

3.3 Νόμος ταχύτητας - Μηχανισμός αντίδρασης

Ποιες χημικές αντιδράσεις ονομάζονται απλές ή στοιχειώδεις;	Οι <i>απλές ή στοιχειώδεις</i> χημικές αντιδράσεις είναι εκείνες που πραγματοποιούνται σ' ένα στάδιο.
Ποιες χημικές αντιδράσεις ονομάζονται πολύπλοκες;	Οι <i>πολύπλοκες</i> χημικές αντιδράσεις είναι εκείνες που πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια. Στις <i>πολύπλοκες</i> χημικές αντιδράσεις, το βραδύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.
Τι ονομάζεται νόμος ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης;	Για μια αντίδραση της γενικής μορφής: $aA + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ βρίσκεται πειραματικά: $v = k [A]^x [B]^y \text{ νόμος ταχύτητας}$ όπου, <i>k</i> : είναι η <i>σταθερά ταχύτητας</i> , η οποία 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 mol L^{-1} . <i>x</i> , <i>y</i> : αριθμοί που προκύπτουν πειραματικά. Η μαθηματική αυτή σχέση που καθορίζει την τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων την ίδια χρονική στιγμή λέγεται νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης.
Πως προσδιορίζεται ο νόμος της ταχύτητας;	Ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίζεται μόνον πειραματικά.
Ποιες χημικές ουσίες δεν περιλαμβάνονται στο νόμο της ταχύτητας;	Τα στερεά σώματα παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα στερεά αντιδρούν μόνο επιφανειακά και επομένως η ταχύτητα εξαρτάται απ' το εμβαδόν της επιφάνειάς τους και όχι από τη συνολική μάζα τους. Π.χ. στην καύση τού άνθρακα $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ ο νόμος της ταχύτητας είναι $v = k[O_2]$. Επίσης δεν περιλαμβάνονται οι υγρές χημικές ουσίες όπως για παράδειγμα το νερό.

<p>Ποιες χημικές ουσίες περιλαμβάνονται στο νόμο της ταχύτητας;</p>	<p>Τα αέρια και τα διαλύματα ουσιών.</p>
<p>Ποιες είναι οι μονάδες της σταθεράς κ της χημικής αντίδρασης;</p>	<p>Οι μονάδες σταθεράς ταχύτητας ποικίλλουν ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης. π.χ. σε μια αντίδραση 1^{ης} τάξης οι μονάδες του k είναι mol L⁻¹s⁻¹ Γενικά οι μονάδες της είναι: $M^{(1 - \text{συνολική τάξη αντίδρασης})} \cdot \text{μονάδα χρόνου}^{-1}$</p>
<p>Τι τιμές δέχονται οι εκθέτες χ και ψ;</p>	<p>Οι εκθέτες, χ, ψ παίρνουν συνήθως τιμές: 0, 1, 2, 3, χωρίς όμως να αποκλείονται οι κλασματικοί ή και αρνητικοί αριθμοί. Ισχύουν μόνο για τις πειραματικές συνθήκες, κάτω από τις οποίες έγινε ο προσδιορισμός τους.</p>
<p>Τι γνωρίζετε για την τάξη των αντιδράσεων ;</p>	<p>Η αντίδραση:</p> $aA + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ <p>χαρακτηρίζεται:</p> <p>α) χ τάξης ως προς Α β) ψ τάξης ως προς Β, γ) η ολική τάξη της αντίδρασης είναι χ + ψ.</p>
<p>Τι ισχύει για την τάξη απλής αντίδρασης;</p>	<p>Σε περίπτωση που η αντίδραση πραγματοποιείται με τον απλό μηχανισμό που περιγράφει η χημική εξίσωση, οι εκθέτες χ, ψ ταυτίζονται με τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης α και β, δηλαδή χ = α και ψ = β. Τότε, ο νόμος της ταχύτητας της απλής αντίδρασης γράφεται:</p> $u = k[A]^a \cdot [B]^b$
<p>Πότε μια αντίδραση δεν απλή οπότε γίνεται με μηχανισμό;</p>	<p>Αν η αντίδραση δεν είναι απλή δηλαδή πραγματοποιείται σε περισσότερα στάδια τότε χ ≠ α ή ψ ≠ β.</p>
<p>Πως προτείνουμε το μηχανισμό μιας αντίδρασης;</p>	<p>Έστω για παράδειγμα η αντίδραση $A + 2B \rightarrow \Gamma + 2\Delta$ για την οποία προσδιορίστηκε πειραματικά ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς Α και πρώτης τάξεως ως προς Β, δηλαδή ο νόμος της ταχύτητας είναι:</p> $v = k [A] [B]$

Η αντίδραση δηλαδή δεν ακολουθεί τον απλό μηχανισμό, που περιγράφει η χημική της εξίσωση. Ο προτεινόμενος μηχανισμός στην περίπτωση αυτή μπορεί να είναι ο ακόλουθος:



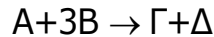
Η πειραματικά προσδιοριζόμενη ταχύτητα, για τη συνολική αντίδραση καθορίζεται από το βραδύ στάδιο. Δηλαδή, $v = k [A] [B]$.

Ερωτήσεις κατανόησης και ασκήσεις

3-54. Για την αντίδραση: $A + 3B \rightarrow \Gamma + \Delta$, βρέθηκε πειραματικά ο νόμος ταχύτητας: $v = k[A][B]^2$.

- Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;
- Να βρείτε τη σχέση ανάμεσα στις ταχύτητες κατανάλωσης του A και του B.
- Να προτείνεται έναν πιθανό μηχανισμό της αντίδρασης.
- Πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα αν διπλασιάσουμε τη συγκέντρωση του A και υποδιπλασιάσουμε τη συγκέντρωση του B;

3-55. Για την αντίδραση:



διαπιστώθηκε πειραματικά ότι:

- όταν διπλασιαστεί η συγκέντρωση του A, η ταχύτητα της αντίδρασης διπλασιάζεται
- όταν διπλασιαστούν οι συγκεντρώσεις του A και του B, η ταχύτητα της αντίδρασης οκταπλασιάζεται.

Να βρεθεί ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης και να προταθεί ένας πιθανός μηχανισμός.

3-56. Σε υδατικό διάλυμα γίνεται η αντίδραση $2A + B \rightarrow \Gamma$.

Παρατηρήθηκε ότι αν διπλασιάσουμε τη συγκέντρωση του A, η ταχύτητα της αντίδρασης διπλασιάζεται. Αν διπλασιάσουμε τη συγκέντρωση του B, η ταχύτητα τετραπλασιάζεται. Να βρεθούν:

- η τάξη της αντίδρασης
- η αρχική ταχύτητα όταν αναμίξουμε 200 ml υδατικού διαλύματος A 0.5M με 50ml διαλύματος B 0.4M.

Δίνεται $K = 2500 \text{ l}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{sec})$

3-57. Σε δοχείο όγκου 10lt εισάγονται 5mol αερίου A και 10mol αερίου B. Αυτά αντιδρούν μεταξύ τους σύμφωνα με την απλή αντίδραση $A + 2B \rightarrow 3\Gamma$.

Να βρεθούν:

- η τάξη της αντίδρασης
- η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης
- η ταχύτητα της αντίδρασης όταν βρέθηκαν 9mol Γ .

Δίνεται $K = 4 \text{ l}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{sec})$

3-58. Για την αντίδραση $2A + B \rightarrow 2\Gamma$ υπάρχουν τα εξής πειραματικά δεδομένα:

[A]	[B]	αρχική ταχύτητα
0,2 M	0,2 M	$4 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$
0,2 M	0,1 M	$2 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$
0,4 M	0,1 M	$4 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$

- Να βρεθεί ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης
- Να προταθεί ένας πιθανός μηχανισμός.

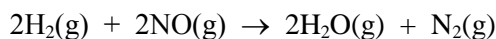
3-59. Σε δοχείο σταθερού όγκου 5L εισάγονται 8 mol ισομοριακού μίγματος που περιέχει τα αέρια A και B. Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, πραγματοποιείται η αντίδραση: $2A(g) + B(g) \rightarrow 3\Gamma(g)$

η οποία έχει νόμο ταχύτητας $v = k [A][B]$. Να υπολογίσετε:

- την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης,
 - την ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_1 , που περιέχονται στο δοχείο 3mol B.
- Δίνεται η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης: $k = 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

[Απ: α) $n_A = n_B = 4\text{mol}$, άρα $u_0 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$, β) Είναι $n_A = 2\text{mol}$ και $n_B = 3\text{mol}$, οπότε $u_{t1} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$]

3-60. Για την αντίδραση:



που γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, λαμβάνονται τα ακόλουθα πειραματικά αποτελέσματα:

Πείραμα	[NO]	[H ₂]	Αρχική u
1	0,02M	0,02M	0,08mol/(L·s)
2	0,04M	0,02M	0,32mol/(L·s)
3	0,02M	0,04M	0,16mol/(L·s)

Να υπολογίσετε:

α) την τάξη της αντίδρασης και τη σταθερά ταχύτητας k,

β) την ταχύτητα της αντίδρασης όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι: $[\text{H}_2] = 4 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ και $[\text{NO}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$.

[Απ: α) $u = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$, $k = 10^4 \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, β) $u = 0,1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

3-61. Για την αντίδραση: $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{Γ}$

υπάρχουν τα πειραματικά αποτελέσματα που φαίνονται στον επόμενο πίνακα:

Πείραμα	[A]	[B]	Αρχική u
1	0,4M	0,2M	0,016mol/(L·s)
2	0,8M	0,2M	0,064mol/(L·s)
3	0,2M	0,4M	0,008mol/(L·s)

α) Να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης,

β) Να υπολογιστεί η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης,

γ) Σε δοχείο όγκου 10L εισάγονται 5mol A και 2mol B.

i) Ποια είναι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης;

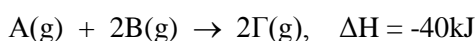
ii) Σε ποιο ποσοστό θα μειωθεί η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή που έχουν σχηματιστεί 2mol Γ;

Δίνεται ότι σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

[Απ: α) $u = k[\text{A}]^2[\text{B}]$, β) $k = 0,5 \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,

γ) i) $u_0 = 0,025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ii) 82%]

3-62. Σε δοχείο σταθερού όγκου 5L και σε σταθερή θερμοκρασία 227⁰C εισάγονται 2mol A και 3mol B, οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $u = k[\text{A}][\text{B}]$, ενώ η αρχική ταχύτητα είναι $u = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

α) Να υπολογιστούν η τιμή και οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k στους 227⁰C.

β) Τη χρονική στιγμή $t_1 = 60\text{s}$ έχει σχηματιστεί 1mol Γ. Να υπολογιστούν:

i) η ταχύτητα της αντίδρασης και η ταχύτητα σχηματισμού του Γ τη χρονική στιγμή t_1

ii) η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα 0 - 60s

iii) το ποσό θερμότητας που έχει ελευθερωθεί μέχρι τη χρονική στιγμή t_1 .

[Απ: α) $k = 0,01 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, β) i) $u = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ii) $u = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, iii) $q = 20\text{kJ}$]