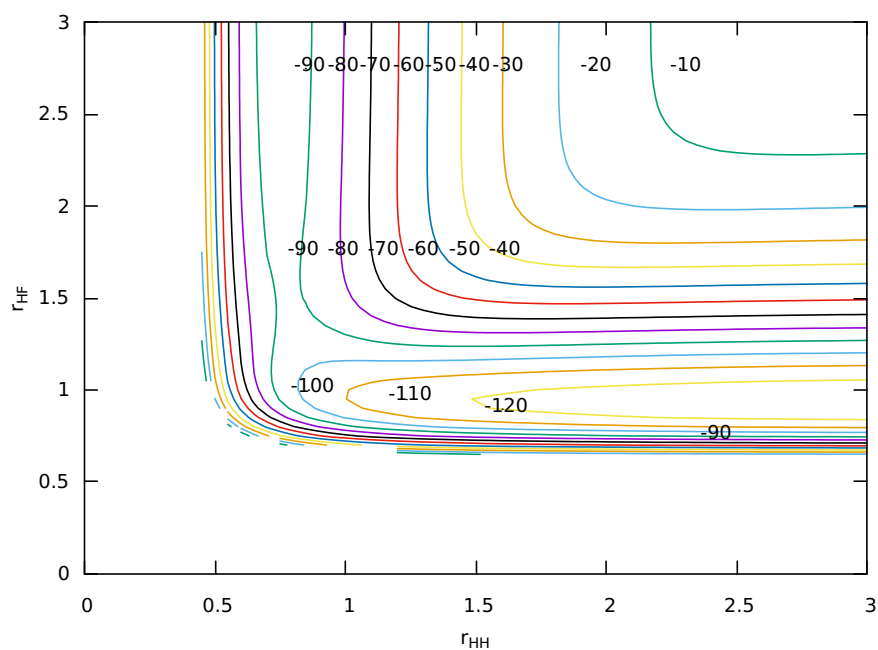


ΑΝΤΩΝΗΣ ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ
Επίκουρος Καθηγητής, ΕΜΠ

Ασκήσεις Χημικής Κινητικής

Ομογενείς και Ετερογενείς Αντιδράσεις



Κεφάλαιο 1

Ασκήσεις Χημικής Κινητικής

1. Η αντίδραση,



έχει στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου. Οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων και προϊόντων είναι $n_A^0 = 0.28 \text{ mol}$, $n_B^0 = 0.39 \text{ mol}$ και $n_Z^0 = 0.13 \text{ mol}$.

(α') Μετά από ορισμένο χρόνο $n_A = 0.18 \text{ mol}$. Ποια είναι η έκταση της αντίδρασης ξ και ποιες οι ποσότητες n_B και n_Z ;

(β') Ποια η έκταση της αντίδρασης αν αυτή προχωρήσει μέχρι τέλους;

Λύση:

(α') Η έκταση της αντίδρασης μετά από ορισμένο χρόνο θα είναι,

$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{-\nu_A} = \frac{0.18 - 0.28}{-1} = 0.10 \text{ mol}$$

Σε αυτόν τον χρόνο, η ποσότητα του B θα είναι,

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{-\nu_B} \Rightarrow n_B = -\nu_B \xi + n_B^0 = -2 \times 0.10 + 0.39 = 0.19 \text{ mol}$$

και η ποσότητα του Z,

$$\xi = \frac{n_Z - n_Z^0}{\nu_Z} \Rightarrow n_Z = \nu_Z \xi + n_Z^0 = 2 \times 0.10 + 0.13 = 0.33 \text{ mol}$$

(β') Η αντίδραση θα φτάσει μέχρι τέλους όταν θα έχει αντιδράσει ολόκληρη η ποσότητα του B, δηλαδή $n_B = 0$. Συνεπώς,

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{-\nu_B} = \frac{0 - 0.39}{-2} = 0.195 \text{ mol}$$

2. Η αντίδραση,



έχει στοιχειομετρία ανεξάρτητη του χρόνου.

(α') Αν ο ρυθμός κατανάλωσης του A είναι $r_A = 3.36 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$, ποιος ο ρυθμός κατανάλωσης του B;

(β') Ποιος ο ρυθμός παραγωγής του Z και ποιος ο ρυθμός της αντίδρασης·

Λύση:

(α') Παρατηρούμε ότι κάθε δύο γραμμομόρια του A αντιδρούν με ένα γραμμομόριο του B. Ο ρυθμός κατανάλωσης των A και B είναι,

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt}$$
$$r_B = -\frac{dc_B}{dt}$$

Συνεπώς,

$$\frac{1}{\nu_A} r_A = \frac{1}{\nu_B} r_B \Rightarrow r_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} r_A = \frac{1}{2} \times 3.36 \times 10^{-4} = 1.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

(β') Ο ρυθμός παραγωγής του Z είναι,

$$r_Z = \frac{dc_Z}{dt}$$

Συνεπώς,

$$\frac{1}{\nu_A} r_A = \frac{1}{\nu_Z} r_Z \Rightarrow r_Z = \frac{\nu_Z}{\nu_A} r_A = \frac{3}{2} 3.36 \times 10^{-4} = 5.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = \frac{1}{\nu_A} r_A = \frac{1}{\nu_B} r_B = \frac{1}{\nu_Z} r_Z = 1.68 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

3. Να αποδειχθεί ότι σύμφωνα με την κατανομή Maxwell, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεταξύ E και $E + dE$ είναι,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right) E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

Λύση:

Σύμφωνα με την κατανομή Maxwell το κλάσμα των σωματιδίων που έχουν ταχύτητα μεταξύ v και $v + dv$ είναι,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

όπου $k_B = R/N_A$.

Η κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου είναι,

$$\varepsilon_t = \frac{mv^2}{2}$$

ενώ η κινητική ενέργεια ενός γραμμομορίου σωματιδίων είναι $E = N_A \varepsilon_t$. Συνεπώς $dE = N_A m v dv$. Αντικαθιστώντας στην κατανομή των ταχυτήτων,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2E}{N_A m} \right)^{1/2} \frac{1}{N_A m} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

οπότε, μετά από ανακατανομή των όρων,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

4. Να αποδειχθεί ότι σύμφωνα με την κατανομή Maxwell, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεγαλύτερη από E_a είναι,

$$\frac{n_a}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Λύση:

Το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεταξύ E και dE είναι,

$$\frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

Συνεπώς, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει ενέργεια μεγαλύτερη από την τιμή E_a θα είναι,

$$\int_{E_a}^{\infty} \frac{dn}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} \int_{E_a}^{\infty} E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

Ολοκληρώνοντας το 2ο σκέλος κατά παράγοντες,

$$\frac{n_a}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} \left(-RT E^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} \Big|_{E_a}^{\infty} - RT \int_{E_a}^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} dE^{1/2} \right)$$

Υπό τον μετασχηματισμό $y = E^{1/2}/\sqrt{RT}$ το ολοκλήρωμα του 2ου σκέλους γράφεται,

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{RT y_a^2}^{\infty} e^{-y^2} dy = 1 - \text{erf}(RT y^2)$$

όπου $(1 - \text{erf}(RT y^2)) = (1 - \text{erf}(E_a))$ η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος. Αλλά, για μεγάλες τιμές του E_a η συνάρτηση $\text{erf}(E_a)$ τείνει στη μονάδα. Οπότε, το κλάσμα των σωματιδίων που έχει κινητική ενέργεια μεγαλύτερη της E_a είναι,

$$\frac{n_a}{n_{\text{tot}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

5. Να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων του HI τα οποία, υπό πίεση 1 atm και θερμοκρασία 523 K έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης $E_a = 44.3 \text{ kcal/mol}$ και η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων ανά cm^3 . Η ενεργός ακτίνα του HI είναι $\sigma = 4.43 \times 10^{-8} \text{ cm}$ και το μοριακό βάρος του υδροϊωδίου είναι $M_r = 128$.

Λύση:

Αν το HI θεωρηθεί ιδανικό αέριο, ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων ανά m^3 μπορεί να βρεθεί από την καταστατική εξίσωση,

$$n_{\text{tot}} = \frac{p \cdot N_A}{RT} = \frac{1 \times 1.013 \times 10^5 \times 6.023 \times 10^{23}}{8.314 \times 523} = 1.4 \times 10^{25} \text{ σωματίδια/m}^3$$

όπου η πίεση έχει μετατραπεί από atm σε pa. Τα σωματίδια ανά cm^3 είναι, $n_{\text{tot}} = 1.4 \times 10^{19} \text{ σωματίδια/cm}^3$.

Το πλήθος των μορίων υδροϊωδίου που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης θα βρεθεί από τη σχέση,

$$n_a = n_{\text{tot}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου $E_a = 44.3 \times 4184 = 185351.2 \text{ J/mol}$. Άρα,

$$n_a = 1.4 \times 10^{19} \frac{2}{\sqrt{3.145}} \left(\frac{185351.2}{8.314 \times 523} \right)^{1/2} e^{-\frac{185351.2}{8.314 \times 523}} = 31.66 \text{ σωματίδια/cm}^3$$

Η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων είναι αυτή των συγκρούσεων των σωματιδίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενεργεία ενεργοποίησης, με σωματίδια που έχουν οποιαδήποτε ενέργεια. Συνεπώς,

$$n_A = n_a$$

$$n_B = n_{\text{tot}}$$

Η ανηγμένη μάζα των σωματιδίων είναι,

$$\mu = \frac{m_{\text{HI}}m_{\text{HI}}}{m_{\text{HI}} + m_{\text{HI}}} = \frac{m_{\text{HI}}}{2} = \frac{M_r}{2N_A} = \frac{128}{2 \times 6.023 \times 10^{23}} = 10.63 \times 10^{-23} \text{ g}$$

ή $\mu = 10.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$. Η ενεργός διατομή είναι,

$$s_{AB} = \pi\sigma^2 = 3.145 \times (4.43 \times 10^{-8})^2 = 6.17 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

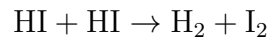
Η μέση ταχύτητα των σωματιδίων είναι,

$$\bar{v}_r = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 523}{3.145 \times 10.63 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} = 415.78 \text{ m/s}$$

ή $\bar{v}_r = 41578 \text{ cm/s}$. Συνεπώς, η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων είναι,

$$\begin{aligned} Z &= s_{AB}\bar{v}_r n_A n_B = 6.17 \times 10^{-15} \times 41578 \times 31.66 \times 1.4 \times 10^{19} = \\ &= 11.37 \times 10^{10} \text{ συγκρούσεις/cm}^3 \text{ s} \end{aligned}$$

6. Η αντίδραση διάσπασης του υδροϊωδίου είναι μία διμοριακή αντίδραση,



Να βρεθεί ο παράγοντας συχνότητας A και η ειδική ταχύτητα k της αντίδρασης στους 571 K αν η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι $E_a = 43.98 \text{ kcal/mol}$ και η ενεργός ακτίνα $\sigma_{\text{HI}} = 3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Δίνεται το μοριακό βάρος του υδροϊωδίου $M_r = 128$.

Λύση:

Η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων κατά τη διάσπαση του υδροϊωδίου θα είναι,

$$Z = s_{AB} \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} n_A n_B$$

όπου,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_{\text{HI}}m_{\text{HI}}}{m_{\text{HI}} + m_{\text{HI}}} = \frac{m_{\text{HI}}}{2} = \frac{M_r}{2N_A} \\ \sigma_{AB} &= \pi\sigma_{\text{HI}}^2 \\ n_B &= n_{\text{tot}} \end{aligned}$$

και,

$$n_A = n_{\text{tot}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_a}{RT} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \approx n_{\text{tot}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Συνεπώς, η συχνότητα των συγκρούσεων είναι,

$$Z = \sqrt{2} \pi \sigma_{\text{HI}}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} n_{\text{tot}}^2$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η σχέση $k_B = R/N_A$. Στην σχέση αυτή, αναγνωρίζουμε το παράγοντα συχνότητας,

$$A = \sqrt{2} \pi \sigma_{\text{HI}}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} N_A$$

και την ειδική ταχύτητα της αντίδρασης,

$$k = \sqrt{2} \pi \sigma_{\text{HI}}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_r} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} N_A$$

σε θερμοκρασία T .

Συνεπώς, ο παράγοντας συχνότητας είναι,

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{2} \times 3.14 \times (3.5 \times 10^{-8})^2 \times \left(\frac{8 \times 8.314 \times 571}{3.14 \times 128 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} \\ &\times 10^2 \times 6.023 \times 10^{23} = \\ &= 1 \times 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol s} \end{aligned}$$

Η ειδική ταχύτητα είναι,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1 \times 10^{14} \times e^{-\frac{184012.32}{8.314 \times 571}} = 0.00147 \text{ cm}^3/\text{mol s}$$

ή αλλιώς $k = 1.47 \times 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{mol s}$.

7. Για μία αντίδραση πρώτης τάξης, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του αντιδρώντος είναι 5100 s στους 27 °C και 1020 s στους 37 °C. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και ο χρόνος υποτετραπλασιασμού στους 37 °C.

Λύση:

Για τις αντιδράσεις πρώτης τάξης, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος. Έτσι, στους 300 K ισχύει,

$$t_{1/2}(300) = \frac{0.693}{\nu_A k(300)}$$

άρα,

$$k(300) = \frac{0.693}{\nu_A t_{1/2}(300)} = \frac{1}{\nu_A} \frac{0.693}{5100} = \frac{1.359 \times 10^{-4}}{\nu_A} \text{ s}^{-1}$$

Αντίστοιχα, στους 310 K,

$$k(310) = \frac{0.693}{\nu_A t_{1/2}(310)} = \frac{1}{\nu_A} \frac{0.693}{1020} = \frac{6.794 \times 10^{-4}}{\nu_A} \text{ s}^{-1}$$

Από την εξίσωση Arrhenius για κάθε θερμοκρασία προκύπτει,

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

Συνεπώς,

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 8.314 \frac{310 \times 300}{310 + 300} \ln \frac{6.794}{1.359} = 124.43 \text{ kJ/mol}$$

Γνωρίζουμε ότι στους 310 K έχουμε $\nu_A k = 6.794 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και ότι η ολοκληρωμένη σχέση είναι,

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} = -\nu_A k t$$

Ο χρόνος υποτετραπλασιασμού είναι η στιγμή όπου $c_A = c_A^0/4$, άρα,

$$t_{1/4} = \frac{\ln 4}{\nu_A k} = \frac{1.386}{6.794 \times 10^{-4}} = 2040.43 \text{ s}$$

8. Σε δύο διαλύματα μίας ουσίας Α αρχικών συγκεντρώσεων 0.5 και 1.1 mol/L η διαλυμένη ουσία διασπάται κατά 50% σε 4380 s σε πρώτο διάλυμα και σε 885 s στο δεύτερο. Να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης και η σταθερά ταχύτητας διάσπασης (ταχύτητας κατανάλωσης) της ουσίας, k_A .

Λύση:

Εφόσον ο χρόνος υποδιπλασιασμού εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση, η αντίδραση διάσπασης της ουσίας δεν είναι πρώτης τάξης. Έστω ότι η τάξη είναι α . Ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι,

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)\nu_A k (c_A^0)^{\alpha-1}}$$

Συνεπώς, για τους δύο χρόνους υποδιπλασιασμού,

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{c_A^0}{c_A'^0} \right)^{\alpha-1}$$

δηλαδή,

$$\alpha = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(c_A^0/c_A)} = 1 + \frac{\ln(4280/885)}{\ln(1.1/0.5)} = 3$$

Συνεπώς, η τάξη της αντίδρασης είναι $\alpha = 3$.

Για γνωστό χρόνο υποδιπλασιασμού και γνωστή τάξη μπορεί να βρεθεί ο παράγοντας $\nu_A k$. Έτσι,

$$\nu_A k = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)t_{1/2}(c_A^0)^{\alpha-1}} = \frac{2^2 - 1}{2 \times 4280 \times 0.5^2} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

Τέλος, η σταθερά του ρυθμού κατανάλωσης του A είναι,

$$k_A = \nu_A k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$$

9. Υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , συγκέντρωσης 0.11 mol/L και όγκου 50 mL , διασπάται καταλυτικά προς οξυγόνο και νερό,



Ο όγκος του παραγόμενου αερίου οξυγόνου μετά από 25 min ήταν 30.6 cm^3 , υπό πίεση $p = 100 \text{ kPa}$ και θερμοκρασία $T = 273 \text{ K}$. Να βρεθεί η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης, αν αυτή ακολουθεί κινητική 1ης τάξης.

Λύση:

Τα γραμμομόρια του οξυγόνου που παρήχθησαν μετά από 25 min αντίδρασης μπορούν να βρεθούν από την καταστατική εξίσωση,

$$n_{\text{O}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 10^3 \times 30.6 \cdot 10^{-6}}{8.314 \times 273} = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διαπιστώνουμε ότι τα γραμμομόρια του υπεροξειδίου του υδρογόνου που έχουν αντιδράσει είναι,

$$n'_{\text{H}_2\text{O}_2} = \nu_{\text{H}_2\text{O}_2} n_{\text{O}_2} = 2 \times 1.346 \cdot 10^{-3} = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Τα αρχικά γραμμομόρια του υπεροξειδίου ήταν,

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 \times V_{\text{sol}} = 0.11 \times 50 \cdot 10^{-3} = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Άρα, τα γραμμομόρια του υπεροξειδίου μετά από 25 min είναι,

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - n'_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5.5 \cdot 10^{-3} - 2.7 \cdot 10^{-3} = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

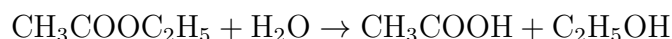
δηλαδή, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου μετά από 25 min είναι,

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 1000}{V_{\text{sol}}} = \frac{2.8 \cdot 10^{-3} \times 1000}{50} = 0.056 \text{ mol/L}$$

Εφόσον η κινητική είναι 1ης τάξης, η ειδική ταχύτητα θα δίνεται από τη σχέση,

$$k = \frac{1}{\nu_{\text{H}_2\text{O}_2} t} \ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{c_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{1}{2 \times 25} \ln \frac{0.11}{0.056} = 1.35 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

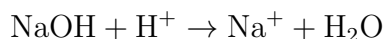
10. Διάλυμα οξικού αιθυλεστέρα, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ συγκέντρωσης 0.0468 mol/L υδρολύεται προς οξικό οξύ, CH_3COOH και αιθυλική αλκοόλη $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ παρουσία 0.05 mol/L υδροχλωρικού οξέος.



Μετά από 75 min αντίδρασης, για να εξουδετερωθεί πλήρως διάλυμα 25 mL απαιτήθηκαν 29.5 mL διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.05102 mol/L. Να βρεθεί η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης υδρόλυσης.

Λύση:

Η αντίδραση εξουδετέρωσης των οξέων που υπάρχουν στο διάλυμα μετά από 75 min αντίδρασης, από το καυστικό νάτριο είναι,



Τα γραμμομόρια του καυστικού νατρίου που καταναλώθηκαν για την εξουδετέρωση είναι,

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 0.05102 \times 29.5 \cdot 10^{-3} = 1.505 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης εξουδετέρωσης, τα γραμμομόρια των οξέων στο διάλυμα είναι ίσα με τα γραμμομόρια της βάσης που καταναλώθηκε. Άρα, η συγκέντρωση των οξέων είναι,

$$c_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{1.505 \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0.0602 \text{ mol/L}$$

Αλλά, η συγκέντρωση αυτή οφείλεται τόσο στο υδροχλωρικό οξύ που υπάρχει στο διάλυμα όσο και στο οξικό οξύ που παράχθηκε. Συνεπώς, το οξικό οξύ που παράχθηκε έχει συγκέντρωση,

$$c_{\text{AcH}} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{HCl}} = 0.0602 - 0.05 = 0.0102 \text{ mol/L}$$

Από την αντίδραση υδρόλυσης παρατηρούμε ότι συγκέντρωση του οξέος που παρήχθη θα είναι ίση με τη συγκέντρωση του εστέρα που υδρολύθηκε. Συνεπώς, η συγκέντρωση του εστέρα μετά από χρόνο 75 min είναι,

$$c_{\text{Es}} = c_{\text{Es}}^0 - c_{\text{AcH}} = 0.0468 - 0.0102 = 0.0366 \text{ mol/L}$$

Τέλος, παρατηρούμε ότι εφόσον το νερό είναι σε περίσσεια, η αντίδραση υδρόλυσης θα είναι 1ης τάξης, συνεπώς,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{Es}}^0}{c_{\text{Es}}} = \frac{1}{75} \ln \frac{0.0468}{0.0366} = 3.28 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

11. Κατά την κινητική μελέτη μίας αντίδρασης βρέθηκε ότι,

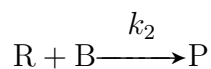
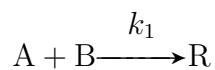
- Η στοιχειομετρία της αντίδρασης ήταν,



- Ο ρυθμός της αντίδρασης ακολουθεί τη σχέση,

$$r = k c_{\text{A}} c_{\text{B}}$$

Να διαπιστωθεί αν ο παρακάτω προτεινόμενος μηχανισμός είναι πιθανός,



Λύση:

Αρχικά διαπιστώνουμε ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός ικανοποιεί τη στοιχειομετρία καθώς αν αθροίσουμε τα δύο προτεινόμενα στάδια προκύπτει η συνολική αντίδραση.

Ο ρυθμός του κάθε σταδίου είναι,

$$r_1 = k_1 c_{\text{A}} c_{\text{B}}$$

$$r_2 = k_2 c_{\text{R}} c_{\text{B}}$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2 = r$, συνεπώς,

$$k_1 c_{\text{A}} c_{\text{B}} = k_2 c_{\text{R}} c_{\text{B}}$$

από την οποία προκύπτει ότι η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι,

$$c_R = \frac{k_1}{k_2} c_A$$

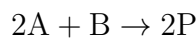
Άρα, ο ρυθμός της αντίδρασης σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης είναι,

$$r = r_2 = k_2 \frac{k_1}{k_2} c_A c_B = k_1 c_A c_B$$

Διαπιστώνουμε ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι πιθανός και ότι η πειραματικά παρατηρούμενη k είναι η k_1 .

12. Κατά την κινητική μελέτη μίας αντίδρασης βρέθηκε ότι,

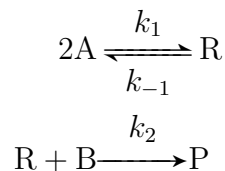
- Η στοιχειομετρία της αντίδρασης ήταν,



- Ο ρυθμός της αντίδρασης ακολουθεί τη σχέση,

$$r = k c_A^2 c_B$$

Να διαπιστωθεί ποια πρέπει να είναι η σχέση των κινητικών σταθερών για να είναι πιθανός ο παρακάτω προτεινόμενος μηχανισμός,



Λύση:

Οι ρυθμοί των δύο σταδίων είναι,

$$r_1 = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_R$$

$$r_2 = k_2 c_R c_B$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2 = r$, συνεπώς,

$$k_1 c_A^2 - k_{-1} c_R = k_2 c_R c_B$$

από την οποία προκύπτει η συγκέντρωση του ενδιάμεσου,

$$c_R = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A^2$$

Συνεπώς, ο ρυθμός για τον προτεινόμενο μηχανισμός είναι,

$$r = r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A^2 c_B \quad (1.1)$$

Παρατηρούμε ότι, αν $k_{-1} \gg k_2 c_B$ τότε ο ρυθμός είναι,

$$r = r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A^2 c_B \quad (1.2)$$

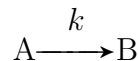
Δηλαδή, η πειραματική k ταυτίζεται με την σχέση $k_1 k_2 / k_{-1}$.

Για να διαπιστώσουμε το νόημα της ανισότητας $k_{-1} \gg k_2 c_B$ ας δούμε ποια είναι η συγκέντρωση του ενδιάμεσου υπό αυτή τη συνθήκη. Η συγκέντρωση του ενδιάμεσου είναι,

$$c_R = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A^2 \approx \frac{k_1}{k_{-1}} c_A^2 = K c_A^2$$

δηλαδή, υπό τη συνθήκη αυτή, το πρώτο στάδιο βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.

13. Έστω η αντίδραση 1ης τάξης,



που συμβαίνει σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ανάδευση. Στην είσοδο του αντιδραστήρα $c_{A,\text{in}} = 2 \text{ mol/L}$. Να προσδιορισθεί η συγκέντρωση του A υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και η συγκέντρωση του A στην έξοδο του αντιδραστήρα μετά από χρόνο 20 min. Τιμές σταθερών: $k = 0.1 \text{ min}^{-1}$ και $Q/V = 0.01 \text{ min}^{-1}$.

Λύση:

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του A στον αντιδραστήρα θα είναι με το ρυθμό εισόδου του A, μείον τον ρυθμό εξόδου, μείον τον ρυθμό κατανάλωσης του A λόγω της αντίδρασης, δηλαδή,

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{c_{A,\text{in}}}{\tau} - \frac{c_A}{\tau} - k c_A$$

όπου $\tau = V/Q$. Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης, η συγκέντρωση του A δεν μεταβάλλεται με το χρόνο, δηλαδή $dc_A/dt = 0$. Άρα, από την παραπάνω εξίσωση, θέτοντας το δεξιό σκέλος ίσο με το μηδέν προκύπτει,

$$c_{A,\text{ss}} = \frac{c_{A,\text{in}}}{1 + k\tau} = \frac{2}{1 + 0.1 \times 100} = 0.182 \text{ mol/L}$$

Για να προσδιορισθεί η συγκέντρωση του A μετά από χρόνο 20 min θα πρέπει να λυθεί η διαφορική εξίσωση. Η εξίσωση αυτή λύνεται εύκολα αν θέσουμε,

$$x = \frac{c_{A,\text{in}}}{\tau} - \left(\frac{1 + k\tau}{\tau} \right) c$$

δηλαδή, αν λύσουμε την διαφορική εξίσωση,

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{1 + k\tau}{\tau} x$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$x = Ae^{-\frac{1+k\tau}{\tau}t}$$

Επιστρέφοντας στις αρχικές μεταβλητές,

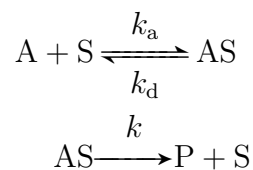
$$c = \frac{c_{A,\text{in}}}{1 + k\tau} - A \frac{\tau}{1 + k\tau} e^{-\frac{1+k\tau}{\tau}t}$$

Η σταθερά ολοκλήρωσης προκύπτει από την αρχική συνθήκη $c(0) = c_{A,\text{in}}$. Οπότε, έχουμε,

$$c_A(t) = c_{A,\text{in}} e^{-\frac{k\tau+1}{\tau}t} + \frac{c_{A,\text{in}}}{1 + k\tau} \left(1 - e^{-\frac{k\tau+1}{\tau}t} \right)$$

Μετά από αντικατάσταση των τιμών προκύπτει ότι μετά από χρόνο 20 min η συγκέντρωση του A είναι 0.383 mol/L. Συνεπώς, μετά σε αυτόν το χρόνο ο αντιδραστήρας δεν λειτουργεί ακόμα υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

14. Έστω η μονομοριακή ετερογενής αντίδραση,



Να προσδιορισθούν οι συνθήκες όπου η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης ταυτίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του δεύτερου σταδίου (του σταδίου της αντίδρασης).

Λύση:

Ο ρυθμός της αντίδρασης υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης είναι,

$$r = \frac{kKc_A}{1 + Kc_A}$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης του δεύτερου σταδίου, E_2 θα υπακούει την εξίσωση Arrhenius,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

ενώ η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας της προσρόφησης K θα υπακούει την εξίσωση van't Hoff,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

όπου ΔU^0 η μεταβολή της πρότυπης εσωτερικής ενέργειας της προσρόφησης και η K είναι εκφραζόμενη ως προς τις συγκεντρώσεις.

Για χαμηλή συγκέντρωση του αντιδρώντος A, δηλαδή όταν $Kc_A \ll 1$ ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = kKc_A$$

δηλαδή η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι kK και η εξάρτηση της από τη θερμοκρασία,

$$\frac{d \ln kK}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_2 + \Delta U^0}{RT^2}$$

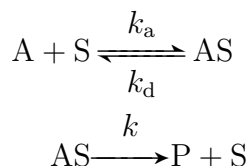
Άρα, για χαμηλή συγκέντρωση του A, η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a = E_2 + \Delta U^0$.

Για υψηλή συγκέντρωση του αντιδρώντος A, δηλαδή όταν $Kc_A \gg 1$ ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = k$$

δηλαδή η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι k Άρα, για υψηλή συγκέντρωση του A, η παρατηρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a = E_2$.

15. Έστω η μονομοριακή ετερογενής αντίδραση,



Να προσδιορισθεί το κλάσμα κάλυψης και ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος (σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$), αν ο όγκος του αντιδραστήρα είναι $V = 1 \text{ L}$,

το εμβαδόν της επιφάνειας του στερεού είναι $A = 10 \text{ cm}^2$ και η συγκέντρωση του αντιδρώντος $c_A = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Δίνονται $K = 40$ και $k = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Λύση:

Ο ρυθμός του πρώτου σταδίου είναι,

$$r_1 = k_a c_A (1 - \theta) - k_d \theta$$

και το δεύτερου σταδίου,

$$r_2 = k \theta$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και $k_d \gg k$, το κλάσμα κάλυψης είναι,

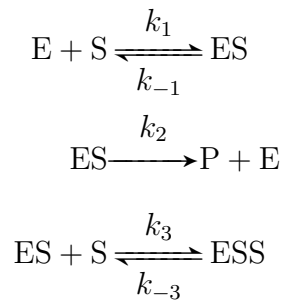
$$\theta = \frac{K c_A}{1 + K c_A} = \frac{40 \times 0.5 \cdot 10^{-3}}{1 + 40 \times 0.5 \cdot 10^{-3}} = 0.019$$

Ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος θα είναι,

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{A}{V} k \theta = \frac{10}{1000} \times 10^{-2} \times 0.019 = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Συνεπώς, ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος είναι $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

16. Κατά την ενζυμική κατάλυση του υποστρώματος S παρατηρείται δέσμευση του ενδιαμέσου ES καθώς αυτό αντιδρά με το υπόστρωμα. Ο μηχανισμός είναι ο εξής:



Να προσδιορισθεί η κινητική σχέση που διέπει το ρυθμό της αντίδρασης και η συγκέντρωση του υποστρώματος όπου ο ρυθμός είναι μέγιστος.

Λύση:

Ο ρυθμός του κάθε σταδίου είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} \\ r_2 &= k_2 c_{ES} \\ r_3 &= k_3 c_{ES} c_S - k_{-3} c_{ESS} \end{aligned}$$

Επίσης, για την αρχική συγκέντρωση του ενζύμου ισχύει,

$$c_E^0 = c_E(t) + c_{ES}(t) + c_{ESS}(t)$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάσταση $r_1 = r_2$, συνεπώς,

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S - k_1 c_{ESS} c_S}{k_1 c_S + k_{-1} + k_2} = \frac{c_E^0 c_S - c_{ESS} c_S}{c_S + K_M}$$

Εφόσον η τρίτη αντίδραση είναι σε ιονεί-ισορροπία, για τη συγκέντρωση του δεσμευμένου ενδιαμέσου ισχύει,

$$c_{ESS} = \frac{k_3 c_{ES} c_S}{k_{-3}} = K_3 c_{ES} c_S$$

Αντικαθιστώντας στην έκφραση της συγκέντρωσης του ενδιαμέσου, προκύπτει,

$$c_{ES} = \frac{c_E^0}{1 + \frac{K_M}{c_S} + K_3 c_S}$$

Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι $r = r_2$,

$$r = k_2 \frac{c_E^0}{1 + \frac{K_M}{c_S} + K_3 c_S}$$

Παρατηρούμε ότι για υψηλή συγκέντρωση του υποστρώματος, η τιμή του παρονομαστή αυξάνει, συνεπώς ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται λόγω της δέσμευσης του ενδιαμέσου προς ESS, δηλαδή το ένζυμο απενεργοποιείται.

Η συγκέντρωση του υποστρώματος όπου ο ρυθμός καθίσταται μέγιστος μπορεί να προσδιορισθεί εφόσον βρεθεί η τιμή του c_S όπου ο παρονομαστής παρουσιάζει ελάχιστο. Άρα,

$$\frac{d}{dc_S} \left(1 + \frac{K_M}{c_S} + K_3 c_S \right) = 0$$

δηλαδή,

$$K_3 - \frac{K_M}{c_S^2} = 0$$

Άρα, η τιμή της συγκέντρωσης του υποστρώματος όπου ρυθμός είναι μέγιστος είναι $c_S = \sqrt{\frac{K_M}{K_3}}$.

17. Η σταθερά ταχύτητας μίας αντίδρασης στους 230 °C είναι διπλάσια από αυτήν στους 220 °C. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Λύση:

Η εξίσωση Arrhenius, είναι,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

ή ισοδύναμα,

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$

Συνεπώς,

$$E_a = -R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = -R \frac{\ln k_2/k_1}{\frac{T_2-T_1}{T_1 T_2}}$$

Άρα, η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι,

$$E_a = -8.314 \times \frac{\ln 2}{\frac{493-503}{503 \times 493}} = 142905.97 \text{ J/mol}$$

18. Μία αντίδραση 2ης τάξης, $A+B \rightarrow C$, με αρχική συγκέντρωση των δύο αντιδρώντων ίση με 0.1 M, έχει ολοκληρωθεί κατά 20% σε 40 min. Να βρεθούν (α) η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, (β) ο χρόνος υποδιπλασιασμού και (γ) ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 20% αν οι αρχικές συγκεντρώσεις ήταν 0.01 M.

Λύση:

Η κινητική της αντίδρασης θα διέπεται από τη σχέση,

$$\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B = k c_A^2$$

καθώς οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι ίσες. Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$k = \frac{c_A^0 - c_A(t)}{c_A^0 c_A(t)} \frac{1}{t}$$

Εφόσον η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 20% μετά από 40 min, αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του A μετά από αυτόν τον χρόνο είναι $c_A = 0.8c_A^0$. Η τελευταία σχέση γράφεται,

$$k = \frac{0.2}{0.8 \times 0.1 \times (40 \times 60)} = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού προκύπτει από τη λύση της κινητικής εξίσωσης και θα είναι,

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_A^0} = \frac{1}{0.1 \times 1.04 \cdot 10^{-3}} = 9600 \text{ s}$$

Ο χρόνος που θα χρειαστεί για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 20% όταν η αρχική συγκέντρωση είναι 0.01 M, βρίσκειται από την λύση της κινητικής εξίσωσης και θα είναι,

$$t = \frac{c_A^0 - c_A(t)}{c_A^0 c_A(t)} \frac{1}{k} = \frac{0.2}{0.8 c_A^0 k} = 2.4 \cdot 10^4 \text{ s} = 400 \text{ min}$$

19. Έστω μία ετερογενής αντίδραση που ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood, όπου η συγκέντρωση του αντιδρώντος A διατηρείται σταθερή. Να βρεθεί η συγκέντρωση του B όπου ο ρυθμός γίνεται μέγιστος, και να βρεθεί η έκφραση του ρυθμού για αυτή τη συγκέντρωση.

Λύση:

Ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = \frac{kK_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Η συγκέντρωση του B για την οποία ο ρυθμός γίνεται μέγιστος θα βρεθεί παραγωγίζοντας την εξίσωση του ρυθμού ως προς τη συγκέντρωση του B και θέτοντας την παράγωγο ίση με το μηδέν, δηλαδή,

$$\frac{dr}{dc_B} = 0 \Rightarrow -\frac{c_A k K_A K_B (K_B c_B - K_A c_A - 1)}{(K_B c_B + K_A c_A + 1)^3} = 0$$

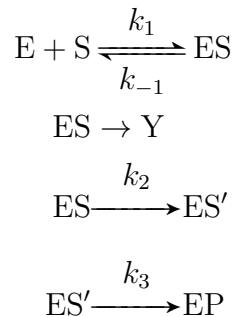
Συνεπώς η συγκέντρωση του B για την οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$c_B = \frac{1 + K_A c_A}{K_B}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του ρυθμού προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης,

$$r_{\max} = \frac{kK_A c_A}{4(1 + K_A c_A)}$$

20. Έστω η ενζυμική αντίδραση,



Ναδειχθεί ότι ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$r_{\max} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} c_{\text{E}}^0$$

και ότι η παρατηρούμενη σταθερά Michaelis είναι,

$$K_{\text{M}} = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \left(\frac{k_3}{k_2 + k_3} \right)$$

Λύση:

Ο ρυθμός κάθε σταδίου είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_{\text{S}} c_{\text{E}} - k_{-1} c_{\text{ES}} \\ r_2 &= k_2 c_{\text{ES}} \\ r_3 &= k_3 c_{\text{ES}'} \end{aligned}$$

Επίσης, για την αρχική ποσότητα του ενζύμου θα ισχύει,

$$c_{\text{E}}^0 = c_{\text{E}}(t) + c_{\text{ES}}(t) + c_{\text{ES}'}(t)$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_2 = r_3$. Άρα,

$$c_{\text{ES}'} = \frac{k_2}{k_3} c_{\text{ES}}$$

Επίσης, υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r_1 = r_2$, άρα,

$$c_{\text{ES}} = \frac{\frac{k_3}{k_3 + k_2} c_{\text{E}}^0 c_{\text{S}}}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \left(\frac{k_3}{k_3 + k_2} \right) + c_{\text{S}}}$$

Άρα, για τον συνολικό ρυθμό $r = r_2$,

$$r = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_3 + k_2} c_E^0 c_S}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) \left(\frac{k_3}{k_3 + k_2}\right) + c_S}$$

Ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$r_{\max} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} c_E^0$$

και ότι η παρατηρούμενη σταθερά Michaelis είναι,

$$K_M = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) \left(\frac{k_3}{k_2 + k_3}\right)$$

21. Έστω μία μονομοριακή ετερογενής αντίδραση που ακολουθεί κινητική 1ης τάξης και υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης έχει ρυθμό μετατροπής του αερίου αντιδρώντος $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας είναι $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- Πόση θα είναι η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας και ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος αν:
 - Αυξηθεί η επιφάνεια του στερεού 10 φορές.
 - Αυξηθεί η ποσότητα του αερίου αντιδρώντος υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.
- Αν οι τιμές των r και k_{obs} παρατηρούνται σε σφαιρικό αντιδραστήρα ακτίνας 10 cm, όπου το στερεό βρίσκεται στα τοιχώματα του αντιδραστήρα τότε,
 - Ποιος ο ρυθμός και η σταθερά ταχύτητας αν η ακτίνα του αντιδραστήρα γίνει 100 cm, στην ίδια πίεση και θερμοκρασία.
 - Ποια είναι η έκφραση της σταθεράς του ρυθμού που είναι ανεξάρτητη του όγκου του αντιδραστήρα και της επιφάνειας.

Λύση:

Ο ρυθμός του σταδίου της προσρόφησης είναι,

$$r_1 = k_a c_A (1 - \theta) - k_d \theta$$

Εφόσον ο ρυθμός μετράται σε $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, οι μονάδες της k_a είναι $\text{dm} \cdot \text{s}^{-1}$ και της k_d είναι $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ο ρυθμός του σταδίου της αντίδρασης είναι,

$$r_2 = k\theta$$

Εφόσον ο ρυθμός μετράται σε $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, οι μονάδες της k είναι $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και εφόσον το στάδιο της προσρόφησης είναι σε ισορροπία, ο ρυθμός της αντίδρασης εκφρασμένος σε $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ είναι,

$$r = k \frac{Kc_A}{1 + Kc_A}$$

όπου $K = k_a/k_d$. Η αντίδραση ακολουθεί κινητική 1ης τάξης, άρα $Kc_A \ll 1$, οπότε ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = kKc_A$$

όπου η πειραματικά παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας kK έχει μονάδες $\text{dm}\cdot\text{s}^{-1}$ και ο ρυθμός παραμένει εκφρασμένος σε $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ο ρυθμός μετατροπής του αερίου αντιδρώντος εκφρασμένος σε $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ είναι,

$$r_A = \frac{A}{V}r = kK \frac{A}{V}c_A = k \frac{k_A}{k_d} \frac{A}{V}c_A$$

Συνεπώς, η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι $k_{\text{obs}} = kK A/V$, εφόσον ο ρυθμός εκφράζεται σε $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, και έχει μονάδες s^{-1} .

- Αν δεκαπλασιασθεί η επιφάνεια του στερεού $A' = 10A$ τότε η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας είναι,

$$k'_{\text{obs}} = kK \frac{A'}{V} = 10kK \frac{A}{V} = 10 \times k_{\text{obs}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης θα γίνει κι αυτός δεκαπλάσιος,

$$r' = kK \frac{A'}{V}c_A = 10kK \frac{A}{V}c_A = 10 \times r = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

- Αν δεκαπλασιαστεί η ποσότητα του A υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, ο όγκος του αερίου θα πρέπει να δεκαπλασιασθεί. Συνεπώς, για την παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας έχουμε,

$$k'_{\text{obs}} = kK \frac{A}{V'} = kK \frac{A}{10V} = k_{\text{obs}}/10 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Εφόσον η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερές, η συγκέντρωση του A παραμένει σταθερή ($p_A/RT = c_A$), συνεπώς για το ρυθμό της αντίδρασης θα ισχύει,

$$r' = kK \frac{A}{V'} c_A = kK \frac{A}{10V} c_A = r/10 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- Η επιφάνεια του 1ου αντιδραστήρα είναι $A = 4\pi r^2$ και του 2ου είναι $A' = 4\pi r'^2$. Αντίστοιχα για τον όγκο, $V = 4\pi r^3/3$ και $V' = 4\pi r'^3/3$. Συνεπώς, για τον 1ο αντιδραστήρα ο λόγος $A/V = 3/r$ και για τον 2ο $A'/V' = 3/r'$. Άρα,

$$k'_{\text{obs}}/k_{\text{obs}} = r/r' = 0.1$$

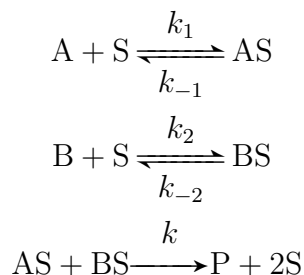
δηλαδή, η σταθερά ταχύτητας του 2ου αντιδραστήρα είναι $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Για τον ίδιο λόγο, ο ρυθμός θα γίνει $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

- Η έκφραση της σταθεράς της ταχύτητας που είναι ανεξάρτητη των γεωμετρικών χαρακτηριστικών είναι, προφανώς η kK με μονάδες $\text{dm} \cdot \text{s}^{-1}$. Για δεδομένη k_{obs} , η σταθερά ταχύτητας που είναι ανεξάρτητη της γεωμετρίας είναι η $k_{\text{obs}}V/A$.

22. Έστω μία διμοριακή ετερογενής αντίδραση που ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood, όπου η συγκέντρωση του αντιδρώντος A διατηρείται σταθερή, $c_A = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. (α) Να γραφεί ο μηχανισμός της αντίδρασης. (β) Να βρεθούν οι εκφράσεις των κλασμάτων κάλυψης θ_A και θ_B , όταν τα στάδια της προσρόφησης βρίσκονται σε οιονεί-ισορροπία. (γ) Να βρεθεί η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης και η τιμή του για $c_A/c_B = 0.05$. (δ) Να βρεθεί η συγκέντρωση του B όπου ο ρυθμός γίνεται μέγιστος, η έκφραση του ρυθμού για αυτή τη συγκέντρωση και η τιμή του. Δίνονται: $K_A = 10$, $K_B = 40$, $k = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$.

Λύση:

- Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι,



- Υπό συνθήκες οιονεί-ισορροπίας $r_1 = 0$, συνεπώς,

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B}$$

και $r_2 = 0$, συνεπώς,

$$\theta_B = \frac{K_B c_B}{1 + K_B c_B + K_A c_A}$$

- Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης $r = k\theta_A\theta_B$, άρα, ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = \frac{kK_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Όταν $c_A \ll c_B$ η παραπάνω σχέση γίνεται,

$$r = \frac{kK_A K_B c_A c_B}{(1 + K_B c_B)^2} \approx \frac{kK_A c_A}{K_B c_B} = \frac{0.01 \times 10}{40} \times 0.05 = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

- Η συγκέντρωση του B για την οποία ο ρυθμός γίνεται μέγιστος θα βρεθεί παραγωγίζοντας την εξίσωση του ρυθμού ως προς τη συγκέντρωση του B και θέτοντας την παράγωγο ίση με το μηδέν, δηλαδή,

$$\frac{dr}{dc_A} = 0 \Rightarrow -\frac{c_A k K_A K_B (K_B c_B - K_A c_A - 1)}{(K_B c_B + K_A c_A + 1)^3} = 0$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του B για την οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός είναι,

$$c_B = \frac{1 + K_A c_A}{K_B} = \frac{1 + 10 \times 0.1}{40} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του ρυθμού προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης,

$$r_{\max} = \frac{kK_A c_A}{4(1 + K_A c_A)} = \frac{0.01 \times 10 \times 0.1}{4 \times (1 + 10 \times 0.1)} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

23. Η σταθερά ταχύτητας μίας αντίδρασης στους 30 °C είναι διπλάσια από αυτήν στους 20 °C. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Λύση:

Η εξίσωση Arrhenius, είναι,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

ή ισοδύναμα,

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$

Συνεπώς,

$$E_a = -R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = -R \frac{\ln k_2/k_1}{\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}}$$

Άρα, η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι,

$$E_a = -8.314 \times \frac{\ln 2}{\frac{293-303}{303 \times 293}} = 51.2 \text{ kJ/mol}$$

24. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης $A + A \rightarrow B$ είναι $E_a = 180 \text{ kJ/mol}$, η ενεργός διατομή $\sigma_{AA} = 3.85 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ και η μέση σχετική ταχύτητα των σωματιδίων $v_r = 43472 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Να βρεθούν: (α) Η συχνότητα των ενεργών συγκρούσεων ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου για συγκέντρωση $n_{A,\text{tot}} = 0.001 N_A$ σωματίδια ανά cm^3 και (β) ο παράγοντας συχνότητας A και η σταθερά ταχύτητας k σε θερμοκρασία $T = 571 \text{ K}$. Θεωρήστε ότι για τα ενεργά σωματίδια ισχύει η απλοποιημένη κατανομή $n_{A,E_a} = n_{A,\text{tot}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

Λύση:

Οι ενεργές συγκρούσεις ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου είναι,

$$Z_{AA} = \sigma_{AA} v_r n_{A,\text{tot}} n_{A,E_a} = \sigma_{AA} v_r n_{A,\text{tot}}^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Άρα,

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 3.85 \cdot 10^{-15} \times 43472 \times (0.001 \times 6.023 \cdot 10^{23})^2 \times e^{-\frac{180000}{8.314 \times 571}} = \\ &= 2.07 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

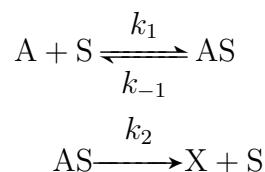
Ο παράγοντας συχνότητας είναι,

$$A = \sigma_{AA} v_r N_A = 3.85 \cdot 10^{-15} \times 43472 \times 6.023 \cdot 10^{23} = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

ενώ, η σταθερά ταχύτητας είναι,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} = 10^{14} e^{-\frac{180000}{8.314 \times 571}} = 0.00147 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

25. Έστω μία ετερογενής αντίδραση $A \rightarrow X$ που συμβαίνει σε δύο στάδια,



όπου AS το προσροφημένο A πάνω στην επιφάνεια του στερεού S.

- Να γραφούν οι ρυθμοί των δύο σταδίων, ο ρυθμός της αντίδρασης σε μόνιμη κατάσταση και να βρεθούν οι μονάδες των σταθερών της ταχύτητας, αν ο ρυθμός είναι εκφρασμένος σε $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Να δειχθεί υπό ποιες συνθήκες η αντίδραση είναι 1ης τάξης
 - Να υπολογισθεί η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης 1ης τάξης, όταν αυτή προσδιορίζεται από το ρυθμό μετατροπής του αντιδρώντος A (εκφρασμένος σε $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) και να γραφούν οι μονάδες της, αν $t_{1/2} = 346.6 \text{ s}$.
 - Να υπολογισθεί η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης 1ης τάξης αν δεκαπλασιαστεί η επιφάνεια του στερεού.
26. Μία ενζυμική αντίδραση υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten, $r = r_{\max} c_s / (K_M + c_s)$. Η σταθερά Michaelis είναι $K_M = 1.5 \text{ mM}$, η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος είναι $c_s = 0.25 \text{ M}$ και η αρχική συγκέντρωση του προϊόντος c_p είναι μηδέν. Μετά από τα πρώτα 45 s, το διάλυμα περιέχει 25 μM προϊόντος.

- Να βρεθεί ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης, r_0
- Να βρεθεί ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης, $r_{\max}$
- Να βρεθεί η συγκέντρωση του προϊόντος μετά από χρόνο 2 min.

Λύση:

- Η αρχική συγκέντρωση του προϊόντος είναι $c_p^0 = 0$. Μετά από 45 s η συγκέντρωση του προϊόντος είναι $c_p = 25 \mu\text{M}$. Άρα ο αρχικός ρυθμός είναι,

$$r_0 = \frac{c_p - c_p^0}{\Delta t} = \frac{25}{45} = 0.55 \mu\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Εφαρμόζοντας την κινητική σχέση για τον αρχικό ρυθμό μπορεί να προσδιορισθεί ο μέγιστος ρυθμός,

$$r_0 = \frac{r_{\max} c_S^0}{K_M + c_S^0}$$

δηλαδή,

$$r_{\max} = r_0 \left(\frac{K_M}{c_S^0} + 1 \right) = r_0 \left(\frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{0.25} + 1 \right) \approx r_0 = 0.55 \mu\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$$

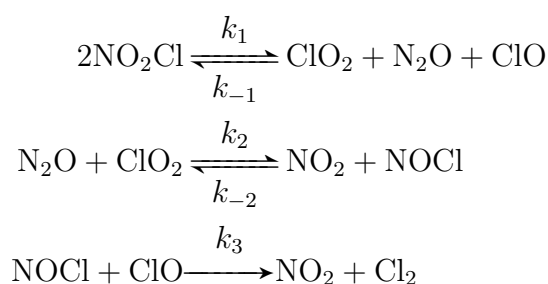
Παρατηρούμε ότι ο αρχικός ρυθμός είναι περίπου ίσος με το μέγιστο ρυθμό.

- Εφόσον ο αρχικός ρυθμός είναι ίσος με τον μέγιστο ρυθμό, η αντίδραση βαίνει με ρυθμό $r_{\max}$ σε όλη τη διάρκεια των 2 min. Άλλα, όταν ο ρυθμός είναι $r_{\max}$, η κινητική είναι μηδενικής τάξης ως προς το υπόστρωμα. Άρα,

$$\frac{dc_p}{dt} = r_{\max} \Rightarrow c_p = r_{\max} t = 0.55 \times 2 \times 60 = 66 \mu\text{M}$$

27. Κατά τη μελέτη της αντίδρασης $2\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{Cl}_2$ βρέθηκε ότι είναι 2ης τάξης ως προς το NO_2Cl και τάξης -1 (μείον ένα) ως προς το NO_2 .

- Να εξαχθεί η κινητική εξίσωση της αντίδρασης βάσει του παρακάτω προτεινόμενου μηχανισμού:



όπου το τρίτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό.

- Να διερευνηθεί αν ο μηχανισμός αυτός είναι πιθανός και αν το προϊόν δρα καταλυτικά ή παρεμποδιστικά.

Λύση:

Οι ρυθμοί των τριών σταδίων είναι,

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2 - k_{-1} c_{\text{ClO}_2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{ClO}} \\ r_2 &= k_2 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{ClO}_2} - k_{-2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{NOCl}} \\ r_3 &= k_3 c_{\text{NOCl}} c_{\text{ClO}} \end{aligned}$$

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάσταση, $r = r_1 = r_2 = r_3$. Εφόσον το τρίτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό, τα δύο πρώτα είναι σε ισορροπία. Για το 1ο στάδιο, $r_1 = 0$ άρα,

$$k_1 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2 = k_{-1} c_{\text{ClO}_2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{ClO}}$$

Από τη σχέση αυτή προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου ClO,

$$c_{\text{ClO}} = \frac{k_1 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2}{k_{-1} c_{\text{ClO}_2} c_{\text{N}_2\text{O}}}$$

Για το 2ο στάδιο,

$$k_2 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{ClO}_2} = k_{-2} c_{\text{NO}_2} c_{\text{NOCl}}$$

Από τη σχέση αυτή προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου NOCl,

$$c_{\text{NOCl}} = \frac{k_2 c_{\text{N}_2\text{O}} c_{\text{ClO}_2}}{k_{-2} c_{\text{NO}_2}}$$

Λόγω της μόνιμης κατάστασης $r = r_3$, άρα ο ρυθμός της αντίδρασης προκύπτει από αντικατάσταση των εκφράσεων των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων στην κινητική σχέση του 3ου σταδίου,

$$r = \frac{k_1 k_2 k_3 c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2}{k_{-1} k_{-2} c_{\text{NO}_2}}$$

Παρατηρούμε ότι η κινητική σχέση είναι της μορφής,

$$r = k_{\text{obs}} c_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2 c_{\text{NO}_2}^{-1}$$

όπου $k_{\text{obs}} = k_1 k_2 k_3 / k_{-1} k_{-2}$. Η τάξη της αντίδρασης ως προς το NO_2Cl είναι $\alpha = 2$ ενώ ως προς το NO_2 είναι $\beta = -1$. Άρα το διοξείδιο του αζώτου δρα παρεμποδιστικά (ο ρυθμός μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του).

28. Μία ενζυμική αντίδραση υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten, $r = k_2 c_{\text{E}}^0 c_{\text{s}} / (K_{\text{M}} + c_{\text{s}})$, όπου $K_{\text{M}} = (k_{-1} + k_2) / k_1$. Οι κινητικές σταθερές k_i ακολουθούν την εξίσωση Arrhenius, $k_i = A_i e^{-E_{\text{a},i}/RT}$.

- Να προσδιοριστεί η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία για υψηλές συγκεντρώσεις του υποστρώματος και να διαπιστωθεί αν ακολουθεί σχέση αντίστοιχη της εξάρτησης Arrhenius. Να διαπιστωθεί ποιου σταδίου η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται από το διάγραμμα $\ln r$ ως προς $1/T$ και να γραφεί η αντίστοιχη αντίδραση.
- Να προσδιοριστούν οι συνθήκες που ισχύουν για τις σταθερές k_2 και k_{-1} υπό τις οποίες η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία ακολουθεί σχέση αντίστοιχη με την εξάρτηση Arrhenius για χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος. Να διαπιστωθεί ποιου σταδίου η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται από το διάγραμμα $\ln r$ ως προς $1/T$, και να γραφεί η αντίστοιχη αντίδραση.
- Αν η σταθερά Michaelis ακολουθεί την θερμοκρασιακή σχέση $K_M = Be^{-H_m/RT}$, να προσδιοριστεί η σχέση των $E_{a,i}$ και H_m υπό την οποία ο ρυθμός της αντίδρασης εμφανίζει μέγιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας, για οποιαδήποτε συγκέντρωση υποστρώματος.

Λύση:

- Η κινητική σχέση είναι,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M + c_S}$$

Όταν $c_S \gg K_M$ τότε,

$$r = k_2 c_E^0$$

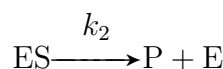
Εφόσον για την k_2 ισχύει η σχέση Arrhenius, η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία θα είναι,

$$r = c_E^0 A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$$

Σε λογαριθμική μορφή,

$$\ln r = \ln A_2 c_E^0 - \frac{E_{a,2}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Συνεπώς, από το διάγραμμα του λογαρίθμου του ρυθμού ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης του 2ου σταδίου,



- Για χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος $c_S \ll K_M$, η κινητική σχέση γράφεται,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_E^0 c_S$$

Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις. Αν $k_2 \gg k_{-1}$ τότε,

$$r = k_1 c_E^0 c_S$$

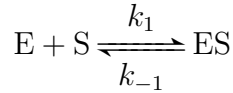
Εφόσον για την k_1 ισχύει η σχέση Arrhenius,

$$r = A_1 c_E^0 c_S e^{-E_{a,1}/RT}$$

ή, σε λογαριθμική μορφή,

$$\ln r = \ln A_1 c_E^0 c_S - \frac{E_{a,1}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Συνεπώς, από το διάγραμμα του λογαρίθμου του ρυθμού ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά του πρώτου σταδίου,



Στην περίπτωση που $k_2 \ll k_{-1}$, η κινητική σχέση γράφεται,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_E^0 c_S$$

Εφόσον για όλες τις σταθερές ταχύτητας ισχύει η σχέση Arrhenius, ισχύει ότι,

$$r = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} c_E^0 c_S \frac{e^{-E_{a,1}/RT} e^{-E_{a,2}/RT}}{e^{-E_{a,-1}/RT}}$$

ή, ισοδύναμα,

$$r = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} c_E^0 c_S e^{-(E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1})/RT}$$

Σε λογαριθμική μορφή,

$$\ln r = \ln \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} c_E^0 c_S - \frac{E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}}{RT}$$

Συνεπώς, η ενέργεια ενεργοποίησης που προδιορίζεται είναι η $E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$.

- Εφόσον και η K_M ακολουθεί μία σχέση τύπου Arrhenius, η κινητική σχέση γράφεται,

$$r = \frac{k_2 c_E^0 c_S}{K_M + c_S} = \frac{A_2 e^{-E_{a,2}/RT} c_E^0 c_S}{B e^{-H_M/RT} + c_S}$$

Παρατηρούμε ότι αύξηση της θερμοκρασία οδηγεί σε αύξηση της τιμής του παρονομαστή (μείωση του ρυθμού), αλλά και σε αύξηση της τιμής του αριθμητή (αύξηση του ρυθμού).

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί,

$$r = \frac{A_2 c_E^0 c_S}{B e^{-(H_M - E_{a,2})/RT} + c_S e^{E_{a,2}/RT}}$$

Συνεπώς, ο ρυθμός θα παρουσιάζει μέγιστο αν ο παρονομαστής παρουσιάζει ελάχιστο. Ο παρονομαστής θα παρουσιάσει ελάχιστο όταν η παράγωγος του ως προς την θερμοκρασία γίνει μηδέν, δηλαδή,

$$\frac{e^{E_{a,2}/RT}}{RT^2} \left(B(H_M - E_{a,2}) e^{-H_M/RT} - c_S E_{a,2} \right) = 0$$

Η σχέση αυτή μηδενίζεται όταν,

$$T = \frac{H_M/R}{\ln \frac{B(H_M - E_{a,2})}{E_{a,2} c_S}}$$

Συνεπώς, για να παρατηρηθεί μέγιστο θα πρέπει $H_M > E_a$.

29. Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης,



είναι $k = 1.3 \times 10^{11} \text{ dm}^3/\text{mol s}$. Να προσδιορισθεί ο χρόνος $t_{1/2}$ της αντίδρασης εξουδετέρωσης για (α) $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-1} \text{ M}$ και (β) $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ M}$

Λύση: Η αντίδραση είναι 2ης τάξης, διμοριακή και τα μίγματα στοιχειομετρικά. Άρα, ο χρόνος υποδιπλασιασμού δίνεται από τη σχέση,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c^0}$$

Συνεπώς για την 1η περίπτωση,

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.3 \times 10^{11} \times 10^{-1}} = 77 \text{ ps}$$

ενώ για τη 2η,

$$t_{1/2} = \frac{1}{1.3 \times 10^{11} \times 10^{-4}} = 77 \text{ ns}$$

Παρατηρούμε ότι ο χρόνος υποδιπλασιασμού για την αντίδραση εξουδετέρωσης είναι πάρα πολύ μικρός.

30. Να βρεθεί η σχέση μεταξύ του χρόνου υποδιπλασιασμού και του χρόνου που απαιτείται για να ολοκληρωθεί κατά 99% μία αντίδραση 1ης τάξης.

Λύση:

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού για μία αντίδραση 1ης τάξης δίνεται από τη σχέση,

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

Ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 99% προ-
δριορίζεται από την ολοκληρωμένη σχέση,

$$c_A = c_A^0 e^{-\nu_A k t} \Rightarrow \ln \frac{c_A}{c_A^0} = -\nu_A k t$$

Όταν η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 99%, η συγκέντρωση του αντιδρώντος είναι $0.01c_A^0$. Συνεπώς,

$$\ln \frac{0.01c_A^0}{c_A^0} = -\nu_A k t_{99\%}$$

άρα,

$$t_{99\%} = -\frac{\ln 0.01}{\nu_A k t}$$

Ο λόγος του χρόνου ολοκλήρωσης κατά 99% και του χρόνου υποδιπλασιασμού είναι,

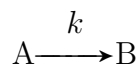
$$\frac{t_{99\%}}{t_{1/2}} = -\frac{\ln 0.01}{\ln 2} = 6.64$$

Άρα ο χρόνος που απαιτείται για ολοκλήρωση κατά 99% είναι 6.64 φορές μεγαλύτερος από το χρόνο υποδιπλασιασμού.

31. Μία ουσία διασπάται στους 600 K με σταθερά ταχύτητα $3.72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Να υπολογισθεί ο χρόνος υποδιπλασιασμού και το ποσοστό της ουσίας που θα παραμείνει μετά από θέρμανση στους 600 K για 1 h.

Λύση:

Η αντίδραση είναι της μορφής,



δηλαδή είναι 1ης τάξης. Ο χρόνος υποδιπλασισμού είναι,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 0.18 \times 10^5 \text{ s} = 5 \text{ h}$$

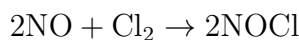
Η συγκέντρωση σε ορισμένο χρόνο δίνεται από τη σχέση,

$$c_A = c_A^0 e^{-kt}$$

Άρα, το ποσοστό που παραμένει αδιάσπαστο είναι,

$$\frac{c_A}{c_A^0} = e^{-kt} = e^{-3.72 \times 10^5 \times 3 \times 3600} = 0.669.$$

32. Η αντίδραση,



είναι 2ης τάξης ως προς μονοξείδιο του αζώτου και 1ης τάξης ως προς το χλώριο. Όλα τα συστατικά της αντίδρασης είναι αέρια. Σε ένα αντιδραστήρα όγκου 2 dm^3 τοποθετούνται 2 mol χλωρίου και 5 mol μονοξειδίου του αζώτου. Ο αρχικός ρυθμός (για $t = 0$) είναι $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Πόσος θα είναι ο ρυθμός της αντίδρασης όταν έχει υποδιπλασθεί η συγκέντρωση του χλωρίου;

Λύση:

Σύμφωνα με τα δεδομένα της άσκησης, η σχέση του ρυθμού είναι,

$$r = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{Cl}_2}$$

Εφόσον γνωρίζουμε το ρυθμό στην αρχή της αντίδρασης, δηλαδή όταν οι συγκεντρώσεις είναι ίσες με τις αρχικές συγκεντρώσεις, μπορούμε να προσδιορίσουμε την k . Οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι $c_{\text{NO}}^0 = 5/2 = 2.5 \text{ M}$ και $c_{\text{Cl}_2}^0 = 2/2 = 1 \text{ M}$. Άρα,

$$r^0 = k c_{\text{NO}}^0{}^2 c_{\text{Cl}_2}^0 \Rightarrow k = \frac{r^0}{c_{\text{NO}}^0{}^2 c_{\text{Cl}_2}^0} = 3.84 \times 10^{-4} \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Όταν έχει υποδιπλασιασθεί η συγκέντρωση του χλωρίου, θα έχει αντιδράσει 0.5 M χλωρίου. Άλλα 0.5 M χλωρίου αντιδρούν με 1 M μονοξειδίου του αζώτου. Συνεπώς, η συγκέντρωση του μονοξειδίου θα έχει γίνει $2.5 - 1 = 1.5 \text{ M}$. Ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι,

$$r = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{Cl}_2} = 3.84 \times 10^{-4} \times 1.5^2 \times 0.5 = 4.32 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

33. Δύο αντιδράσεις 2ης τάξης έχουν κινητικές σταθερές με ίδιο παράγοντα συχνότητας και ενέργειες ενεργοποίησης που διαφέρουν κατά 20 kJ/mol. Να βρεθεί ο λόγος των σταθερών ταχύτητα στους 0 °C και τους 1000 °C.

Λύση:

Οι σταθερές ταχύτητας για την κάθε αντίδραση είναι,

$$k_1 = Ae^{-E_{a,1}/RT}$$

$$k_2 = Ae^{-E_{a,2}/RT}$$

Ο λόγος τους είναι,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_{a,1}/RT}}{e^{-E_{a,2}/RT}} = e^{(E_{a,2}-E_{a,1})/RT} = e^{20000/(8.314 \times T)}$$

Άρα, ο λόγος των σταθερών στους 273.15 K είναι 6.68×10^3 ενώ στους 1273.15 K είναι 6.62.

34. Ένα δείγμα γάλακτος που διατηρείται στους 25 °C ‘ξινίζει’ 40 φορές πιο γρήγορα από ότι αν διατηρείται στους 4 °C. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ‘ξινίσματος’

Λύση:

Η σταθερά ταχύτητας σε θερμοκρασία T_1 είναι,

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$$

ενώ, σε θερμοκρασία T_2 είναι,

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

Ο λόγος των σταθερών είναι,

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a(T_1-T_2)}{RT_1T_2}}$$

Λύνοντας ως προς την ενέργεια ενεργοποίησης,

$$E_a = R \frac{T_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Αν k_1 είναι η σταθερά ταχύτητας τους 40 °C και k_2 στους 4 °C, τότε $k_1 = 40k_2$. Συνεπώς,

$$E_a = 8.314 \frac{298.15 \times 277.15}{298.15 - 277.15} \ln 40 = 120.7 \text{ kJ/mol}$$