

2^η Σειρά Ασκήσεων Κινητικής

Θερμή παράκληση όπως παραδώσετε τις ασκήσεις σε αρχείο .docx, το οποίο θα φέρει στην πρώτη σελίδα του αρχείου σας **ΜΟΝΟ**:

- α) το όνομα σας (με **bold** χαρακτήρες Times New Roman 12pt),
- β) το επώνυμο σας (με **bold** χαρακτήρες Times New Roman 12pt),
- γ) τον αριθμό μητρώου σας (με **bold** χαρακτήρες Times New Roman 12pt),
- δ) την ημερομηνία παράδοσης (με **bold** χαρακτήρες Times New Roman 12pt) και
- ε) τα στοιχεία των συναδέλφων σας που συμμετέχουν στην ομάδα (με απλούς χαρακτήρες Times New Roman 12pt)!!!

Παράδειγμα:

Γεώργιος Λαϊνόπουλος, 2646
16 Φεβρουαρίου 2024
Δανάη Κατρινά, 3847
Γεώργιος Καρτούλης, 3745
Ευτέρπη Παραθύρη, 2754

Στο επάνω μέρος της κάθε σελίδας (δηλ. στο header):

- α) την ονομασία και τον αριθμό της σειράς ασκήσεων και

στο κάτω μέρος της κάθε σελίδας (δηλ. στο footer):

- α) τον αριθμό της σελίδας.

Φύλλα ασκήσεων ΜΗ συμμορφούμενα με τις ανωτέρω οδηγίες

ΔΕΝ βαθμολογούνται!!!

Καλείσθε να λειτουργήσετε σε ομάδες των 4-5 ατόμων για την επίλυση των ασκήσεων, αναλαμβάνοντας κάθε μέλος της ομάδας συγκεκριμένο αριθμό ασκήσεων. Μετά την επίλυση των ασκήσεων που αναλάβατε πρέπει να προχωρήσετε στην επεξήγησή τους και στα υπόλοιπα μέλη της ομάδας σας!!!

Οι ασκήσεις θα παραδοθούν την 16^η Φεβρουαρίου 2024 και ώρες 12:00 έως 18:00

μέσω της εφαρμογής Google Forms

(<https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSdahIOBiS9qNrf4qZTvCN>)

[8eV1yp0dTAqzmtQ_MAY4a4M4Zu9g/viewform](https://www.derivative-calculator.net/)). Αρχεία με εμφανείς ομοιότητες μεταξύ τους, θα μηδενισθούν! Για κανένα λόγο ΔΕΝ θα γίνουν αρχεία δεκτά σε κατοπινό χρόνο!!! Απαιτείται ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ και ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΑΚΗ επίλυση της κάθε άσκησης!!! Πρέπει να αναγράφετε παντού μονάδες (σε κάθε αποτέλεσμα) και να προσέχετε στη χρήση των σημαντικών ψηφίων (απώλεια βαθμολογίας έως και 70 % σε αντίθετη περίπτωση)!!!

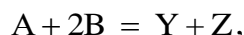
Άλλες ηλεκτρονικές διευθύνσεις ΠΕΡΑΝ της ακαδημαϊκής σας ΔΕΝ γίνονται δεκτές και θα ακυρώνεται η συνολική σας απάντηση και κατάθεση αρχείου! Η ονομασία του αρχείου σας θα πρέπει να είναι της μορφής:

"2ο_σετ_Κινητικής.docx" (τα στοιχεία του ονοματεπωνύμου σας θα προστεθούν αυτόματα!!!)

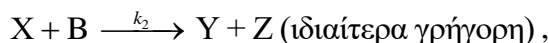
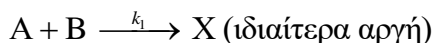
Όλα τα μέλη της κάθε ομάδας ΟΦΕΙΛΟΥΝ να παραδώσουν αρχείο με τις λυμένες ασκήσεις!!! Δείξτε παρακαλώ συνέπεια στην τήρηση των ανωτέρω οδηγιών!!!

Χρησιμοποιείστε τις ιστοσελίδες <https://www.derivative-calculator.net/> και <https://www.integral-calculator.com/> για την ευκολότερη αντιμετώπιση των επόμενων ερωτήσεων αυτοεξέτασης αλλά και των παρακάτω προβλημάτων (ιδιαίτερα για την απεικόνιση συναρτήσεων!!!).

2.1. Έστω αντίδραση στοιχειομετρίας:

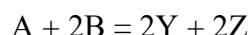


λαμβάνει χώρα μέσω του μηχανισμού:

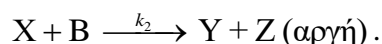


όπου το X αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν. Δώστε την έκφραση της ταχύτητας σχηματισμού του προϊόντος Y.

2.2. Υποθέστε τη αντίδραση:

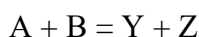


πραγματοποιείται σύμφωνα με τον μηχανισμό:

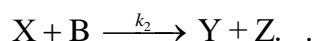
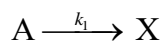


Δώστε την έκφραση της ταχύτητας σχηματισμού του προϊόντος Y.

2.3. Υποθέστε ότι η στοιχειομετρική αντίδραση:



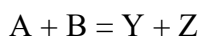
λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τον μηχανισμό:



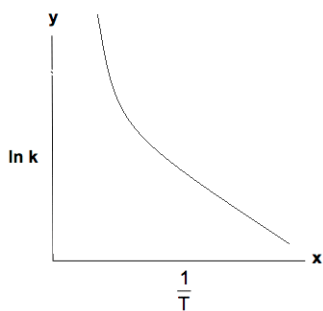
Εφαρμόστε τη μέθοδο σταθερής κατάστασης και προσδιορίστε την έκφραση της ταχύτητας της αντίδρασης. Πως τροποποιείται η ανωτέρω έκφραση όταν:

- α) η δεύτερη αντίδραση είναι αργή και η αρχική ισορροπία επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα και
- β) η δεύτερη αντίδραση πραγματοποιείται πολύ γρήγορα σχετικά με την πρώτη και προς τις δύο κατευθύνσεις.

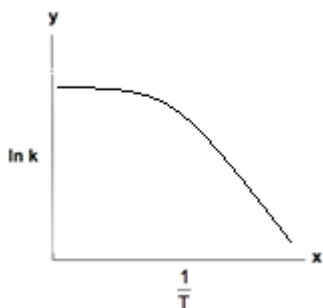
2.4. Αντίδραση στοιχειομετρίας:



χαρακτηρίζεται δεύτερης τάξης ως προς A και μηδενικής τάξης ως προς B. Προτείνετε μηχανισμό συμβατό με τα ανωτέρω δεδομένα. (Υπόδειξη: Υποθέστε τον σχηματισμό ενδιάμεσου προϊόντος.)



2.5. Η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος μίας αντίδρασης δίνει **μη γραμμικό** διάγραμμα Arrhenius (k versus $1/T$ κυρτό ως προς το $1/T$, όπου η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες). Δικαιολογείστε το συγκεκριμένο αποτέλεσμα. (Υπόδειξη: Υποθέστε την πιθανότητα δύο παράλληλων αντιδράσεων με διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης.)

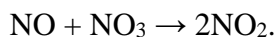
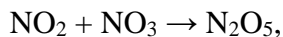


2.6. Η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος μίας αντίδρασης δίνει **μη γραμμικό** διάγραμμα Arrhenius (k versus $1/T$ κοίλο ως προς το $1/T$, όπου η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μικρότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες). Δικαιολογείστε το συγκεκριμένο αποτέλεσμα. (Υπόδειξη: Υποθέστε την πιθανότητα δύο διαδοχικών αντιδράσεων με διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης.)

2.5. Πεντοξείδιο του αζώτου αντιδρά με μονοξείδιο του αζώτου στην αέρια φάση σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση:

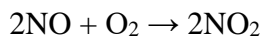


Ο ακόλουθος μηχανισμός προτείνεται για την ανωτέρω αντίδραση:

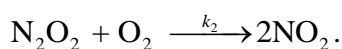
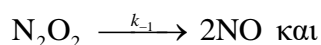
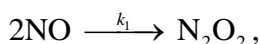


Εφαρμόστε τη μέθοδο σταθερής κατάστασης για το NO_3 με σκοπό τον υπολογισμό της ταχύτητας κατανάλωσης του N_2O_5 .

2.6. Η αντίδραση:



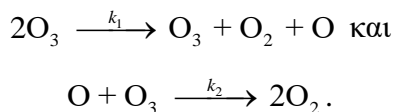
ακολουθεί τον προτεινόμενο μηχανισμό:



Εφαρμόστε τη μέθοδο σταθερής κατάστασης για το N_2O_2 και υπολογίστε την ταχύτητα της αντίδρασης. Κάτω από ποιες συνθήκες η εξίσωση της ταχύτητας καταλήγει 2^{ης} τάξης ως προς το

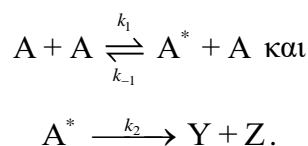
NO και 1^{ης} τάξης ως προς το O₂; (Υπόδειξη: Η απάντηση στην τελευταία ερώτηση να δοθεί ως σχέση μεταξύ των γνωστών σταθερών ταχύτητας.)

2.7. Δίνεται ο ακόλουθος μηχανισμός θερμικής διάσπασης του όζοντος στην αέρια φάση:



Δώστε την εξίσωση ταχύτητας του ανωτέρω συνολικού μηχανισμού.

2.8. Ο ακόλουθος μηχανισμός περιγράφει την περίπτωση μονομοριακής αντίδρασης στην αέρια φάση:



Θεωρείστε το A* ενεργοποιημένο μόριο σε χαμηλή συγκέντρωση. Εφαρμόστε τη διαχείριση σταθερής κατάστασης στο A* και εκφράστε την ταχύτητα της αντίδρασης συναρτήσει των [A], k₁, k₋₁ και k₂. Αποδείξτε ότι ο μηχανισμός προβλέπει 1^{ης} τάξης αντίδραση για υψηλές συγκεντρώσεις του A και 2^{ης} τάξης αντίδραση για χαμηλές συγκεντρώσεις του A. (Υπόδειξη: Δύο περιπτώσεις, μία σε χαμηλές πιέσεις και μία σε υψηλές πιέσεις.)

2.9. Υπολογίστε το μέγιστο μήκος κύματος λ ακτινοβολίας ικανής να διασπάσει διατομικό μόριο με ενέργεια διάσπασης 390,4 kJ mol⁻¹.

2.10. Τα ακόλουθα δεδομένα ισχύουν για ενζυμικά καταλυόμενη αντίδραση:

[S]/mol dm ⁻³	Ταχύτητα/ mol dm ⁻³ s ⁻¹
2,5 X 10 ⁻⁴	2,3 X 10 ⁻⁴
5,0 X 10 ⁻³	7,8 X 10 ⁻⁴

Η αρχική συγκέντρωση του ενζύμου είναι 2 g dm⁻³ και το μοριακό του βάρος 50000. Υποθέστε ότι ισχύει η εξίσωση Michaelis-Menten και υπολογίστε τη σταθερά Michaelis K_m, την οριακή ταχύτητα V και τη σταθερά ταχύτητας k₂.

2.11. Υποθέστε ενζυμικό σύστημα, που περιέχει ένα υπόστρωμα, και αντιδρά σύμφωνα με τον γνωστό Michaelis-Menten μηχανισμό. Μετρήσεις διενεργούνται σε δεδομένη θερμοκρασία με υπόστρωμα S και S* (ισοτοπικά υποκατεστημένο υπόστρωμα).

α) Μετρήσεις διενεργήθηκαν τόσο με το υπόστρωμα S όσο και με το υπόστρωμα S*, ξεχωριστά.

Αποδώστε τους λόγους των ταχυτήτων των δύο ανωτέρω περιπτώσεων (u / u*) σε **πολύ μικρές** και

πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις υποστρωμάτων, αντίστοιχα, συναρτήσει των K_m και k_2 .

(Υπόδειξη: Υποθέστε ότι αρχικά $[S] = [S^*]$ και $[E]_0$ κοινή.)

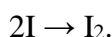
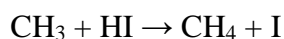
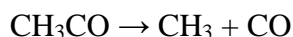
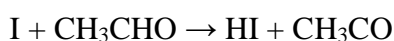
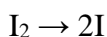
β) Κατόπιν υποθέστε ότι η μελέτη των δύο υποστρωμάτων γίνεται ταυτόχρονα, δηλ. μελετώνται τα ανταγωνιστικά ισοτοπικά φαινόμενα. Αποδώστε και πάλι τους λόγους των ταχυτήτων των δύο αντιδράσεων. (Υπόδειξη: Εφαρμογή της steady-state διαχείρισης για την $[ES]$ και ... υποθέστε ότι αρχικά $[S] = [S^*]$.)

2.12. Η υδρόλυση ουσίας καταλύεται από ιόντα υδρογόνου και η σταθερά ταχύτητας είναι ίση με:

$$k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4.7 \times 10^{-2} ([\text{H}^+] / \text{mol dm}^{-3}).$$

Όταν η ουσία διαλύεται σε ένα $10^{-3} M$ διάλυμα οξέος HA η σταθερά ταχύτητας γίνεται ίση με $3.2 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Υπολογίστε τη σταθερά διάστασης του οξέος HA.

2.13. Ο ακόλουθος μηχανισμός εξηγεί την καταλυτική διάσπαση ακεταλδεΐδης από ιώδιο:



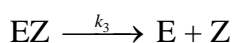
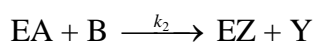
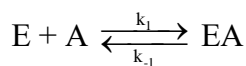
Εφαρμόστε τη διαχείριση σταθερής κατάστασης για τα I, CH_3CO και CH_3 και καταλήξτε σε μια έκφραση ταχύτητας της αντίδρασης. (Υπόδειξη: Δηλ. την ταχύτητα σχηματισμού του CO.)

2.14. Η υδρόλυση οξικού αιθυλεστέρα καταλύεται από υδροχλωρικό οξύ, υπακούει στην εξίσωση ταχύτητας:

$$u = k [\text{ester}] [\text{HCl}]$$

και ουσιαστικά οδηγείται σε ολοκλήρωση. Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης είναι ίση με $2.80 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ στους 25°C . Ποιος ο χρόνος ημιζωής της αντίδρασης αν γνωρίζετε ότι $[\text{ester}] = 0,1 M$ και $[\text{HCl}] = 0,01 M$; (Υπόδειξη: Το HCl παραμένει αμετάβλητο κατά τη διάρκεια του πειράματος...)

2.15. Ενζυμική αντίδραση παρουσία δύο υποστρωμάτων, A και B, περιγράφεται από τον ακόλουθο μηχανισμό:



α) Υποθέστε την κατά πολύ υψηλότερη συγκέντρωση των υποστρωμάτων A και B συγκριτικά με αυτή του ενζύμου E και εφαρμόστε τη διαχείριση σταθερής κατάστασης (*steady-state treatment*) για τα ενδιάμεσα σύμπλοκα EA και EZ. β) Υπολογίστε τη συνολική συγκέντρωση του ενζύμου E, $[E]_0$, συναρτήσει της συγκέντρωσης του ενδιάμεσου συμπλόκου EA, $[EA]$. γ) Υπολογίστε την ταχύτητα της αντίδρασης συναρτήσει των $[A]$, $[B]$ και $[E]_0$.