



Επώνυμο: ΝΕΖΗΣ										
Όνομα: ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ					Προσωπικός Αριθμός 81717					
Ημερομηνία: 19-3-2014										
Βαθμολογία θεμάτων										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Γενικός Βαθμός

4^η ΓΡΑΠΤΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΗ "Θ. Ε. ΚΦΕ 52"

ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΠΟΝΗΣΗ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗ ΤΗΣ 4^{ης} ΓΡΑΠΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1. Για να εκτελέσετε σωστά την εργασία αυτή, θα πρέπει να έχετε εμπεδώσει την ύλη των Ενοτήτων «ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΚΙΝΗΣΗ, ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΚΙΝΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ» του Κεφαλαίου 2 και τις Ενότητες «ΟΙ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ και ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ» του Κεφαλαίου 3 της Θ. Ε. ΚΦΕ 52.
2. Μη γράφετε περισσότερα από αυτά που ζητούνται στο θέμα, αφού τα επιπλέον, αν μεν είναι σωστά δεν λαμβάνονται υπ' όψιν, αν όμως είναι λάθος, επηρεάζουν αρνητικά τη βαθμολογία του θέματος.
3. Όποια δεδομένα χρειάζεστε για τη λύση των ασκήσεων (φυσικές σταθερές, συντελεστές μετατροπής, κ.λπ.), μπορείτε να τα πάρετε από τα βιβλία σας.
4. Στα αριθμητικά προβλήματα, δώστε προσοχή στα **σημαντικά ψηφία**, στον **εκθετικό συμβολισμό**, στο **στρογγύλεμα των αριθμητικών αποτελεσμάτων** και στη **συνέπεια ως προς τις διαστάσεις τους**. Εξετάζετε πάντοτε, αν οι διάφορες μονάδες απαιτούν μετατροπή στο σύστημα SI. Ελέγχετε πάντοτε στο τέλος, το πόσο **λογικό** είναι το αποτέλεσμα στο οποίο καταλήξατε.
5. Σε ερωτήσεις (κυρίως του τύπου Σωστό – Λάθος), στις οποίες ζητείται εξήγηση, θα πρέπει αυτή να δίνεται. Διαφορετικά, η απάντηση δεν λαμβάνεται υπ' όψιν.
6. Την εργασία σας θα την στείλετε ηλεκτρονικά στην ηλεκτρονική εφαρμογή του ΕΑΠ, στην καθορισμένη ημερομηνία, σύμφωνα με το «Χρονοδιάγραμμα Μελέτης & Γραπτών Εργασιών» (ημερομηνία αποστολής: **Παρασκευή, 21 Μαρτίου 2014**). Η **βαθμολογία όλων των θεμάτων** της εργασίας σας, θα σας αποσταλεί μέσω της ηλεκτρονικής εφαρμογής του ΕΑΠ, στις **11 Απριλίου 2014**. Την ίδια ημερομηνία θα αναρτηθούν στο portal, οι λύσεις των θεμάτων της γραπτής εργασίας.
7. **Το παρόν έντυπο, το συμπληρώνετε και το αφήνετε συνδεδεμένο με τα υπόλοιπα φύλλα των θεμάτων. Να επισυνάψετε και το Έντυπο Υποβολής-Αξιολόγησης ΓΕ που σας αποστέλλετε.**
8. Όσοι έχετε αντιρρήσεις για τη βαθμολογία σας και απορίες σχετικά με τις απαντήσεις των θεμάτων, μπορείτε να τις συζητήσετε τηλεφωνικά ή στην επόμενη συνάντησή σας με τον καθηγητή σας.

Καλή επιτυχία!

Άσκηση 1

Η συνολική ενέργεια περιστροφής-δόνησης είναι:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu} + BJ(J+1) \quad (\text{σε cm}^{-1}) \quad (1)$$

•όπου: $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \cdot 3.14 \cdot 3 \cdot 10^{10}} \sqrt{\frac{250}{8.505 \cdot 10^{-27}}} = 910.022 \text{ cm}^{-1}$

► $\mu = \frac{m_{Li} m_F}{m_{Li} + m_F} = \frac{7.016 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 18.998 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}{7.016 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} + 18.998 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} = 8.505 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

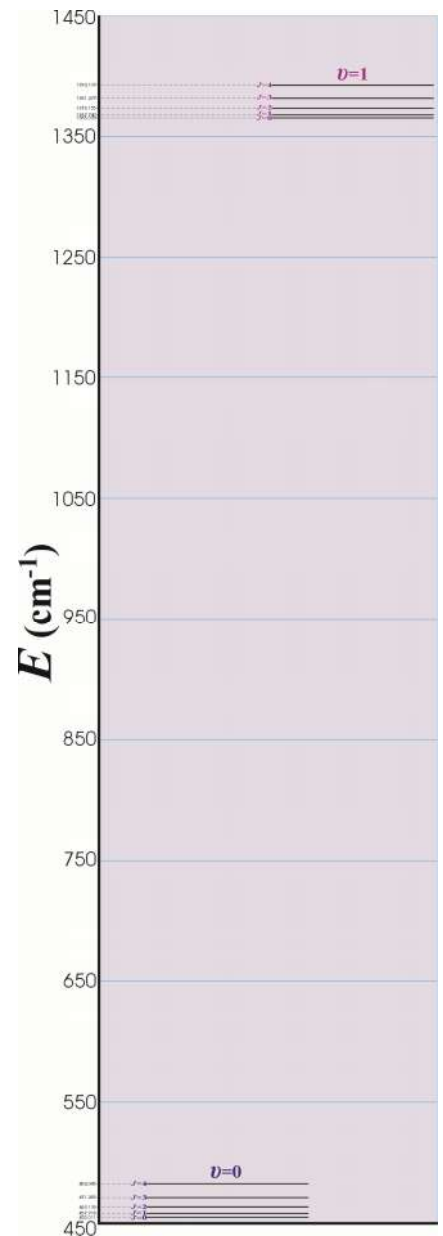
•και: $B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 3.14^2 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2.0698 \cdot 10^{-46}} = 1.3537 \text{ cm}^{-1}$

► $I = \mu r^2 = 8.505 \cdot 10^{-27} (156 \cdot 10^{-12})^2 = 2.0698 \cdot 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

Εάρα από την σχέση (1) έχουμε: $E = 910.022\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + 1.3537J(J+1)$

για $\nu=0,1$ και $J=0,1,2,3,4$. Τελικά παίρνουμε τις παρακάτω τιμές:

$\nu=0$	$J=0$	$E=910.022(0+1/2)+1.3537 \cdot 0(0+1)= 455.011 \text{ cm}^{-1}$
	$J=1$	$E=910.022(0+1/2)+1.3537 \cdot 1(1+1)= 457.718 \text{ cm}^{-1}$
	$J=2$	$E=910.022(0+1/2)+1.3537 \cdot 2(2+1)= 463.133 \text{ cm}^{-1}$
	$J=3$	$E=910.022(0+1/2)+1.3537 \cdot 3(3+1)= 471.255 \text{ cm}^{-1}$
	$J=4$	$E=910.022(0+1/2)+1.3537 \cdot 4(4+1)= 482.085 \text{ cm}^{-1}$
$\nu=1$	$J=0$	$E=910.022(1+1/2)+1.3537 \cdot 0(0+1)= 1365.033 \text{ cm}^{-1}$
	$J=1$	$E=910.022(1+1/2)+1.3537 \cdot 1(1+1)= 1367.740 \text{ cm}^{-1}$
	$J=2$	$E=910.022(1+1/2)+1.3537 \cdot 2(2+1)= 1373.155 \text{ cm}^{-1}$
	$J=3$	$E=910.022(1+1/2)+1.3537 \cdot 3(3+1)= 1381.277 \text{ cm}^{-1}$
	$J=4$	$E=910.022(1+1/2)+1.3537 \cdot 4(4+1)= 1392.107 \text{ cm}^{-1}$



Η ατομική μάζα του ${}^7\text{Li}$ που χρησιμοποίησα είναι 7.016 (http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_lithium).
Το e-mail σας, το είδα αργότερα αφού είχα λύσει την άσκηση...



Άσκηση 2

↳ Από το προηγούμενο διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο κλάδος R θα έχει τις εξής μεταπτώσεις:
 $0 \rightarrow 1 / 1 \rightarrow 2 / 2 \rightarrow 3 / 3 \rightarrow 4$ δηλαδή 4 δυνατές μεταπτώσεις. Άρα:

► Κλάδος R: $\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{ισορ.} + 2B(J'' + 1)$ όταν $\Delta J = J' - J'' = +1$, $J'' = 0, 1, 2, 3 \dots$ και τελικά έχουμε:

	$\bar{\nu}_R = 910.022 + 2 \cdot 1.3537(J'' + 1)$
$J''=0$	$\bar{\nu}_R = 910.022 + 2 \cdot 1.3537(0 + 1) = 912.729 \text{ cm}^{-1}$
$J''=1$	$\bar{\nu}_R = 910.022 + 2 \cdot 1.3537(1 + 1) = 915.437 \text{ cm}^{-1}$
$J''=2$	$\bar{\nu}_R = 910.022 + 2 \cdot 1.3537(2 + 1) = 918.144 \text{ cm}^{-1}$
$J''=3$	$\bar{\nu}_R = 910.022 + 2 \cdot 1.3537(3 + 1) = 920.852 \text{ cm}^{-1}$



↳ Από το προηγούμενο διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο κλάδος P θα έχει τις εξής μεταπτώσεις:
 $1 \rightarrow 0 / 2 \rightarrow 1 / 3 \rightarrow 2 / 4 \rightarrow 3$ δηλαδή 4 δυνατές μεταπτώσεις. Άρα:

► Κλάδος P: $\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_{ισορ.} - 2BJ''$ όταν $\Delta J = J' - J'' = -1$, $J'' = 1, 2, 3, 4 \dots$ και τελικά έχουμε:

	$\bar{\nu}_P = 910.022 - 2 \cdot 1.3537J''$
$J''=1$	$\bar{\nu}_P = 910.022 - 2 \cdot 1.3537 \cdot 1 = 907.315 \text{ cm}^{-1}$
$J''=2$	$\bar{\nu}_P = 910.022 - 2 \cdot 1.3537 \cdot 2 = 904.607 \text{ cm}^{-1}$
$J''=3$	$\bar{\nu}_P = 910.022 - 2 \cdot 1.3537 \cdot 3 = 901.900 \text{ cm}^{-1}$
$J''=4$	$\bar{\nu}_P = 910.022 - 2 \cdot 1.3537 \cdot 4 = 899.192 \text{ cm}^{-1}$



Άσκηση 3/A

(α) Από τον τύπο για το ΔE έχουμε:

$$\Delta E = h\nu_{ισορ.} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow \frac{\Delta E_{NO}}{\Delta E_{HF}} = \frac{\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{NO}}{\mu_{NO}}}}{\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{HF}}{\mu_{HF}}}} = \sqrt{\frac{k_{NO}\mu_{HF}}{k_{HF}\mu_{NO}}} = \sqrt{\frac{(k_{HF} + 30\%k_{HF})\mu_{HF}}{k_{HF}\mu_{NO}}} = \sqrt{\frac{1.3k_{HF}\mu_{HF}}{k_{HF}\mu_{NO}}} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta E_{NO}}{\Delta E_{HF}} = \sqrt{1.3 \frac{\mu_{HF}}{\mu_{NO}}} = \sqrt{1.3 \frac{1.56 \cdot 10^{-27}}{12.4 \cdot 10^{-27}}} = 0.404 \Rightarrow \Delta E_{NO} = 0.404 \Delta E_{HF} = 0.404 \cdot 2700 \Rightarrow \Delta E_{NO} = 1090.8 \text{ cm}^{-1} \therefore$$

Για τις ανηγμένες μάζες που χρησιμοποιήσα παραπάνω:

$$\mu_{NO} = \frac{m_N \cdot m_O}{m_N + m_O} = \frac{14 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 16 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}{14 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} + 16 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} = 12.4 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu_{HF} = \frac{m_H \cdot m_F}{m_H + m_F} = \frac{1 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 19 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}{1 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} + 19 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} = 1.56 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

(β) Για την ενέργεια μηδενικής στάθμης:

$$E_0 = \frac{\Delta E}{2} \rightarrow \frac{E_0^{HF}}{E_0^{NO}} = \frac{\frac{\Delta E_{HF}}{2}}{\frac{\Delta E_{NO}}{2}} = \frac{\Delta E_{HF}}{\Delta E_{NO}} = \frac{2700}{1090.8} = 2.475 \therefore$$

Άσκηση 3/B

Σχέση της συχνότητας μετάβασης και της σταθεράς B:

$$h\nu = \Delta E = E_J - E_{J-1} = hcB[J(J+1) - (J-1)J] = hcB(J^2 + J - J^2 + J) = hcB2J \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \nu = 2cBJ \Rightarrow J = \frac{\nu}{2cB} \xrightarrow{B = \frac{h}{8\pi^2 cI}} J = \frac{\nu}{2c \frac{h}{8\pi^2 cI}} = \frac{\nu}{2c} \frac{8\pi^2 cI}{h} = \frac{\nu 4\pi^2 I}{h} \xrightarrow{I = \mu r^2 = \mu \left(\frac{r_1+r_2}{2}\right)^2} J = \frac{\nu 4\pi^2}{h} \mu \left(\frac{r_1+r_2}{2}\right)^2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{\nu = c\bar{\nu}} J = \frac{c\bar{\nu} 4\pi^2}{h} \mu \left(\frac{r_1+r_2}{2}\right)^2 = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 11.34 \cdot 10^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 14^2}{6.63 \cdot 10^{-34}} 11.38 \cdot 10^{-27} \left(\frac{213 \cdot 10^{-12} + 177 \cdot 10^{-12}}{2}\right)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow J = 8.7569 \xrightarrow{\text{περίπου...}} J = 9 \therefore$$

$$\text{Όπου η ανηγμένη μάζα είναι: } \mu = \frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O} = \frac{12 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 16 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}{12 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} + 16 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} = 11.38 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Και για τον κυματριθμό στο S.I. έχουμε: $11.34 \text{ cm}^{-1} = 11.34 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$.



Άσκηση 4/A

(α) η ροπή αδράνειας μορίου, εφόσον περιστρέφεται μόνο το H είναι: $I = m_H r^2$ (r: μήκος δεσμού). Άρα:

$$I = m_H r^2 \Rightarrow r = \sqrt{\frac{I}{m_H}} = \sqrt{\frac{4.31 \cdot 10^{-47}}{1.66 \cdot 10^{-27}}} = 1.611 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1.611 \text{ \AA} \therefore$$

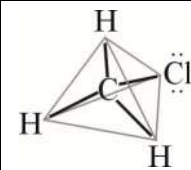
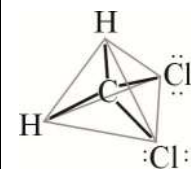
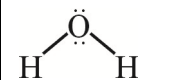
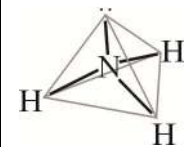
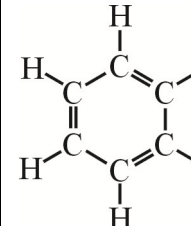
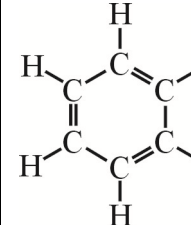
(β)

$$E_{\text{φωτονίου}} = \Delta E_{\text{περ.}} \Rightarrow h\nu = 2Bhc \Rightarrow \frac{hc}{\lambda} = 2Bhc \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = 2B \Rightarrow \lambda = \frac{1}{2B} = \frac{1}{2 \frac{h}{8\pi^2 Ic}} = \frac{4\pi^2 Ic}{h} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{4 \cdot 3.14^2 \cdot 4.31 \cdot 10^{-47} \cdot 3 \cdot 10^8}{6.63 \cdot 10^{-34}} = 7.691 \cdot 10^{-4} \text{ m} \therefore$$

Άσκηση 4/B

Μόρια που παρουσιάζουν μόνιμη διπολική ροπή (διατομικά, ετεροατομικά) είναι ενεργά στην περιοχή IR. Η IR-ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει μεταβολή της ήδη υπάρχουσας διπολικής ροπής. Όμως η ύπαρξη μόνιμης διπολικής ροπής δεν είναι απαραίτητη προϋπόθεση ώστε το όριο να εμφανίσει IR-φάσμα. Για παράδειγμα το CO₂ είναι ενεργό στην φασματοσκοπία υπερύθρου επειδή μπορεί να παρουσιάζει μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο κατά την ασύμμετρη δόνηση όσο και κατά την δόνηση κάμψης. Τέτοια μόρια λοιπόν αν και δεν παρουσιάζουν φάσματα περιστροφής, δίνουν IR-φάσματα χωρίς λεπτή υφή περιστροφής. Τελικά έχουμε τα εξής:

Μόριο	Δομή Lewis	Πολικό ή μη	Φάσμα I.R.
H ₂	H—H	Μη πολικό	ΟΧΙ
HCl	H—Cl:	πολικό	ΝΑΙ
CH ₃ Cl		πολικό	ΝΑΙ
CH ₂ Cl ₂		Μη πολικό	ΝΑΙ (χωρίς λεπτή υφή περιστροφής)
H ₂ O		πολικό	ΝΑΙ
NH ₃		πολικό	ΝΑΙ
C ₆ H ₆		Μη πολικό	ΝΑΙ (χωρίς λεπτή υφή περιστροφής)
C ₆ H ₅ CH ₃		πολικό	ΝΑΙ
CO ₂	Ö=C=Ö	Μη πολικό	ΝΑΙ (χωρίς λεπτή υφή περιστροφής)



Άσκηση 5

(α) Αντίδραση: $NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O$

• Τάξη αντίδρασης ως προς NH_4^+ : m

• Τάξη αντίδρασης ως προς NO_2^- : n

↳ Άρα ο νόμος της ταχύτητας είναι: $r = k[NH_4^+]^m [NO_2^-]^n$

► Πειράματα 1+2:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k[NH_4^+]_1^m [NO_2^-]_1^n}{k[NH_4^+]_2^m [NO_2^-]_2^n} \Rightarrow \frac{7.2 \cdot 10^{-6}}{3.6 \cdot 10^{-6}} = \frac{0.24^m \cdot 0.10^n}{0.12^m \cdot 0.10^n} \Rightarrow 2 = \left(\frac{0.24}{0.12}\right)^m \Rightarrow 2 = 2^m \Rightarrow m = 1$$

► Πειράματα 2+3:

$$\frac{r_2}{r_3} = \frac{k[NH_4^+]_2^m [NO_2^-]_2^n}{k[NH_4^+]_3^m [NO_2^-]_3^n} \Rightarrow \frac{3.6 \cdot 10^{-6}}{8.1 \cdot 10^{-6}} = \frac{0.12^m \cdot 0.10^n}{0.18^m \cdot 0.15^n} \Rightarrow \frac{4}{9} = \left(\frac{0.12}{0.18}\right)^m \left(\frac{0.10}{0.15}\right)^n \xrightarrow{m=1} \frac{4}{9} = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{3}\right)^n \Rightarrow \frac{2}{3} = \left(\frac{2}{3}\right)^n \Rightarrow n = 1$$

↳ Άρα ο νόμος της ταχύτητας παίρνει τη μορφή: $r = k[NH_4^+][NO_2^-]$ ∴

(β) Εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο στα δεδομένα κάθε πειράματος υπολογίζουμε τη σταθερά k:

$$r_1 = k[NH_4^+]_1 [NO_2^-]_1 \Rightarrow 7.2 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0.24 \cdot 0.10 \Rightarrow k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \therefore$$

$$r_2 = k[NH_4^+]_2 [NO_2^-]_2 \Rightarrow 3.6 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0.12 \cdot 0.10 \Rightarrow k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \therefore$$

$$\text{ή } r_3 = k[NH_4^+]_3 [NO_2^-]_3 \Rightarrow 8.1 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0.18 \cdot 0.15 \Rightarrow k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \therefore$$

↳ Άρα ο νόμος της ταχύτητας παίρνει την τελική μορφή: $r = 3 \cdot 10^{-4} [NH_4^+][NO_2^-]$ ∴

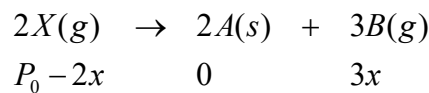
(γ) Εφαρμόζοντας τις τιμές $[NH_4^+] = 0.39M$ & $[NO_2^-] = 0.052M$ στην προηγούμενη σχέση έχουμε:

$$r = 3 \cdot 10^{-4} [NH_4^+] [NO_2^-] = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 0.39 \cdot 0.052 \Rightarrow r = 6.084 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad \therefore$$



Άσκηση 6

(α) Η στοιχειομετρία της αντίδρασης (και επειδή το Α δεν παρουσιάζει πίεση, αφού είναι στερεό) μας δίνει:



με $P_0 = 2979.2 \text{ cmHg} \xrightarrow{\div 76} P_0 = 39.20 \text{ atm}$ (η αρχική πίεση)

$P_0 - 2x$: η μερική πίεση του X (σε κάθε χρονική στιγμή t)

$3x$: η μερική πίεση του B (σε κάθε χρονική στιγμή t)

Έτσι η ολική πίεση για κάθε χρονική στιγμή θα είναι: $P_{ολ.} = P_0 - 2x + 0 + 3x = P_0 + x \Rightarrow x = P_{ολ.} - P_0$

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ο επόμενος πίνακας τιμών:

t (min)	$P_{ολ.}$ (cmHg)	$P_{ολ.}$ (atm) $P_{ολ.} \text{ (atm)} = P_{ολ.} \text{ (cmHg)} / 76$	x (atm) $x = P_{ολ.} - P_0$	P_X (atm) $P_X \text{ (atm)} = P_0 - 2x$	$\log P_X$
0	2979.2	39.20	0	39.2	1.59329
260	3062.8	40.30	1.1	37.0	1.56820
960	3317.4	43.65	4.45	30.3	1.48144
1530	3446.6	45.35	6.15	26.9	1.42975
2260	3651.8	48.05	8.85	21.5	1.33244
2685	3712.6	48.85	9.65	19.9	1.29885

Έστω ότι η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης ως προς X:

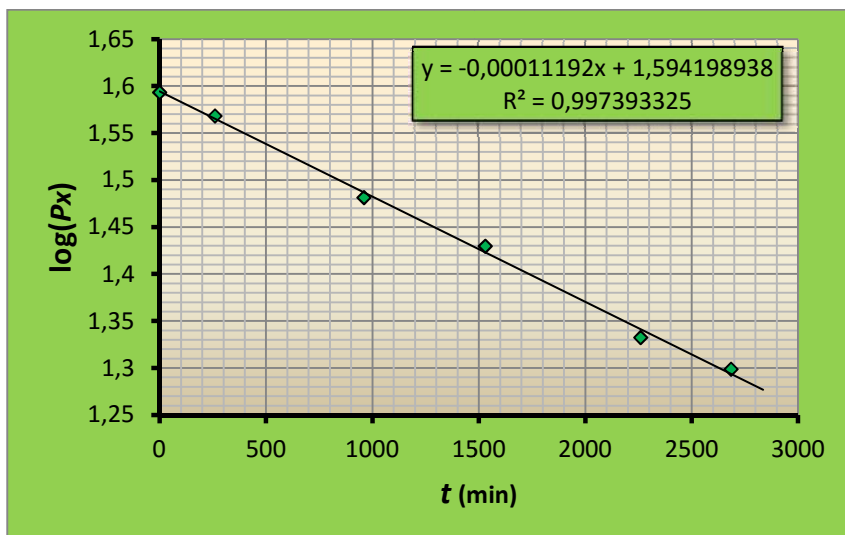
$$\frac{dP_X}{dt} = -k_A P_X \Rightarrow \frac{dP_X}{P_X} = -k_A dt \Rightarrow \int \frac{dP_X}{P_X} = -k_A \int dt \Rightarrow \ln P_X = -k_A t + C \xrightarrow{\ln \omega = \frac{1}{\log e} \log \omega = 2.302585 \log \omega} \rightarrow$$

$$\rightarrow 2.302585 \cdot \log P_X = -k_A t + C \Rightarrow \log P_X = -\frac{k_A t}{2.302585} + C'$$

Έχουμε λοιπόν μια εξίσωση ευθείας $y = \alpha x + \beta$... με $y = \log P_X$, $x = t$, $\alpha = -\frac{k_A}{2.302585}$ (κλίση) και $\beta = C'$.

Κάνουμε την γραφική παράσταση $\log P_X - t$ με Excel και οι σταθερές που μας δίνει η συνάρτηση του προγράμματος (όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα) είναι: **$y = -0.00011192x + 1.594198938$** . Έτσι:

$$\alpha = -0.00011192, \beta = 1.594198938 \rightarrow -\frac{k_A}{2.302585} = -0.00011192 \Rightarrow k_A = 2.577053 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \therefore$$



► Η υπόθεση που κάναμε ότι η εξίσωση είναι 1^{ης} τάξης (με επακόλουθη υπόθεση ότι η συνάρτηση $\log P_X = f(t)$ είναι ευθεία) επιβεβαιώνεται από την πολύ καλή προσαρμογή ($R^2 = 0.99739$) των σημείων σε “διάταξη ευθείας”.

(β) Η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $k = -\frac{1}{\nu_A} k_A$ όπου $\nu_A = -2$ ("2" συντελεστής μπροστά από το Χ και το Χ: αντιδρών). Άρα:

$$k = -\frac{1}{(-2)} 2.577053 \cdot 10^{-4} \Rightarrow k = 1.288526 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \therefore$$



Άσκηση 7

(Α)

$r_1 = 1.91 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ όταν έχει καταναλωθεί το 20% της Α, άρα έχει παραμείνει το 80% δηλαδή $0.8[A]_0$

$r_2 = 7.46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ όταν έχει καταναλωθεί το 50% της Α, άρα έχει παραμείνει το 50% δηλαδή $0.5[A]_0$

όπου : $[A]_0$ η αρχική συγκέντρωση της Α

άρα:

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = k(0.8[A]_0)^a \\ r_2 = k(0.5[A]_0)^a \end{array} \right\} \xrightarrow{\div} \frac{r_1}{r_2} = \frac{k(0.8[A]_0)^a}{k(0.5[A]_0)^a} = \left(\frac{0.8}{0.5}\right)^a = \left(\frac{8}{5}\right)^a \Rightarrow \frac{1.91 \cdot 10^{-3}}{7.46 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{8}{5}\right)^a \Rightarrow \frac{955}{373} = \left(\frac{8}{5}\right)^a \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \frac{955}{373} = \ln \left(\frac{8}{5}\right)^a = a \ln \frac{8}{5} \Rightarrow a = \frac{\ln 955/373}{\ln 8/5} = 2.000267 \longrightarrow a = 2 \therefore$$

(Β) $[A]_0 = 5 \text{ mol/L}$...και $\frac{d[A]}{dt} = 2.07 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ όταν θα έχει καταναλωθεί το 30% της Α, άρα θα έχει παραμείνει το 70% της Α, δηλαδή το $0.7[A]_0 = 0.7 \cdot 5 = 3.5 \text{ mol/L}$

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = \nu_A \cdot r = \nu_A \cdot k \cdot [A]^a \xrightarrow{3A=\text{Προϊόντα} \Rightarrow \nu_A=3} 2.07 \cdot 10^{-1} = 3 \cdot k \cdot 3.5^2 \Rightarrow k = \frac{2.07 \cdot 10^{-1}}{3 \cdot 3.5^2} \Rightarrow$$

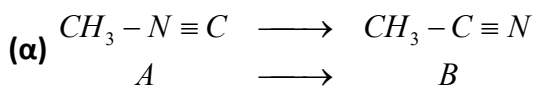
$$\Rightarrow k = 5.6326 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol}\cdot\text{s} \therefore$$

Μονάδες του k: $r = k[A]^a = k[A]^2 \Rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = \{k\} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 \Rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = \{k\} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \Rightarrow \frac{1}{\text{s}} = \{k\} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \{k\} = \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \text{ (S.I.)}$

• Η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι: $r = k[A]^a = 5.6326 \cdot 10^{-3} \cdot 3.5^2 \Rightarrow r = 0.069 \text{ mol/L}\cdot\text{s} \therefore$



Άσκηση 8



ονομάζω Α το $CH_3 - N \equiv C$ και Β το $CH_3 - C \equiv N$ για ευκολία στους συμβολισμούς παρακάτω:

Για αντίδραση 1^{ης} τάξης: $r = k[A]^a \xrightarrow{a=1} r = k[A]^1$

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow k[A]^1 = \frac{1}{(-1)} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \Rightarrow \int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \Rightarrow \ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -kt \Big|_0^t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -k(t-0) \Rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (1) \Rightarrow \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt} \Rightarrow [A]_t = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [A]_{2h} = 0.0340 e^{-5.11 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 3600} \Rightarrow [A]_{2h} = 0.02353 \text{ mol/L} \therefore$$

(β) από την εξίσωση (1) του προηγούμενου ερωτήματος:

$$(1): t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -\frac{1}{5.11 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{0.0300}{0.0340} \Rightarrow t = 2449.37 \text{ sec} = 0.68 \text{ h} = 40.82 \text{ min} (40'49.2'') \therefore$$

(γ) για να αντιδράσει το 20% του Α θα έχει απομείνει το 80%, δηλαδή $0.8[A]_0 = 0.8 \cdot 0.0340 = 0.0272 \text{ mol/L}$ και από τη εξίσωση (1) του ερωτήματος (α) έχουμε:

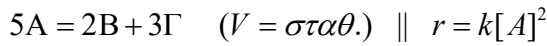
$$(1): t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -\frac{1}{5.11 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{0.0272}{0.0340} \Rightarrow t = 4366.8 \text{ sec} = 1.213 \text{ h} = 72.78 \text{ min} (72'46.8'') \therefore$$

(δ)

$$(1): t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} \Rightarrow T_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln \frac{2}{2} = -\frac{1}{k} \ln \frac{1}{2} = -\frac{1}{k} \ln 2^{-1} = -\frac{1}{k} (-\ln 2) \Rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow T_{1/2} = \frac{0.693147}{5.11 \cdot 10^{-5}} = 13564.52 \text{ sec} = 3.76 \text{ h} = 226.075 \text{ min} (3h46'4.52'') \therefore$$



Άσκηση 9



$$t = 0 \text{ min: } [B]_0 = [\Gamma]_0 = 0$$

$$t = 1 \text{ min: } [A] = [B] = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Αφού η αντίδραση είναι 2^{ης} τάξης ως προς Α θα ισχύει:

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow k[A]^2 = \frac{1}{(-5)} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -5kdt \Rightarrow -5kdt = [A]^{-2} d[A] \Rightarrow -5k \int_0^t dt = \int_{[A]_0}^{[A]_t} [A]^{-2} d[A] \Rightarrow$$
$$\Rightarrow -5k(t-0) = \frac{[A]^{-2+1}}{-2+1} \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} \Rightarrow -5kt = -\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right) \Rightarrow 5kt = \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + 5kt \quad (1)$$

➤ Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης βλέπουμε ότι για 5 mol της Α που διασπώνται, παράγονται 2 mol της Β (και 3 mol της Γ). Αν λοιπόν σε $t = 1$ min έχουν διασπαστεί 5x mol/L της Α θα έχουν παραχθεί 2x mol/L της Β και οι συγκεντρώσεις των Α και Β θα είναι:

$$\left. \begin{array}{l} [A]_t = [A]_0 - 5x \\ [B]_t = 2x \end{array} \right\} \xrightarrow{[A]_t = [B]_t} [A]_0 - 5x = 2x \Rightarrow [A]_0 = 7x$$

$$\dots \text{και: } [B]_t = 10^{-4} \Rightarrow 2x = 10^{-4} \Rightarrow x = \frac{10^{-4}}{2} \text{ mol/L}$$

$$\dots \text{άρα: } [A]_0 = 7 \frac{10^{-4}}{2} \Rightarrow [A]_0 = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \therefore$$

από την εξίσωση (1):

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + 5kt \Rightarrow \frac{1}{10^{-4}} = \frac{1}{3.5 \cdot 10^{-4}} + 5k \cdot 60 \Rightarrow 10^4 = \frac{10^4}{3.5} + 300k \Rightarrow 10^4 \left(1 - \frac{1}{3.5}\right) = 300k \Rightarrow 10^4 \frac{5}{7} = 300k \Rightarrow$$
$$\Rightarrow k = \frac{10^4}{420} = 23.8095 \text{ L/mol} \cdot \text{s} \therefore$$



Άσκηση 10

↳ Εξίσωση Arrhenius για: $T = \theta + 273.15 = 482.15 \text{ K}$:

$$k_{209^\circ\text{C}} = k_{482.15\text{K}} = A e^{-E_A/RT} = 4.5 \cdot 10^{13} e^{-\frac{168 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 482.15}} = 2.8311 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/2} \text{ L}^{1/2} \text{ s}^{-1}$$

Επειδή $[B]_0 \gg [A]_0$ η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ψευδοπρώτης τάξης αφού η συγκέντρωση του B δεν μπορεί πρακτικά να μεταβληθεί. Άρα:

$$r = k_{482.15} [A][B]_0^{1/2} \xrightarrow{k_y = k_{482.15} [B]_0^{1/2}} r = k_y [A]$$

$$\dots \mu\epsilon: k_y = k_{482.15} [B]_0^{1/2} = 2.8311 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{5} = 6.3305 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (1)$$

$$(\text{mol}^{1/2} \text{L}^{1/2} \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{1/2} \text{L}^{-1/2} = \text{mol}^1 \text{s}^{-1})$$

↳ Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης για να παραχθούν 3 mol της Γ θα πρέπει να έχουν καταναλωθούν 2 mol της Α. Κατ' αντιστοιχία για $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ συγκέντρωση της Γ θα πρέπει η συγκέντρωση της Α να είναι:

$$\begin{array}{l} 3 \text{ mol } \Gamma \quad \text{απαιτούν} \quad 2 \text{ mol } A \\ 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{απαιτούν} \quad x; \text{ mol/L } A \end{array} \quad \Rightarrow x = 2 \frac{5 \cdot 10^{-4}}{3} = \frac{10}{3} \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{της } A$$

...άρα τελικά θα έχει απομείνει για την Α:

$$[A] = [A]_0 - x = 3.5 \cdot 10^{-3} - \frac{10}{3} \cdot 10^{-4} \Rightarrow [A] = 3.1667 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (2)$$

↳ Κινητική εξίσωση:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_A [A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k_A dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_A \int_0^t dt \Rightarrow \ln[A]_{[A]}^{[A]} = -k_A (t-0) \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{k_A = -v_A k_y = -(-2)k_y = 2k_y} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -2k_y t \Rightarrow t = -\frac{1}{2k_y} \ln \frac{[A]}{[A]_0} \xrightarrow{(1),(2)} t = \frac{1}{2 \cdot 6.3305 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{3.1667 \cdot 10^{-3}}{3.5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow t = 790.403 \text{ sec } \therefore (13' 10.4'')$$



ΤΕΛΟΣ