b} = \frac{\nu_Y}{y} = \frac{\nu_Z}{z},$$

όπου ν_i : η ταχύτητα σχηματισμού/κατανάλωσης του i .

Προσοχή στον τρόπο γραφής της αντίδρασης (συντελεστές)
λόγω άμεσης εξάρτησης της τιμής της έκτασης της αντίδρασης, $\xi!!!$

Εμπειρικές ταχύτητες αντιδράσεων (v)

Εμπειρικά η ταχύτητα σχηματισμού/κατανάλωσης μπορεί να γραφεί:

$$v_A = k_A [A]^\alpha [B]^\beta$$

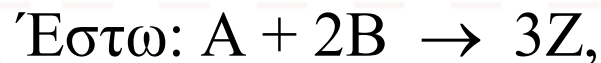
όπου k_A , α και β ανεξάρτητα συγκέντρωσης και χρόνου!

Παρόμοια, για προϊόν Z (χωρίς το k_Z υποχρεωτικά ίσο του k_A):

$$v_Z = k_Z [A]^\alpha [B]^\beta$$

και με παρόμοιο τρόπο η ταχύτητα της αντίδρασης:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta.$$



$$\text{τότε } k = k_A = \frac{1}{2} k_B = \frac{1}{3} k_Z.$$

Τάξη της αντίδρασης

α : τάξη της αντίδρασης ως προς το συστατικό A, **μερική τάξη ως προς A**

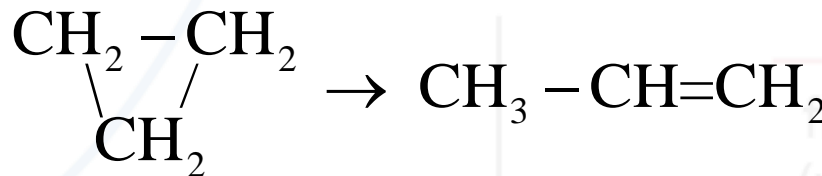
β : τάξη της αντίδρασης ως προς το συστατικό B, **μερική τάξη ως προς B**

Μεγέθη πειραματικά και όχι υποχρεωτικά ακέραιοι!!!

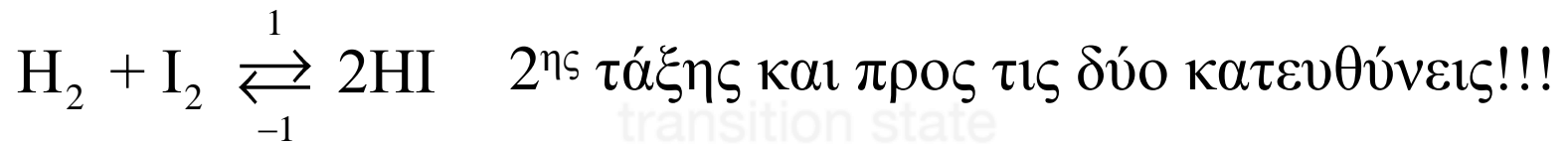
$\alpha + \beta + \dots =$ **συνολική τάξη αντίδρασης**

Μια απλή περίπτωση...

$$v = k[A]$$



Για μεγάλο εύρος πιέσεων ισχύει
η αναλογία της v προς τη [κυκλοπροπάνιο]!



$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$, όπου k_1 σταθερά σε συγκεκριμένη T .

$$v_{-1} = k_{-1}[\text{HI}]^2$$

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης ΟΦΕΙΛΕΙ να είναι ανάλογη προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων $[A]$ και $[B]$, ΕΦΟΣΟΝ η αντίδραση οφείλεται ΑΠΟΚΛΕΙΣΤΙΚΑ στις κρούσεις μεταξύ των A και B μορίων/ατόμων.

Επίσης, η κινητική μίας αντίδρασης μπορεί να είναι $3^{\text{ης}}$ τάξης, εφόσον είναι ενός σταδίου και περιλαμβάνει κρούσεις μεταξύ των μορίων/ατόμων A , B και C . Πολύ λίγες γνωστές!!!

Αντιδράσεις μεγαλύτερης τάξης είναι ΑΓΝΩΣΤΕΣ!!!

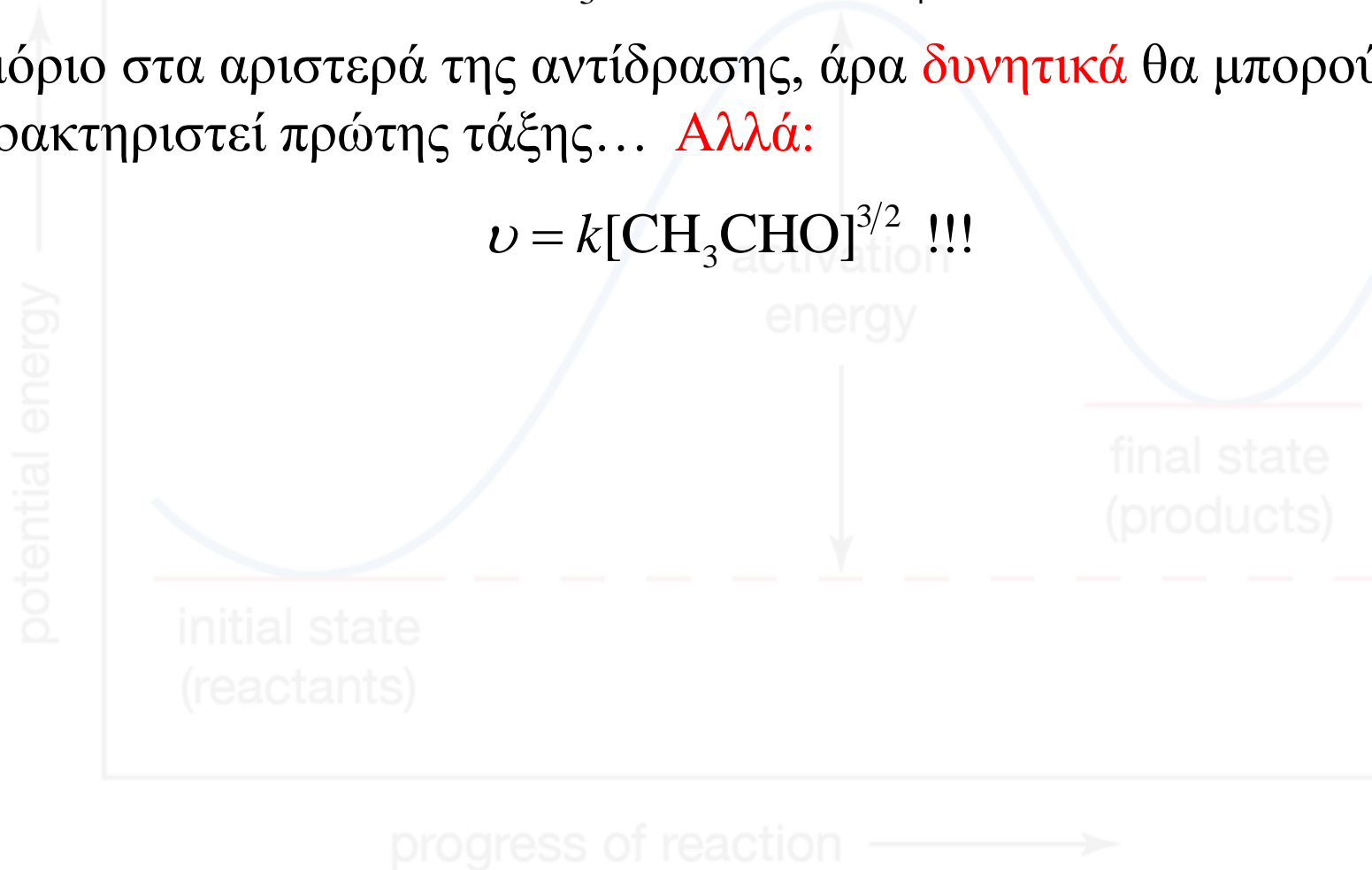
Αντιδράσεις που συμμετέχουν 3 ή και περισσότερα μόρια/άτομα συμβαίνουν σε δύο ή και περισσότερα στάδια, όπου κάθε στάδιο χαρακτηρίζεται ως $1^{\text{ης}}$ ή $2^{\text{ης}}$ τάξης!

Καμία σχέση (απλουστευμένη) μεταξύ της στοιχειομετρίας μιας αντίδρασης και της τάξης της αντίδρασης, π.χ.



Ένα μόριο στα αριστερά της αντίδρασης, άρα **δυναμικά** θα μπορούσε να χαρακτηριστεί πρώτης τάξης... **Αλλά:**

$$v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} !!!$$



Αντιδράσεις Μηδενικής Τάξης

Αντιδράσεις που καταλύονται από ένζυμα συνήθως περιγράφονται από τη σχέση:

$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]}$$

όπου V και K_m είναι σταθερές και $[S]$ είναι η συγκέντρωση του υποστρώματος που υφίσταται την καταλυτική αντίδραση.

1^η οριακή συνθήκη: $[S] \ll K_m \rightarrow v = \frac{V}{K_m}[S]$ 1^{ης} τάξης ως προς $[S]$

2^η οριακή συνθήκη: $[S] \gg K_m \rightarrow v = V$ 0^{ης} τάξης ως προς $[S]$

Σταθερές (συντελεστές) ταχύτητας

Ως γνωστό ν : $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ και $[A]$: mol dm^{-3}

Αντίδραση 1^{ης} τάξης

τότε: $\nu = k[A]$ και $k : \text{s}^{-1}$

Αντίδραση 2^{ης} τάξης

τότε: $\nu = k[A]^2$ ή $k[A][B]$ και $k : \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Μονάδες σταθερών ταχύτητας άλλων τάξεων;

(reactants)

progress of reaction →

Έστω η αντίδραση: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$

$$v = v_{\text{C}_2\text{H}_6} \left(= -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} \right) = \frac{1}{2} v_{\text{CH}_3} \left(= \frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} \right)$$

Η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το αιθάνιο (κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες!!!) και ...

$$k_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{1}{2} k_{\text{CH}_3}$$

Εφόσον η στοιχειομετρία της μελετώμενης αντίδρασης είναι ανεξάρτητη του χρόνου, τότε είναι εφικτό να προσδιορίσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης!!!

Μέθοδος ολοκλήρωσης

Έστω η αντίδρασή μας είναι πρώτης τάξης: $-\frac{dc}{dt} = kc$,
όπου c η συγκέντρωση του αντιδρώντος

Περαιτέρω ενέργειες

- 1) **Ολοκληρώνοντας**, μετατρέπουμε τη διαφορική εξίσωση σε συνάρτηση του c ως προς t και
- 2) **συγκρίνουμε** το αποτέλεσμα με την πειραματική μεταβολή του c με το t .
- 3) Σε περίπτωση **καλής** συμφωνίας, με γραφικές μεθόδους βρίσκουμε την τιμή της σταθεράς ταχύτητας. Σε περίπτωση **ασυμφωνίας**, δοκιμάζουμε άλλη διαφορική εξίσωση και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία.

Μέθοδος ολοκλήρωσης (βήμα-βήμα)

Πρώτης τάξης ταχύτητα αντίδρασης

Έστω αντίδραση πρώτης τάξης: $A \rightarrow Z$

όταν $t = 0$, η συγκέντρωση του A είναι a_0
και του Z είναι 0

όταν $t = t$, η συγκέντρωση του Z είναι x
η συγκέντρωση του A είναι $a_0 - x$

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του Z είναι dx/dt
και η διαφορική εξίσωση γίνεται:

$$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$$

Ο διαχωρισμός μεταβλητών δίνει:

$$\frac{dx}{a_0 - x} = k dt$$

και η ολοκλήρωση καταλήγει σε:

$$-\ln(a_0 - x) = kt + I$$

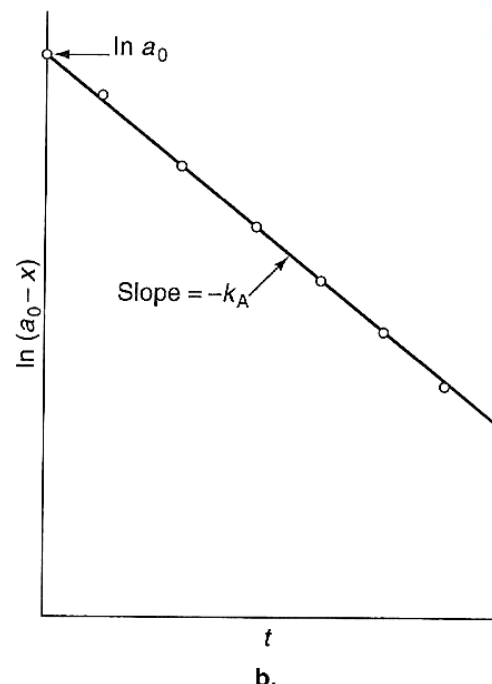
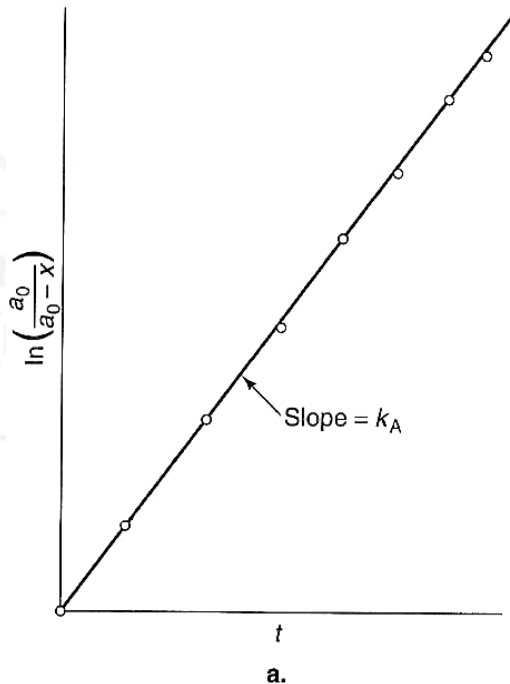
Συνοριακή συνθήκη: για $t = 0$ τότε $x = 0$, και

$$-\ln a_0 = I$$

Αντικαθιστώντας τη σταθερά ολοκλήρωσης I στην ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης μας:

$$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} = kt \Leftrightarrow x = a_0 (1 - e^{-kt}) \Leftrightarrow a_0 - x = a_0 e^{-kt}$$

Η τελευταία μορφή της εξίσωσής μας δείχνει ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος, $a_0 - x$, μειώνεται εκθετικά με τον χρόνο από μια αρχική τιμή a_0 σε μια τελική ίση με το μηδέν!



Δεύτερης τάξης ταχύτητα αντίδρασης

Δύο πιθανότητες: 1) η ταχύτητα να είναι ανάλογη του γινομένου δύο ίσων συγκεντρώσεων και
2) η ταχύτητα να είναι ανάλογη του γινομένου δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων

Πρώτη περίπτωση: $2A \rightarrow Z$ ή $A + B \rightarrow Z$

με την προϋπόθεση ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B είναι ίσες μεταξύ τους!

$$\text{Η ταχύτητα δίνεται: } \frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2$$

όπου x είναι η ποσότητα του αντιδρώντος A που αντέδρασε στη μονάδα του όγκου σε χρόνο t και a_0 είναι η αρχική ποσότητα του A.

Ο διαχωρισμός μεταβλητών δίνει:

$$\frac{dx}{(a_0 - x)^2} = k dt$$

και η ολοκλήρωση καταλήγει σε:

$$\frac{1}{a_0 - x} = kt + I$$

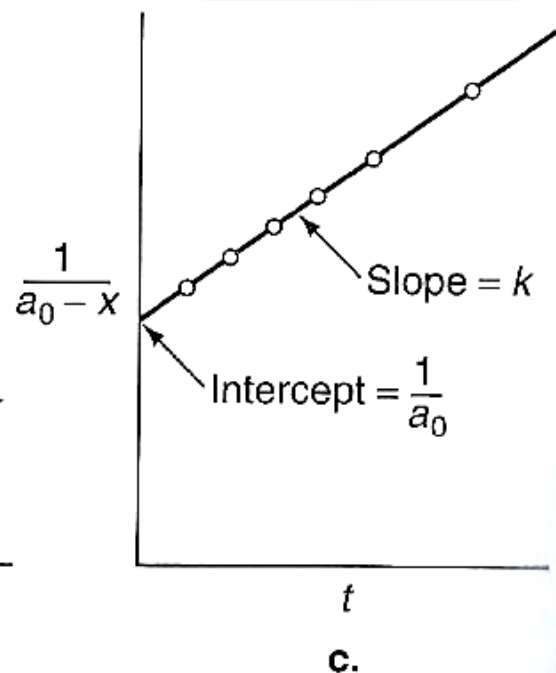
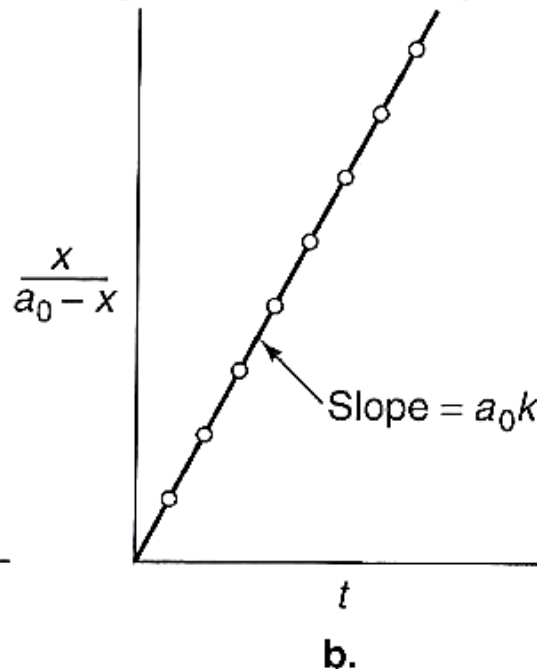
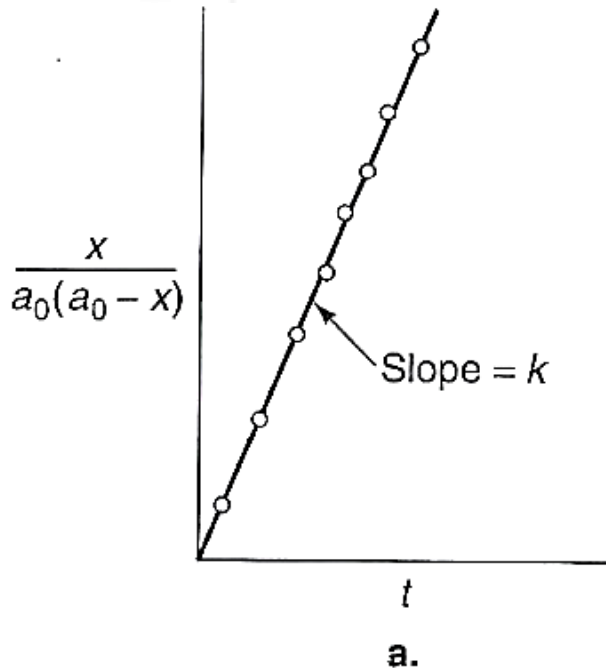
Συνοριακή συνθήκη: για $t = 0$ τότε $x = 0$, και

$$I = \frac{1}{a_0}$$

Αντικαθιστώντας τη σταθερά ολοκλήρωσης I στην ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης μας:

$$\frac{x}{a_0(a_0 - x)} = kt$$

Η τελευταία μορφή της εξίσωσής μας δείχνει ότι η μεταβολή του x σε σχέση με τον χρόνο δεν είναι πλέον εκθετική!



Έστω τώρα η ταχύτητα να είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων δύο διαφορετικών αντιδρώντων, **A** και **B**, των οποίων οι τιμές είναι αρχικά διαφορετικές, a_0 και b_0 , οπότε και η διαδικασία της ολοκλήρωσης διαφοροποιείται!!!

$$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - x)$$

Συνοριακή συνθήκη: για $t = 0$ τότε $x = 0$, και η ολοκλήρωση δίνει:

$$\frac{1}{a_0 - b_0} \ln \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} = kt$$

Η εξίσωση μπορεί να ελεγχθεί κάνοντας το διάγραμμα της αριστερής (πράσινης πλευράς) της εξίσωσης ως προς t . Εάν λάβουμε ευθεία γραμμή, τότε το k είναι η κλίση της ευθείας.

Δυστυχώς, συχνά η μέθοδος της ολοκλήρωσης καταλήγει σε παρόμοιες μεταξύ τους εκφράσεις που περιγράφουν τη μεταβολή του x ως προς τον t για διαφορετικούς τύπους αντιδράσεων, π.χ. η έκφραση μιας απλής 2^{ης} τάξης αντίδραση είναι παρόμοια με αυτή της 1^{ης} τάξης που παρεμποδίζεται από την εμφάνιση των προϊόντων (κίνδυνος σύγχυσης!)

Χρόνος ημιζωής

Αντίδραση 1^{ης} τάξης

Ο χρόνος ημιζωής, $t_{1/2}$, ενός αντιδρώντος ορίζεται ως ο απαιτούμενος χρόνος για να αγγίξει η συγκέντρωσή του τιμή η οποία βρίσκεται στο μέσο της αρχικής και τελικής του τιμής. Ο χρόνος ημιζωής είναι αντιστρόφως ανάλογος της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης και εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

Εξίσωση της ταχύτητας της αντίδρασης 1^{ης} τάξης με x ίσο με $a_0/2$:

$$\ln \frac{a_0}{a_0 - a_0/2} = kt_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

... και επομένως ο χρόνος ημιζωής είναι ανεξάρτητος από την αρχική συγκέντρωση για τις αντιδράσεις 1^{ης} τάξης!

Αντίδραση 2^{ης} τάξης

Στην περίπτωση αντίδρασης 2^{ης} τάξης ενός αντιδρώντος ή δύο αντιδρώντων ίσης αρχικής συγκέντρωσης η εξίσωση της ταχύτητας της αντίδρασης για x ίσο με $a_0/2$ δίνει:

$$t_{1/2} = \frac{1}{a_0 k}$$

... και επομένως ο χρόνος ημιζωής είναι αντιστρόφως ανάλογος από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος για τις αντιδράσεις 2^{ης} τάξης!

Στη γενική περίπτωση ενός αντιδρώντος n -τάξης με ίσες αρχικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων a_0 , ο χρόνος ημιζωής είναι αντιστρόφως ανάλογος του a_0^{n-1} . Στην περίπτωση αντιδράσεων τάξης διάφορης της μονάδας, ο χρόνος ημιζωής είναι ο ίδιος για διαφορετικά αντιδρώντα μόνο όταν οι αρχικές τους συγκεντρώσεις είναι σύμφωνες με τη στοιχειομετρική τους αναλογία. Μόνο τότε μπορούμε να κάνουμε αναφορά σε υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της αντίδρασης.

Η τάξη μίας αντίδρασης μπορεί να εξαχθεί από τον υπολογισμό του χρόνου ημιζωής σε δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις a_1 και a_2 :

$$\frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \Leftrightarrow n = 1 + \frac{\log[t_{1/2}(1)/t_{1/2}(2)]}{\log(a_2/a_1)}$$

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία μπορεί να δώσει **λανθασμένα** αποτελέσματα αν η τάξη της αντίδρασης δεν είναι απλή ή συντρέχουν δυσκολίες (π.χ. παρεμποδίζεται η εξέλιξη της αντίδρασης από την εμφάνιση των προϊόντων).

Χρησιμότητα των τιμών των χρόνων ημιζωής; Σημαντική διότι μπορούμε να συγκρίνουμε ταχύτητες αντιδράσεων **διαφορετικών** τάξεων! **Γιατί;**

Ραδιενεργές διασπάσεις

Ακολουθούν πιστά κινητική 1^{ης} τάξης!!!

Δεν επηρεάζονται από εξωγενείς παράγοντες!!!

Η σταθερά ταχύτητας μίας ραδιενεργής διάσπασης είναι γνωστή ως σταθερά διάσπασης.

Έστω ποσότητα ραδίου, ${}_{88}^{226}\text{Ra}$, με χρόνο ημιζωής 1600 χρόνια. Σε πόσες διασπάσεις ανά δευτερόλεπτο υπόκειται ένα gr. ραδίου;

Χρόνος ημιζωής σε s:

$$1600 \text{ yr} \cdot 365,25 \text{ d/yr} \cdot 24 \text{ h/d} \cdot 60 \text{ min/h} \cdot 60 \text{ s/min} = 5,049 \cdot 10^{10} \text{ s}$$

Οπότε η σταθερά διάσπασης: $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5,049 \cdot 10^{10} \text{ s}} = 1,37 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$

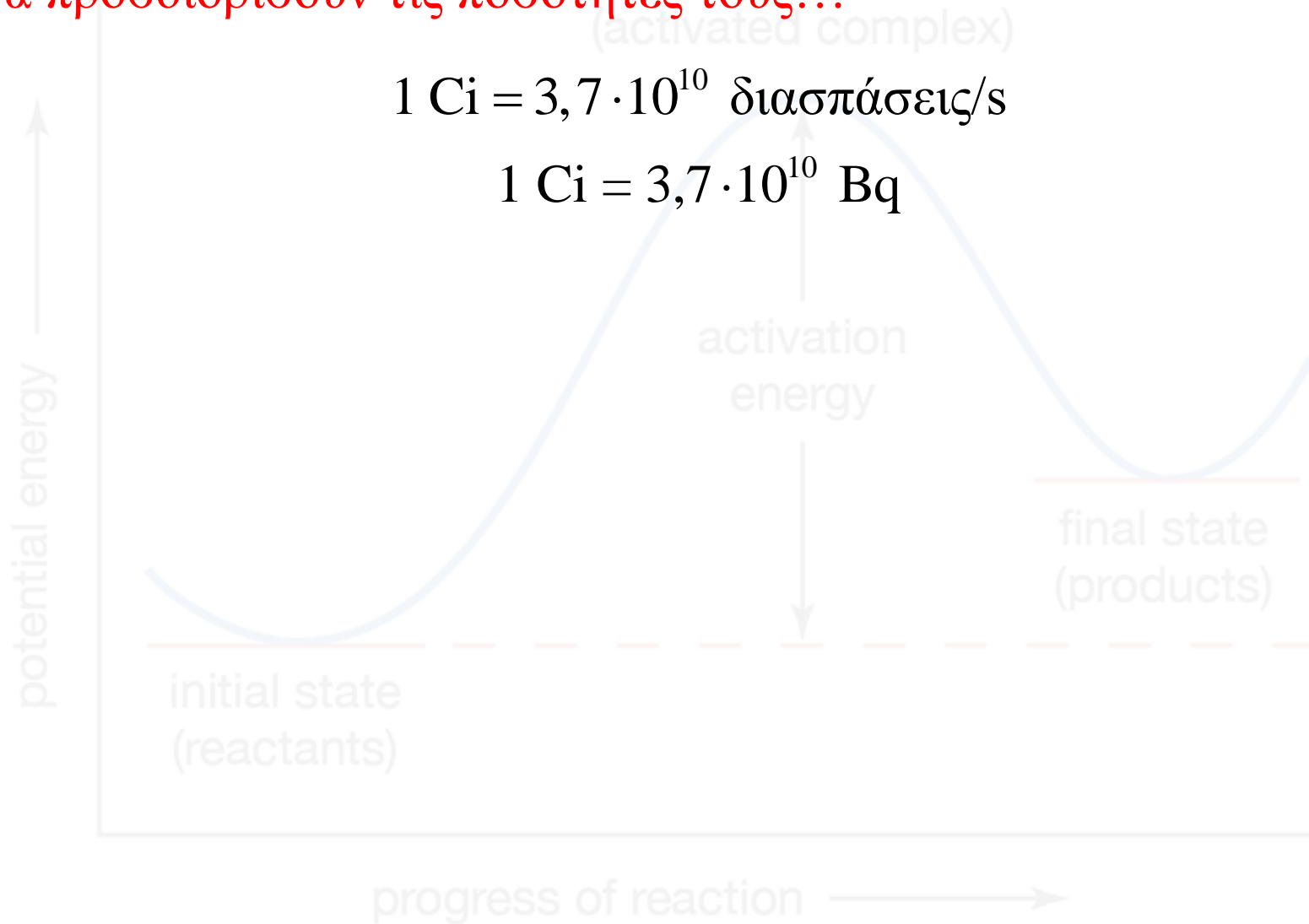
Ο αριθμός των πυρήνων σε 1 gr. Ra: $\frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{226 \text{ gr mol}^{-1}} = 2,666 \cdot 10^{21} \text{ gr}^{-1}$

Ο αριθμός διασπάσεων: $1,37 \cdot 10^{-11} \text{ s} \cdot 2,67 \cdot 10^{21} \text{ gr}^{-1} = 3,66 \cdot 10^{10} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Τα κινητικά χαρακτηριστικά των ραδιονουκλεϊδίων χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τις ποσότητες τους!!!

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ διασπάσεις/s}$$

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$



Διαφορική Μέθοδος

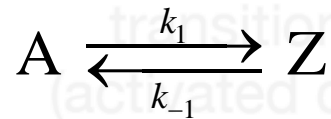
Van't Hoff: Υπολογισμός ταχυτήτων από μετρήσεις εφαπτομένων σε διαγράμματα συγκεντρώσεων-χρόνου και εισαγωγή αυτών στη διαφορική μορφή των διαφόρων εξισώσεων...

Γνωρίζουμε ότι η στιγμιαία ταχύτητα αντίδρασης n -τάξης με ένα μόνο αντιδρών συστατικό είναι ανάλογη της n -δύναμης της συγκέντρωσης του:

$$v = -\frac{da}{dt} = ka^n \Leftrightarrow \ln v = \ln k + n \ln a$$

Τοποθετώντας σε διάγραμμα τα μεγέθη $\ln v$ και $\ln a$ λαμβάνουμε ευθεία γραμμή **εφόσον** η αντίδραση είναι απλής τάξης. Η **κλίση** μας δίνει την **τάξη n** και **το σημείο τομής με τον άξονα y** μας δίνει τον **$\ln k$** . Δυστυχώς, ακριβείς τιμές των k δεν λαμβάνονται με αυτή τη μέθοδο!

Αντίθετες αντιδράσεις



Το πείραμα εκκινεί με **καθαρό συστατικό A** συγκέντρωσης a_0 και εφόσον μετά από χρόνο t η συγκέντρωση του **Z** είναι x , τότε η συγκέντρωση του **A** τροποποιήθηκε σε $a_0 - x$. Η ταχύτητα της αντίδρασης 1 σε απομόνωση είναι ίση με $k_1(a_0 - x)$ ενώ η ταχύτητα της αντίθετης αντίδρασης είναι $k_{-1}x$. Άρα η συνολική ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης του συστατικού **Z** είναι:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_{-1}x$$

Θεωρώντας x_e τη συγκέντρωση του **Z** σε ισορροπία, τότε η συνολική ταχύτητα είναι μηδέν, οπότε:

$$k_1(a_0 - x_e) - k_{-1}x_e = 0$$

Άμεσα προκύπτει ότι η **σταθερά ισορροπίας** K_c , ίση με $x_e/(a_0 - x_e)$, είναι **ίση με το λόγο των σταθερών ταχύτητας** k_1/k_{-1} .

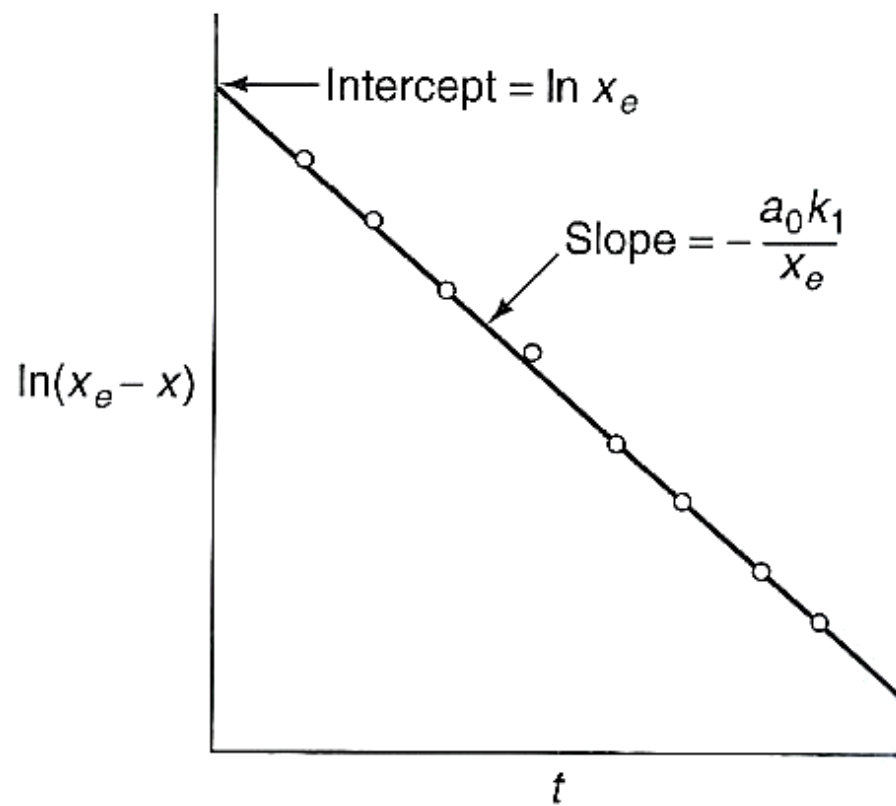
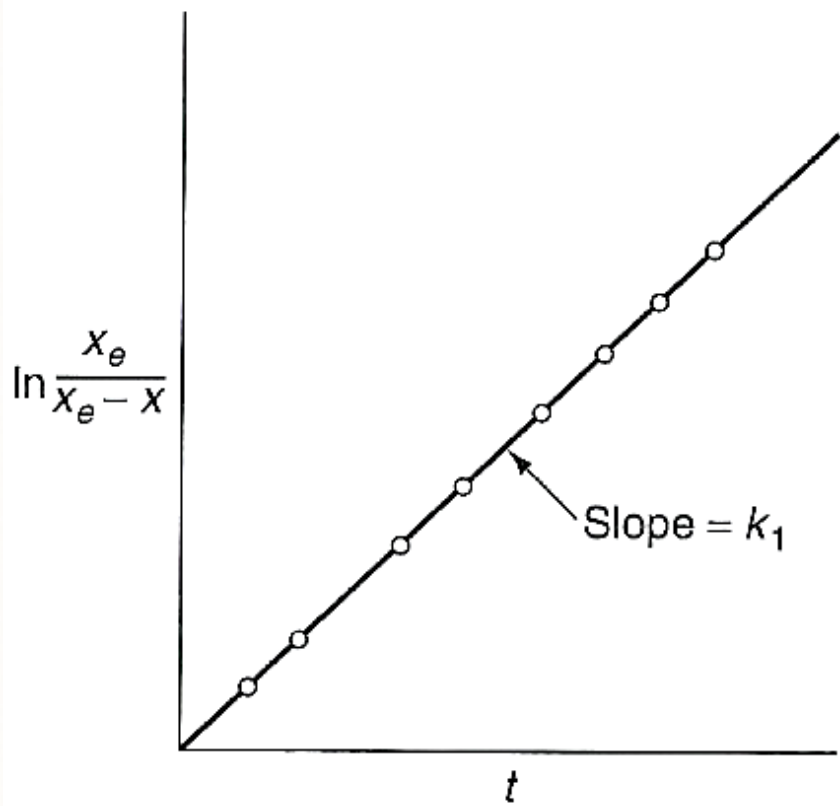
Απαλοιφή της k_{-1} μεταξύ των δύο προηγούμενων εξισώσεων δίνει:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a_0}{x_e} (x_e - x)$$

Ολοκλήρωση της προηγούμενης διαφορικής εξίσωσης με χρήση της συνοριακής συνθήκης $x = 0$ όταν $t = 0$ δίνει:

$$k_1 t = \frac{x_e}{a_0} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \Leftrightarrow \frac{a_0 k_1}{x_e} t = \ln x_e - \ln (x_e - x)$$

Η ποσότητα x σε ισορροπία, x_e , μπορεί να μετρηθεί άμεσα. Εφόσον τιμές του x μπορούν να προσδιορισθούν για διάφορες τιμές του t , τότε η σταθερά ταχύτητας k_1 μπορεί να εξαχθεί με γραφικό τρόπο (δίνεται στο παρακάτω σχήμα). Με περαιτέρω χρήση της σχέσης $K_c = k_1/k_{-1}$ εύκολα εξάγεται η τιμή της σταθεράς ταχύτητας k_{-1} .



transition state
(activated complex)

TABLE 9.1 Rate Equations and Half-Lives

Order	Rate Equation		Units of Rate Constant	Half-Life $t_{1/2}$
	Differential Form	Integrated Form		
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$	$\frac{a_0}{2k}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0}{a_0 - x}$	s^{-1}	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a_0(a_0 - x)}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{ka_0}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - x)$ (reactants at different concentrations)	$k = \frac{1}{t(a_0 - b_0)} \ln \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	—
n	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^n$	$k = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(a_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{a_0^{n-1}} \right]$	$\text{mol}^{1-n} \text{dm}^{3n-3} \text{s}^{-1}$	$\frac{a_0^{n-1} - 1}{k(n-1)a_0^{n-1}}$

progress of reaction \longrightarrow

Τεχνικές για πολύ γρήγορες αντιδράσεις

Τι προσπαθούν να πετύχουν οι διάφορες μέθοδοι μελέτης της κινητικής μίας αντίδρασης; (activated complex)

Να διερευνήσουν την χρονική εξάρτηση των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων! (Μερικές είναι πολύ γρήγορες...)

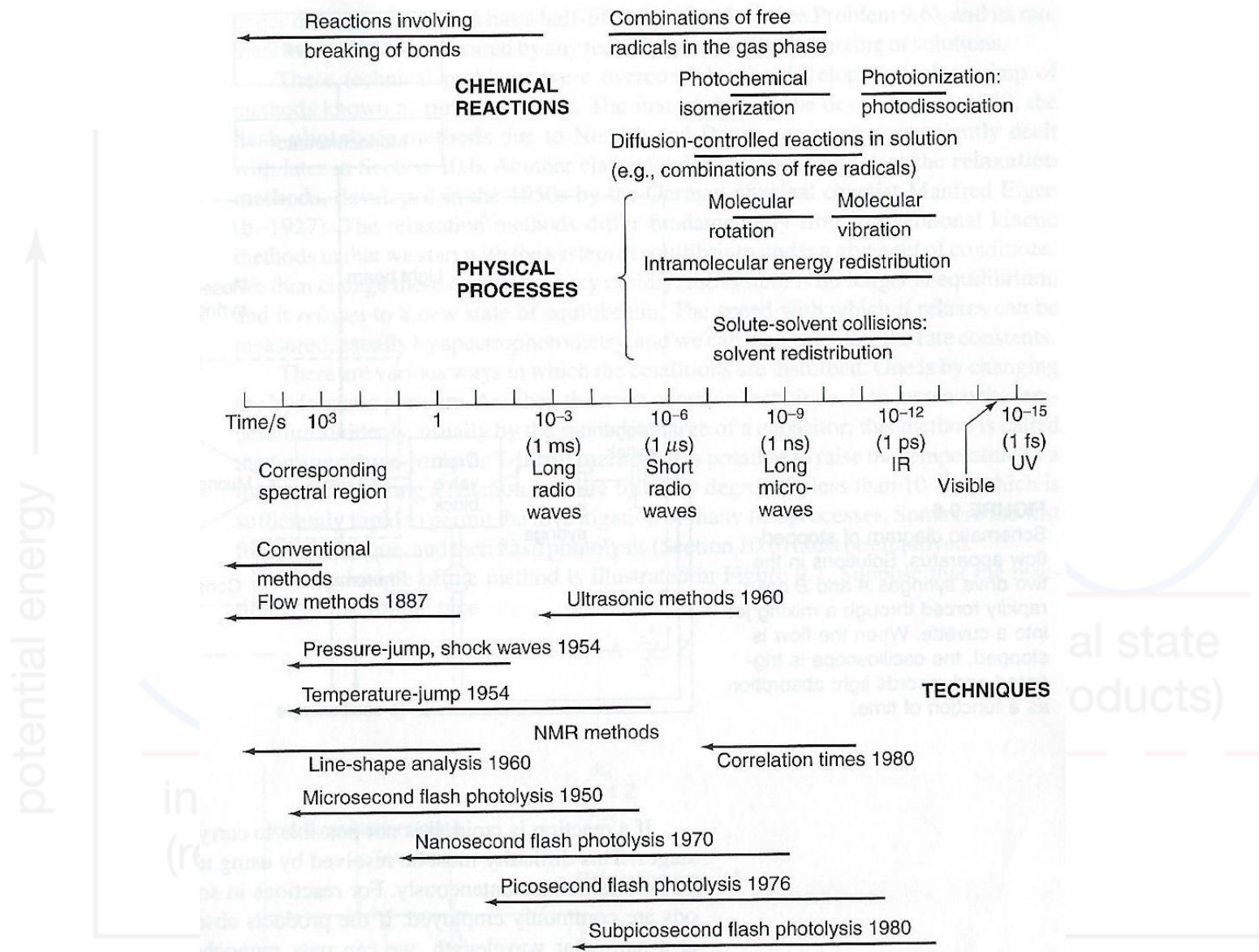
Δύο λόγοι ακαταλληλότητας συμβατικών μεθόδων για τη μελέτη πολύ γρήγορων αντιδράσεων:

1) Ο απαραίτητος χρόνος μίξης των αντιδρώντων ή θέρμανσης/ψύξης τους σε συγκεκριμένη θερμοκρασία μπορεί να είναι **σημαντικός** σε σχέση με το χρόνο ημιζωής της αντίδρασης! **Συνεπώς, ατυχής προσδιορισμός του χρόνου εκκίνησης της αντίδρασης!**

2) Ο απαιτούμενος χρόνος μέτρησης της συγκέντρωσης μπορεί να είναι **σημαντικός** σε σχέση με το χρόνο ημιζωής της αντίδρασης!

Μέθοδοι μελέτης ταχέων αντιδράσεων:

- Flow (ροής)
- Pulse (παλμού)



Ο χρονικός ορίζοντας εφαρμογής διαφόρων πειραματικών τεχνικών για την κινητική μελέτη αντιδράσεων, καθώς και η διάρκεια των χρόνων ημιζωής διαφόρων χημικών και φυσικών διεργασιών.

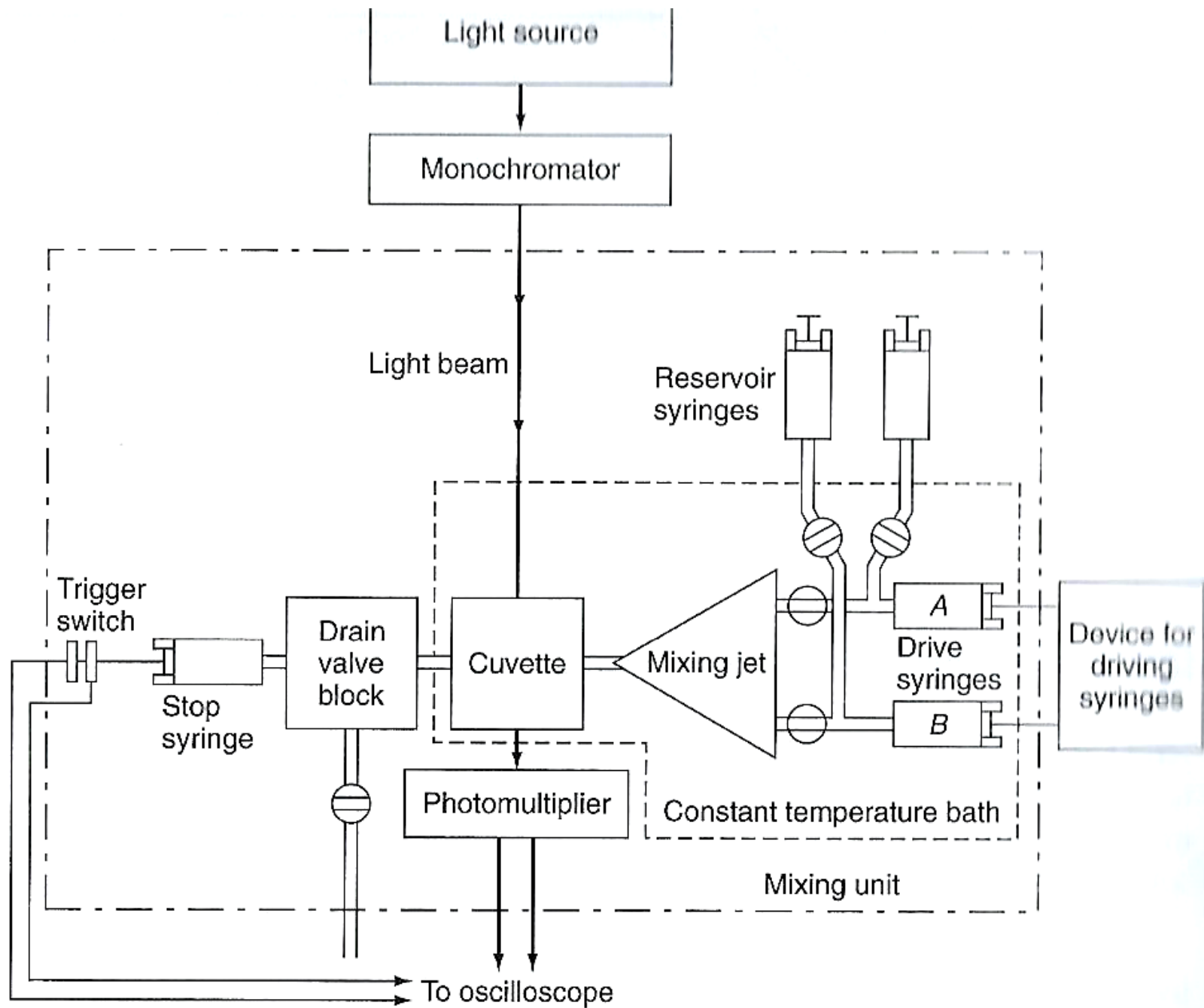
Μέθοδοι ροής (Flow methods)

Δύο αέρια ή δύο διαλύματα μπορούν να εισαχθούν σε θάλαμο ανάμιξης και το μίγμα να εξαναγκασθεί να διοχετευθεί μέσα από σωλήνα.

Συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων μπορούν να προσδιορισθούν σε διάφορα σημεία κατά μήκος του σωλήνα σε τακτά χρονικά διαστήματα. Αντιδράσεις με χρόνους ημιζωής έως 10^{-2} sec μπορούν να μελετηθούν με αυτή τη μεθοδολογία.

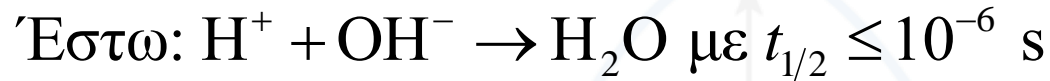
Τεχνική διακοπτόμενης ροής (Stopped-flow Technique)

- Ιδανική για μελέτη αντιδράσεων με συστατικά σε διάλυμα.
- Ιδανική ανάμιξη σε 0,001 s.
- Χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων για την παρακολούθηση της συγκέντρωσης προϊόντων/αντιδρώντων (ιδιαίτερα αν απορροφούν με διαφορετικό τρόπο στο ίδιο μήκος κύματος—νόμος Lambert-Beer).
- Επίσης, συχνά καταγράφονται ιδιότητες όπως ο φθορισμός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η οπτική περιστροφή.



Μέθοδοι παλμού (Pulse methods)

Οι τεχνικές ροής **αδυνατούν** να αναμείξουν δύο διαλύματα σε χρόνο μικρότερο των 10^{-3} s. Και αν ο χρόνος ημιζωής της αντίδρασης είναι μικρότερος, τότε η αντίδραση θα ολοκληρωθεί πριν την ανάμιξη...



-**Μέθοδοι flash-photolysis** (Norrish και Porter, 1949)

-**Μέθοδοι χαλάρωσης/relaxation methods** (Eigen, 1950)

Relaxation methods:

-ξεκινούμε με το σύστημα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ισορροπίας

-Μετά αλλάζουμε αυτές τι συνθήκες **ΠΟΛΥ ΓΡΗΓΟΡΑ!**

-το σύστημα χαλαρώνει σε μία νέα κατάσταση ισορροπίας

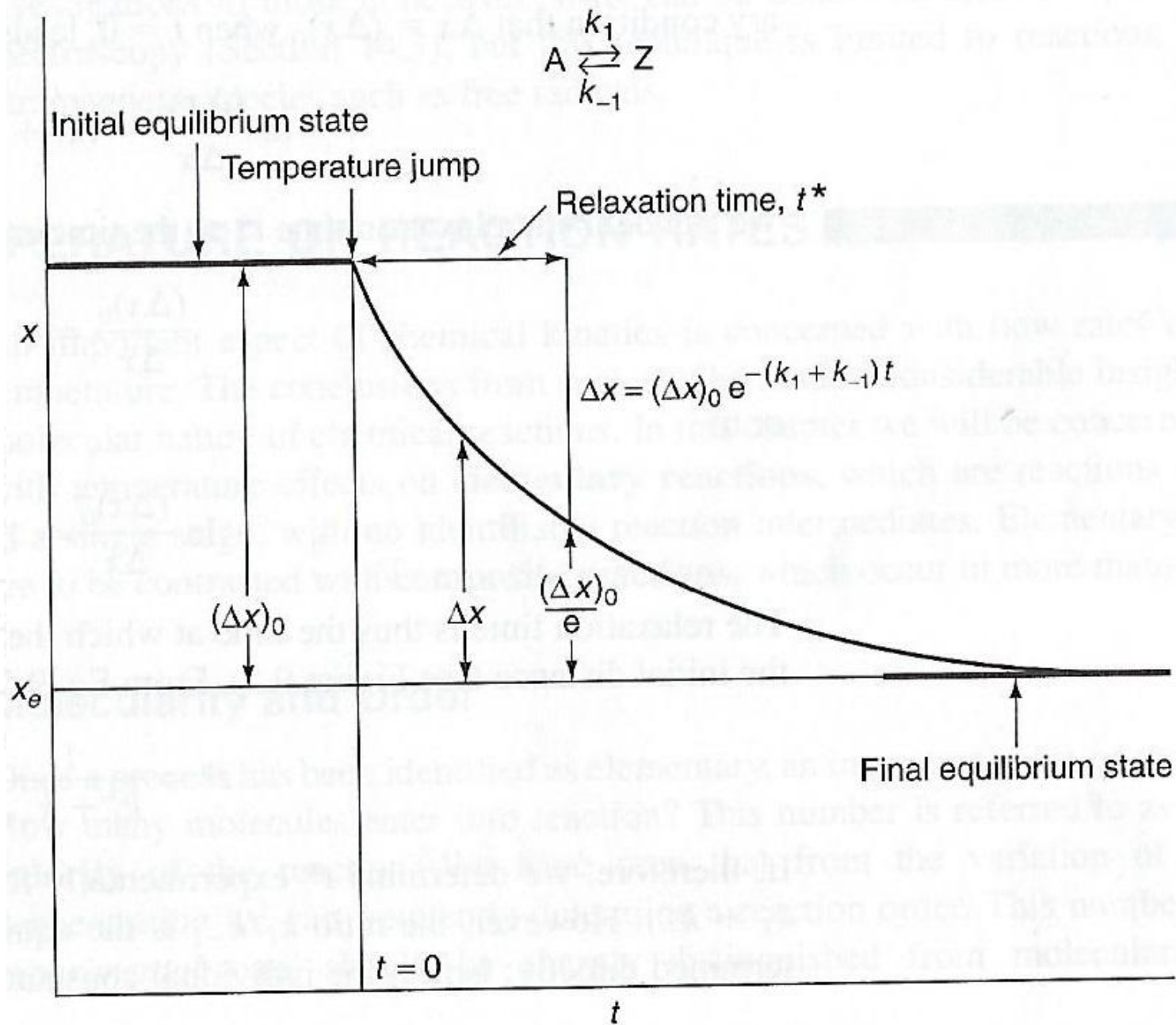
-ο χρόνος χαλάρωσης μετράται φασματοσκοπικά

-υπολογισμός των σταθερών ταχύτητας.

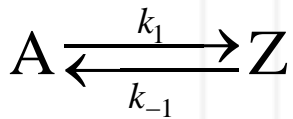
Τρόποι διαταραχής της ισορροπίας:

1) αλλαγή υδροστατικής πίεσης,

2) απότομη αύξηση της θερμοκρασίας λίγων βαθμών σε λιγότερο από 10^{-7} s (**T-jump method**)



Στην αρχική ισορροπία το προϊόν Z βρίσκεται σε συγκεκριμένη συγκέντρωση και **με την απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας** αλλάζει **(μειώνεται ή αυξάνεται)** ανάλογα με το πρόσημο της ΔH° για την αντίδραση! Από το σχήμα της καμπύλης κατά τη φάση χαλάρωσης προσδιορίζουμε το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας, $k_1 + k_{-1}$.



Έστω: a_0 το άθροισμα των συγκεντρώσεων των A και Z
 x η συγκέντρωση του Z κάθε στιγμή
 $a_0 - x$ η συγκέντρωση του A

$$\text{Οπότε: } \frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_{-1}x$$

Έστω x_e η συγκέντρωση του Z σε ισορροπία, τότε:

$$k_1(a_0 - x_e) - k_{-1}x_e = 0 \quad (1)$$

Για $\Delta x = x - x_e$ (απόκλιση του x από την ισορροπία):

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_{-1}x \quad (2)$$

Με αφαίρεση της (1) από την (2):

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_1(x_e - x) - k_{-1}(x - x_e) = -(k_1 + k_{-1})\Delta x$$

Η ποσότητα Δx μεταβάλλεται με τον χρόνο όπως και η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος σε μία πρώτης τάξης αντίδραση!

Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη έκφραση και χρησιμοποιώντας την **συνοριακή συνθήκη**: για $t = 0$ τότε $\Delta x = (\Delta x)_0$, οπότε:

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = (k_1 + k_{-1})t$$

Αυθαίρετα, ορίζουμε σαν **χρόνο χαλάρωσης t^*** το χρονικό διάστημα που αντιστοιχεί στη μεταβολή του $(\Delta x)_0$ σε $(\Delta x)_0/e$:

$$\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = e \quad \text{ή} \quad \ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = 1$$

...και με αντικατάσταση:

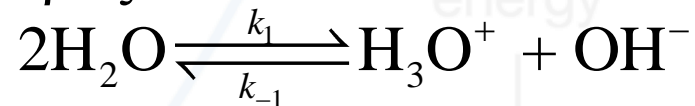
$$t^* = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

Η πειραματική λοιπόν εύρεση του t^* ενός ανάλογου συστήματος μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα $k_1 + k_{-1}$. Επίσης, ο λόγος k_1/k_{-1} αποτελεί την σταθερά ισορροπίας, K , η οποία επίσης μετράται άμεσα, με αποτέλεσμα τον εύκολο υπολογισμό των k_1 και k_{-1} .

Καμπύλες χαλάρωσης και άλλων τύπων αντιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των σταθερών ταχυτήτων.

Θερμοκρασία υπολογισμού σταθερών ταχυτήτων → αυτή στην οποία μεταβαίνει η αντίδραση **μετά το θερμοκρασιακό άλμα!!!**

Αντίδραση διάστασης και ανασύστασης του νερού από ιόντα υδροξωνίου και υδροξυλίου:



Στη συγκεκριμένη αντίδραση μετρούμε την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος μετά το θερμοκρασιακό άλμα, με χρόνο ημιζωής 3.7×10^{-5} s στους 23°C . Οπότε η 2^{ης} τάξης σταθερά ταχύτητας της **ανασύστασης** του νερού υπολογίζεται ίση με $1,3 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, τιμή ιδιαίτερα υψηλή! Η σταθερά ταχύτητας της αντίστροφης αντίδρασης (**διάσπαση**), με τιμή ιδιαίτερα μικρή, μπορεί να υπολογισθεί με τη βοήθεια της k_{-1} και της K .

Τεχνικές **υπερήχων** χρησιμοποιούνται επίσης για τη μελέτη **ταχέων** αντιδράσεων. Χρήσιμη μεθοδολογία για ταχύτητες αντιδράσεων που κυμαίνονται μεταξύ μs και ns , π.χ. αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίου και αλλαγών διαμόρφωσης.

Τεχνικές **πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού** (nuclear magnetic resonance) βρίσκουν επίσης εφαρμογή σε κινητικές μελέτες υψηλών ταχυτήτων. Η ανάλυση του πλάτους των φασματικών γραμμών έχει δώσει σημαντικές πληροφορίες για φυσικοχημικές διεργασίες με χρόνους ημιζωής της τάξης των 10^{-5} s. Παρόμοια τεχνική που εξετάζει τους χρόνους συσχέτισης διαφόρων μοριακών συμπλόκων επιτρέπει τη μελέτη φαινομένων που κυμαίνονται χρονικά μεταξύ 10^{-8} και 10^{-12} s.

Τεχνικές **ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού** (electron paramagnetic resonance)...

Επίδραση της θερμοκρασίας στις ταχύτητες αντιδράσεων

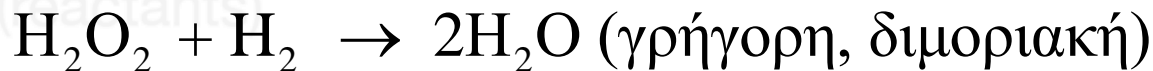
Στοιχειώδεις αντιδράσεις vs Σύνθετες αντιδράσεις

Επίδραση της θερμοκρασίας σε στοιχειώδεις αντιδράσεις, δηλ. αντιδράσεις ενός σταδίου χωρίς ενδιάμεσα προϊόντα.

Μοριακότητα και τάξη

Μοριακότητα: Πόσα μόρια συμμετέχουν σε μια στοιχειώδη αντίδραση; Μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή.

Μεταβολή της ταχύτητας μιας αντίδρασης μέσω της συγκέντρωσης συχνά προσδιορίζει την *τάξη* μίας αντίδρασης (καθαρά πειραματικός αριθμός-άθροισμα εκθετών στην έκφραση της ταχύτητας)! Αντίθετα, η μοριακότητα σχετίζεται αποκλειστικά με τον αριθμό των μορίων που *συμμετέχουν* σε μία αντίδραση!



Αντιπαράδειγμα τάξης-μοριακότητας: Αντιδράσεις σε διάλυμα, όπου ο διαλύτης μπορεί να αποτελεί αντιδρών...όπως η υδρόλυση σε νερό! Η τάξη της αντίδρασης παραμένει **ανεπηρέαστη** του νερού, όχι η μοριακότητα!!!

Καταλύτης

Η συγκέντρωση του καταλύτη παραμένει **σταθερή** κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (δεν συμμετέχει στην κινητική της). Η κινητική μελέτη *μπορεί να μην* καταδείξει τη συμμετοχή του καταλύτη! Βέβαια, μπορούμε να καταδείξουμε τη συμμετοχή του καταλύτη μετρώντας την ταχύτητα της αντίδρασης σε διάφορες τιμές συγκέντρωσης του καταλύτη!

Σύμφωνα όμως με τον ορισμό της μοριακότητας, ο καταλύτης συμμετέχει τόσο στα αντιδρώντα όσο και στα προϊόντα!

Στις μονομοριακές αντιδράσεις, επίσης η τάξη της αντίδρασης ΔEN αντιστοιχεί συνήθως στη μοριακότητά της! Σε σχετικά υψηλές πιέσεις, οι μονομοριακές αντιδράσεις επιδεικνύουν κινητική συμπεριφορά 1^{ης} τάξης, αλλά όσο μειώνεται η πίεση τόσο υιοθετούν κινητική αντιδράσεων 2^{ης} τάξης!!!