

Άσκηση 1^η

Αξιοποιώντας δεδομένα του Πίνακα 1 να υπολογίσετε τη θερμοκρασία στην οποία θα έπρεπε να διεξαχθεί (θεωρητικά) η αντίδραση διάσπασης του H_2O_2 (υπεροξειδίου του υδρογόνου) παρουσία ιόντων Fe^{2+} ώστε η ταχύτητά της αντίδρασης να είναι ίση με εκείνη που επιτυγχάνεται παρουσία του ενζύμου καταλάση στους $22\text{ }^\circ\text{C}$.

Πίνακας 1: Περιλαμβάνει κινητικές παραμέτρους (σταθερά ρυθμού, k_R , και ενέργεια ενεργοποίησης, E_a για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στους 22°C .)

| Καταλύτης | $k_R/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|------------------|---|--------------------------|
| Χωρίς καταλύτη | $\approx 10^{-7}$ | 70-75 |
| I | $\approx 10^{-2}$ | 57 |
| Fe^{2+} | 56 | 42 |
| Καταλάση | 3.5×10^7 | 7 |

Απάντηση

Για να υπολογίσουμε τη ζητούμενη θερμοκρασία ώστε η ταχύτητα αντίδρασης διάσπασης του H_2O_2 παρουσία ιόντων Fe^{2+} να είναι ίση με εκείνη που επιτυγχάνεται παρουσία του ενζύμου καταλάση στους $22\text{ }^\circ\text{C}$, θα πρέπει να υπολογίσουμε τη θερμοκρασία στην οποία η σταθερά ταχύτητας με καταλύτη τα ιόντα Fe^{2+} θα γίνει ίση με $3.5 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Για το σχετικό υπολογισμό θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση του Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

όπου

k : σταθερά ρυθμού της αντίδρασης ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

E_a : ενέργεια ενεργοποίησης (kJ mol^{-1})

T : απόλυτη θερμοκρασία (K)

A : προεκθετικός παράγοντας ή όρος συχνότητας

R : η παγκόσμια σταθερά αερίων ίση με $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Αν ορίσουμε ως k_1 τη σταθερά ταχύτητας με καταλύτη τα ιόντα Fe^{2+} στους $22\text{ }^\circ\text{C}$ και k_2 τη σταθερά ταχύτητας με καταλύτη τα ιόντα Fe^{2+} στη ζητούμενη θερμοκρασία θα πρέπει

$$k_1 = A_1 e^{-E_{a1}/RT_1} \quad (2)$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_{a2}/RT_2} \quad (3)$$

Όπου, $T_1 = 273 + 22 = 295 \text{ K}$ και T_2 η ζητούμενη θερμοκρασία για $k_2 = 3.5 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ο προεκθετικός παράγοντας A δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία, γι' αυτό $A_1 = A_2$

Από τη σχέση (2) υπολογίζουμε την τιμή του A θέτοντας $k_1=56 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $E_{a1}=42 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $T_1=295 \text{ K}$.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A + \ln e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow$$

$$\ln 56 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} = \ln A - \frac{42 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 295 \text{K}} \Rightarrow$$

$$\ln 56 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} = \ln A - \frac{42 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{J}}{1 \text{kJ}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 295 \text{K}} \Rightarrow$$

$$\ln 56 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} = \ln A - \frac{42000}{2453} \Rightarrow$$

$$\ln 56 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} + 17.12 = \ln A \Rightarrow$$

$$\ln 56 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} + 17.12 = \ln A \Rightarrow$$

$$\ln A = 21.15 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} \Rightarrow A = e^{21.15} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} \Rightarrow A = 1.5 \times 10^9 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}$$

Έτσι προκύπτει ότι: $A=1,5 \times 10^9$.

Εισάγοντας την τιμή του A στη σχέση (3) και λύνοντας ως προς T_2 προκύπτει ότι:

$$\ln k_2 = \ln 1.5 \times 10^9 + \ln e^{-E_a/RT_2} \Rightarrow \ln k_2 = \ln 1.5 \times 10^9 - \frac{E_a}{RT_2} \Rightarrow$$

$$\ln 3.5 \times 10^7 = \ln 1.5 \times 10^9 - \frac{42000}{8.314 \times T_2}$$

$$17.37 = 21.15 - \frac{42000}{8.314 \times T} \Rightarrow 17.37 - 21.15 = -\frac{42000}{8.314 \times T_2}$$

$$-3.78 = -\frac{42000}{8.314 \times T} \Rightarrow T = 1336 \text{ K} \quad \text{ή} \quad 1063 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Άσκηση 2^η

Προσδιορίστε τη σταθερά της ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αποικοδόμησης του μεθανοϊκού οξέος, παρουσία του καταλύτη Mo/TiO₂. Υποθέστε ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του μεθανοϊκού οξέος στο διάλυμα. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι χρόνοι t, με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του μεθανοϊκού οξέος (C).

| t (s) | C(mmol/L) |
|-------|-----------|
| 0 | 0,435 |
| 0,3 | 0,39 |
| 0,6 | 0,35 |
| 0,9 | 0,33 |
| 1,2 | 0,32 |
| 1,8 | 0,30 |
| 2,7 | 0,25 |
| 3,6 | 0,21 |

Απάντηση

Αφού η αντίδραση της αποικοδόμησης είναι 1^{ης} τάξης ως προς τη συγκέντρωση του μεθανοϊκού οξέος C, ισχύει:

$$r = k \cdot C$$

Επιπλέον, για το ρυθμό της αντίδρασης ισχύει η γενική σχέση:

$$r = -\frac{dC}{dt}$$

Άρα, για αρχικές συνθήκες t=0, C=C₀ ισχύει:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Rightarrow \frac{dC}{dt} = -k \cdot C \Rightarrow \frac{dC}{C} = -k dt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\int_0^t k dt$$

$$\int_{C_0}^C \frac{1}{C} dC = -\int_0^t k dt \Rightarrow \ln C - \ln C_0 = -k \cdot t \Leftrightarrow \ln C = -kt + \ln C_0$$

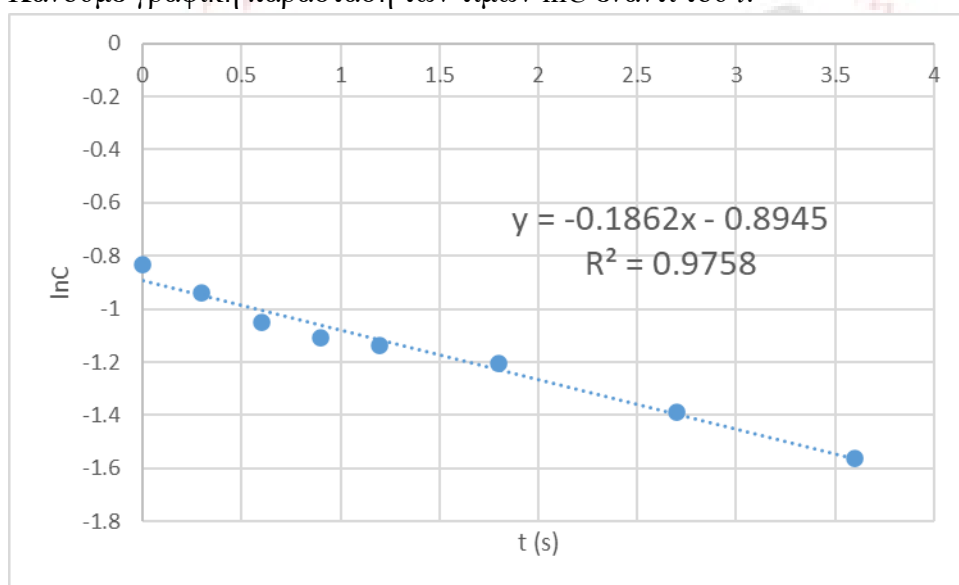
Οπότε έχουμε μια εξίσωση της μορφής y=ax+b

-k τη κλίση της ευθείας, y= lnC και ο χρόνος t θα είναι ίσος με το x

Η εξίσωση αυτή προβλέπει γραμμική εξάρτηση του $\ln C$ έναντι του t .

| t (s) | C (mmol/L) | $\ln C$ |
|---------|--------------|----------|
| 0 | 0,435 | -0,83241 |
| 0,3 | 0,39 | -0,94161 |
| 0,6 | 0,35 | -1,04982 |
| 0,9 | 0,33 | -1,10866 |
| 1,2 | 0,32 | -1,13943 |
| 1,8 | 0,30 | -1,20397 |
| 2,7 | 0,25 | -1,38629 |
| 3,6 | 0,21 | -1,56065 |

Κάνουμε γραφική παράσταση των τιμών $\ln C$ έναντι του t .



Από το σχήμα και εφαρμόζοντας τη γραμμική γραμμή τάσης στο διάγραμμα (προσαρμογή με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων), προκύπτει η εξίσωση: $y = -0,1862x - 0,8945$.

Συνεπώς, κατά αντιστοιχία με την $\ln C = -k \cdot t + \ln C_0$, προκύπτει ότι $k = 0,1862 \text{ s}^{-1}$