

## Εφαρμογές ωσμωτικής πίεσης

Δείγμα ανθρώπινης αιμογλοβίνης, μάζας 4,00 g, διαλύεται στο νερό παρέχοντας 0,100 L διαλύματος του οποίου η ωσμωτική πίεση στους 7 °C βρέθηκε ίση με 0,0132 atm. Πόση είναι κατά προσέγγιση η γραμμομοριακή μάζα της αιμογλοβίνης;

68.900 g/mol

71.000 g/mol

70.000 g/mol

69.700 g/mol

ΛΥΣΗ

$$\pi = MRT \Rightarrow$$

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{0,0132 \text{ atm}}{(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(280 \text{ K})} = 5,74 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Σε 1,00 L διαλύματος περιέχονται 40,0 g αιμογλοβίνης  $\Rightarrow$  το 1 mol αιμογλοβίνης είναι:

$$\frac{40,0 \text{ g}}{5,74 \times 10^{-4}} = 69.700 \text{ g}$$

# Άσκηση 12.18

Κολλοειδή σωματίδια θείου είναι αρνητικά φορτισμένα με θειοθειικά ιόντα,  $S_2O_3^{2-}$ , και άλλα ιόντα στην επιφάνεια του θείου. Ποιο από τα παρακάτω άλατα, θεωρείτε αποτελεσματικότερο για τη θρόμβωση του κολλοειδούς θείου;

NaCl

$MgCl_2$

$AlCl_3$

$NiCl_2$

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το  $AlCl_3$  θεωρείται αποτελεσματικότερο λόγω του υψηλότερου φορτίου (+3) του ιόντος  $Al^{+3}$

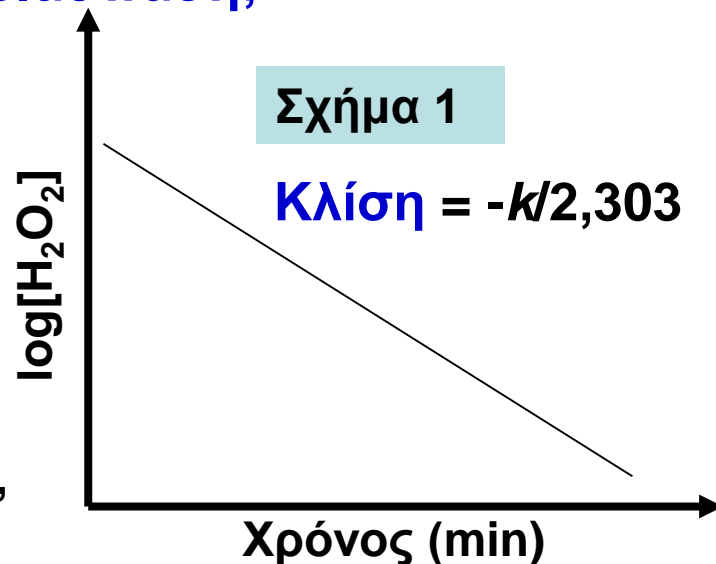
## Άσκηση 13.92

Από τη διάσπαση υδατικού υπεροξειδίου του υδρογόνου σε δεδομένο καταλύτη προέκυψαν τα ακόλουθα δεδομένα:

ΧΡΟΝΟΣ (min)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	log[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
0,0	0,10000	-1,00
5,0	0,0804	-1,095
10,0	0,0648	-1,188
15,0	0,0519	-1,285

(α) Βρείτε την τάξη της αντίδρασης

(β) Πόση είναι η σταθερά ταχύτητας για τη διάσπαση;



### ΛΥΣΗ

(α) Αν η αντίδραση είναι **πρώτης τάξεως** τότε θα ισχύει η εξίσωση  $\log[\text{H}_2\text{O}_2]_t = \log[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - kt/2,303$ , οπότε η γραφική παράσταση του  $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$  συναρτήσει του χρόνου (min) θα είναι ευθεία.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1 πράγματι είναι ευθεία με κλίση =  $-k/2,303$

(β) Αλλά: κλίση =  $[(-1,285)-(-1,00)] \div (15,0-0,0) \text{ min} = -0,0190 \text{ min}^{-1}$

$$\text{Άρα: } k = (2,303) \times (-0,0190) \times (1 \text{ min}/60 \text{ s}) = 7,293 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 7,29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

# ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΑΧΥΤΗΤΑ

## ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΓΚΡΟΥΣΕΩΝ

☞ Η εξήγηση της εξάρτησης της  $k$  από τη θερμοκρασία δίνεται από τη θεωρία των συγκρούσεων και τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

☞ Η πρώτη υποθέτει ότι για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να συγκρουσθούν έχοντας ενέργεια μεγαλύτερη από κάποια ελάχιστη τιμή (= ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ ) καθώς και κατάλληλο προσανατολισμό

☞ Σύμφωνα με αυτήν:  $k = Z f p$

Συχνότητα των συγκρούσεων

Κλάσμα συγκρούσεων με κατάλληλα προσανατολισμένα μόρια αντιδρώντων

Που αυξάνεται με την  $T$  καθώς τα μόρια κινούνται ταχύτερα, άρα συγκρούονται και συχνότερα

Κλάσμα συγκρούσεων με ενέργεια  $> E_a$

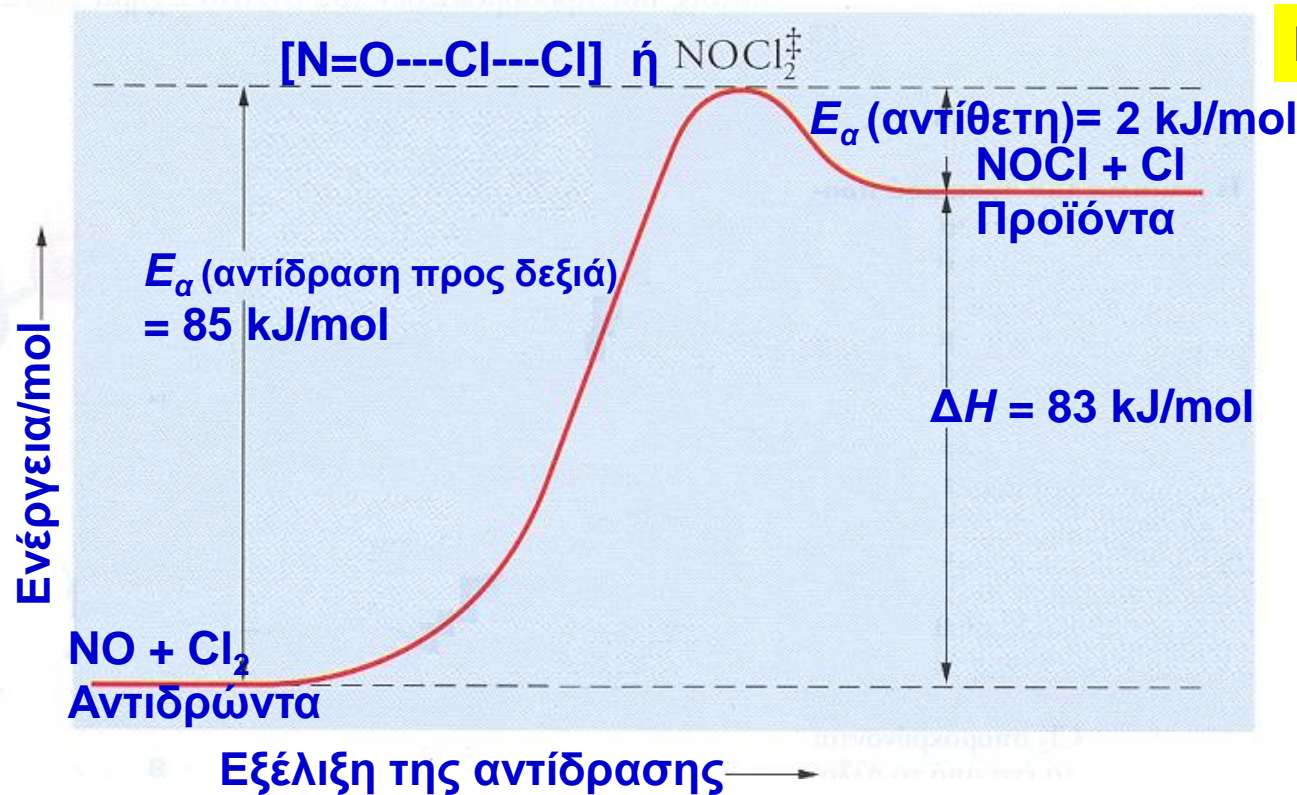
Που μεταβάλλεται απότομα ακόμα και με μικρές αλλαγές της  $T$  και ισχύει:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

# ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

➤ Ερμηνεύει την αντίδραση που προκαλείται από τη σύγκρουση δύο μορίων βάσει ενός ενεργοποιημένου συμπλόκου (μεταβατική κατάσταση), που είναι μια ασταθής διάταξη ατόμων η οποία μπορεί να διασπασθεί και να σχηματίσει προϊόντα

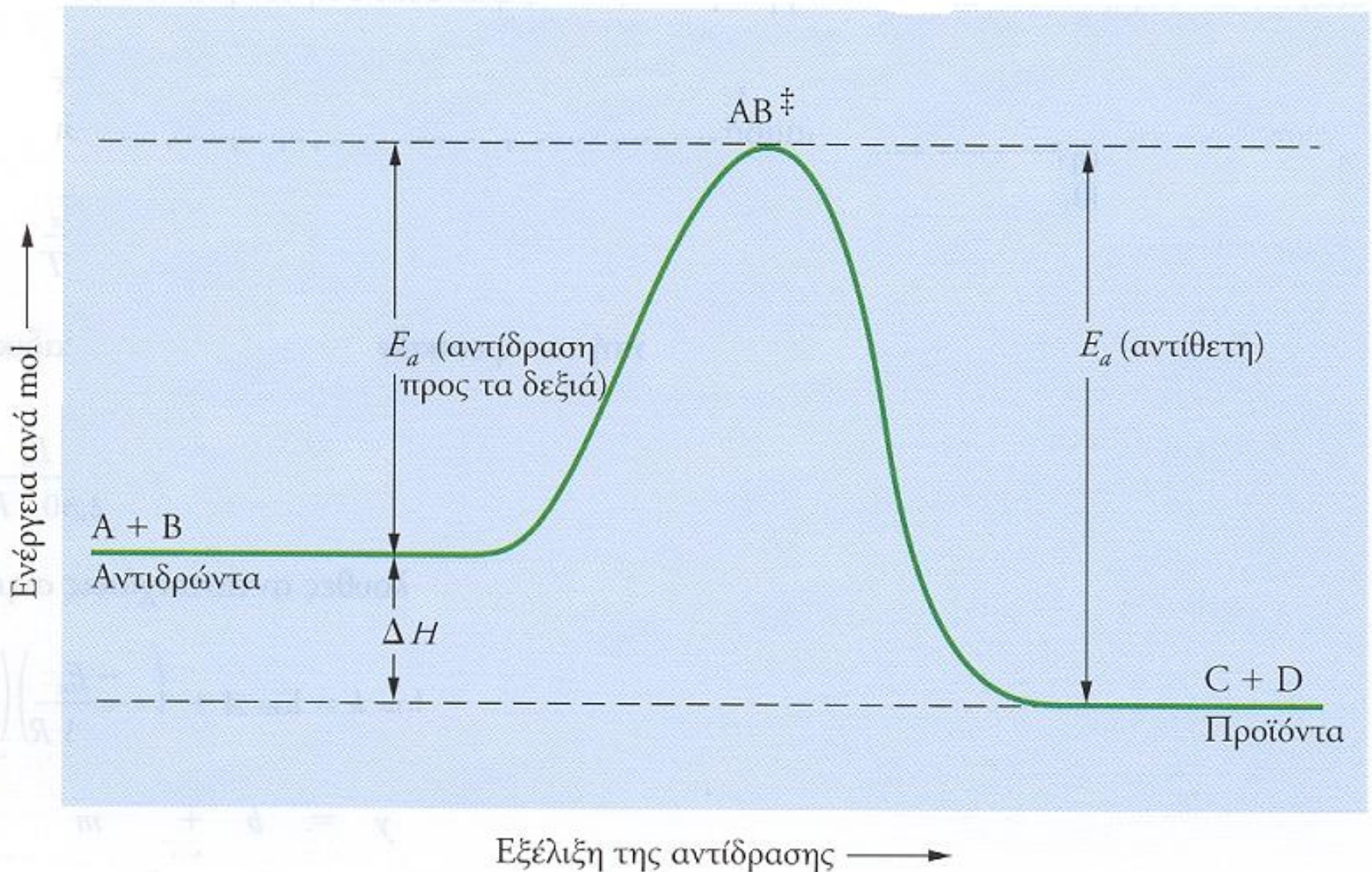
Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για την ενδόθερμη αντίδραση:



Τα αντιδρώντα χρειάζονται  $E_a = 85$  kJ/mol για να αντιδράσουν. Τότε σχηματίζεται το ενεργοποιημένο σύμπλοκο που μπορεί να διασπασθεί προς προϊόντα δίνοντας  $E = 2$  kJ/mol. Η διαφορά  $(85 - 2)$  kJ/mol = 83 kJ/mol είναι η απορροφούμενη θερμική ενέργεια  $\Delta H$ .

# ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για μια εξώθερμη αντίδραση



# ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΟΥ ARRHENIUS

☆ Οι ταχύτητες των περισσότερων αντιδράσεων ακολουθούν πιστά μια μαθηματική εξίσωση η οποία εκφράζει την εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία γνωστή ως *εξίσωση του Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$A$  = σταθερά γνωστή ως παράγων συχνότητας  
σχετιζόμενη με  $\rho Z$

☆ Η εξίσωση αυτή υπό λογαριθμική μορφή γίνεται:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Και σε δεκαδικούς  
λογαρίθμους:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303RT}$$

☺ Αν παραστήσουμε γραφικά τον  $\log k$  ως προς  $1/T$  θα πάρουμε ευθεία με τεταγμένη επί την αρχή το  $\log A$  και κλίση  $-E_a/(2,303R)$ .

☺ Από την κλίση μπορούμε να υπολογίσουμε την  $E_a$  !!

☺ Μορφή χρήσιμη σε υπολογισμούς είναι:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

## Άσκηση 13.7

Η σταθερά ταχύτητας για τη θερμική διάσπαση της ακεταλδεΐδης είναι  $1,05 \times 10^{-3} (M^{1/2} \text{ s})^{-1}$  στα 759 K και  $2,14 \times 10^2 (M^{1/2} \text{ s})^{-1}$  στα 836 K.

**(α)** Βρείτε την ενέργεια ενεργοποίησης αυτής της διάσπασης,

**(β)** Πόση είναι η σταθερά ταχύτητας στα 865 K;



# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

➤ Μια χημική αντίδραση τις περισσότερες φορές λαμβάνει χώρα σε αρκετά στάδια ή αλλιώς **στοιχειώδεις αντιδράσεις** που δε φαίνονται στην απλή χημική εξίσωση, π.χ. για την αντίδραση:



Πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια:



➤ Ο αριθμός των στοιχειωδών αντιδράσεων των οποίων το συνολικό αποτέλεσμα (άθροισμα) εκφράζεται από την καθαρή χημική εξίσωση ονομάζεται **μηχανισμός αντίδρασης**

➤ **Ενδιάμεσο αντίδρασης** είναι χημική οντότητα που παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αλλά δεν εμφανίζεται στη συνολική επειδή αντιδρά σε ενδιάμεσο στάδιο του μηχανισμού

➤ **Μοριακότητα** είναι ο αριθμός των αντιδρώντων μορίων μιας στοιχειώδους αντίδρασης. Υπάρχουν μονομοριακές, διμοριακές και τριμοριακές αντιδράσεις.

# Ο ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

☆ Ο μηχανισμός αντίδρασης δεν παρατηρείται άμεσα.

☆ Αν όμως γνωρίζουμε τον **πειραματικό νόμο ταχύτητας** μπορούμε να υποθέσουμε ένα **μηχανισμό** από τον οποίο μπορούμε να προβλέψουμε ένα νόμο ταχύτητας. Αν η πρόβλεψη δε συμφωνεί με το πείραμα ο μηχανισμός που προβλέψαμε είναι λάθος π.χ. για την αντίδραση:



➤ Ο πειραματικός νόμος ταχύτητας είναι: Ταχύτητα =  $k [\text{NO}_2][\text{F}_2]$

⇒ Άρα δεν πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο! Γιατί;

⇒ Πιστεύεται όμως ότι λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια:



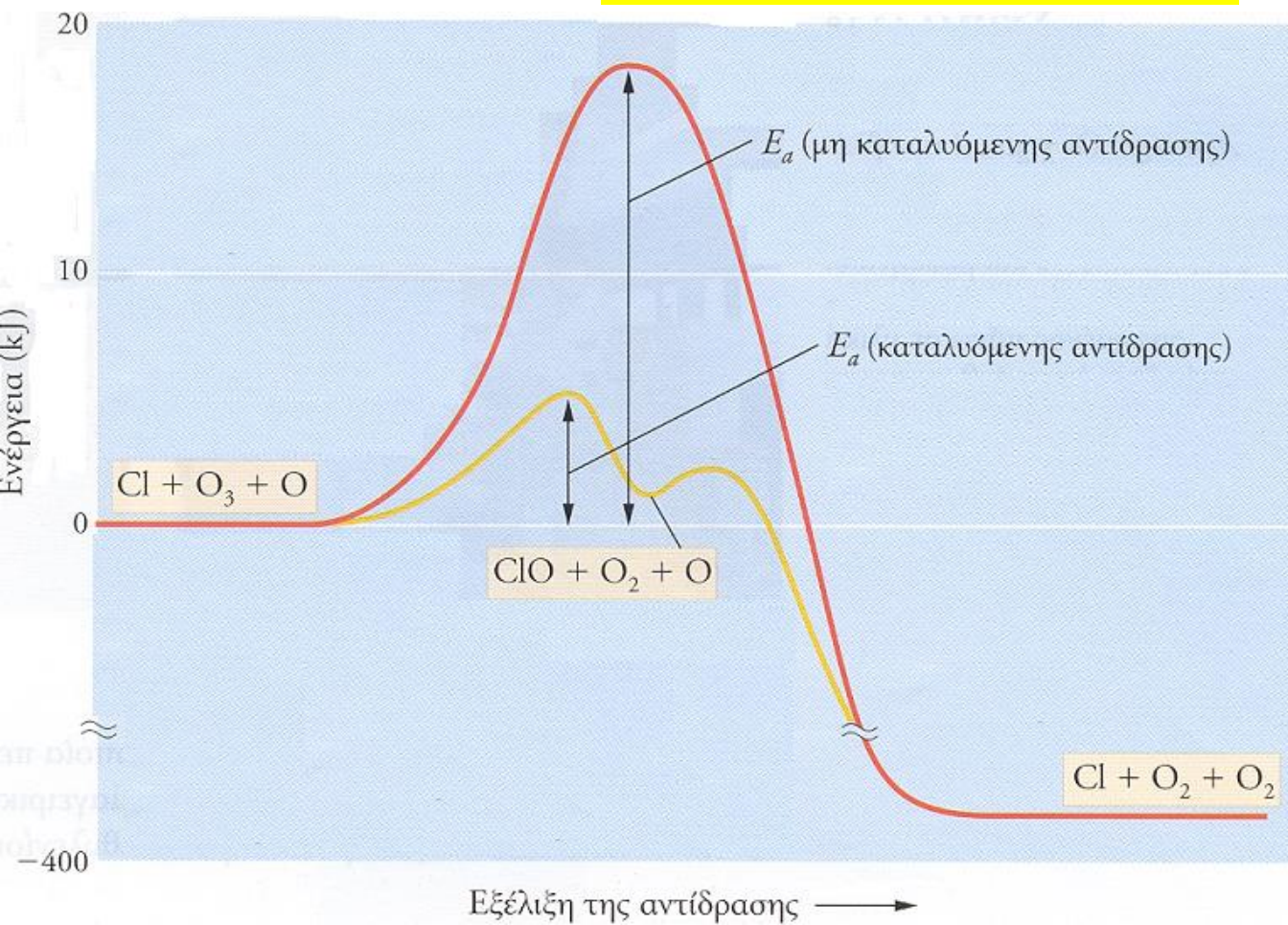
☆ Το βραδύτερο στάδιο του μηχανισμού μιας αντίδρασης είναι το **καθορίζον την ταχύτητα στάδιο** απ' όπου εξάγεται και ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης!

# ΚΑΤΑΛΥΣΗ

◈ Ο μηχανισμός καταλυόμενης αντίδρασης διαθέτει πορεία χαρακτηριζόμενη από αυξημένη συνολική ταχύτητα (έναντι της μη καταλυόμενης) είτε λόγω αύξησης του  $A$  ή πιθανότερα ελάττωσης της  $E_a$ .

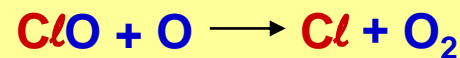
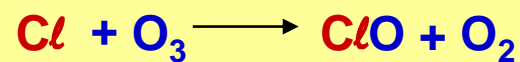
Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας της καταλυτικής διάσπασης

του  $O_3$  της στρατόσφαιρας:  $O_3(g) + O(g) \xrightarrow{Cl} 2O_2(g)$



Η κατάλυση από  $Cl$  προσφέρει εναλλακτική πορεία με χαμηλότερη  $E_a$  και άρα ταχύτερη αντίδραση.

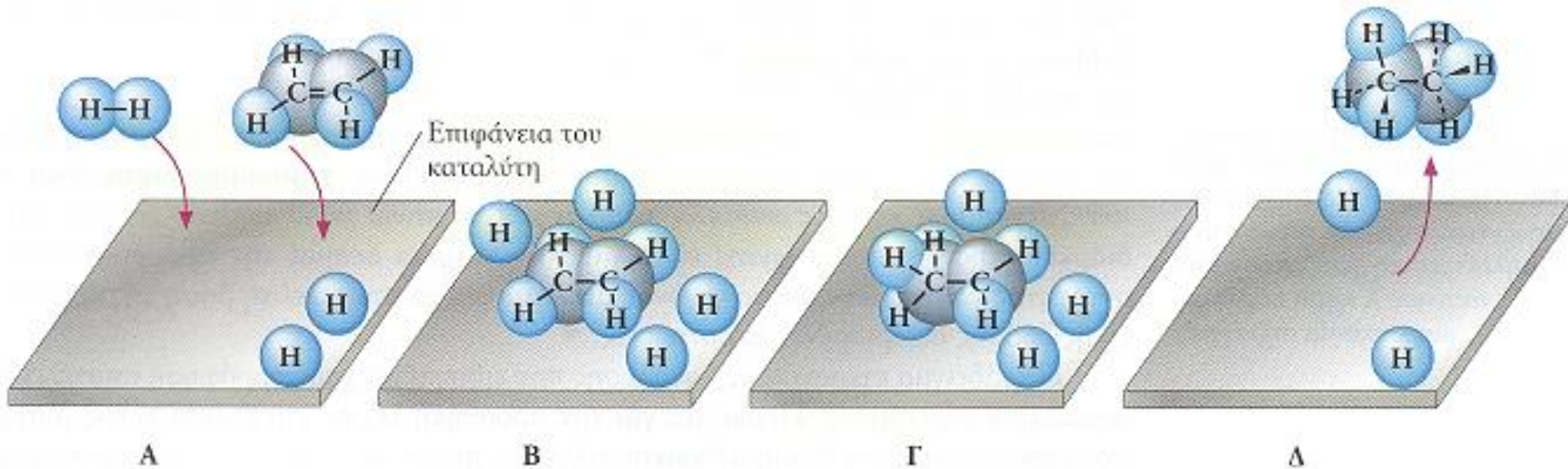
Η μετατροπή του μηχανισμού σε άλλον με χαμηλότερη  $E_a$  είναι:



# ΚΑΤΑΛΥΣΗ

**Ομογενής κατάλυση:** χρησιμοποίηση καταλύτη στην ίδια φάση με τις αντιδρώσες ουσίες

**Ετερογενής κατάλυση:** χρησιμοποίηση καταλύτη σε διαφορετική φάση από αυτή των αντιδρώντων (συνήθως στερεό-αέριο ή υγρό). Πιστεύεται ότι γίνεται **χημική προσρόφηση** (ή χημειορρόφηση) των αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη

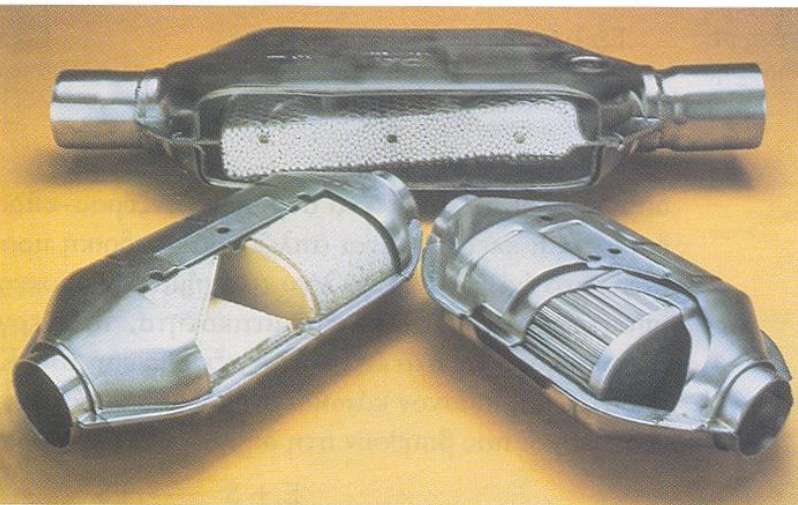
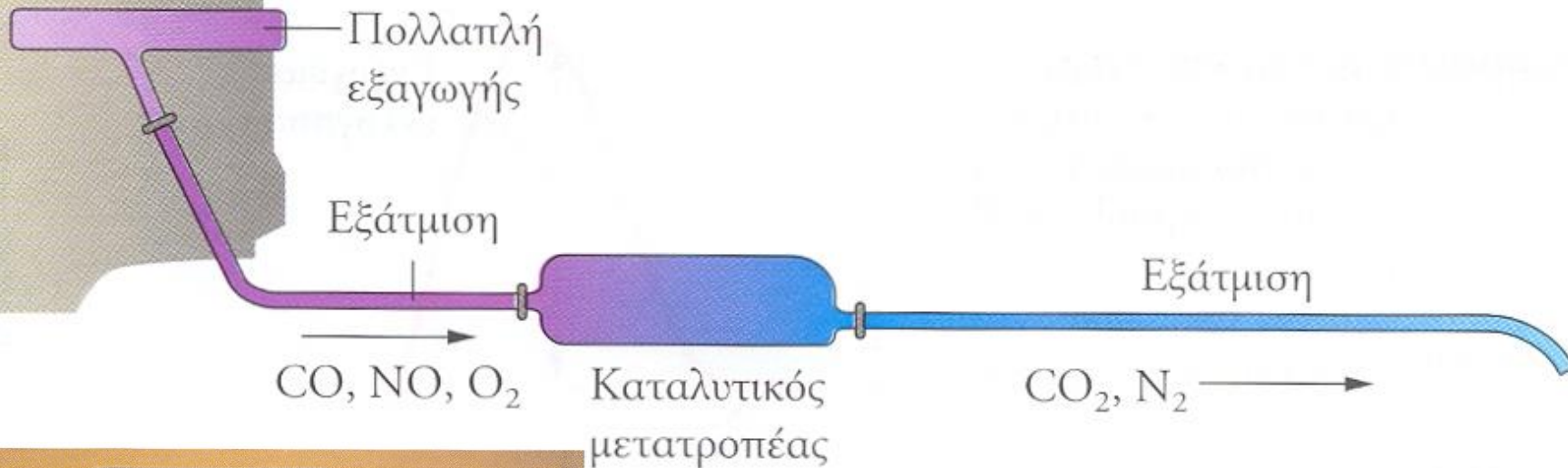


Προτεινόμενος μηχανισμός για την καταλυτική υδρογόνωση του  $C_2H_4$ :

(A) Μόρια  $C_2H_4$  και  $H_2$  διαχέονται προς καταλύτη, (B) Σχηματίζουν δεσμούς με την επιφάνεια αυτού, (Γ) Άτομα  $H$  μεταναστεύουν προς  $C_2H_4$  αντιδρούν και σχηματίζουν  $C_2H_6$ , (Δ) Το μόριο  $C_2H_6$  διαχέεται μακριά από τον καταλύτη

# ΚΑΤΑΛΥΣΗ

☺ Καταλύτες επιφανειών βρίσκουν εφαρμογή στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων όπου τα βλαβερά αέρια των καυσαερίων (**NO**, **CO**) μετατρέπονται σε αβλαβείς ουσίες (**N<sub>2</sub>**, **CO<sub>2</sub>**)



Καταλυτικός μετατροπέας αυτοκινήτων

Ο καταλύτης είναι προσροφημένος πάνω σε ειδικό υλικό στήριξης (π.χ. αλουμίνα, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

# ΚΑΤΑΛΥΣΗ

☺ Ένζυμα είναι μεγάλα πρωτεϊνικά μόρια που δρουν σαν **εκλεκτικοί καταλύτες** χρησιμοποιούμενοι από βιολογικούς οργανισμούς για να καταλύουν συγκεκριμένες αντιδράσεις ορισμένων ουσιών



Ενζυμική δράση (μοντέλο κλειδαριάς και κλειδιού)

Το ένζυμο διαθέτει **ενεργό κέντρο (κλειδαριά)**, όπου συνδέεται το **υπόστρωμα S (κλειδί)** για να σχηματίσει σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος. Στη διάρκεια της σύνδεσης δεσμοί εξασθενούν και άλλοι σχηματίζονται δημιουργώντας **προϊόντα, P**, που εγκαταλείπουν το ένζυμο.



# ΑΣΚΗΣΗ

Πιστεύεται ότι τα καυσαέρια των αεροπλάνων που πετούν σε μεγάλο ύψος συμμετέχουν στην **καταστροφή** του προστατευτικού στρώματος του **όζοντος**, που βρίσκεται γύρω από τη γη, σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:

Πρώτο στάδιο:  $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$

Δεύτερο στάδιο:  $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$

(α) Να γράψετε τη **συνολική αντίδραση**:

(β) Να γράψετε το **νόμο ταχύτητας** της αντίδρασης κάθε σταδίου και να προσδιορίσετε τη **μοριακότητα** της:

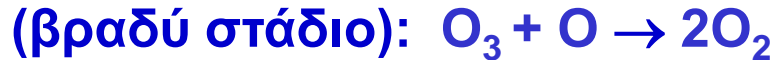
(γ) Ποιά οντότητα δρα ως **καταλύτης**;

(δ) Υπάρχουν **ενδιάμεσες** ουσίες στην αντίδραση και αν ναι ποιές είναι;

## ΑΣΚΗΣΗ 13.78

(α) Να γράψετε την αντίδραση διάσπασης του όζοντος προς αέριο οξυγόνο.

(β) Αν προτεινόμενος μηχανισμός γι' αυτήν τη διάσπαση είναι:



Να γράψετε το **νόμο ταχύτητας** της αντίδρασης που εξάγεται από αυτόν το μηχανισμό