

## ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΘΕΩΡΙΑΣ..... ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πιο συγκεκριμένα η χημική κινητική μελετά:

- α) Το πόσο γρήγορα ή πόσο αργά γίνεται μία αντίδραση, το ρυθμό δηλαδή με τον οποίο τα αντιδρώντα μετασχηματίζονται στα προϊόντα (ταχύτητα αντίδρασης).
- β) Τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
- γ) Τα τυχόν ενδιάμεσα στάδια ή στοιχειώδεις αντιδράσεις που ακολουθεί μία αντίδραση για να οδηγηθεί από τα αντιδρώντα στα προϊόντα (μηχανισμός της αντίδρασης).

### Θεωρία των συγκρούσεων

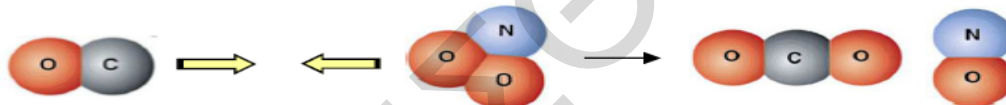
Τι σημαίνει κατάλληλος προσανατολισμός σε μία σύγκρουση; Έστω π.χ. η αντίδραση:



η οποία απαιτεί τη σύγκρουση μορίων CO με μόρια NO<sub>2</sub>. Αν η σύγκρουση γίνει με τον τρόπο που ακολουθεί,



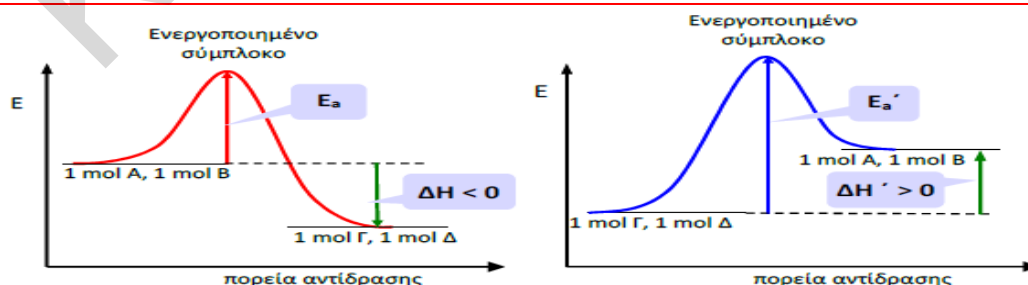
δεν μπορεί να είναι αποτελεσματική, καθώς δεν διευκολύνεται η σύνδεση του ατόμου C με ένα επιπλέον άτομο O του NO<sub>2</sub>. Αντίθετα, η σύγκρουση,



μπορεί να είναι αποτελεσματική, καθώς το άτομο C του CO συγκρούεται με ένα άτομο O του NO<sub>2</sub>.

Η ελάχιστη τιμή της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων που απαιτείται για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης (E<sub>a</sub>)** και εμφανίζεται ανεξάρτητα αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

**Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης** Τα ενεργειακά διαγράμματα για μία εξώθερμη αντίδραση, της μορφής:  $A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ , καθώς και για την αντίστροφή της,  $\Gamma + \Delta \rightarrow A + B$  (προφανώς ενδόθερμη) αποδίδονται στα διαγράμματα που ακολουθούν:



Για την αντίστροφη αντίδραση,  $\Gamma + \Delta \rightarrow A + B$ , η ενέργεια ενεργοποίησης (E<sub>a</sub>') δίνεται από τη σχέση:  $E_{a'} = E_a + \Delta H'$ , ενώ για την ενθαλπία ισχύει:  $\Delta H' = -\Delta H$ .

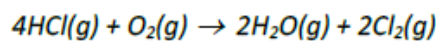
Η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης είναι το «κινητικό εμπόδιο» για να περάσουμε από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μικρότερη η ταχύτητα της αντίδρασης.

## Ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης

Ο όρος ταχύτητα για μία αντίδραση στα ελληνικά είναι μάλλον ατυχής. Στα αγγλικά, ο όρος για την ταχύτητα αντίδρασης είναι reaction rate ( $r$ ), δηλαδή ρυθμός καταπόλεσης ενός αντιδρώντος ή ρυθμός παραγωγής ενός προϊόντος. Ο όρος ταχύτητα, velocity ( $v$ ) χρησιμοποιείται για την ταχύτητα ενός κινήτου.

Προϋπόθεση για τη χρήση του ορισμού της ταχύτητας είναι να παραμένει σταθερός ο όγκος  $V$  του συστήματος σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

Έστω η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:



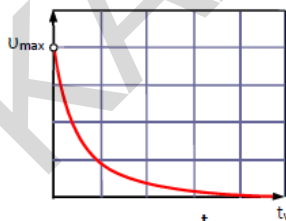
Να γράψετε την έκφραση του ορισμού της ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς και τις εκφράσεις των ρυθμών μείωσης της συγκέντρωσης του  $\text{HCl}$  και του  $\text{O}_2$  και των ρυθμών αύξησης της  $[\text{H}_2\text{O}]$  και του  $[\text{Cl}_2]$ . Να γράψετε επίσης τις σχέσεις που έχουν οι παραπάνω ρυθμοί μεταβολής των συγκεντρώσεων με την ταχύτητα της αντίδρασης.

$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t}$$

$$v_{\text{HCl}} = -\frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t}, \quad v_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}, \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}, \quad v_{\text{Cl}_2} = \frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t}$$

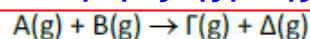
$$v_{\text{HCl}} = 4v, \quad v_{\text{O}_2} = v, \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = 2v, \quad v_{\text{Cl}_2} = 2v$$

Συνήθως, η ταχύτητα μιας αντίδρασης δεν είναι σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, για  $t = 0$  η ταχύτητα έχει τη μέγιστη τιμή, με την πάροδο του χρόνου όμως μειώνεται συνεχώς και τελικά τείνει ασυμπτωτικά στην τιμή 0 (τέλος αντίδρασης).

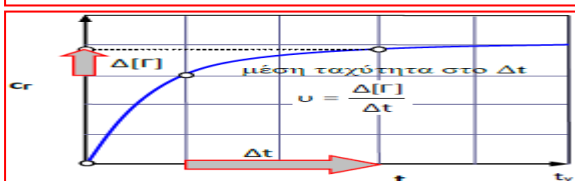


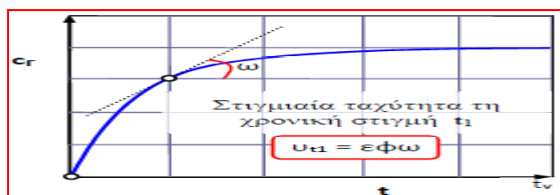
Σε σπάνιες περιπτώσεις (π.χ. σε περιπτώσεις που τα αντιδρώντα είναι στερεά), η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σταθερή.

## Γραφικός υπολογισμός της μέσης και της στιγμιαίας ταχύτητας



Η καμπύλη της αντίδρασης για το προϊόν  $\Gamma$  φαίνεται στο γράφημα που ακολουθεί. Στο ίδιο γράφημα εμφανίζεται και ο υπολογισμός της μέσης ταχύτητας, γραφικά:

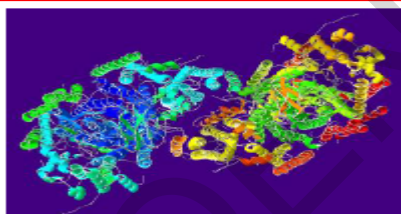




### Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

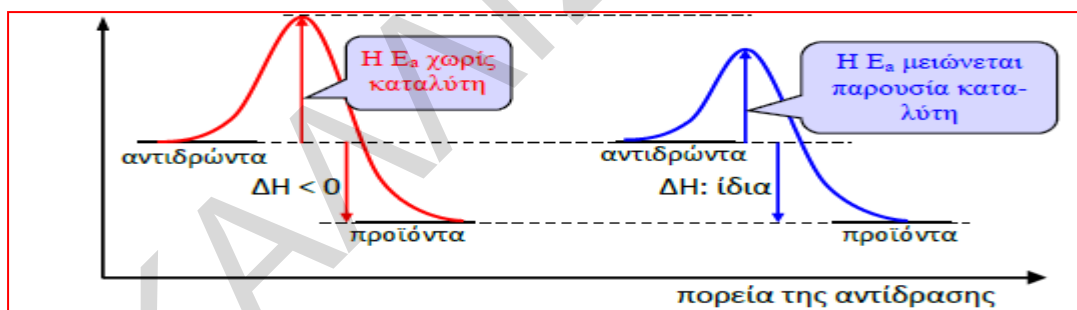
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι αυτοί που καθορίζουν και τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι εξής:

1. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων.
2. Η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα είναι αέριο.
3. Η επιφάνεια επαφής των στερεών αντιδρώντων.
4. Η θερμοκρασία.
5. Οι ακτινοβολίες.
6. Οι καταλύτες.



Οι καταλύτες έχουν μεγάλη βιομηχανική σημασία, καθώς επιταχύνουν διάφορες αντιδράσεις, μειώνοντας το κόστος παραγωγής. Παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή δραστηριότητα, ενώ σε πολλές περιπτώσεις η εκλογή κατάλληλου καταλύτη μπορεί να καθορίσει και τα προϊόντα.

Μοντέλο δομής και δράσης για το ένζυμο οξειδάση του κυτοχρώματος C, ένα μεγαλομόριο πρωτεϊνικής φύσης που βρίσκεται στο μιτοχόνδριο που μετατρέπει το μοριακό O<sub>2</sub> σε H<sub>2</sub>O.



**Νόμος ταχύτητας αντίδρασης** Η ταχύτητα της αντίδρασης  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$  ( $\alpha, \beta, \gamma$  και  $\delta$  συντελεστές) έχει τη μορφή:

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

Οι αριθμοί x και y παίρνουν τις περισσότερες φορές ακέραιες τιμές: 0, 1, 2, ..., χωρίς να αποκλείονται κλασματικοί ή και αρνητικοί αριθμοί!

Η σταθερά k ονομάζεται **σταθερά ταχύτητας** και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων και είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 M.

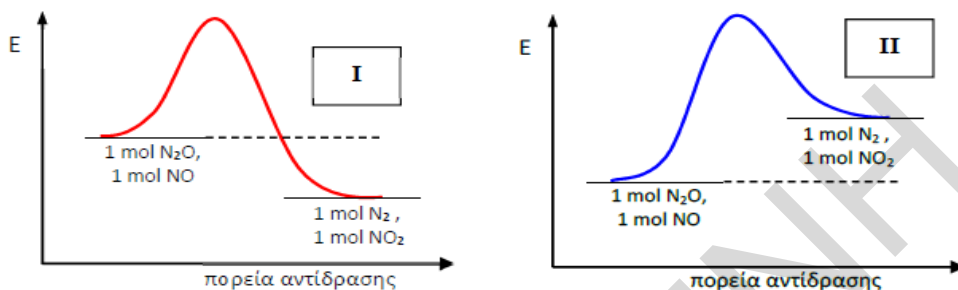
.....

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ (ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ)** Καλή εξάσκηση!

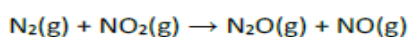
1. Η ενθαλπία της αντίδρασης,  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$ , είναι  $\Delta H = -139 \text{ kJ}$ , ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι  $E_a = 209 \text{ kJ}$ .

α) Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως εξώθερμη ή ενδόθερμη. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

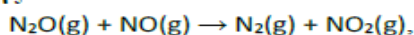
β) Ποιο από τα διαγράμματα I ή II που ακολουθούν περιγράφει τη (δυναμική) ενέργεια του συστήματος ως συνάρτηση της πορείας της αντίδρασης;



γ) Να υπολογίσετε την ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ) της αντίδρασης:



δ) Με κατάλληλη διαδικασία μεταβάλλουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης:



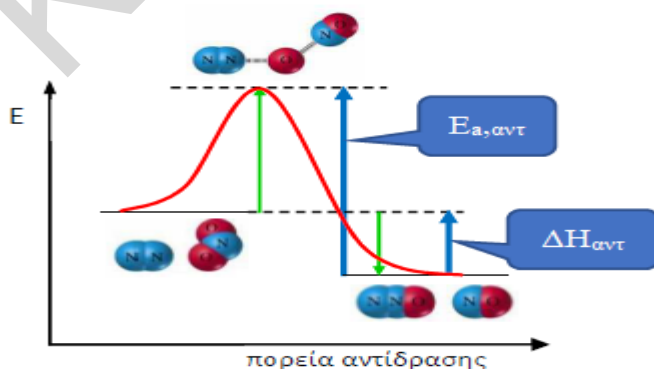
στην τιμή  $E_a' = 150 \text{ kJ}$ . Να εξηγήσετε αν η ταχύτητα της αντίδρασης θα μεταβληθεί και πως.

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**

α) Η αντίδραση είναι εξώθερμη, γιατί  $\Delta H < 0$ .

β) Το διάγραμμα I, γιατί σε αυτό η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων και επομένως  $\Delta H < 0$ . Το διάγραμμα II αντιστοιχεί σε ενδόθερμη αντίδραση ( $\Delta H > 0$ ).

γ) Όπως φαίνεται από το διάγραμμα που ακολουθεί, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης θα είναι:  $E_{a,\text{αντ}} = 209 + 139 = 348 \text{ kJ}$ .



δ) Εφόσον η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε, μειώθηκε επίσης το ενεργειακό φράγμα από τα αντιδρώντα στα προϊόντα και άρα η ταχύτητα της αντίδρασης θα αυξηθεί.

**2. Η αντίδραση:**  $2A(g) + 3B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 4\Delta(g)$ , λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία. Αν οι αρχικές ποσότητες των αερίων A και B είναι ισομοριακές, ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες; Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.

α) Η συγκέντρωση του B αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

β) Η συγκέντρωση του Γ αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

γ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του A μηδενίζεται.

δ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του B μηδενίζεται.

ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση παραμένει σταθερή.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λανθασμένη. Το B είναι αντιδρών και επομένως η συγκέντρωσή του με την πάροδο του χρόνου μειώνεται συνεχώς.

β) Σωστή. Το Γ είναι προϊόν και επομένως η συγκέντρωσή του αυξάνεται συνεχώς μέχρι να σταθεροποιηθεί στο τέλος της αντίδρασης.

γ) Λανθασμένη. Το αντιδρών A είναι σε περίσσεια και στο τέλος της αντίδρασης παραμένει κάποια ποσότητά του χωρίς να αντιδράσει. Έτσι, αν n mol οι (ισομοριακές) ποσότητες των A και B θα έχουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

| mol                      | $2A(g) + 3B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 4\Delta(g)$ |    |     |      |
|--------------------------|--|----|-----|------|
| Αρχικά (t = 0)           | n  | n  | —   | —    |
| Μεταβολές                | -2n/3  | -n | n/3 | 4n/3 |
| Τελικά (t <sub>v</sub> ) | n/3  | —  | n/3 | 4n/3 |

δ) Σωστή, όπως φαίνεται και από τον προηγούμενο πίνακα.

ε) Για το σύστημα των αερίων, ισχύει:  $P \cdot V = n_{\text{ολ}} \cdot R \cdot T$ , όπου  $n_{\text{ολ}}$  ο συνολικός αριθμός mol των αερίων. Εφόσον, τα μεγέθη V, R και T διατηρούνται σταθερά, η πίεση θα μεταβληθεί όπως μεταβάλλεται το  $n_{\text{ολ}}$ . Παρατηρούμε ότι το άθροισμα των συντελεστών των (αερίων) αντιδρώντων είναι ίσο με το άθροισμα των συντελεστών των (αερίων) προϊόντων. Δηλαδή, όταν αντιδράσουν 2 mol A με 3 mol B (συνολικά 5 mol), παράγονται 1 mol Γ και 4 mol Δ (συνολικά 5 mol). Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ο συνολικός αριθμός mol δεν μεταβάλλεται και επομένως δεν μεταβάλλεται και η πίεση στο δοχείο.

**3. Για την αντίδραση,**  $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$ , σε κάποιο χρονικό διάστημα Δt η  $NH_3$  καταναλώθηκε με ρυθμό (ταχύτητα)  $0,5 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ . Να υπολογιστούν:

α) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα Δt.

β) Ο ρυθμός (ταχύτητα) σχηματισμού του  $H_2O$  στο χρονικό διάστημα Δt.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η ταχύτητα της αντίδρασης και ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης της  $NH_3$  δίνονται, αντίστοιχα, από τις σχέσεις:

$$v_{NH_3} = -\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}, \quad v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \cdot v_{NH_3} = 0,125 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

β)  $v = \frac{1}{6} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}, \quad v = \frac{1}{6} v_{H_2O}, \quad v_{H_2O} = 6 \cdot v = 0,75 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

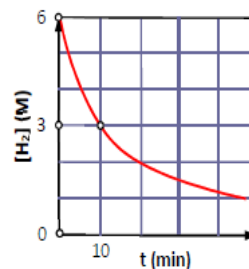


4. Δίνεται η αντίδραση:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ , που λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία. Η διπλανή γραφική παράσταση απεικονίζει τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2(\text{g})$ , σε συνάρτηση με τον χρόνο, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

α) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0 έως 10 min καθώς και το ρυθμό παραγωγής της  $\text{NH}_3(\text{g})$ , σε  $\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$ .

β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της  $\text{NH}_3(\text{g})$  τη χρονική στιγμή  $t = 10 \text{ min}$ .

[ΕΠΙΔΑΡΧΗΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]



ΛΥΣΗ

α) Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

Από τη σχέση αυτή έχουμε:  $v = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{3-6}{10-0} = 0,1 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

Με βάση τους συντελεστές της αντίδρασης, προκύπτει:

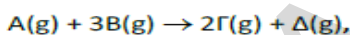
$$v_{\text{NH}_3} = 2 \cdot v = 0,2 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

β) Κατασκευάζουμε τον πίνακα της αντίδρασης σε συγκεντρώσεις (M), από  $t = 0$  μέχρι  $t = 10 \text{ min}$ , θεωρώντας  $x$  (M) την άγνωστη αρχική συγκέντρωση του  $\text{N}_2$ :

| M                    | $\text{N}_2(\text{g})$ | + | $3\text{H}_2(\text{g})$ | $\rightarrow$ | $2\text{NH}_3(\text{g})$ |
|----------------------|------------------------|---|-------------------------|---------------|--------------------------|
| Αρχικά ( $t = 0$ )   | $x$                    |   | 6                       |               | —                        |
| Μεταβολές            | -1                     |   | -3                      |               | 2                        |
| $t = 10 \text{ min}$ | $x - 1$                |   | 3                       |               | 2                        |

Από τον πίνακα αυτό φαίνεται ότι όταν έχουν αντιδράσει  $3 \text{ mol/L H}_2$  θα έχουν παραχθεί  $2 \text{ mol/L NH}_3$  και επομένως τη χρονική στιγμή  $t = 10 \text{ min}$  θα ισχύει:  $[\text{NH}_3] = 2 \text{ M}$ .

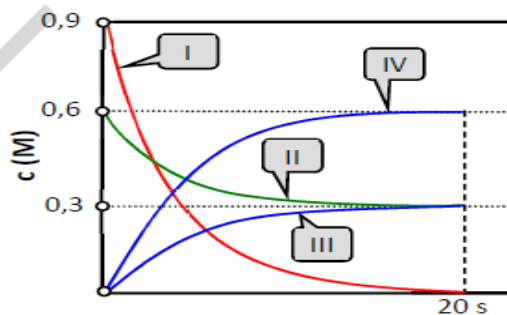
5. Οι γραφικές παραστάσεις των συγκεντρώσεων (σε M) των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση:



σε συνάρτηση με το χρόνο (σε s), φαίνονται στις παρακάτω τέσσερις καμπύλες (I, II, III και IV).

α) Ποια από τις καμπύλες αυτές αντιστοιχεί στην ουσία A, ποια στη B, ποια στη Γ και ποια στη Δ;

β) Να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων μετά το τέλος της αντίδρασης.



γ) Ποια είναι η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 20 s;

δ) Ποιες είναι οι τιμές των ρυθμών μείωσης των συγκεντρώσεων για τις ενώσεις A και B και ποιες οι τιμές των ρυθμών αύξησης των συγκεντρώσεων των Γ και Δ στα πρώτα 20 s;

ε) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή  $t = 20 \text{ s}$ ;

ΛΥΣΗ

α) Οι καμπύλες I και II αντιστοιχούν σε αντιδρώντα, καθώς σε αυτές οι συγκεντρώσεις μειώνονται με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, οι καμπύλες III και IV αντιστοιχούν στα προϊόντα, καθώς οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται. Μάλιστα, η καμπύλη I παρουσιάζει τριπλάσια μεταβολή στη συγκέντρωση (από  $0,9 \text{ M}$  σε  $0$ ) σε σχέση με τη καμπύλη II (από  $0,6 \text{ M}$  σε  $0,3 \text{ M}$ ), προφανώς γιατί η καμπύλη I αντιστοιχεί σε αντιδρών με 3πλάσιο συντελεστή. Έτσι, η καμπύλη I αντιστοιχεί στο σώμα B και η καμπύλη II στο σώμα A. Με ανάλογο τρόπο καταλαβαίνουμε ότι η καμπύλη IV αντιστοιχεί στο προϊόν Γ και επομένως η III αντιστοιχεί στο προϊόν Δ.

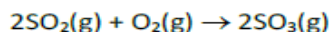
β) Από το διάγραμμα που δίνεται βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων για  $t = t_v$ , είναι:  $[B] = 0$ ,  $[A] = 0,3 \text{ M}$ ,  $[Γ] = 0,6 \text{ M}$ ,  $[Δ] = 0,3 \text{ M}$ .

$$\gamma) \quad v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(0,3 - 0,6) \text{ M}}{20 \text{ s}} = 0,015 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

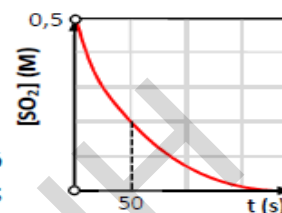
$$\delta) \quad v_A = v = 0,015 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}, \quad v_B = 3v = 0,045 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}, \quad v_{\Gamma} = 2v = 0,03 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}, \\ v_{\Delta} = v = 0,015 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}.$$

ε) Η χρονική στιγμή  $t = 20 \text{ s}$  αντιστοιχεί στο τέλος της αντίδρασης, οπότε  $v = 0$ .

6. Σε δοχείο σταθερού όγκου (V) εισάγονται ποσότητες  $\text{SO}_2(\text{g})$  και  $\text{O}_2(\text{g})$  και από  $t = 0$  διεξάγεται η αντίδραση:



Η μεταβολή της  $[\text{SO}_2]$  με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα.



α) Αν τη χρονική στιγμή  $t = 50 \text{ s}$  ισχύει:  $[\text{SO}_2] = 0,2 \text{ M}$ , τι από τα παρακάτω ισχύει για τη  $[\text{SO}_3]$  τη χρονική στιγμή  $t = 100 \text{ s}$ ;

A)  $[\text{SO}_3] = 0,6 \text{ M}$       B)  $[\text{SO}_3] = 1 \text{ M}$   
Γ)  $[\text{SO}_3] < 0,6 \text{ M}$       Δ)  $[\text{SO}_3] > 0,6 \text{ M}$

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ) i. Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης το χρονικό διάστημα  $0-50 \text{ s}$ . ii. Να συγκρίνετε την ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξή της μέχρι την ολοκλήρωσή της με την αρχική ταχύτητα  $v_0$  της αντίδρασης (μεγαλύτερη, μικρότερη, ίση). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΛΥΣΗ

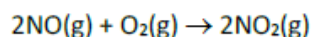
α) Επιλογή Γ.

β) Παρατηρούμε ότι τα πρώτα  $50 \text{ s}$  η μεταβολή της  $[\text{SO}_2(\text{g})]$  είναι  $0,3 \text{ M}$  και επομένως η  $[\text{SO}_3(\text{g})]$  την ίδια χρονική στιγμή θα είναι επίσης  $0,3 \text{ M}$ . Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επομένως στο χρονικό διάστημα  $50-100 \text{ s}$  η μεταβολή της  $[\text{SO}_2(\text{g})]$  θα είναι μικρότερη από  $0,3 \text{ M}$  και άρα η αύξηση της  $[\text{SO}_3(\text{g})]$  στο ίδιο διάστημα θα είναι μικρότερη από  $0,3 \text{ M}$ . Έτσι η  $[\text{SO}_3(\text{g})]$  τη χρονική στιγμή  $t = 100 \text{ s}$  θα είναι μικρότερη από  $0,6 \text{ M}$ .

$$\gamma) \text{ i. } \quad v = -\frac{\Delta[\text{SO}_2]}{2\Delta t} = -\frac{[\text{SO}_2]_{\text{τελ}} - [\text{SO}_2]_{\text{αρχ}}}{2\Delta t} = \frac{0,3}{2 \cdot 50} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

ii. Καθώς, όπως είπαμε, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επομένως η μεγαλύτερη ταχύτητα της αντίδρασης θα αντιστοιχεί για  $t = 0$ . Έτσι θα ισχύει:  $v_0 > v(0 \rightarrow t_v)$ .

7. Σε δοχείο σταθερού όγκου  $1 \text{ L}$  εισάγουμε  $0,6 \text{ mol NO}$  και  $0,6 \text{ mol O}_2$ . Θερμαίνουμε το μίγμα σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε αρχίζει η αντίδραση:



Κατά διάρκεια της αντίδρασης η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, ενώ η πίεση στο δοχείο ελαττώνεται και σταθεροποιείται μετά από χρόνο  $t_v = 2 \text{ min}$ .

α) Να εξηγήσετε πού οφείλεται η μεταβολή στην τιμή της πίεσης.

β) Να προσδιορίσετε τη σύσταση του μίγματος (σε mol) που υπάρχει στο δοχείο μετά τη σταθεροποίηση της πίεσης.

γ) Να υπολογίσετε το μέσο ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης του  $\text{NO}$ , καθώς και τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για όλη τη διάρκειά της.

#### ΛΥΣΗ

α) Με την πάροδο του χρόνου ο συνολικός αριθμός mol των αερίων στο δοχείο μειώνεται, καθώς σε κάθε 3 mol αντιδρώντων (συνολικά) αντιστοιχούν 2 mol προϊόντων.

Εφ' όσον τα μεγέθη  $V$  και  $T$  διατηρούνται σταθερά, η συνεχής μείωση του συνολικού αριθμού mol θα επιφέρει τη συνεχή μείωση της πίεσης (από την καταστατική εξίσωση των αερίων,  $P_{ολ} \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$ ). Μετά το τέλος της αντίδρασης, παύει πια η μείωση του αριθμού των mol των αερίων και επομένως από εκεί και πέρα η ολική πίεση παραμένει σταθερή.

β) Για την παραπάνω αντίδραση καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

| mol                      | 2NO(g) | + O <sub>2</sub> (g) | → | 2NO <sub>2</sub> (g) |
|--------------------------|--------|----------------------|---|----------------------|
| Αρχικά (t = 0)           | 0,6    | 0,6                  |   | —                    |
| Μεταβολές                | -0,6   | -0,3                 |   | 0,6                  |
| Τελικά (t <sub>v</sub> ) | —      | 0,3                  |   | 0,6                  |

γ) Ο μέσος ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του NO υπολογίζεται ως εξής:

$$v_{\text{NO}} = -\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = -\frac{[\text{NO}]_{\text{τελ}} - [\text{NO}]_{\text{αρχ}}}{2 - 0} = -\frac{0 - 0,6}{2} = 0,3 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Για τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης έχουμε:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = 0,15 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

#### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ (ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ – ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ) Καλή εξάσκηση!

1. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι ακόλουθες προτάσεις.

α) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μόνο των ενδόθερμων αντιδράσεων.

β) Αν η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 40°C θα τετραπλασιάσει την ταχύτητα της αντίδρασης.

γ) Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου στο οποίο διεξάγεται η αντίδραση:  $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$ , η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται (διπλασιάζεται).

δ) Σκόνη Zn(s) μάζας m αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl ταχύτερα από ό,τι σύρμα Zn(s) της ίδιας μάζας.

#### ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λανθασμένη. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων. Άρα, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται ανεξάρτητα αν είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

β) Λανθασμένη. Αν η αντίδραση στους  $\theta^\circ\text{C}$  έχει ταχύτητα  $v$ , στους  $(\theta + 10)^\circ\text{C}$  θα έχει ταχύτητα  $2v$ , στους  $(\theta + 20)^\circ\text{C}$  θα έχει ταχύτητα  $2 \cdot (2v) = 4v$ , στους  $(\theta + 30)^\circ\text{C}$  θα έχει ταχύτητα  $2 \cdot (4v) = 8v$  και στους  $(\theta + 40)^\circ\text{C}$  θα έχει ταχύτητα  $2 \cdot (8v) = 16v$ . Με άλλα λόγια, η ταχύτητα τα 16πλασιαστεί.

γ) Λανθασμένη. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, μειώνεται η πίεση στο δοχείο με αποτέλεσμα να μειώνονται και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται.



δ) Σωστό. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης στην οποία συμμετέχουν στερεά αντιδρώντα εξαρτάται από την επιφάνεια επαφής του στερεού, καθώς όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το στερεό τόσο μεγαλύτερη η ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι, η σκόνη Zn(s) αντιδρά ταχύτερα με περίσσεια διαλύματος HCl από ό,τι το σύρμα Zn(s) της ίδιας μάζας.

2. Όταν προστεθεί περίσσεια σκόνης  $\text{MgCO}_3(\text{s})$  σε 50 mL διαλύματος HCl 1 M λαμβάνει χώρα η αντίδραση:  $\text{MgCO}_3(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{CO}_2(\text{g})$ .

α) Να προβλέψετε την επίδραση που θα έχουν οι ακόλουθες μεταβολές (i-vii) στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης (βραδύτερη - ταχύτερη - ίδια). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Εκτός από τη μεταβολή vii η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

i. Ίδια ποσότητα  $\text{MgCO}_3$  προστίθεται υπό τη μορφή μεγαλύτερων κόκκων σκόνης.

ii. 100 mL διαλύματος HCl 1 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

iii. 50 mL διαλύματος HCl 2 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

iv. 25 mL διαλύματος HCl 2 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

v. Ίσος όγκος νερού προστίθεται στο οξύ πριν από την προσθήκη του  $\text{MgCO}_3(\text{s})$ .

vi. 0,01 mol NaOH(s) διαλύεται στο οξύ πριν την προσθήκη του  $\text{MgCO}_3(\text{s})$ , χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος.

vii. Αύξηση στη θερμοκρασία του διαλύματος.

β) Να υπολογίσετε το συνολικό όγκο του  $\text{CO}_2(\text{g})$  σε STP που θα σχηματιστεί σε καθεμία από τις περιπτώσεις (i-vii).

#### ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) i. Βραδύτερη, γιατί οι μεγαλύτεροι κόκκοι μειώνουν την επιφάνεια επαφής του στερεού αντιδρώντος και άρα μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.

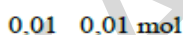
ii. Ίδια. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι η ίδια.

iii. Ταχύτερη. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι μεγαλύτερη.

iv. Ταχύτερη. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι μεγαλύτερη.

v. Βραδύτερη, γιατί η συγκέντρωση του HCl μειώνεται με την προσθήκη νερού, λόγω αραίωσης.

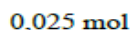
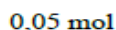
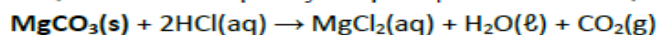
vi. Βραδύτερη. Η προσθήκη της ποσότητας του NaOH(s) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του HCl, λόγω αντίδρασης (εξουδετέρωσης):



Η ποσότητα του HCl που απομένει είναι  $0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ mol}$  που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση  $0,04/0,05 = 0,8 \text{ M}$  (μικρότερη).

vii. Ταχύτερη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται.

β) Καθώς το  $\text{MgCO}_3(\text{s})$  είναι σε περίσσεια η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου  $\text{CO}_2(\text{g})$  εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητα του HCl. Η αρχική ποσότητα του HCl είναι  $n = 0,05 \text{ mol}$  και επομένως θα προκύψουν συνολικά  $0,025 \text{ mol CO}_2(\text{g})$ :



Η ποσότητα αυτή του  $\text{CO}_2(\text{g})$  αντιστοιχεί σε  $V = 0,025 \cdot 22,4 = 0,56 \text{ L}$ .

i. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι  $0,025 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  ή  $0,56 \text{ L}$ .

ii. Η ποσότητα του HCl είναι  $n = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ mol}$  και επομένως η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου  $\text{CO}_2(\text{g})$  θα είναι  $0,05 \text{ mol}$  που αντιστοιχεί σε  $1,12 \text{ L}$ .

iii. Η ποσότητα του HCl είναι  $n = 0,05 \cdot 2 = 0,1 \text{ mol}$  και επομένως η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου  $\text{CO}_2(\text{g})$  θα είναι  $0,05 \text{ mol}$  που αντιστοιχεί σε  $1,12 \text{ L}$ .

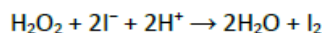
iv. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται ( $n = 0,025 \cdot 2 = 0,05 \text{ mol}$ ) και επομένως θα προκύψουν πάλι  $0,025 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  ή  $0,56 \text{ L}$ .

v. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι  $0,025 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  ή  $0,56 \text{ L}$ .

vi. Λόγω της αντίδρασης με το NaOH η ποσότητα του HCl είναι τώρα  $0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ mol}$  και επομένως σχηματίζονται  $0,02 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  ή  $0,448 \text{ L}$ .

vii. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι  $0,025 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  ή  $0,56 \text{ L}$ .

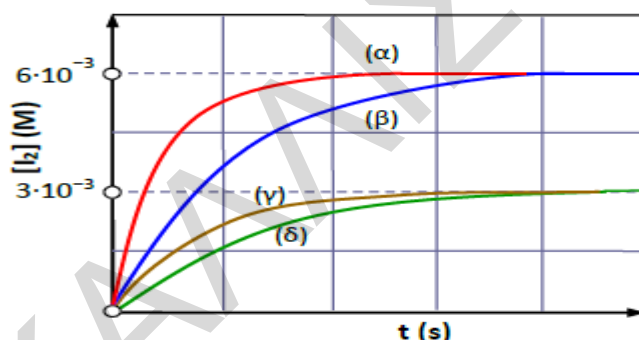
### 3. Θέλουμε να μελετήσουμε την κινητική της αντίδρασης:



Για το σκοπό αυτό πραγματοποιούμε 4 πειράματα. Όλες οι πειραματικές συνθήκες εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί, στον οποίο σημειώνονται με  $[\text{I}^-]_0$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  και  $[\text{H}^+]_0$  οι αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις (για  $t = 0$ ).

|           | $[\text{I}^-]_0 \text{ (M)}$ | $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \text{ (M)}$ | $[\text{H}^+]_0 \text{ (M)}$ | $\theta \text{ (}^\circ\text{C)}$ | Καταλύτης |
|-----------|------------------------------|--|------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| Πείραμα 1 | $6,0 \cdot 10^{-3}$          | $3,0 \cdot 10^{-3}$                    | $6,0 \cdot 10^{-3}$          | 20                                | όχι       |
| Πείραμα 2 | $1,2 \cdot 10^{-2}$          | $6,0 \cdot 10^{-3}$                    | $1,2 \cdot 10^{-2}$          | 20                                | όχι       |
| Πείραμα 3 | $6,0 \cdot 10^{-3}$          | $3,0 \cdot 10^{-3}$                    | $6,0 \cdot 10^{-3}$          | 40                                | όχι       |
| Πείραμα 4 | $1,2 \cdot 10^{-2}$          | $6,0 \cdot 10^{-3}$                    | $1,2 \cdot 10^{-2}$          | 20                                | ναι       |

Στη συνέχεια καταγράφονται στους ίδιους άξονες οι καμπύλες των συγκεντρώσεων του σχηματιζόμενου  $\text{I}_2(\text{aq})$  στα 4 πειράματα:



α) Να αντιστοιχήσετε τα 4 πειράματα (1-4) με τις 4 καμπύλες (α-δ). β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας: i. Υπολογίζοντας την τελική συγκέντρωση του  $\text{I}_2(\text{aq})$  σε όλα τα πειράματα. ii. Σε σχέση με τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης.

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ** α) Πείραμα 1: Καμπύλη (δ). Πείραμα 2: Καμπύλη (β). Πείραμα 3 Καμπύλη (γ). Πείραμα 4: Καμπύλη (α).

β) Και στα 4 πειράματα οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Έτσι, οι τελικές ποσότητες  $\text{I}_2$  θα είναι:  $[\text{I}_2]_{\text{τελ}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ .

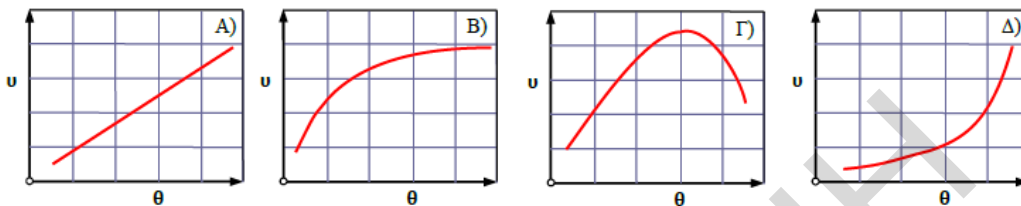
Επομένως, στα πειράματα 1 και 3 ισχύει:  $[\text{I}_2]_{\text{τελ}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ενώ στα πειράματα 2 και 4 ισχύει  $[\text{I}_2]_{\text{τελ}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Τελικά:

Στα πειράματα 1 και 3 η μόνη παράμετρος που αλλάζει είναι η θερμοκρασία. Στο πείραμα 3 η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη και η ταχύτητα σχηματισμού του  $I_2(aq)$  θα είναι μεγαλύτερη (μεγαλύτερος ρυθμός αποτελεσματικών συγκρούσεων)

Στα πειράματα 2 και 4 η μόνη παράμετρος που αλλάζει είναι ο καταλύτης. Το πείραμα 4 γίνεται παρουσία καταλύτη που αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

4. Ποια από τις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αντιπροσωπεύει καλύτερα την ταχύτητα μιας ενζυμικά καταλυόμενης αντίδρασης στον ανθρώπινο οργανισμό σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.



Επιλογή Γ. Η δράση των ενζύμων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως, σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία του ανθρώπινου οργανισμού ( $37^\circ C$ ) αρχίζουν να αδρανοποιούνται λόγω αλλαγών στη δομή τους, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητάς τους και τελικά τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης την οποία καταλύουν.

#### ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

ΛΥΜΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ Καλή εξάσκηση!

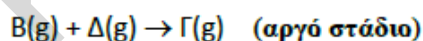
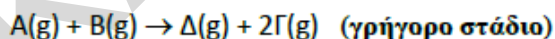
1. Η αντίδραση:  $2A(g) + B(g) \rightarrow 3\Gamma(g)$  πραγματοποιείται σε κατάλληλες συνθήκες σε δοχείο όγκου 2 L. Οι αρχικές ποσότητες των A και B είναι ίσες με 5 mol το καθένα. Μετά από  $t = 10$  s από την έναρξη της αντίδρασης, στο δοχείο της αντίδρασης βρέθηκαν 3 mol του Γ.

α) Ποιες οι ποσότητες των A και B υπάρχουν στο δοχείο για  $t = 10$  s;

β) Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης για το διάστημα 0-10 s.

γ) i. Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι  $v = k[A][B]$ . Η αντίδραση είναι απλή ή γίνεται σε στάδια; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας και να καθορίσετε την τάξη της αντίδρασης.

ii. Να εξετάσετε αν ο μηχανισμός:



μπορεί να είναι ένας πιθανός μηχανισμός για την αντίδραση.

ΛΥΣΗ

α) Κατασκευάζουμε τον γνωστό πίνακα με τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων:

| (mol)                | 2A(g)  | + B(g) | → | 3Γ(g) |
|----------------------|--------|--------|---|-------|
| Αρχικά ( $t = 0$ )   | 5      | 5      |   | —     |
| Μεταβολές            | -2x    | -x     |   | 3x    |
| Τελικά ( $t = 10$ s) | 5 - 2x | 5 - x  |   | 3x    |

Με βάση τα δεδομένα της αντίδρασης θα ισχύει:  $3x = 3$ , άρα:  $x = 1$  mol. Άρα, οι ποσότητες

των Α και Β στο δοχείο για  $t = 10 \text{ s}$  θα είναι:  $5 - 2x = 3 \text{ mol A}$  και  $5 - x = 4 \text{ mol B}$ .

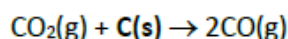
β) Η ταχύτητα ορίζεται από τη σχέση: 
$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$$

Έτσι: 
$$v = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1,5 \text{ M}}{10 \text{ s}} = 0,05 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

γ) i. Αν η αντίδραση ήταν απλή ο νόμος ταχύτητας θα ήταν της μορφής:  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$  και η αντίδραση θα ήταν 3ης τάξης. Επειδή ο νόμος ταχύτητας είναι της μορφής:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$  η αντίδραση θα είναι 2ης τάξης και άρα θα γίνεται σε στάδια.

ii. Σε ένα πιθανό μηχανισμό, το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της (συνολικής) αντίδρασης είναι το αργό στάδιο. Στον προτεινόμενο μηχανισμό, ο νόμος ταχύτητας θα ήταν της μορφής:  $v = k \cdot [B] \cdot [\Delta]$ , όπου  $\Delta$  είναι το ενδιάμεσο της αντίδρασης. Επομένως, ο μηχανισμός που αναφέρεται δεν είναι δυνατός.

2. Σε ένα δοχείο, που κλείνεται με ευκίνητο έμβολο και το οποίο περιέχει ποσότητα  $\text{CO}_2$  εισάγεται περίσσεια σκόνης  $\text{C(s)}$  σε λεπτό διαμερισμό. Το σύστημα θερμαίνεται στους  $227^\circ\text{C}$ , οπότε αρχίζει να αντιδρά σύμφωνα με την απλή αντίδραση:



Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι  $v_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ενώ η πίεση διατηρείται σταθερή στις  $4,1 \text{ atm}$ . Να υπολογιστούν:

α) Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

β) Οι συγκεντρώσεις των αερίων μέσα στο δοχείο, όταν η ταχύτητα της αντίδρασης

είναι  $v_2 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Δίνεται:  $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

ΛΥΣΗ

α) Κατά την έναρξη της αντίδρασης το μοναδικό αέριο που υπάρχει στο δοχείο της αντίδρασης είναι το  $\text{CO}_2$ . Από την καταστατική εξίσωση των (ιδανικών) αερίων, έχουμε:

$$P \cdot V_1 = n_1 \cdot R \cdot T,$$

όπου  $n_1$  τα αρχικά mol του  $\text{CO}_2$ . Από την εξίσωση αυτή προκύπτει:

$$P = \frac{n_1}{V_1} \cdot RT = [\text{CO}_2]_1 \cdot RT, \quad [\text{CO}_2]_1 = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{4,1}{0,082 \cdot 500} = 0,1 \text{ M}$$

Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$v_1 = k \cdot [\text{CO}_2]_1, \quad k = \frac{v_1}{[\text{CO}_2]_1} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$



$$\beta) \text{ Τη χρονική στιγμή } t_2 \text{ ισχύει: } [\text{CO}_2]_2 = \frac{u_2}{k} = \frac{10^{-5}}{4 \cdot 10^{-4}} = 0,025 \text{ M}$$

Στην περίπτωση αυτή στο δοχείο της αντίδρασης θα συνυπάρχουν το  $\text{CO}_2$  που δεν έχει αντιδράσει ακόμη σε συγκέντρωση  $[\text{CO}_2]_2$  με το  $\text{CO}$  που έχει παραχθεί σε συγκέντρωση  $[\text{CO}]_2$ . Από την καταστατική εξίσωση, έχουμε:

$$P \cdot V_2 = (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}) \cdot R \cdot T, \quad P = \frac{(n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}})}{V_2} \cdot R \cdot T = ([\text{CO}_2] + [\text{CO}]) \cdot R \cdot T$$

$$[\text{CO}_2] + [\text{CO}] = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{4,1}{0,082 \cdot 500} = 0,1 \text{ M}$$

Από τη γνωστή συγκέντρωση του  $\text{CO}_2$ , προκύπτει:  $[\text{CO}]_2 = 0,075 \text{ M}$ .

**3. Για προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας της αντίδρασης:  $2\text{A} + \text{B} + \Gamma \rightarrow$  προϊόντα, έγιναν 4 πειράματα σε δοχείο όγκου  $V = 1 \text{ L}$  στην ίδια θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στο πίνακα που ακολουθεί:**

|           | αρχική [A],<br>M | αρχική [B],<br>M | αρχική [Γ],<br>M | αρχική ταχύτητα,<br>$\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$ |
|-----------|------------------|------------------|------------------|--|
| Πείραμα 1 | 0,1              | 0,1              | 0,1              | $3 \cdot 10^{-4}$                                    |
| Πείραμα 2 | 0,3              | 0,2              | 0,1              | $1,8 \cdot 10^{-3}$                                  |
| Πείραμα 3 | 0,3              | 0,1              | 0,1              | $9 \cdot 10^{-4}$                                    |
| Πείραμα 4 | 0,3              | 0,2              | 0,2              | $3,6 \cdot 10^{-3}$                                  |

**α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης;**

**β) Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης;**

**γ) Στο πείραμα 4 σε κάποια χρονική στιγμή  $t$  η ποσότητα του A είναι ίση με  $0,1 \text{ mol}$ . Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική αυτή στιγμή;**

Η μέθοδος αυτή για τον προσδιορισμό του νόμου της ταχύτητας μιας αντίδρασης αναφέρεται ως **μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων**.

ΛΥΣΗ

α) Έστω  $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^z$  ο νόμος ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης. Τον εφαρμόζουμε διαδοχικά για τα 4 πειράματα:

$$3 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,1^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z \quad (1)$$

$$18 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,3^x \cdot 0,2^y \cdot 0,1^z \quad (2)$$

$$9 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,3^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z \quad (3)$$

$$36 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,3^x \cdot 0,2^y \cdot 0,2^z \quad (4)$$

Διαιρώντας κατά μέλη την εξίσωση (3) με την (1), έχουμε:

$$\frac{(3)}{(1)}: \frac{9}{3} = \frac{0,3^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z}{0,1^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z}, \quad 3 = \left(\frac{0,3}{0,1}\right)^x, \quad x=1$$

Με ανάλογο τρόπο, διαιρώντας κατά μέλη την (2) με την (3), έχουμε:

$$\frac{(2)}{(3)}: \frac{18}{9} = \frac{0,3^x \cdot 0,2^y \cdot 0,1^z}{0,3^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z}, \quad 2 = \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^y, \quad y=1$$

Τέλος, διαιρώντας κατά μέλη την (4) με την (2), έχουμε:

$$\frac{(4)}{(2)}: \frac{36}{18} = \frac{0,3^x \cdot 0,2^y \cdot 0,2^z}{0,3^x \cdot 0,2^y \cdot 0,1^z}, \quad 2 = \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^z, \quad z=1$$

Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι:  $v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [\Gamma]$

β) Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης υπολογίζεται με αντικατάσταση σε μία οποιαδήποτε από τις σχέσεις (1) - (4), π.χ. στην (1):

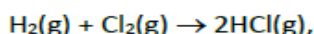
$$3 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,1, \quad 3 \cdot 10^{-4} = k \cdot 10^{-3}, \quad k = 0,3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

γ) Κατασκευάζουμε το γνωστό πίνακα με τις ποσότητες των αντιδρώντων από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή t:

| (mol)          | 2A       | + | B       | + | Γ       | → | προϊόντα |
|----------------|----------|---|---------|---|---------|---|----------|
| Αρχικά (t = 0) | 0,3      |   | 0,2     |   | 0,2     |   |          |
| Αντιδρούν      | -2x      |   | -x      |   | -x      |   |          |
| Τελικά (t)     | 0,3 - 2x |   | 0,2 - x |   | 0,2 - x |   |          |

Ισχύει:  $0,3 - 2x = 0,1$ ,  $x = 0,1$ . Επομένως, οι συγκεντρώσεις των 3 αντιδρώντων συστατικών τη χρονική στιγμή t θα είναι:  $[A] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[B] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[\Gamma] = 0,1 \text{ M}$ . Η ταχύτητα τη χρονική στιγμή t θα είναι:  $v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [\Gamma] = 0,3 \cdot 0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 3 \cdot 10^{-4}$  (βλέπε πείραμα 1).

4. Σε δοχείο όγκου 2 L εισάγονται 14,6 g ισομοριακού μίγματος H<sub>2</sub> και Cl<sub>2</sub>. Το μίγμα θερμαίνεται και πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία η αντίδραση (1):



Για την αντίδραση αυτή ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκε πειραματικά ότι είναι:  $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$  ( $k = 5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Διαπιστώθηκε ότι μετά από  $t_1 = 20 \text{ s}$  έχουν ελευθερωθεί  $q_1 = 5,28 \text{ kcal}$  και μετά από  $t_2 = 40 \text{ s}$  από την έναρξη της αντίδρασης έχουν ελευθερωθεί επιπλέον  $q_2 = 1,76 \text{ kcal}$ .

α) Να υπολογιστεί ο αριθμός των mol του HCl που έχει παραχθεί μετά από 20 s, καθώς και η ταχύτητα  $v_1$  της αντίδρασης για  $t = t_1$ .

β) Να υπολογιστεί ο αριθμός των mol του HCl που έχει παραχθεί μετά από 40 s, καθώς και η ταχύτητα  $v_2$  της αντίδρασης για  $t = t_2$ . Να εξηγήσετε γιατί  $v_2 < v_1$  και γιατί  $q_2 < q_1$ .

Η αντίδραση (1) έχει  $\Delta H = -44 \text{ kcal}$ . Όλα τα ποσά θερμότητας και η ενθαλπία μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες.

### ΛΥΣΗ

α) Έστω  $x$  ο αριθμός mol κάθε συστατικού στο αρχικό μίγμα H<sub>2</sub> και Cl<sub>2</sub>.

$$2x + 71x = 14,6, \quad 73x = 14,6, \quad x = 0,2 \text{ mol}$$

| (mol)                         | H <sub>2</sub> (g) | + Cl <sub>2</sub> (g) | → 2HCl(g), ΔH = -44 kcal |
|-------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| Αρχικά (t = 0)                | 0,2                | 0,2                   | —                        |
| Αντιδρούν                     | -y                 | -y                    | —                        |
| Παράγονται                    | —                  | —                     | 2y                       |
| Τελικά (t <sub>1</sub> = 20s) | 0,2 - y            | 0,2 - y               | 2y                       |

Με βάση το ποσό θερμότητας που εκλύεται από  $t = 0$  μέχρι  $t_1 = 20 \text{ s}$  θα ισχύει:  $44y = 5,28$ ,  $y = 0,12 \text{ mol}$ . Επομένως, τη χρονική στιγμή  $t_1 = 20 \text{ s}$  θα έχουμε στο δοχείο:  $0,2 - y = 0,08 \text{ mol H}_2$ ,  $0,2 - y = 0,08 \text{ mol Cl}_2$  και  $2y = 0,24 \text{ mol HCl}$ .

Η ταχύτητα της αντίδρασης θα υπολογιστεί από τη σχέση:  $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$ . Αντικαθιστώντας προκύπτει:  $v_1 = 5 \cdot 0,04 \cdot 0,04 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ .

β) Για το χρονικό διάστημα  $\Delta t = t_1 - t_2$  συμπληρώνουμε τον εξής πίνακα:

| (mol)                         | H <sub>2</sub> (g) | + Cl <sub>2</sub> (g) | → 2HCl(g), ΔH = -44 kcal |
|-------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| Αρχικά (t = 0)                | 0,08               | 0,08                  | 0,24                     |
| Αντιδρούν                     | -ω                 | -ω                    | —                        |
| Παράγονται                    | —                  | —                     | 2ω                       |
| Τελικά (t <sub>1</sub> = 20s) | 0,08 - ω           | 0,08 - ω              | 0,24 + 2ω                |

Με βάση το ποσό θερμότητας που εκλύεται από  $t_1 = 20 \text{ s}$  μέχρι  $t_2 = 40 \text{ s}$ , ισχύει:

$$44\omega = 1,76, \quad \omega = 0,04 \text{ mol}$$

Τη χρονική στιγμή  $t_1 = 20 \text{ s}$  θα έχουμε στο δοχείο:  $0,08 - \omega = 0,04 \text{ mol H}_2$ ,  $0,08 - \omega = 0,04 \text{ mol Cl}_2$  και  $0,24 + 2\omega = 0,32 \text{ mol HCl}$ .

Η ταχύτητα της αντίδρασης θα υπολογιστεί από τη σχέση:  $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$ . Αντικαθιστώντας, προκύπτει:  $v_2 = 5 \cdot 0,02 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ . Παρατηρούμε ότι προφανώς ισχύει:  $v_2 < v_1$ , καθώς με την πάροδο του χρόνου μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, οπότε μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, ισχύει:  $q_2 < q_1$ , δηλαδή ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας μειώνεται, όσο η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται.

Καλή συνέχεια.....