

Principles of
Chemistry
A MOLECULAR APPROACH

Χημική Κινητική

NIVALDO J. TRO

$$\text{Speed} = \frac{\text{change in distance}}{\text{change in time}} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad \text{Weight loss} = \frac{\text{change in weight}}{\text{change in time}} = \frac{\Delta \text{ weight}}{\Delta t}$$



$$\text{Rate} = \ominus \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{Rate} = \ominus \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = - \frac{[\text{H}_2]_{t_2} - [\text{H}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Rate} = \oplus \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$



Time (s)	[H ₂] (M)	Δ [H ₂]	Δt	Rate = $-\Delta$ [H ₂]/ Δt (M/s)
0.000	1.000			
10.000	0.819	-0.181	10.000	0.0181
20.000	0.670	-0.149	10.000	0.0149
30.000	0.549	-0.121	10.000	0.0121
40.000	0.449	-0.100	10.000	0.0100
50.000	0.368	-0.081	10.000	0.0081
60.000	0.301	-0.067	10.000	0.0067
70.000	0.247	-0.054	10.000	0.0054
80.000	0.202	-0.045	10.000	0.0045
90.000	0.165	-0.037	10.000	0.0037
100.000	0.135	-0.030	10.000	0.0030

Η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης

(Η πρόβλεψη της ταχύτητας σε κάποια μελλοντική στιγμή δεν είναι δυνατή μόνο από την ισοσταθμισμένη καμπύλη)

Using [H₂]

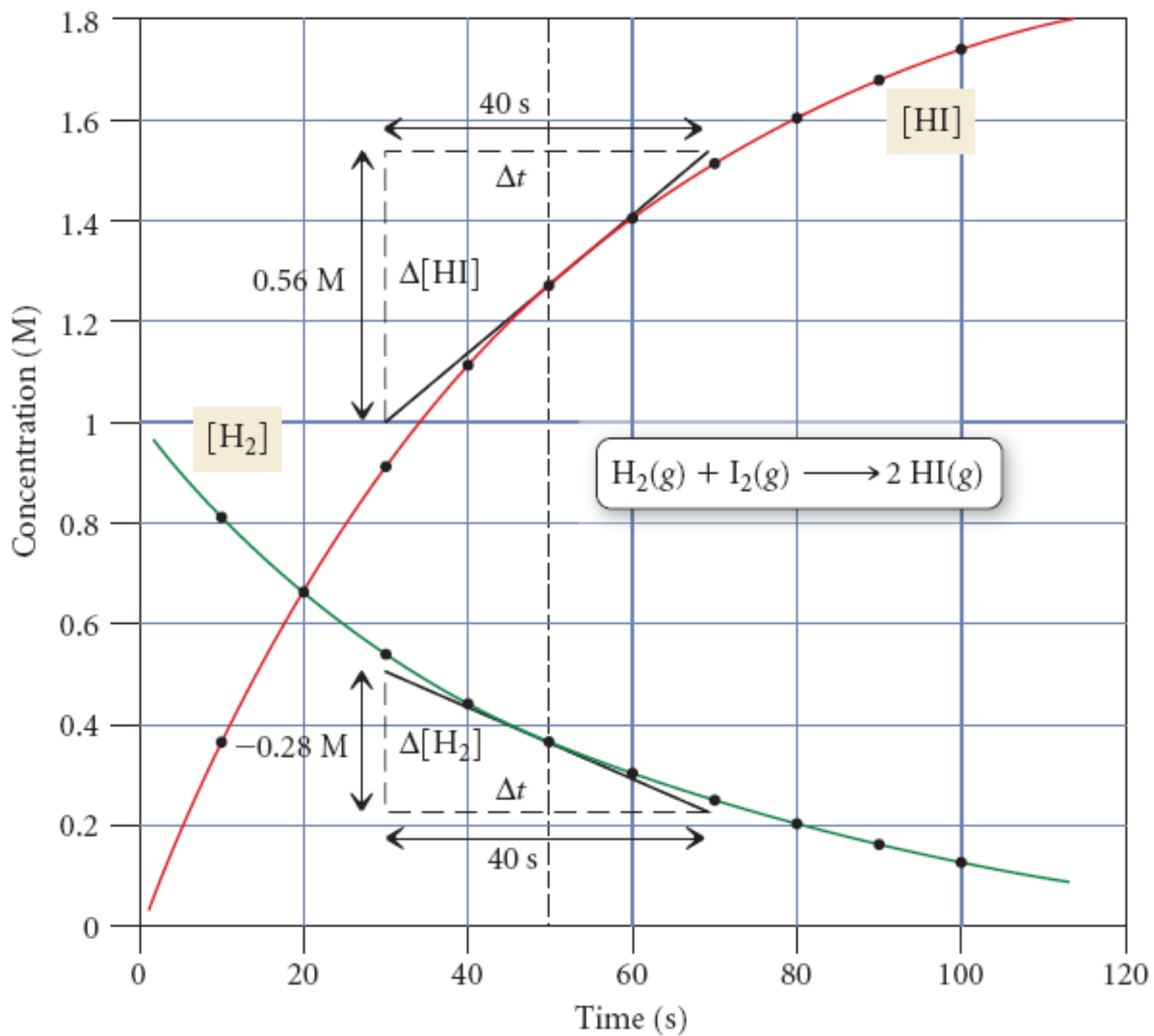
$$\text{Instantaneous rate (at 50 s)} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{-0.28 \text{ M}}{40 \text{ s}} = 0.0070 \text{ M/s}$$

Using [HI]

$$\text{Instantaneous rate (at 50 s)} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \frac{0.56 \text{ M}}{40 \text{ s}} = 0.0070 \text{ M/s}$$



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



Ο Νόμος της ταχύτητας: Η επίδραση της συγκέντρωσης στην ταχύτητα της αντίδρασης

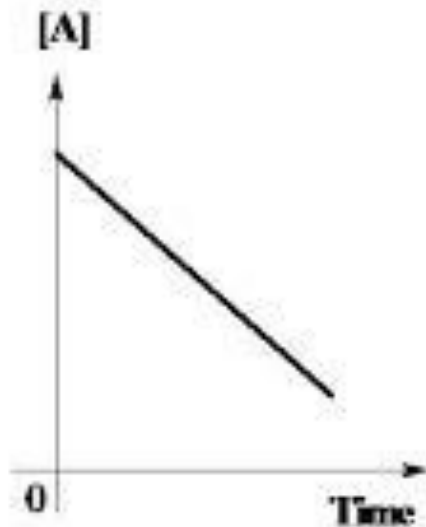


$$\text{Rate} = k[A]^n$$

- Εάν $n=0$, η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης και η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της $[A]$
- Εάν $n=1$, η αντίδραση είναι πρώτης τάξης και η ταχύτητα είναι ευθέως ανάλογη της $[A]$
- Εάν $n=2$, η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης και η ταχύτητα είναι κατευθείαν ανάλογη με το τετράγωνο της $[A]$

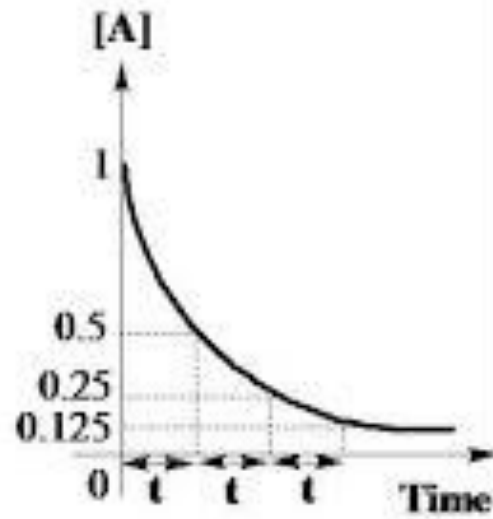
Συγκέντρωση αντιδρώντος σε συνάρτηση με το χρόνο

Krok the Chem Teacher



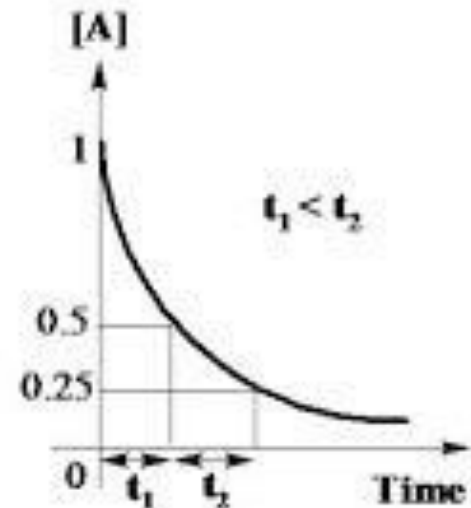
Zero Order:

$n=0$



First Order:

$n=1$

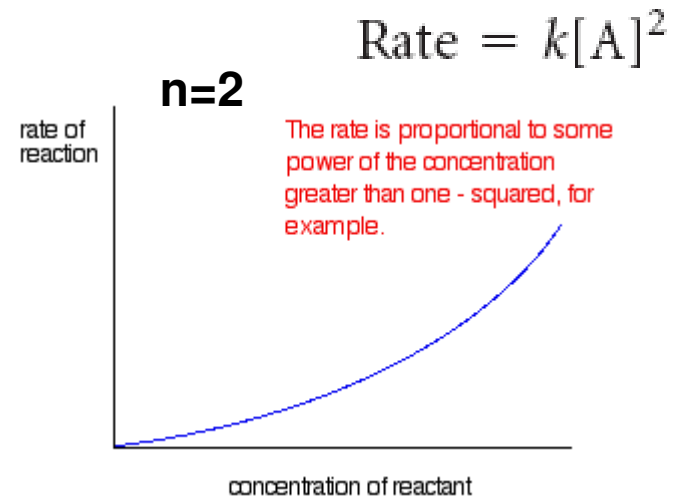
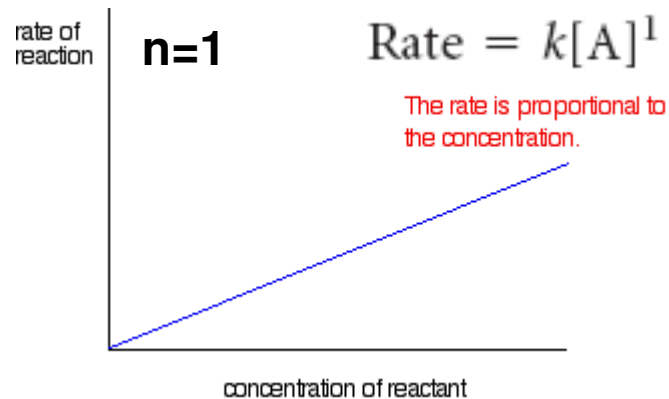
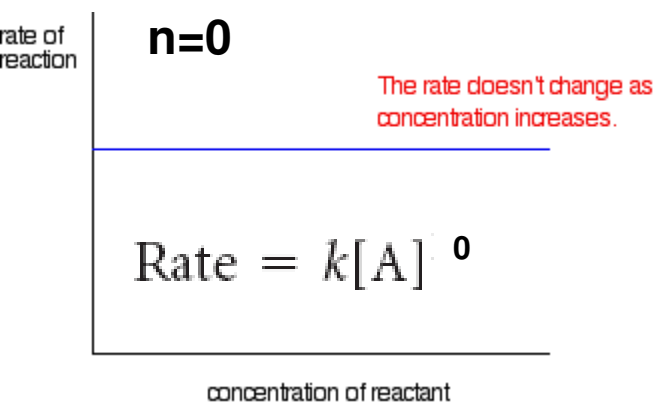


Second Order:

$n=2$

- Concentration-time graphs for different order of reactions.

Συγκέντρωση αντιδρώντος σε συνάρτηση με την ταχύτητα

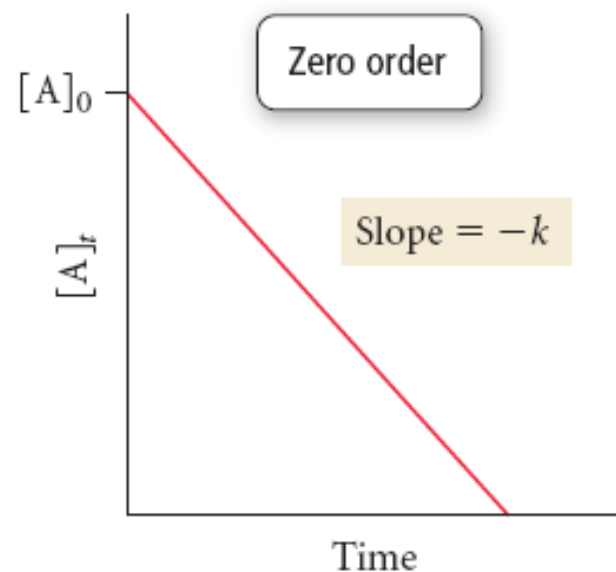
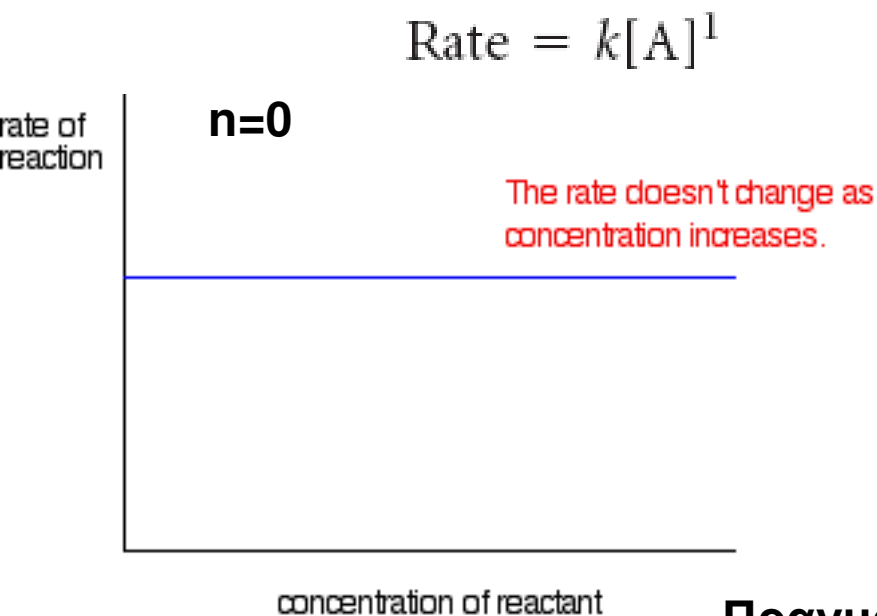


Αντίδραση μηδενικής τάξης

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

$$\text{Rate} = k[A]^0$$

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



Πραγματοποιείται σε συνθήκες που το προϊόν είναι πραγματικά διαθέσιμο προς αντίδραση π.χ. εξάχνωση πάγου

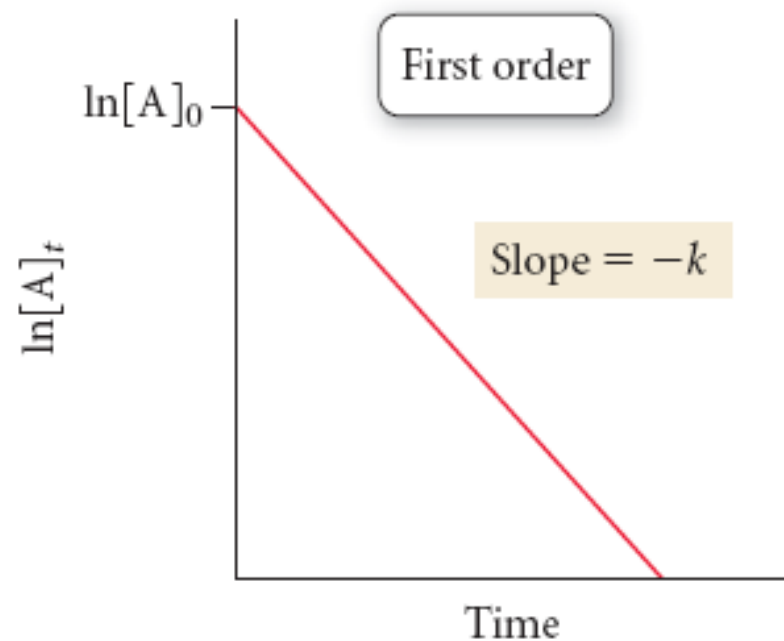
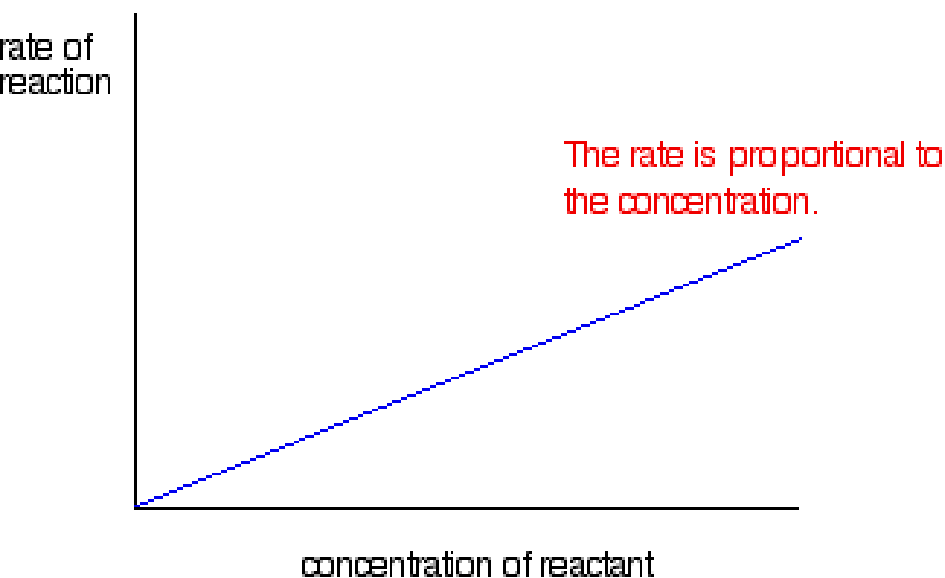
Αντίδραση πρώτης τάξης

$n=1$



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

$$\text{Rate} = k[A]^1$$



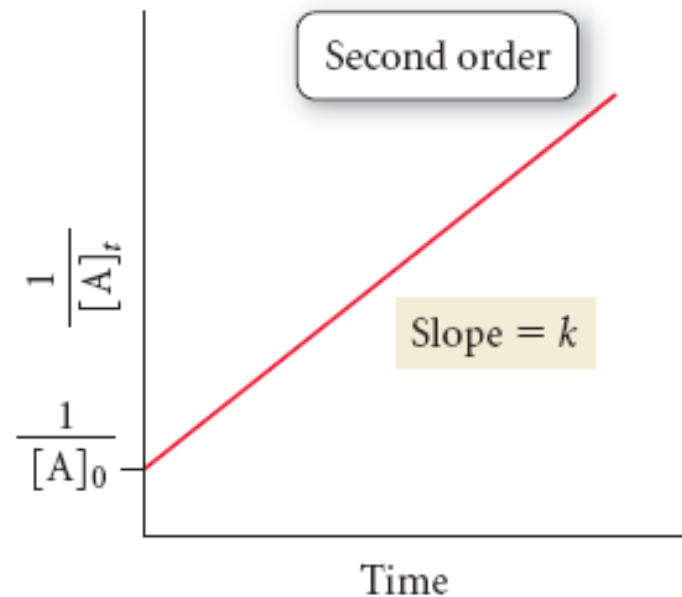
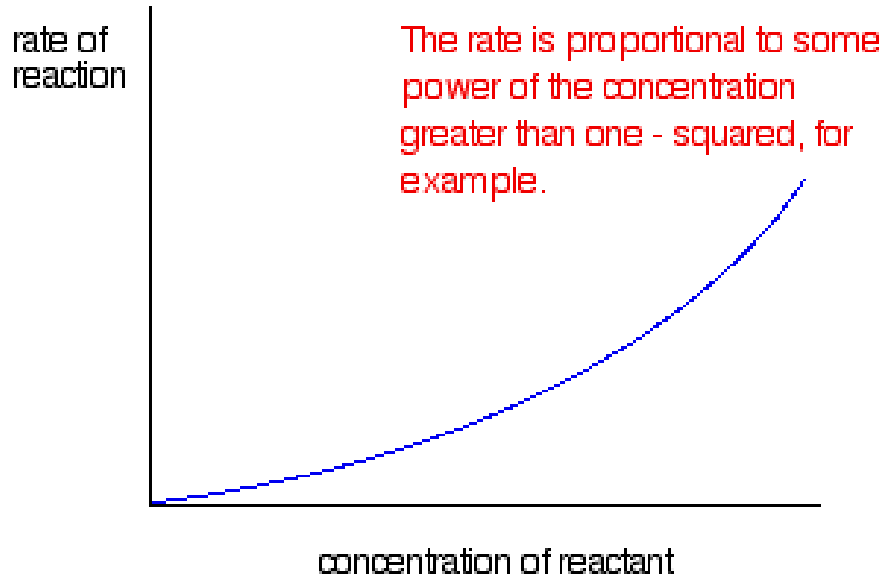
Αντίδραση δεύτερης τάξης

n=2

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

$$y = mx + b$$

$$\text{Rate} = k[A]^2$$



Καθορίζοντας την ταχύτητα μιας αντίδρασης

[A] (M)	Initial Rate (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.030
0.40	0.060

Ο καθορισμός είναι αποκλειστικά πειραματικός και γίνεται με τη μέθοδο των αρχικών ταχυτήτων

$$\text{Rate} = k[\text{A}]^1$$
$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{A}]} = \frac{0.015 \text{ M/s}}{0.10 \text{ M}} = 0.15 \text{ s}^{-1}$$

Zero Order ($n = 0$)	
[A] (M)	Initial Rate (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.015
0.40	0.015

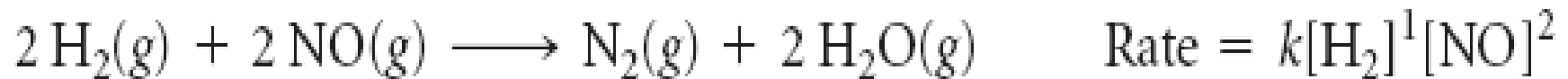
Second Order ($n = 2$)	
[A] (M)	Initial Rate (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.060
0.40	0.240

Τάξη αντίδρασης για πολλαπλά αντιδρώντα



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

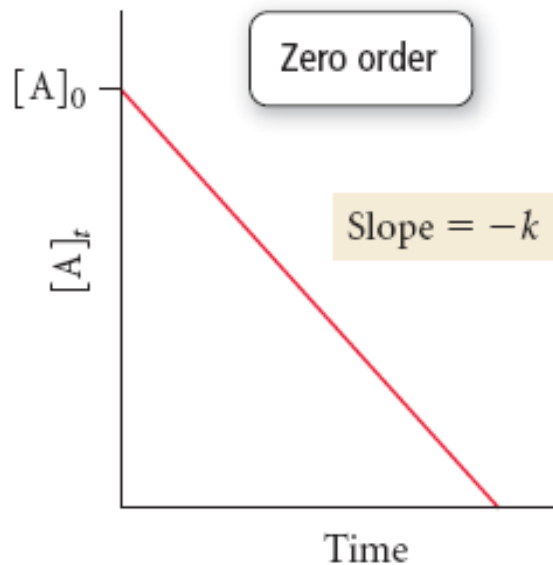
Ολική τάξη αντίδρασης = $m + n$



Ολοκληρωμένος Νόμος της Ταχύτητας: Η εξάρτηση της συγκέντρωσης από το χρόνο

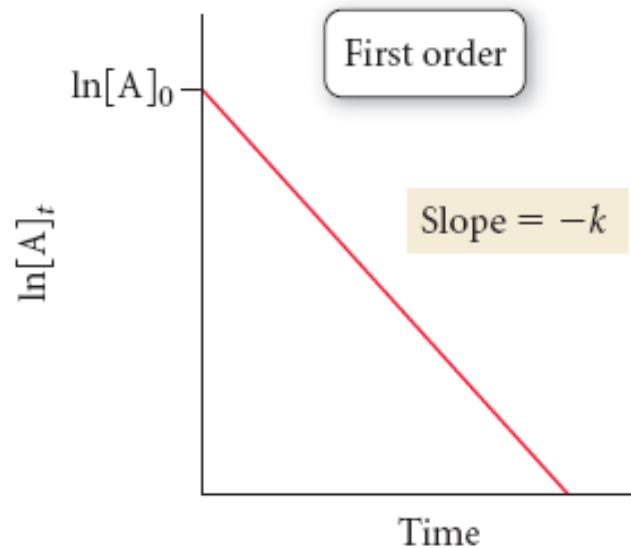
$n=0$

Zero order



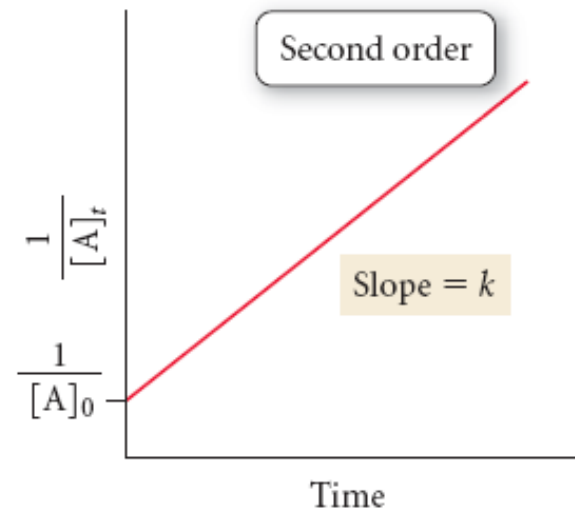
$n=1$

First order



$n=2$

Second order



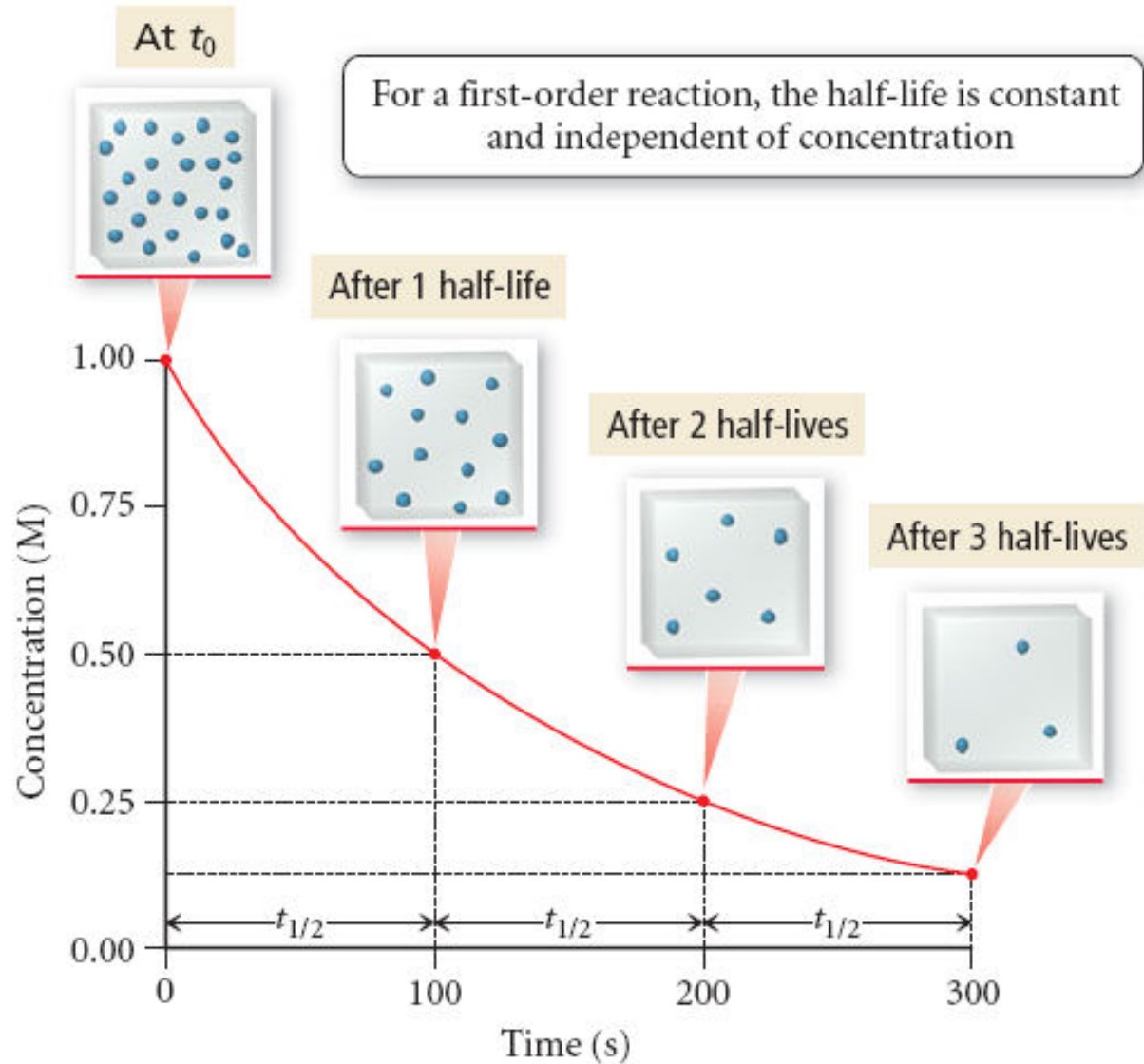
Χρόνος υποδιπλασιασμού ή ημιζωής μιας αντίδρασης

Είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος να ελαττωθεί στο ήμισυ της αρχικής τιμής

Half-Life for a First-Order Reaction

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

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



Ο χρόνος ημιζωής είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης

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

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

Ο χρόνος ημιζωής μιας αντίδρασης δεύτερης τάξης εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση. Όσο μειώνεται η συγκέντρωση τόσο μειώνεται ο χρόνος ημιζωής

n=0

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

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

Ο χρόνος ημιζωής μιας αντίδρασης μηδενικής τάξης εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης

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

Η σταθερά k εξαρτάται από τη θερμοκρασία

Εξίσωση Arrhenius

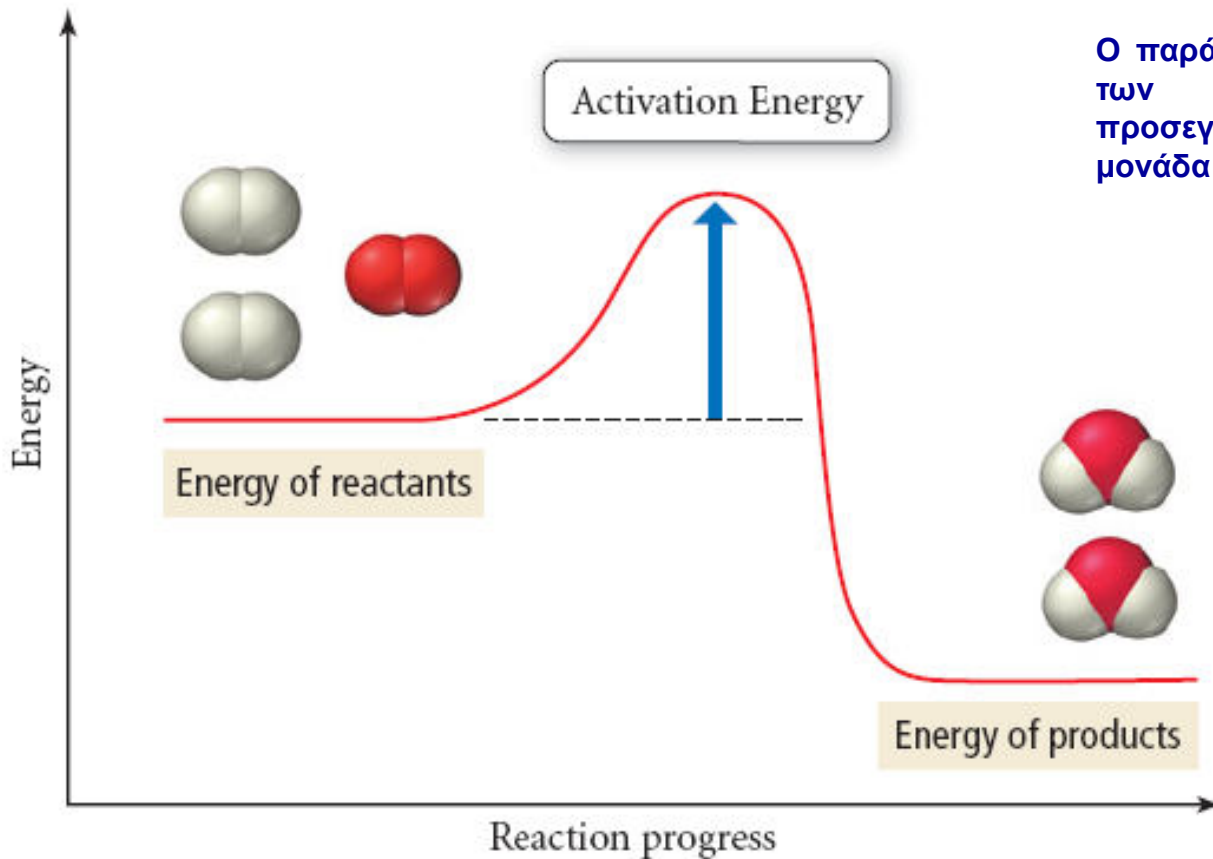
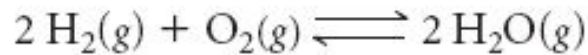
$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Παράγοντας συχνότητας

Ενέργεια ενεργοποίησης

Εκθετικός παράγοντας

Activation Energy



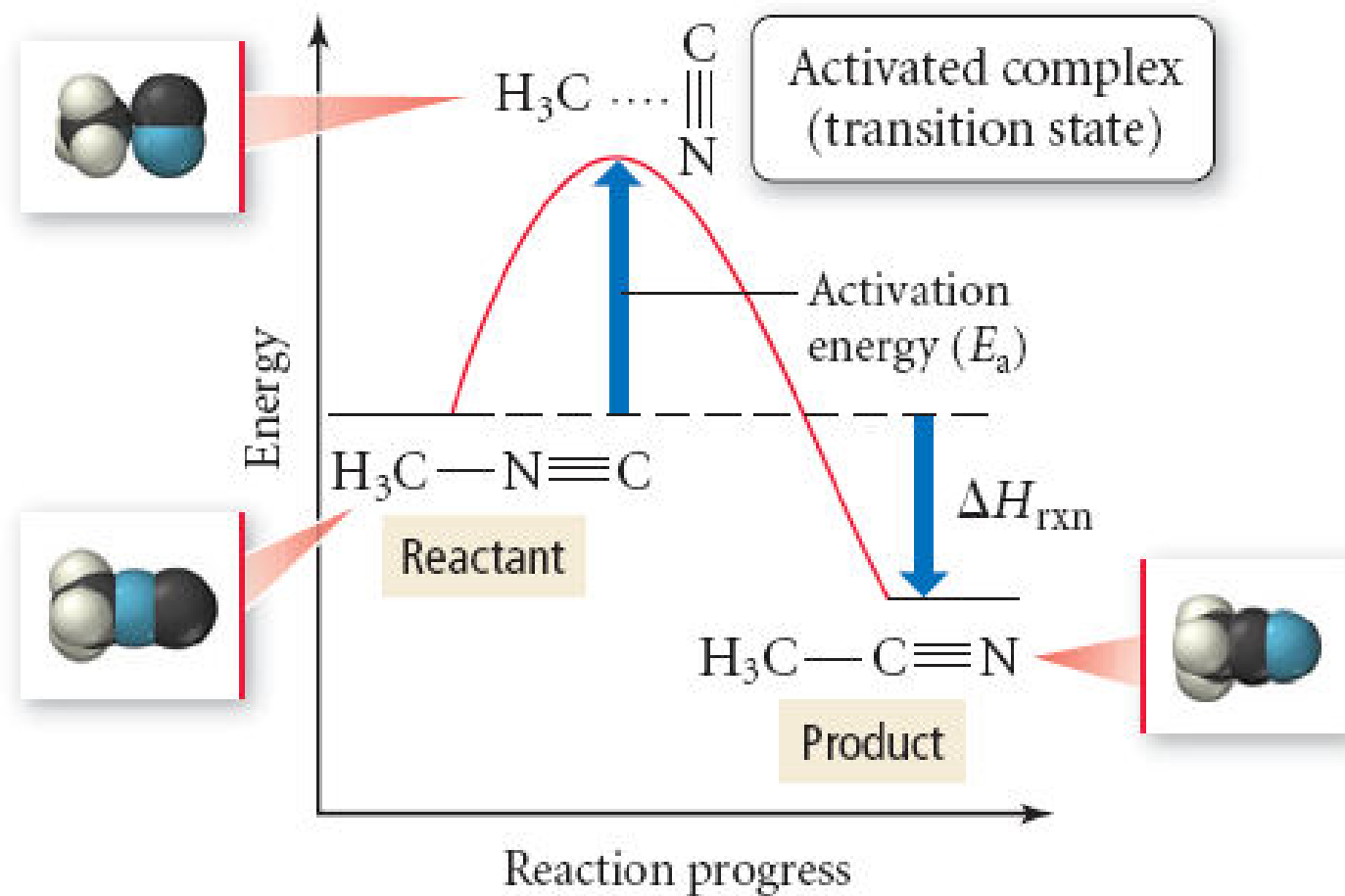
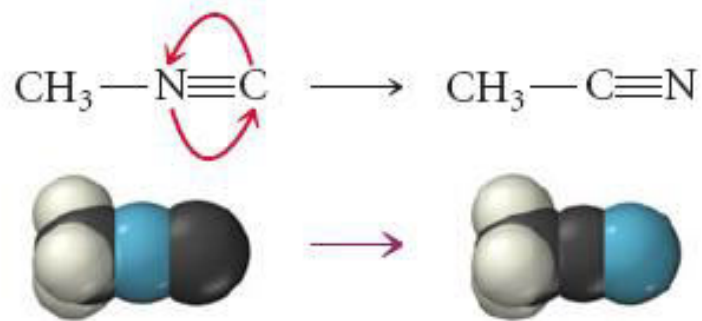
Ο παράγοντας συχνότητας είναι ο αριθμὸν των φορῶν που τα αντιδρώντα προσεγγίζουν το ενεργειακό φράγμα στη μονάδα του χρόνου

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Παράγοντας
συχνότητας

Εκθετικός παράγοντας

Ενέργεια ενεργοποίησης

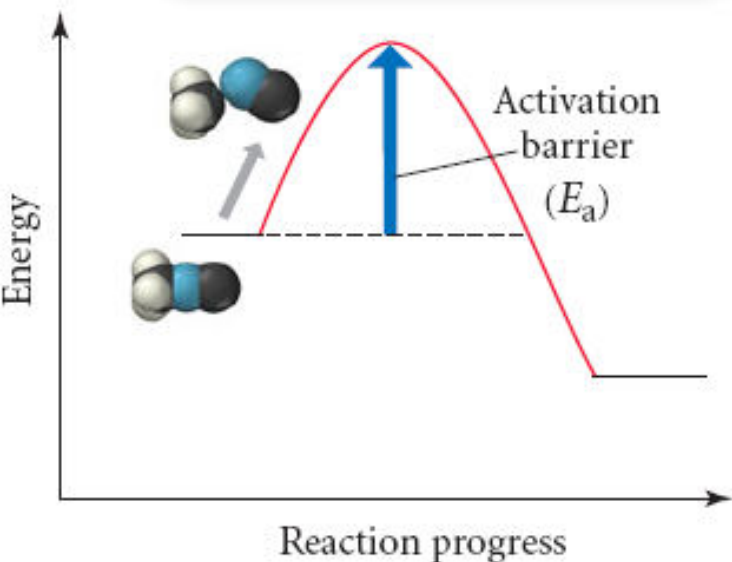


Bond weakens



NC group begins to rotate

Each wag is an approach to the activation barrier.

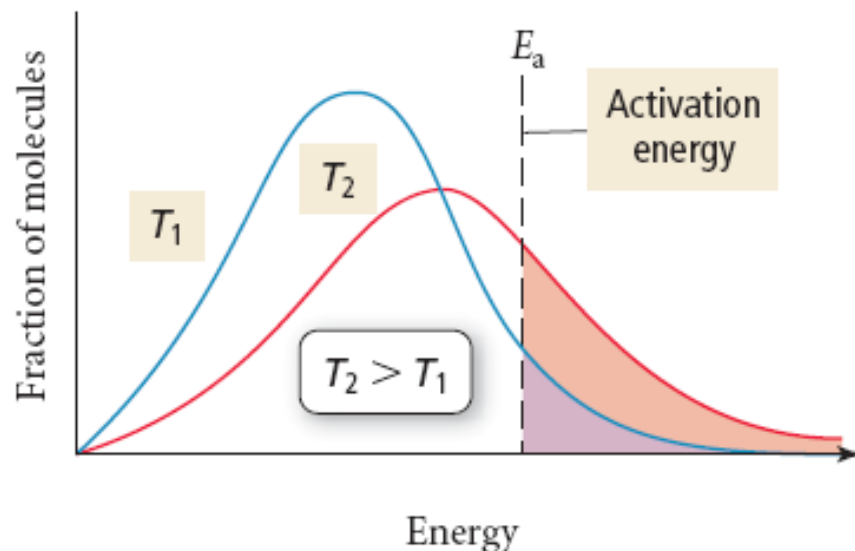


Ο εκθετικός παράγοντας είναι ένας αριθμός μεταξύ 0 και 1 που αντιπροσωπεύει το κλάσμα των μορίων που έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερβούν το φράγμα ενεργοποίησης σε μια δεδομένη προσέγγιση

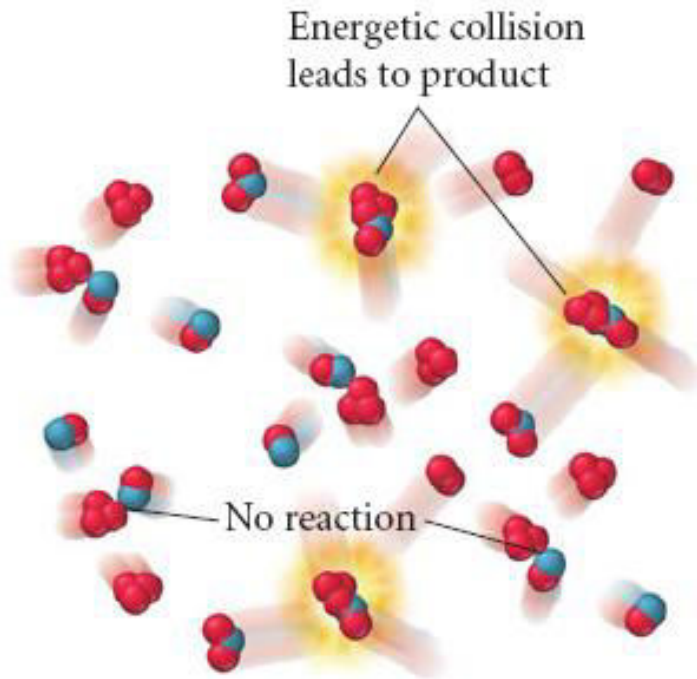
$$\text{Exponential factor} = e^{-E_a/RT}$$

Thermal Energy Distribution

As temperature increases, the fraction of molecules with enough energy to surmount the activation energy barrier also increases.



Η θεωρία των συγκρούσεων



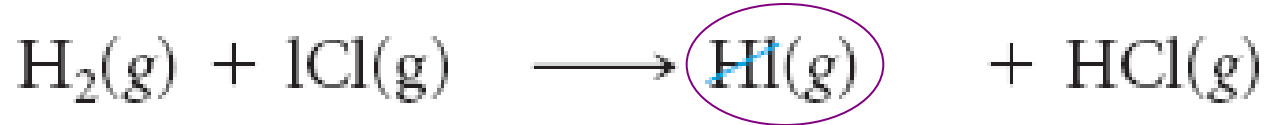
$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} = pze^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Στεροχημικός παράγοντας προσανατολισμού

Συχνότητα σύγκρουσης

Μηχανισμοί αντίδρασης

Ενδιάμεσο αντίδρασης



Στοιχειώδεις αντιδράσεις



Ολική αντίδραση

Νόμοι ταχύτητας για στοιχειώδη βήματα

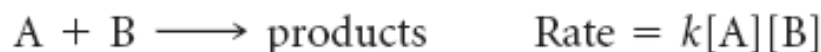
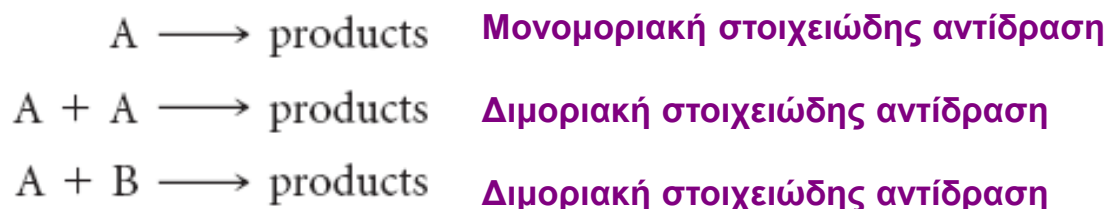


TABLE 13.2 Rate Laws for Elementary Step

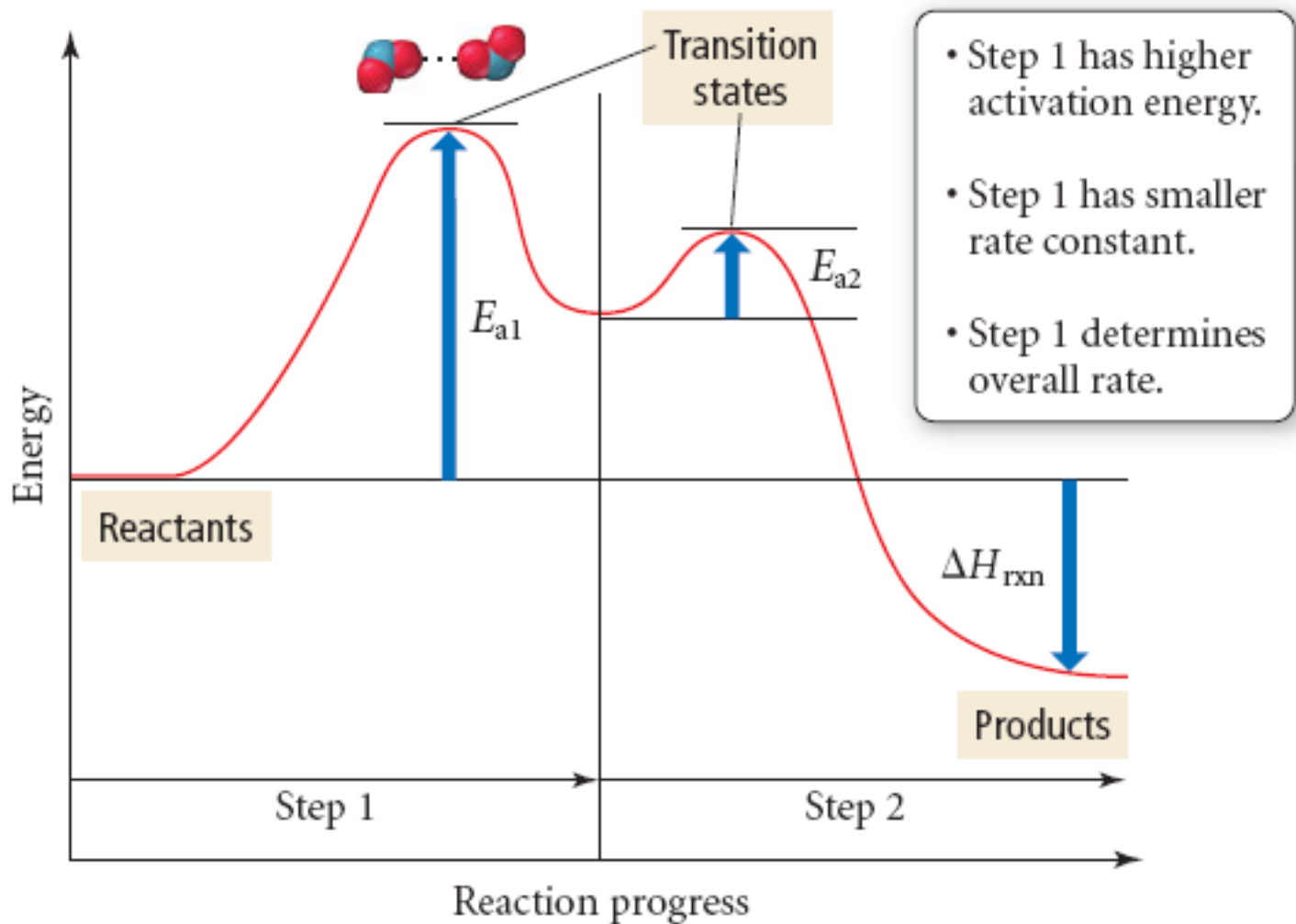
Elementary Step	Molecularity	Rate Law
$A \longrightarrow \text{products}$	1	$\text{Rate} = k[A]$
$A + A \longrightarrow \text{products}$	2	$\text{Rate} = k[A]^2$
$A + B \longrightarrow \text{products}$	2	$\text{Rate} = k[A][B]$
$A + A + A \longrightarrow \text{products}$	3 (rare)	$\text{Rate} = k[A]^3$
$A + A + B \longrightarrow \text{products}$	3 (rare)	$\text{Rate} = k[A]^2[B]$
$A + B + C \longrightarrow \text{products}$	3 (rare)	$\text{Rate} = k[A][B][C]$

Καθοριστικά για την ταχύτητα βήματα και Νόμοι
ταχύτητας ολικής αντίδρασης

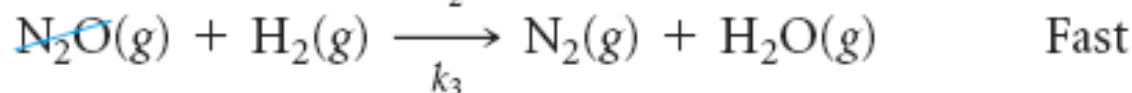
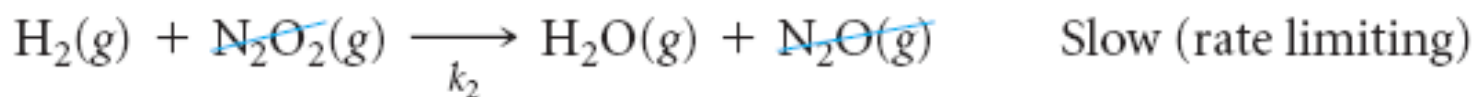
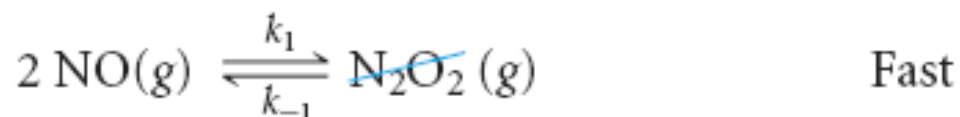


Energy Diagram for a Two-Step Mechanism

Because E_a for Step 1 $>$ E_a for Step 2, Step 1 has the smaller rate constant and is rate-limiting.



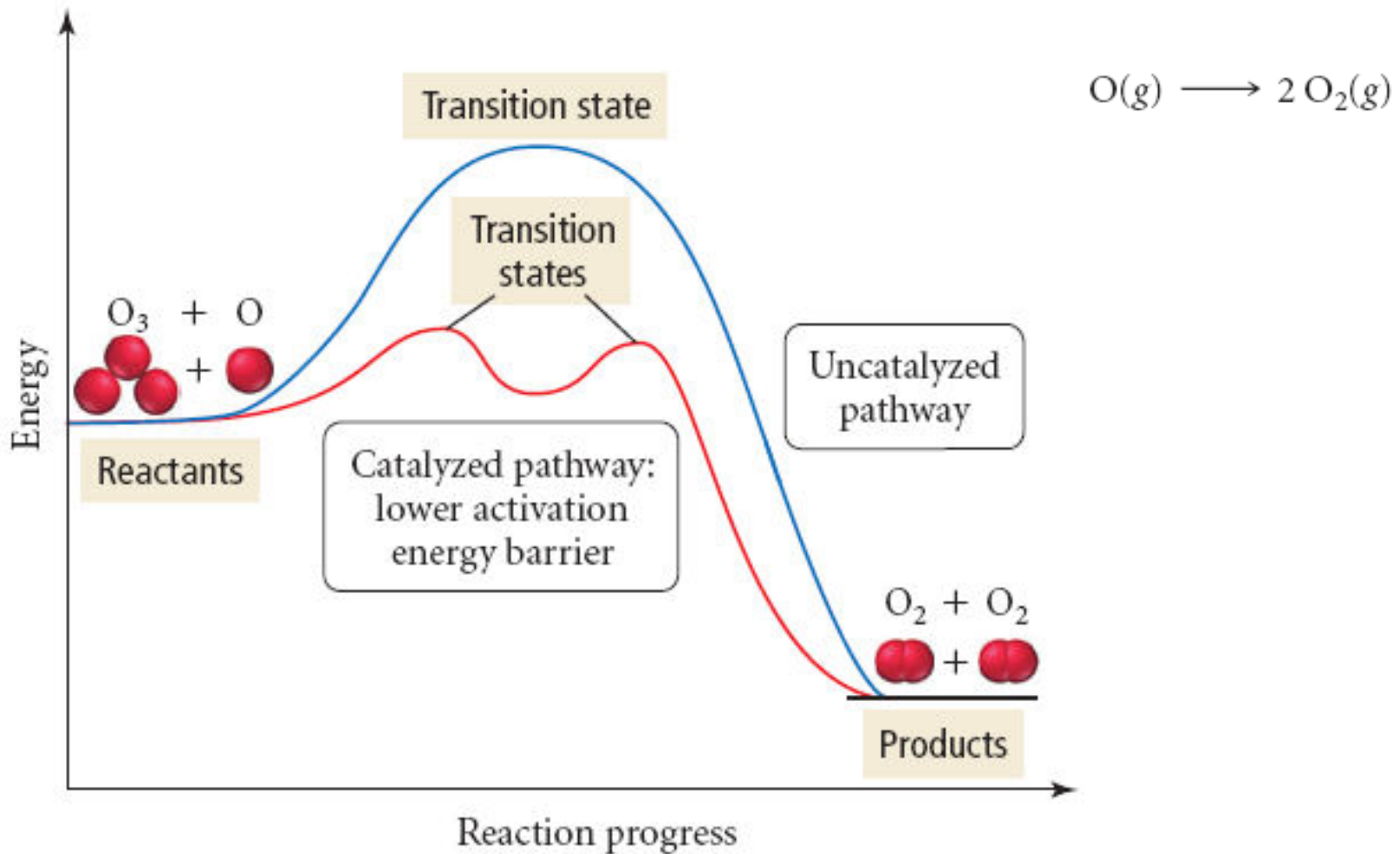
Μηχανισμοί με ένα γρήγορο αρχικό βήμα



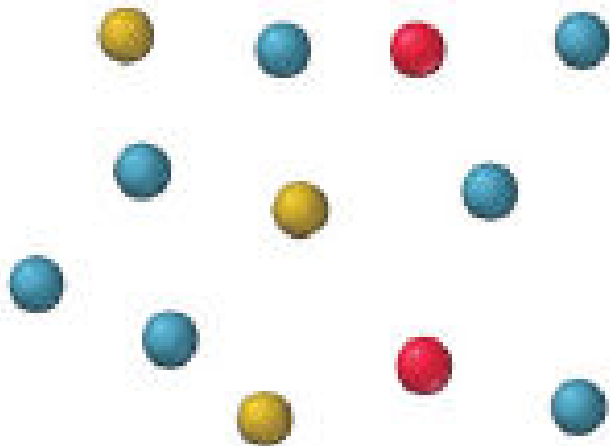
$$\text{Rate} = k_2[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$$

Κατάλυση

Energy Diagram for Catalyzed and Uncatalyzed Pathways



Ομογενής κατάλυση



Ετερογενής κατάλυση

