

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Εισαγωγή

Διατύπωση μαθηματικών εκφράσεων για τη περιγραφή του εγγενούς ρυθμού των χημικών αντιδράσεων.

Οι ρυθμοί δεν μπορούν να μετρηθούν απευθείας => προκύπτουν από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων

Ο τρόπος επεξεργασίας των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων/προϊόντων εξαρτάται από τον τύπο του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για τη λήψη τους.



Οι συγκεντρώσεις των προϊόντων επηρεάζονται από αλληλεπιδράσεις φυσικών φαινομένων μεταφοράς με την εγγενή κινητική

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Εισαγωγή

Στόχος λοιπόν είναι να κατασκευάσουμε έναν αντιδραστήρα μικρού μεγέθους ώστε να εξαχθεί με ευκολία και ακρίβεια ο εγγενής ρυθμός από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις:

(α) η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος, καθώς και η θερμοκρασία, να είναι ίδιες σε όλα τα σημεία του αντιδρώντος μίγματος

(β) οι συγκεντρώσεις να μεταβάλλονται μόνο εξαιτίας της αντίδρασης.



Μελέτη του εγγενούς ρυθμού αντιδράσεων με χρήση **αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με σταθερό όγκο και με πλήρη ανάδευση**.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Στοιχειομετρία Χημικών Αντιδράσεων**

Ας θεωρήσουμε ένα όγκο V εντός του οποίου γίνεται η παρακάτω χημική αντίδραση μεταξύ m χημικών ενώσεων ($A_1, A_2, \dots, A_m$)



ή γενικότερα:

$$\sum_{i=1}^m v_i A_i = 0 \quad \text{δηλ.} \quad v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_{m-1} A_{m-1} + v_m A_m = 0$$

όπου οι *στοιχειομετρικοί συντελεστές* είναι:

$v_i > 0$ εάν η χημική ένωση A_i ανήκει στα προϊόντα της αντίδρασης,
 $v_i < 0$ εάν η χημική ένωση A_i ανήκει στα αντιδρώντα
 $v_i = 0$ εάν η χημική ένωση A_i δεν συμμετέχει στην αντίδραση (αδρανής).

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Στοιχειομετρία Χημικών Αντιδράσεων**

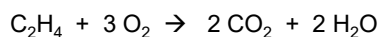
Η χημική αντίδραση:



μπορεί να είναι μία απλή (στοιχειώδης) αντίδραση (δηλ. οι συντελεστές παρουσιάζουν απλά μοριακά γεγονότα) ή μια συνολική αντίδραση (πού τα ενδιάμεσα προϊόντα δεν φαίνονται γιατί προκύπτουν από το άθροισμα πολλών στοιχειωδών αντιδράσεων).

Παράδειγμα:

Η τέλεια καύση του αιθυλενίου περιγράφεται από την αντίδραση:



Όπου $A_1 \equiv C_2H_4$, $A_2 \equiv O_2$, $A_3 \equiv CO_2$, $A_4 \equiv H_2O$

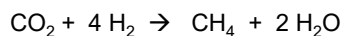
οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι: $v_1 = -1$ $v_2 = -3$ $v_3 = 2$ και $v_4 = 2$.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Στοιχειομετρία Χημικών Αντιδράσεων

Παράδειγμα:

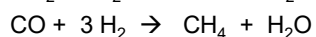
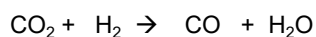
Η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα περιγράφεται από την συνολική αντίδραση:



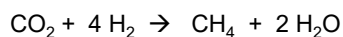
Όπου $A_1 \equiv \text{CO}_2$, $A_2 \equiv \text{H}_2$, $A_3 \equiv \text{CH}_4$, $A_4 \equiv \text{H}_2\text{O}$

οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι: $\nu_1 = -1$ $\nu_2 = -4$ $\nu_3 = 1$ και $\nu_4 = 2$.

Στη πραγματικότητα η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια:



Το CO αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης



Η ενδιάμεση παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα δεν φαίνεται στη στοιχειομετρία της συνολικής αντίδρασης.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Έκταση της αντίδρασης

Η έκταση της αντίδρασης ξ ορίζεται ως:

$$\xi = (n_1 - n_{10}) / \nu_1 = (n_2 - n_{20}) / \nu_2 = \dots = (n_i - n_{i0}) / \nu_i$$

όπου n_{i0} ($i=1, \dots, m$) ο αρχικός αριθμός moles της ένωσης A_i

n_i ο αριθμός των moles της ένωσης A_i την χρονική στιγμή που εξετάζουμε πόσο έχει προχωρήσει η αντίδραση.

Η έκταση της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη του "i" και είναι ιδιότητα της αντίδρασης και όχι των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Αντιπροσωπεύει τον βαθμό που έχει προχωρήσει η αντίδραση.



Εάν γνωρίζουμε την έκταση της αντίδρασης, ξ , μπορούμε να υπολογίσουμε τα moles από κάθε χημική ουσία (σε κάθε χρονική στιγμή):

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (i=1, \dots, m)$$

Σημείωση: Ουσιαστικά η έκταση, ξ , αντιπροσωπεύει των αριθμό των moles που έχουν αντιδράσει από μία χημική ουσία $\Rightarrow$ η μονάδα μέτρησης της είναι το «**mol**».

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Μετατροπή αντιδρώντος

Η μετατροπή μιας αντιδρώσης ουσίας A_i κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης συμβολίζεται με x_i και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$x_i = (n_{i0} - n_i)/n_{i0} \quad [x \ 100\%]$$

Η μετατροπή (x_i) δίνεται είτε σαν ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης που αντέδρασε (0-1) ή σαν επί τοις εκατό (%) μετατροπή.

Η μετατροπή ουσίας A_i , x_i , συνδέεται με την έκταση της αντίδρασης (ξ) μέσω του τύπου:

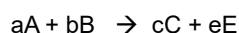
$$x_i = (n_{i0} - n_i)/n_{i0} = (-\nu_i)\xi/n_{i0} = |\nu_i|\xi/n_{i0}$$

Εφόσον η ουσία A_i ανήκει στα αντιδρώντα, ισχύει $\nu_i < 0$.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Μετατροπή αντιδρώντος

Για την αντίδραση:



ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} x_A &= (n_{A0} - n_A)/n_{A0} = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = a\xi/n_{A0} = a\xi/(VC_{A0}) \\ x_B &= (n_{B0} - n_B)/n_{B0} = (C_{B0} - C_B)/C_{B0} = b\xi/n_{B0} = b\xi/(VC_{B0}) \end{aligned} \right\}$$

$$x_A C_{A0}/a = x_B C_{B0}/b$$



$$x_A/x_B = (a/b) * C_{B0}/C_{A0}$$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Μετατροπή αντιδρώντος

Παράδειγμα 2.1

Για την αντίδραση:



Έχουμε αρχικά:

$$n_{10} = 5 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \quad \text{και} \quad n_{20} = 50 \text{ mol O}_2$$

Μετά από παρέλευση ορισμένου χρόνου, έχει μετατραπεί το 80% του C_6H_6 . Ζητείται ο υπολογισμός της έκτασης της αντίδρασης και ο αριθμός των moles από κάθε ουσία (υποθέτοντας ότι αρχικά δεν υπήρχε καθόλου CO_2 και H_2O).

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Υπολογισμός συνολικού αριθμού moles

Ο συνολικός αριθμός των moles μπορεί να υπολογιστεί για οποιαδήποτε χρονική στιγμή t , εάν γνωρίζουμε την μετατροπή ή την έκταση της αντίδρασης ως εξής:

$$n_T = \sum_{i=1}^m n_i = \sum_{i=1}^m (n_{i0} + \nu_i \xi) = \sum_{i=1}^m n_{i0} + \xi \sum_{i=1}^m \nu_i = n_{T0} + \nu \xi$$

όπου το $\nu = \sum_{i=1}^m \nu_i$

είναι η «διαφορά» στους στοιχειομετρικούς συντελεστές αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης.

Όταν $\nu=0$, δηλ. όταν δεν αλλάζει ο αριθμός των moles, ο συνολικός αριθμός των moles είναι ανά πάσα στιγμή ίσως με τον αρχικό (δηλ., $n_T=n_{T0}$).

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Υπολογισμός συνολικού αριθμού moles****Αντιδράσεις στην αέρια φάση - Επίδραση σε P, T ή V**

- Όταν $\nu > 0$, ο συνολικός αριθμός των moles *αυξάνεται* όσο προχωράει η αντίδραση.
- Όταν $\nu < 0$, ο συνολικός αριθμός των moles *μειώνεται* όσο προχωράει η αντίδραση.

Καταστατική εξίσωση αερίων:

$$PV = zn_T RT$$

$$P_0 V_0 = z_0 n_{T0} R T_0$$

Διαιρώντας κατά μέλη και θεωρώντας ότι $z/z_0 \approx 1$:

($z = 1$ για χαμηλές πιέσεις, δηλ. $P < 5 \text{ atm}$)



$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{n_T}{n_{T0}} \right) = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(1 + \frac{\nu \xi}{n_{T0}} \right)$$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Υπολογισμός συνολικού αριθμού moles****Αντιδράσεις στην αέρια φάση - Επίδραση σε P, T ή V**

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{n_T}{n_{T0}} \right) = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(1 + \frac{\nu \xi}{n_{T0}} \right)$$

- Όταν αλλάζει ο όγκος, αλλάζει και η συγκέντρωση (mol/m^3) των αντιδρώντων ή προϊόντων εντός του αντιδραστήρα.
- Εάν η αντίδραση πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία ή πίεση, η παραπάνω σχέση απλοποιείται σημαντικά, θέτοντας P_0/P ή T/T_0 ίσον με 1:
 $V = V_0 * (T/T_0) * (1 + \nu \xi / n_{T0})$ ή $V = V_0 * (P_0/P) * (1 + \nu \xi / n_{T0})$
- Εάν ο όγκος είναι σταθερός, η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της πίεσης που αναπτύσσεται εντός αντιδραστήρα με σταθερά τοιχώματα: $P = P_0 * (T/T_0) * (1 + \nu \xi / n_{T0})$.
- Εάν η πίεση παραμένει σταθερή, ο όγκος των αερίων αυξάνεται με βάση την σχέση: $V = V_0 * (T/T_0) * (1 + \nu \xi / n_{T0})$. Εάν και η θερμοκρασία παραμένει σταθερή τότε έχουμε απλά $V = V_0 * (1 + \nu \xi / n_{T0})$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Ρυθμός Ομογενών Αντιδράσεων

Ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού i:

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)]$$

Όπου: n_i ο αριθμός των moles του συστατικού i

C_i η συγκέντρωση του συστατικού i

$r_i > 0$ αν το συστατικό i είναι προϊόν της αντίδρασης

$r_i < 0$ αν το συστατικό i είναι αντιδρών της αντίδρασης

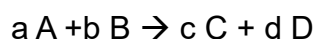
Σημείωση: Για την ίδια αντίδραση, η αριθμητική τιμή του ρυθμού ποικίλει ανάλογα με το προϊόν ή το αντιδρών ως προς το οποίο εκφράζεται, εκτός και αν όλοι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι μεταξύ τους ίσοι.

Αυτή η εξάρτηση μπορεί να παρακαμφθεί, αν ο ρυθμός της αντίδρασης εκφρασθεί συναρτήσει της έκτασης της αντίδρασης.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Ρυθμός Ομογενών Αντιδράσεων

Εάν η αντίδραση γίνεται σε ένα ομογενή αντιδραστήρα σταθερού όγκου V:



Αρχικά: n_{A0} moles του συστατικού A και n_{B0} moles του συστατικού B $\Rightarrow$ ο ρυθμός μεταβολής των moles ενός συστατικού σχετίζεται με το ρυθμό μεταβολής των moles των υπολοίπων συστατικών από τη σχέση:

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dn_D}{dt}$$

Η έκταση της αντίδρασης: $\xi = (n_i - n_{i0}) / \nu_i \Rightarrow d\xi = dn_i / \nu_i$

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \Rightarrow r_i = \nu_i \cdot r \quad \text{όπου: } r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Ρυθμός Ομογενών Αντιδράσεων

Ορίζουμε δηλαδή τον ρυθμό της αντίδρασης $r = (1/V)(dx/dt)$ *ανεξάρτητα των αντιδρώντων ή των προϊόντων*.

Αν στην αντίδραση εμπλέκονται m ουσίες, η σχέση του r με τον ρυθμό που αντιδρούν οι εμπλεκόμενες ουσίες είναι:

$$r = \frac{r_1}{\nu_1} = \frac{r_2}{\nu_2} = \dots = \frac{r_m}{\nu_m} \quad [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)]$$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό

Για αντιδράσεις της μορφής: **A + ... → προϊόντα**

Ο ρυθμός της αντίδρασης (κατανάλωσης του A) εξαρτάται από την θερμοκρασία και τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος, και μπορεί να εκφραστεί:

$$(-r_A) = k(T) \cdot f(C_1, C_2, \dots)$$

όπου k είναι η κινητική σταθερά (εξαρτάται από τη θερμοκρασία).

- ✓ Η εύρεση της εξίσωσης αυτής με ανάλυση πειραματικών δεδομένων είναι **ο σκοπός της χημικής κινητικής**.
- ✓ Η εξίσωση αυτή είναι **απαραίτητη** για το σχεδιασμό αντιδραστήρων.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό****Στοιχειώδεις αντιδράσεις:**

Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων και επομένως ανάλογος του γινομένου των συγκεντρώσεων.

- Μονομοριακές $A \rightarrow B$ (ένα μόριο υπόκειται σε μεταβολή)
- Διμοριακές $A + B \rightarrow S$ (όταν δύο μόρια συγκρούονται και αντιδρούν)
- Τριμοριακές $A + 2B \rightarrow P + Q$ (όταν έχουμε ταυτόχρονη σύγκρουση τριών μορίων)

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό**

Για μια στοιχειώδη αντίδραση:



$$(-r_A) = k(C_A)^a(C_B)^b$$

όπου k είναι η κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης

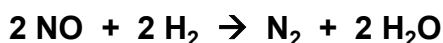
a η τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών A

b η τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών B

- Για στοιχειώδεις αντιδράσεις η τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε ουσία που αντιδρά συμπίπτει με τον στοιχειομετρικό συντελεστή της ουσίας στην αντίδραση.
- Η **συνολική τάξη της αντίδρασης** (reaction order) είναι **a+b**.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό**

Για μη στοιχειώδεις αντιδράσεις, η τάξη και η στοιχειομετρία μιας αντίδρασης δεν είναι απαραίτητο να συμφωνούν μεταξύ τους.

Παράδειγμα

Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα, η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης ως προς NO και πρώτης τάξης ως προς H₂.



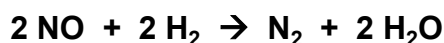
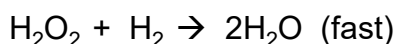
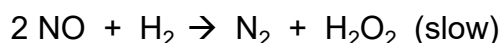
Ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων από τα αρχικά αντιδρώντα γίνεται συνήθως διαμέσου μιας σειράς από απλά βήματα (στοιχειώδη βήματα).

- Κάθε βήμα αποτελείται από μία απλή αντίδραση, στην οποία μόνο ένας ή το πολύ δύο ατομικοί δεσμοί σπάνε ή σχηματίζονται.
- Σε ένα στοιχειώδες βήμα, τα μόρια αντιδρούν ακριβώς όπως περιγράφεται στην εξίσωση.
- Ο ρυθμός καθενός από τα βήματα της αντίδρασης ακολουθεί συνήθως τη στοιχειομετρία του βήματος => η τάξη και η στοιχειομετρία συμφωνούν.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό**

Ο μηχανισμός μιας αντίδρασης ορίζεται ως η αλληλουχία εκείνη των στοιχειωδών βημάτων, τα οποία καθορίζουν τη συνολική αντίδραση.

Οι ρυθμοί των στοιχειωδών βημάτων διαφέρουν μεταξύ τους και ο συνολικός ρυθμός της συνολικής αντίδρασης καθορίζεται από το πιο αργό βήμα.



Ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης καθορίζεται από το πρώτο βήμα. ➡ Η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς H₂.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό

Η κινητική μιας χημικής αντίδρασης βρίσκεται με μία συγκεκριμένη διαδικασία όπου ξεκινάμε με την παραδοχή αποδεκτών μηχανισμών και συνεχίζουμε με τον σχεδιασμό πειραμάτων και ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων με στόχο τον αποκλεισμό όλων των μηχανισμών πλην ενός.

Είναι μία επίπονη εργασία που χρησιμοποιεί «στατιστική – θεωρία υποθέσεων» για να απορρίψει εναλλακτικούς μηχανισμούς αλλά δεν υπόσχεται ότι δεν θα απορριφθούν όλοι!

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό-Εξίσωση Arrhenius

$$(-r_A) = k \cdot (C_A)^a \cdot (C_B)^b \quad (1)$$

Η εξάρτηση της κινητικής σταθεράς, k , από την θερμοκρασία ακολουθεί την σχέση του **Arrhenius**:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E / R \cdot T) \quad (2)$$

Όπου **A** ο προεκθετικός παράγοντας (σταθερά)

E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

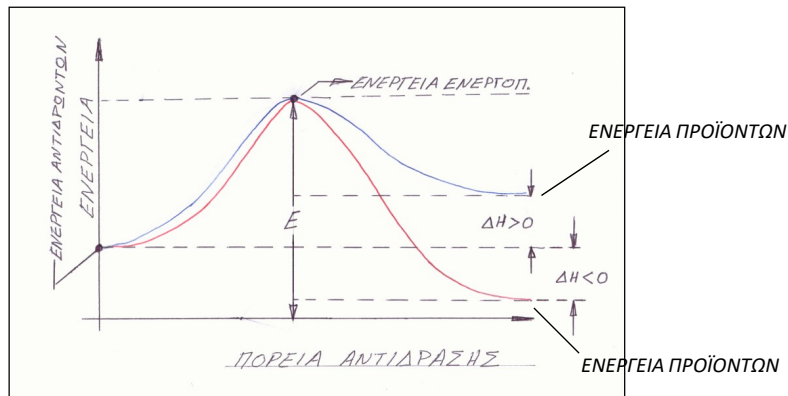
$$(1) \stackrel{(2)}{\Rightarrow} (-r_A) = A \cdot \exp(-E / R \cdot T) \cdot (C_A)^a \cdot (C_B)^b$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης (E) αντιπροσωπεύει το ελάχιστο ποσό ενέργειας που πρέπει να έχουν τα μόρια για να γίνει η αντίδραση.

Με βάση την κινητική θεωρία των αερίων αποδεικνύεται ότι ο όρος « $\exp(-E/RT)$ » αντιστοιχεί στο ποσοστό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του E .

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό -Εξίσωση Arrhenius



ΔH : Ενθαλπία (ενέργεια) Προϊόντων – Ενθαλπία (ενέργεια) Αντιδρώντων

$\Delta H > 0$: Ενδόθερμη αντίδραση

$\Delta H < 0$: Εξώθερμη αντίδραση

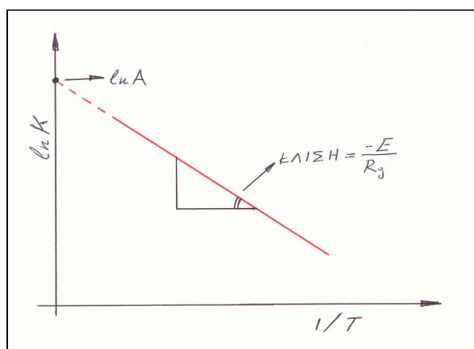
Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη ($E \gg |\Delta H|$)

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό -Εξίσωση Arrhenius

Οι σταθερές A και (E/R) υπολογίζονται πειραματικά με γραμμική παλινδρόμηση (linear regression) του $\ln(k)$ προς $1/T$:

$$\ln(k) = \ln(A) - (E/R) \cdot (1/T) \quad (\text{το } E/R \text{ έχει μονάδες βαθμούς Kelvin})$$



Η ακρίβεια στον υπολογισμό της κλίσης ($-E/R$) εξαρτάται από τον αριθμό των μετρήσεων και την κλίμακα θερμοκρασιών που καλύπτουν.

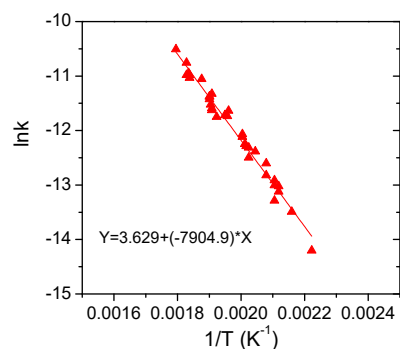
ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό -Εξίσωση Arrhenius

Παράδειγμα

Να υπολογισθεί ο προεκθετικός παράγοντας της εξίσωσης Arrhenius και η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ με βάση τις πειραματικές μετρήσεις της κινητικής σταθεράς που φαίνονται στον Πίνακα.

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
0.00191	$9.26 \cdot 10^{-6}$
0.00203	$3.74 \cdot 10^{-6}$
0.00212	$2.21 \cdot 10^{-6}$
0.00216	$1.38 \cdot 10^{-6}$
0.00222	$6.79 \cdot 10^{-7}$
0.00208	$2.70 \cdot 10^{-6}$
0.00183	$2.14 \cdot 10^{-5}$
0.0019	$1.09 \cdot 10^{-5}$
0.00196	$8.83 \cdot 10^{-6}$
0.0019	$1.15 \cdot 10^{-5}$
0.00183	$1.71 \cdot 10^{-5}$
0.00196	$8.01 \cdot 10^{-6}$
0.00191	$1.21 \cdot 10^{-5}$
0.0018	$2.74 \cdot 10^{-5}$
0.00184	$1.70 \cdot 10^{-5}$
0.00191	$9.88 \cdot 10^{-6}$



$$E = -(-7904.9) \cdot 8.314 \text{ J/mol} = 65.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln A = 3.629 \Rightarrow A = 26.3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Μονάδες μέτρησης της κινητικής σταθεράς k

Οι μονάδες της κινητικής σταθεράς k είναι διαφορετικές ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης. Ας θεωρήσουμε την αντίδραση:



Αν η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης: $(-r_A) = k$ τότε $[k] = \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$

Αν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης: $(-r_A) = k C_A$ τότε $[k] = 1/\text{s}$

Αν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης: $(-r_A) = k (C_A)^2$ τότε $[k] = \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$

Αν η αντίδραση είναι τρίτης τάξης: $(-r_A) = k (C_A)^3$ τότε $[k] = \text{m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό -Εξίσωση Arrhenius****Παράδειγμα 2.2**

Η αντίδραση $A \rightarrow R$ πραγματοποιείται στην υγρή φάση στους 25 °C. Σε 1 min έχει μετατραπεί το 50% του A και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $-r_A = 0.25 \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Σε 2.3 min έχει μετατραπεί το 70% του A και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $-r_A = 0.09 \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Αν η αρχική συγκέντρωση του A είναι 1 mol m^{-3} , να υπολογίσετε την τάξη της αντίδρασης και την κινητική σταθερά του ρυθμού.

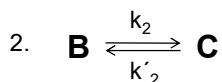
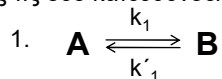
ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό -Εξίσωση Arrhenius****Παράδειγμα 2.3**

Η παστερίωση του γάλατος γίνεται συνήθως με θέρμανση στους 63 °C για 30 min. Αν η θερμοκρασία αυξηθεί στους 74 °C χρειάζονται μόνο 15 sec. Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας θεωρώντας ότι ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Σταθερές ρυθμού και ισορροπίας

Η σταθερά ισορροπίας K για μία στοιχειώδη αντίδραση ισούται με το λόγο των σταθερών του ρυθμού προς τις δύο κατευθύνσεις.



Σύστημα σε ισορροπία: $K = \left(\frac{C_C}{C_A} \right)_{ισορ.}$ όπου K η σταθερά ισορροπίας για τη συνολική αντίδραση

$$\left. \begin{array}{l} \text{Στοιχ. αντίδραση 1.} \quad \frac{k_1}{k'_1} = \left(\frac{C_B}{C_A} \right)_{ισορ.} \\ \text{Στοιχ. αντίδραση 2.} \quad \frac{k_2}{k'_2} = \left(\frac{C_C}{C_B} \right)_{ισορ.} \end{array} \right\} \quad \left(\frac{C_C}{C_A} \right)_{ισορ.} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k'_1 \cdot k'_2} \Rightarrow K = \frac{k_1 \cdot k_2}{k'_1 \cdot k'_2}$$