

1^η Άσκηση

Η σταθερά δύναμης κ για το μόριο ${}^7\text{Li}^{19}\text{F}$ είναι ίση με 250 N m^{-1} , ενώ το μήκος δεσμού είναι $r = 156 \text{ pm}$. Να σχεδιάσετε σε κλίμακα το ενεργειακό διάγραμμα για τα πέντε πρώτα επίπεδα περιστροφής, στα επίπεδα δόνησης $\nu = 0$ και $\nu = 1$.

Απάντηση

Για να βρούμε τις γραμμές στους κλάδους R και P του φάσματος, χρειάζεται να υπολογισθεί πρώτα το μέγεθος, $\bar{\nu}$. Αυτό θα γίνει υπολογίζοντας κατά σειρά τα μεγέθη μ , I και B .

$$\mu = \frac{(6,941)(18,998)}{(6,941 + 18,998)} = 5,084 \text{ amu}$$

$$I = \mu r^2 = (5,084 \text{ amu})(1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg amu}^{-1})(156,0 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 = 2,055 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8(3,14)^2 (2,998 \cdot 10^9 \text{ m s}^{-1})(2,055 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2)} = 136,35 \text{ m}^{-1} \\ = 1,364 \text{ cm}^{-1}$$

Συνεπώς:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{\kappa}{\mu} \right)^{1/2} = \frac{1}{2(3,14)(2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1})} \left[\frac{250,0 \text{ N m}^{-1}}{(5,084 \text{ amu})(1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg amu}^{-1})} \right]^{1/2} \\ = 913,88 \text{ cm}^{-1}$$

Η κατασκευή του διαγράμματος των ενεργειακών σταθμών γίνεται με βάση την εξίσωση:

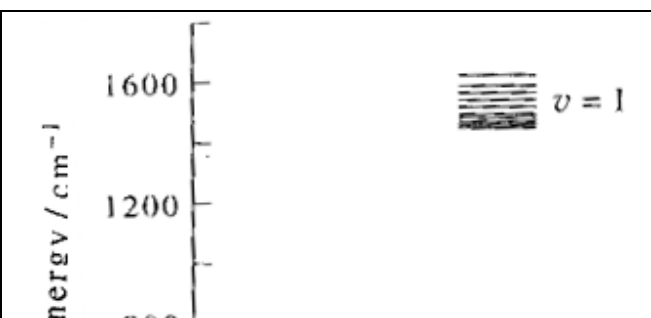
$$\bar{E}_{\nu,J} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} + \bar{B}J(J+1)$$

$$\bar{E}_{0,J} = 456,94 \text{ cm}^{-1} + (1,364 \text{ cm}^{-1})J(J+1)$$

$$\bar{E}_{1,J} = 1370,82 \text{ cm}^{-1} + (1,364 \text{ cm}^{-1})J(J+1)$$

Για την κατασκευή του διαγράμματος των ενεργειακών σταθμών θα χρησιμοποιήσουμε τον ακόλουθο πίνακα:

J	$\bar{E}_{0,J}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{E}_{1,J}/\text{cm}^{-1}$
0	456,94	1370,82
1	459,67	1373,55
2	465,12	1379,00
3	473,31,0	1387,19



4	484,22	1398,10	
---	--------	---------	--

2^η Άσκηση

Με βάση την προηγούμενη άσκηση, σε ένα πείραμα απορρόφησης, να προσδιορίσετε τις επιτρεπτές μεταπτώσεις και να υπολογίσετε τις συχνότητες των πέντε πρώτων γραμμών των κλάδων R και P του φάσματος δόνησης – περιστροφής του ${}^6\text{Li}^{19}\text{F}$.

Απάντηση

Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις υπολογίζονται με βάση τους κανόνες επιλογής που είναι:

$\Delta v = +1$ και $\Delta J = \pm 1$. Συνεπώς οι συχνότητες των γραμμών στους κλάδους R και P είναι:

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu} + 2B(J+1) = 963,7 \text{ cm}^{-1} + 2(1,516 \text{ cm}^{-1})(J+1) \quad J = 0,1,2, \dots$$

$$\bar{\nu}_P = \bar{\nu} - 2J = 963,7 \text{ cm}^{-1} - 2(1,516 \text{ cm}^{-1})J \quad J = 0,1,2, \dots$$

Οι πρώτες επιτρεπτές μεταπτώσεις στους κλάδους R και P φαίνονται στους παρακάτω πίνακες:

κλάδος R	Μετάπτωση ($J'' \rightarrow J'$)	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
	0→1	966,7
	1→2	969,7
	2→3	972,8
	3→4	975,8

κλάδος P	Μετάπτωση ($J'' \rightarrow J'$)	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
	0→1	960,7
	1→2	957,6
	2→3	954,6
	3→4	951,6

3^η Άσκηση

A) Έστω ότι η πρώτη μετάπτωση λόγω δόνησης, για το μόριο του HF εμφανίζεται στα 2700 cm^{-1} . Να υπολογισθεί α) η συχνότητα σε cm^{-1} , για την ίδια μετάπτωση, για το μόριο του NO, υποθέτοντας ότι η σταθερά δύναμής του είναι 30% μεγαλύτερη από αυτή του HF και β) ο λόγος της ενέργειας μηδενικής στάθμης του HF προς εκείνη του NO.

B) Να βρεθεί η μετάπτωση που αντιστοιχεί σε κυματαριθμό $11,34 \text{ cm}^{-1}$, στο φάσμα περιστροφής του $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Δίνονται οι ατομικές διαμέτροι: C = 213 pm και O = 177 pm.

Απάντηση

A) α) Γράφοντας την εξίσωση για το ΔE τόσο για το NO όσο και για το HF και διαιρώντας κατά

$$\text{μέλη έχουμε: } \frac{\Delta E(\text{NO})}{\Delta E(\text{HF})} = \left(\frac{k_{\text{NO}}}{k_{\text{HF}}} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{\text{HF}}}{\mu_{\text{NO}}} \right)^{1/2}.$$

Οι ανηγμένες μάζες των NO και HF είναι:

$$\mu_{\text{NO}} = \frac{(14 \times 16)}{(14 + 16)} (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}) = 1,24 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{και } \mu_{\text{HF}} = \frac{(1 \times 19)}{(1 + 19)} (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}) = 1,56 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Αντικαθιστώντας υπολογίζουμε το λόγο των ενεργειών:

$$\frac{\Delta E(\text{NO})}{\Delta E(\text{HF})} = \left(\frac{k_{\text{NO}}}{k_{\text{HF}}} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{\text{HF}}}{\mu_{\text{NO}}} \right)^{1/2} = (1,30)^{1/2} \left(\frac{1,56 \cdot 10^{-27}}{1,24 \cdot 10^{-26}} \right)^{1/2} = 0,4044$$

$$\text{Άρα: } \Delta E(\text{NO}) = 0,4044 \times 2700 \text{ cm}^{-1} = 1092 \text{ cm}^{-1}$$

β) Η ενέργεια μηδενικής στάθμης είναι το μισό της ενέργειας της πρώτης μετάπτωσης, άρα ο λόγος των δύο ενεργειών μηδενικής στάθμης είναι $2700/1092 = 2,473$.

B) Η συχνότητα μετάβασης σχετίζεται με τη σταθερά περιστροφής με την επόμενη σχέση, με άγνωστο το J . $h\nu = \Delta E = hcB[J(J+1) - (J-1)J] = 2hcBJ$

Η σταθερά περιστροφής εκφρασμένη σε κυματαριθμούς δίνεται από τη σχέση: $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις έχουμε: $\nu = 2cBJ = \frac{hJ}{4\pi^2 I}$, όπου $I = m \cdot r^2$.

Επίσης η ανηγμένη μάζα, μ , δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = \left(\frac{12 \cdot 15,9949 \cdot (1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg})^2}{(12 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} + 15,9949 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27}) \text{ kg}} \right) = 1,1385 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\nu = c\bar{\nu} = (2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (11,34 \text{ cm}^{-1}) = 3,38 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \Leftrightarrow$$

$$\text{Συνεπώς: } \nu = 3,38 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}) \cdot J}{4 \times (3,14)^2 \cdot 1,1385 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot \left(\left(\frac{213+177}{2} \right) \times 10^{-12} \text{ m} \right)^2} \Leftrightarrow J = 9$$

4^η Άσκηση

A) Θεωρείστε ότι στο μόριο HA ένα άτομο H περιστρέφεται γύρω από ένα άτομο A, το οποίο θεωρείται σταθερό. Η ροπή αδράνειας του μορίου είναι $4,31 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Να υπολογισθεί: α) το μήκος δεσμού του μορίου HA και β) το μέγιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, που μπορεί να προκαλέσει περιστροφή του μορίου.

B) Ποια από τα παρακάτω μόρια αναμένετε να δίνουν φάσμα IR και γιατί;



Απάντηση

A) α) Η ροπή αδράνειας δίνεται από τη σχέση: $I = m \cdot r^2$, όπου m είναι η μάζα του ατόμου του H και r το μήκος του δεσμού HA

$$\text{Συνεπώς: } I = 4,31 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = \left(\frac{1}{6,023 \cdot 10^{23}} \text{ g} \right) \cdot r^2 = (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}) \cdot r^2$$

$$\Leftrightarrow r^2 = (2,5921 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2) \Leftrightarrow r = 161 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 161 \text{ pm}$$

β) Ομως:

$$E_{\text{ακτ.}} = \Delta E_{\text{περ}} \Leftrightarrow h\nu = 2Bhc \Leftrightarrow \frac{hc}{\lambda} = 2 \frac{h^2c}{8\pi^2cI} \Leftrightarrow \lambda = \frac{8\pi^2Ihc^2}{2h^2c} = \frac{4\pi^2Ic}{h} \Leftrightarrow$$

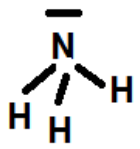
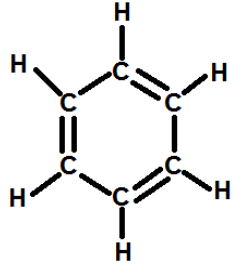
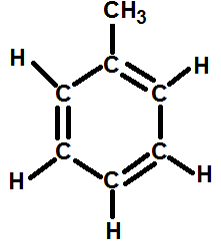
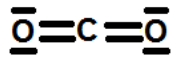
$$\lambda = \frac{4 \cdot 3,14^2 (4,31 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2) (2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{kg} \cdot \text{s}^{-1})} = 0,77 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 0,77 \text{ mm}$$

B) Για να μπορούμε να παρατηρήσουμε «καθαρές» περιστροφικές μεταπτώσεις, τα προς μελέτη μόρια πρέπει να έχουν μόνιμη διπολική ροπή. Συνεπώς, αφού πρώτα κατασκευάσουμε τις δομές Lewis των προς συζήτηση μορίων, συμπεραίνουμε ότι μόνο το H_2 **δεν δίνει φάσμα IR**.

*Τα πολυατομικά μόρια με διπολική ροπή μηδέν (CO_2 , βενζόλιο) δεν παρουσιάζουν φάσματα περιστροφής, γιατί δεν έχουν μεταβολές στη διπολική τους ροπή κατά την περιστροφή. Ωστόσο, απορροφούν στην περιοχή υπερύθρου λόγω της δόνησης του μορίου τους, και δίνουν φάσματα IR χωρίς λεπτή υφή περιστροφής.

Τα υπόλοιπα HCl , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , H_2O , NH_3 και τολουόλιο, ως πολικά μόρια αναμένετε να **δίνουν φάσματα IR**. Ανακεφαλαιώνοντας, έχουμε:

Μόριο	H_2	HCl	CH_3Cl	CH_2Cl_2	H_2O
Δομή Lewis	$\text{H}-\text{H}$	$\text{H}-\overset{\ominus}{\text{Cl}}\overset{\ominus}{ }$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \overset{\ominus}{\text{O}} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Φάσμα IR	όχι	ναι	ναι	ναι	ναι
Μόριο	NH ₃	βενζόλιο	τολουόλιο	CO ₂	
Δομή Lewis					
Φάσμα IR	ναι	Όχι*	ναι	Όχι*	

5^η Άσκηση

Για την αντίδραση $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ δίνονται τα ακόλουθα δεδομένα:

Πείραμα	$[\text{NH}_4^+]/\text{M}$	$[\text{NO}_2^-]/\text{M}$	αρχική ταχύτητα (mol/L.s)
1	0,24	0,10	$7,2 \times 10^{-6}$
2	0,12	0,10	$3,6 \times 10^{-6}$
3	0,18	0,15	$8,1 \times 10^{-6}$

- α) Ποια είναι η εξίσωση της ταχύτητας; β) Ποια είναι η τιμή της σταθεράς ταχύτητας;
γ) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης αν $[\text{NH}_4^+] = 0,39 \text{ M}$ και $[\text{NO}_2^-] = 0,052 \text{ M}$;

Απάντηση

Έστω ότι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση: $r = k[\text{NH}_4^+]^m[\text{NO}_2^-]^n$

όπου m και n είναι η τάξη της αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα NH_4^+ και NO_2^- , αντίστοιχα.

α) Η σταθερά ταχύτητας k και η τάξη της αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα m και n υπολογίζονται εύκολα από τους ακόλουθους υπολογισμούς:

$$\frac{r(1)}{r(2)} = \frac{7,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{3,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}} \Leftrightarrow \frac{2}{1} = \frac{k \left(0,24 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^m \left(0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^n}{k \left(0,12 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^m \left(0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^n} \Leftrightarrow \frac{2}{1} = \left(\frac{2}{1}\right)^m \Leftrightarrow m = 1$$

$$\frac{r(2)}{r(3)} = \frac{3,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{8,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}} \Leftrightarrow \frac{4}{9} = \frac{k \left(0,12 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^m \left(0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^n}{k \left(0,18 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^m \left(0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^n} \Leftrightarrow \frac{4}{9} = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{3}\right)^n \Leftrightarrow n = 1$$

Συνεπώς: $r = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$

β) Άρα, από το πείραμα (1) έχουμε:

$$r(1) = k[\text{NH}_4^+]_1[\text{NO}_2^-]_1 \Leftrightarrow 7,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = k \left(0,24 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \Leftrightarrow$$

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

γ) Συνεπώς, έχοντας υπολογίσει το νόμο της ταχύτητας της αντίδρασης, αν $[\text{NH}_4^+] = 0,39 \text{ M}$ και $[\text{NO}_2^-] = 0,052 \text{ M}$, η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι:

$$r = k[\text{NH}_4^+]_1[\text{NO}_2^-]_1 = \left(3,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right) \left(0,39 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(0,052 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \Leftrightarrow$$

$$r = 6,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

6^η Άσκηση

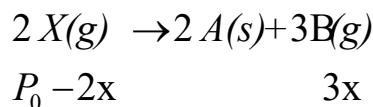
Για την ακόλουθη αντίδραση: $2 X(g) \rightarrow 2 A(s) + 3B(g)$, εξήχθησαν τα ακόλουθα πειραματικά δεδομένα:

t (min)	$P_{ολ.}$ (cm Hg)
0	2979,2
260	3062,8
960	3317,4
1530	3446,6
2260	3651,8
2685	3712,6

Να υπολογισθούν α) η τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών X και β) η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Απάντηση

α) Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:



όπου P_0 = η αρχική πίεση (σε χρόνο t_0) = $2979,2/76 = 39,2$ atm

$P_0 - 2x$ = η μερική πίεση (σε χρόνο t) του αντιδρώντος X

$3x$ = η μερική πίεση (σε χρόνο t) του προϊόντος B.

Έτσι σε χρόνο t , $P_{total} = P_0 - 2x + 3x = P_0 + x$.

Συνεπώς για τα δεδομένα της άσκησης προκύπτει

χρόνος $t = 260$ min, $P_{total} = 39,2 + x = 40,3$ atm, άρα $x = 1,1$ atm

χρόνος $t = 960$ min, $P_{total} = 39,2 + x = 43,65$ atm, άρα $x = 4,45$ atm

χρόνος $t = 1530$ min, $P_{total} = 39,2 + x = 45,35$ atm, άρα $x = 6,15$ atm

χρόνος $t = 2260$ min, $P_{total} = 39,2 + x = 48,05$ atm, άρα $x = 8,85$ atm

χρόνος $t = 2685$ min, $P_{total} = 39,2 + x = 48,85$ atm, άρα $x = 9,65$ atm

Με βάση τα ανωτέρω η μερική πίεση του αντιδρώντος X (η οποία δίνεται από τη σχέση $P_0 - 2x$) σε κάθε χρονική στιγμή και ο λογάριθμος της πίεσης αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί:

t (min)	0	260	960	1530	2260	2685
P_x (atm)	39,2	37	30,3	26,9	21,5	19,9
$\log(P_x)$	1,5933	1,5682	1,4814	1,4298	1,3324	1,2989

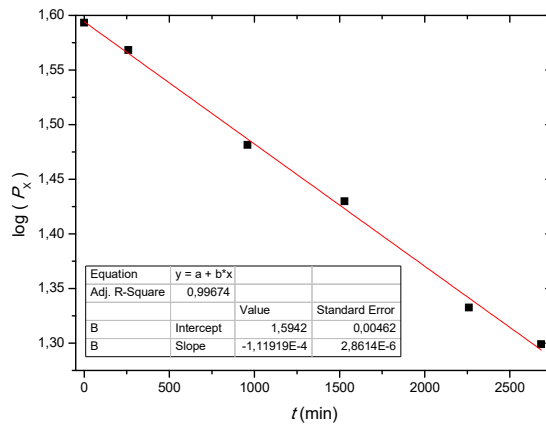
Αν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το αντιδρών X τότε θα έχουμε:

$$\frac{dP_x}{dt} = -k_A P_x \Rightarrow \frac{dP_x}{P_x} = -k_A dt$$

και ολοκληρώνοντας ως αόριστο ολοκλήρωμα έχουμε:

$$\ln P_x = -k_A t + \text{constant} \Rightarrow 2,303 \log P_x = -k_A t + \text{constant} \Rightarrow \log P_x = -\frac{k_A t}{2,303} + \text{constant}$$

Το αποτέλεσμα περιγράφει ευθεία γραμμή με κλίση $-k_A / 2,303$. Η γραφική παράσταση του $\log P_x$ έναντι του t δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Άρα η γραφική παράσταση του $\log P_x$ έναντι του t είναι ευθεία γραμμή με τεταγμένη επί την αρχή 1,5942 και κλίση $-1,11912 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, κάτι που επιβεβαιώνει την αρχική υπόθεση ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης.

β) Η σταθερά ταχύτητας k_A υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας:

$$\text{κλίση} = \frac{-k_A}{2,303} \Rightarrow \frac{-k_A}{2,303} = -1,119 \cdot 10^{-4} \Rightarrow k_A = 2,577 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{Όμως: } k = -\frac{1}{\nu_A} k_A = -\frac{1}{-2} 2,577 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

7^η Άσκηση

Η αντίδραση $3A = \text{Προϊόντα}$ έχει ανεξάρτητη από το χρόνο στοιχειομετρία και κινητική εξίσωση:

$$r = k[A]^a$$

A) Διεξάγεται ένα κινητικό πείραμα κατά το οποίο μετράται η ταχύτητα κατανάλωσης της ουσίας A συναρτήσει του ποσοστού κατανάλωσης της A. Όταν είχε καταναλωθεί το 20% της A, τότε η ταχύτητα κατανάλωσης της A ήταν ίση με $1,91 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, ενώ όταν το ποσοστό κατανάλωσης ήταν 50% ήταν ίση με $7,46 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Να προσδιορίσετε την τάξη της αντίδρασης.

B) Διεξάγεται ένα δεύτερο πείραμα (στην ίδια θερμοκρασία) με αρχική συγκέντρωση $[A]_0 = 5 \text{ mol dm}^{-3}$. Όταν είχε καταναλωθεί το 30% της A, τότε η ταχύτητα κατανάλωσης της A μετρήθηκε ίση με $2,07 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης αυτή τη χρονική στιγμή, καθώς και τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Απάντηση

A) Αν r_1, r_2 είναι οι ταχύτητες σχηματισμού των προϊόντων σε δύο διαφορετικές χρονικές στιγμές, που σύμφωνα με τα δεδομένα οι συγκεντρώσεις του αντιδρώντος είναι: 80% [A] ή 0,8 [A] και 50% [A] ή 0,5 [A] αντίστοιχα, τότε θα ισχύει: $r_1 = k \cdot [0,8A]^a$ και $r_2 = k \cdot [0,5A]^a$. Διαιρώντας κατά μέλη θα έχουμε:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k[0,8A]^a}{k[0,5A]^a} \Rightarrow \frac{1,91 \times 10^{-3}}{7,46 \times 10^{-4}} = \frac{k[A]^a [0,8]^a}{k[A]^a [0,5]^a} \Rightarrow 2,56 = 1,6^a \Rightarrow (1,6)^2 = 1,6^a \Rightarrow \boxed{a=2}$$

$$\text{B) Από τον ορισμό έχουμε: } r = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow r \nu_A = \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \boxed{\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a \nu_A} \quad (1)$$

Στην παραπάνω σχέση θα αντικαταστήσουμε την τάξη της αντίδρασης ($a=2$) από το προηγούμενο υποερώτημα, το $\nu_A = 3$ από τον τύπο της αντίδρασης. Επίσης θα έχουμε για την εναπομείνουσα ουσία A: $100\% - 30\% = 70\%$ ή $0,7[A]_0$ και με $[A]_0 = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ θα είναι: $[A] = (5 \times 0,7) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \Rightarrow [A] = 3,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Συνοψίζοντας η (1) γίνεται:

$$(1) \Rightarrow 2,07 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = k [3,5 \text{ mol dm}^{-3}]^2 \cdot 3 \Rightarrow \frac{2,07 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}}{12,25 \cdot 3 (\text{mol dm}^{-3})^2} \text{ s}^{-1} = k \Rightarrow k = \frac{0,207}{36,75} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \Rightarrow k = 0,00563 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \Rightarrow$$

$$\boxed{k = 5,63 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}}$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι:

$$r = k[A]^a \Rightarrow r = 5,63 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} [3,5 \text{ mol dm}^{-3}]^2 \Rightarrow$$

$$r = 5,63 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \times 12,25 \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow \boxed{r = 6,896 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

8^η Άσκηση

Η μετατροπή του μεθυλο–ισονιτριλίου (CH_3NC) σε ακετονιτρίλιο (CH_3CN) είναι μια πρώτη τάξης αντίδραση, με σταθερά ταχύτητας $5,11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ στους 472 K. Εάν η αρχική συγκέντρωση του μεθυλο – ισονιτριλίου είναι 0,0340 M να υπολογισθούν:

α) Η συγκέντρωση του μεθυλο – ισονιτριλίου μετά από 2 ώρες.

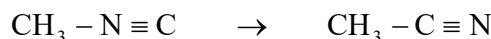
β) Ο χρόνος που απαιτείται για να ελαττωθεί η συγκέντρωση του μεθυλο–ισονιτριλίου στα 0,03 M.

γ) Ο χρόνος που απαιτείται για να αντιδράσει το 20% του μεθυλο–ισονιτριλίου.

δ) Ο χρόνος ημιζωής της **αντίδρασης**.

Απάντηση

α) Η συγκέντρωση του μεθυλο–ισονιτριλίου μετά από 2 ώρες, μπορεί να υπολογιστεί με ολοκλήρωση του νόμου της ταχύτητας της αντίδρασης μετατροπής πρώτης τάξης:



$$\text{rate} = k[\text{CH}_3\text{NC}] = 5,11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} [\text{CH}_3\text{NC}] \Leftrightarrow$$

$$\ln[\text{CH}_3\text{NC}] = -kt + \ln[\text{CH}_3\text{NC}]_0 \Leftrightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{NC}] = e^{-kt + \ln[\text{CH}_3\text{NC}]_0} = [\text{CH}_3\text{NC}]_0 e^{-kt} \Leftrightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{NC}] = \left(0,0340 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) e^{-(5,11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}) \times (7200 \text{ s})} = 0,0235 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

β) Ο χρόνος που απαιτείται για να ελαττωθεί η συγκέντρωση του μεθυλο–ισονιτριλίου στα 0,03 M, μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από την ολοκληρωμένη εξίσωση του νόμου της ταχύτητας της αντίδρασης:

$$\ln[\text{CH}_3\text{NC}] = -kt + \ln[\text{CH}_3\text{NC}]_0 \Leftrightarrow t = -\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{NC}]}{[\text{CH}_3\text{NC}]_0}\right) / k \Leftrightarrow$$

$$t = -\ln\left(\frac{0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,0340 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right) / 5,11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 2448 \text{ s} = 40,8 \text{ min}$$

γ) Αντίστοιχα ο χρόνος που απαιτείται για να αντιδράσει το 20% του μεθυλο–ισονιτριλίου είναι:

$$t = -\ln\left(\frac{0,8 \times 0,0340 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,0340 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right) / 5,11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 4368 \text{ s} = 72,8 \text{ min}$$

δ) Τέλος ο χρόνος ημιζωής της πρώτης τάξης αντίδρασης μετατροπής του μεθυλο–ισονιτριλίου (CH_3NC) σε ακετονιτρίλιο (CH_3CN) είναι:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{5,11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 13560 \text{ s} = 226 \text{ min}$$

9^η Άσκηση

Η κινητική εξίσωση της αντίδρασης: $5 A = 2 B + 3 \Gamma$ που γίνεται υπό σταθερό όγκο, βρέθηκε ότι είναι: $r = k [A]^2$.

Παρατηρούμε ότι σε χρόνο ενός λεπτού από την αρχή της αντίδρασης οι συγκεντρώσεις του αντιδρώντος A και του προϊόντος B γίνονται ίσες: $[A]=[B]=10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του A και τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Δίνεται ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις των B και Γ είναι μηδέν.

Απάντηση

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης αν έχουν καταναλωθεί $x \text{ mol dm}^{-3}$ του A, τότε θα έχουν παραχθεί $2x/5 \text{ mol dm}^{-3}$ B. Αντίστοιχα θα έχουν απομείνει $[A]_0 - x \text{ mol dm}^{-3}$ A. Έτσι θα έχουμε:

$$[A] = [B] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 2x/5 \Rightarrow x = (5/2) \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{και } [A]_0 - x = 2x/5 \Rightarrow [A]_0 = 7x/5 \Rightarrow$$

$$[A]_0 = [7 \times (5/2)]/5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης: $k_A = -\nu_A k = -(-5) k = 5k$

$$\text{Επειδή έχουμε αντίδραση δεύτερης τάξης: } \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t \Rightarrow k_A = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right] = \frac{1}{60s}$$

$$\left[\frac{1}{10^{-4}} - \frac{1}{3,5 \times 10^{-4}} \right] = 119,05 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{και } k = k_A/5 = 23,81 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Άσκηση 10^η

Έστω χημική αντίδραση με χρονικά ανεξάρτητη στοιχειομετρία: $2A + B = 3\Gamma$

της οποίας η κινητική εξίσωση είναι: $r = k [A] [B]^{1/2}$

Επιβεβαιώθηκε πειραματικά ότι η αντίδραση αυτή υπακούει στην εξίσωση Arrhenius στην περιοχή θερμοκρασιών 130- 350 ° C. Οι παράμετροι Arrhenius προσδιορίστηκαν ότι είναι $A = 4,5 \times 10^{13} \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2} \text{ s}^{-1}$ και $E_a = 168 \text{ kJ mol}^{-1}$. Σε κάποιο πείραμα η αντίδραση γίνεται στους 209 ° C με αρχικές συγκεντρώσεις $[A]_0 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $[B]_0 = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ και $[\Gamma]_0 = 0 \text{ mol dm}^{-3}$. Σε πόσο χρόνο θα παραχθούν $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ από το προϊόν Γ;

Απάντηση

Μας ζητείται ο χρόνος t όταν η $[\Gamma]$ θα είναι $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Αν αντικαταστήσουμε τα δεδομένα της άσκησης στην εξίσωση Arrhenius βρίσκουμε:

$$k_{209C} = k_{482,15K} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow k_{482,15K} = 4,5 \times 10^{13} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{dm}^{3/2} \cdot e^{\frac{-168 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}}{8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 482,15 \text{ K}}} \Rightarrow$$

$$k_{482,15K} = 4,5 \times 10^{13} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-168000}{4008,5951}} \text{ s}^{-1} \Rightarrow k_{482,15K} = 4,5 \times 10^{13} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-41,9099} \text{ s}^{-1} \Rightarrow$$

$$k_{482,15K} = 4,5 \times 10^{13} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{\frac{3}{2}} \cdot 6,2913 \times 10^{-19} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \boxed{k_{482,15K} = 2,8311 \times 10^{-5} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{\frac{3}{2}} \text{ s}^{-1}}$$

Επειδή η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος Β είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Α, η αντίδραση θα συμπεριφέρεται ως ψευδοπρώτης τάξης. Έτσι από την κινητική εξίσωση θα έχουμε:

$$r = k_{482,15K} [A][B]_0^{\frac{1}{2}} = \left(k_{482,15K} [B]_0^{\frac{1}{2}} \right) [A] = k_y [A]$$

$$\text{με } k_y = \left(k_{482,15K} [B]_0^{\frac{1}{2}} \right) = 2,8311 \times 10^{-5} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \text{ dm}^{\frac{3}{2}} \text{ s}^{-1} \cdot \left(5 \text{ mol dm}^{-3} \right)^{\frac{1}{2}} =$$

$$2,8311 \times 10^{-5} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \text{ dm}^{\frac{3}{2}} \cdot 2,236 \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \text{ dm}^{-\frac{3}{2}} \Rightarrow \boxed{k_y = 6,33 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}}$$

$$\text{Επομένως θα έχουμε: } r = \frac{-d[A]}{dt} = k_A [A] \Rightarrow \boxed{\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_A t} \quad (1)$$

$$\text{Με } k_A = -\nu_A k_y = -(-2)k_y = 2 \text{ mol}^{-1} \times 6,33 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} = \boxed{12,661 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_A t \Rightarrow \boxed{t = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]}}{k_A}} \quad (2)$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης θα έχουμε:

$$\text{Αν } X \text{ τα mol που θα παραχθούν από το } [Γ], \text{ την ίδια στιγμή θα έχουμε } \frac{2X}{3} [A], \frac{X}{3} [B]$$

για τα αντίστοιχα αντιδρώντα. Έτσι για τη σχέση (1) θα έχουμε:

$$[A] = [A]_0 - \frac{2X}{3} \Rightarrow [A] = [A]_0 - \frac{2}{3} [Γ] \Rightarrow [A] = [A]_0 - \frac{2}{3} [Γ] \Rightarrow$$

$$[A] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} - \frac{2}{3} 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow$$

$$[A] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} - 0,3333 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow$$

$$\boxed{[A] = 3,167 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} \quad (3)$$

Αντικαθιστώντας την (3) στην (2) έχουμε για το t:

$$t = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]}}{k_A} \Rightarrow t = \frac{\ln \frac{3,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{3,167 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}}{12,661 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \Rightarrow t = \frac{\ln(1,1051)}{12,661 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \Rightarrow$$

$$t = \frac{0,0999782}{12,661} \times 10^5 \text{ s} \Rightarrow t = \frac{9997,82}{12,661} \text{ s} \Rightarrow \boxed{t = 789,654 \text{ s}}$$