

Γιώργος Μαρνέρης

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ

Χημεία Γ' Λυκείου

Η ΩΡΑ ΤΗΣ ΕΠΑΝΑΛΗΨΗΣ

ΥΛΗ 2021



ΓΙΩΡΓΟΣ ΜΑΡΝΕΡΗΣ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ
ΧΗΜΕΙΑΣ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

- ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ
- ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ.

1) Αποτελεσματική σύγκρουση μεταξύ των μορίων των ανυδρώντων, είναι κάθε σύγκρουση που οδηγεί στο δχυματισμό προϊόντων.
Για να είναι μια σύγκρουση μεταξύ των μορίων των ανυδρώντων αποτελεσματική πρέπει τα μόρια που συγκρούονται να έχουν:

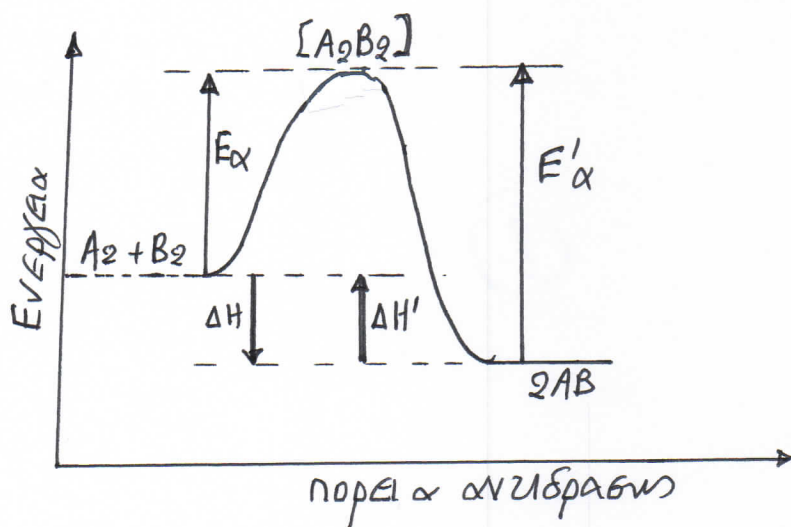
- α) κατάλληλη ταχύτητα
- β) σωστό προσανατολισμό

Ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων δυο αερίων που ανάμεικνυνται σε ένα δοχείο είναι τεράστιος. Απο το συνολικό αριθμό των συγκρούσεων που πραγματοποιούνται έχει υπολογισθεί ότι μόνο το $\frac{1}{10^8}$ είναι αποτελεσματικές.

Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων σε ορισμένο όγκο τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της ανυδράσεως.

2) Ενέργεια ενεργοποίησης (E_a): Η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να έχουν τα συγκρουόμενα μόρια ώστε η σύγκρουση τους να είναι αποτελεσματική.
Όσο μικρότερη η E_a τόσο μεγαλύτερος ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων και επομένως τόσο μεγαλύτερη η ταχύτητα.
Για των E_a ισχύει: $E_a = E(\text{ενεργ. συμπλοκής}) - E(\text{ανυδρίωντων})$

Για την αντίδραση: $A_2(g) + B_2(g) \xrightarrow{E_\alpha} 2AB(g), \Delta H$ (I)
 και την αντίθετη της αντίδρασης που δίνεται
 από τη χημική εξίσωση: $2AB(g) \xrightarrow{E'_\alpha} A_2(g) + B_2(g), \Delta H'$ II
 έχουμε το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα



Συμφωνά με το διάγραμμα για την αντίδραση:
 $A_2(g) + B_2(g) \longrightarrow 2AB(g)$ ισχύει: $H_{\text{προϊόντων}} < H_{\text{αντιδρώντων}}$
 δηλαδή $\Delta H < 0$ οπότε είναι εξωθερμική. Για την αντί-
 θετη αντίδραση ισχύει: $H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}} > 0$ ή
 $\Delta H' > 0$ οπότε είναι ενδοθερμική.
 Για τις ενεργειές ενεργοποίησης E_α και E'_α ισχύει:
 $E_\alpha = E_{A_2B_2} - (E_{A_2} + E_{B_2})$ και $E'_\alpha = E_{A_2B_2} - 2E_{AB}$.
 Επομένως έχουμε για τη διαφορά $E_\alpha - E'_\alpha$ τα παρακάτω:
 $E_\alpha - E'_\alpha = E_{A_2B_2} - (E_{A_2} + E_{B_2}) - E_{A_2B_2} + 2E_{AB}$ ή
 ή $E_\alpha - E'_\alpha = 2E_{AB} - (E_{A_2} + E_{B_2})$
 ή $E_\alpha - E'_\alpha = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$ (της I)
 ή $E_\alpha - E'_\alpha = \Delta H$.



$$U = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Οπου U = μέση ταχύτητα αντίδρασης στο χρονικό διάστημα Δt .

$$v_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}, \quad v_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}, \quad v_\Gamma = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}, \quad v_\Delta = \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Οπου v_A, v_B = ταχύτητες καταναλώσεως αντιδρώντων

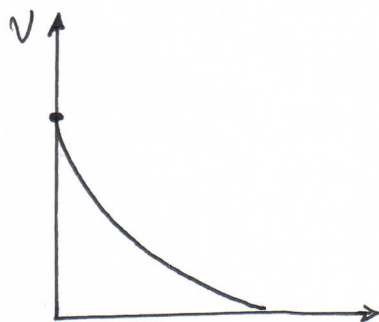
v_Γ, v_Δ = ταχύτητες σχηματισμού προϊόντων

$$\text{Επομένως ισχύει: } v = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_\Gamma}{\gamma} = \frac{v_\Delta}{\delta}$$

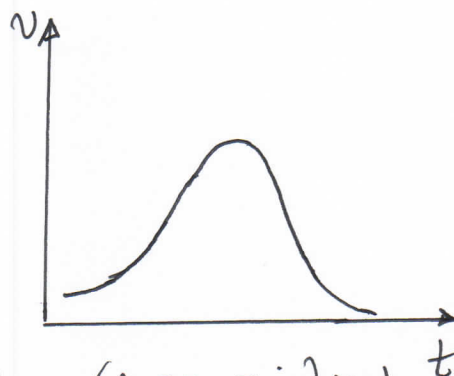
Αρχικά η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μέγιστη (εκτός από λίγες εξαιρέσεις) αφού οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι μέγιστες. Με την πάροδο του χρόνου η ταχύτητα ελαττώνεται με φθίνοντα ρυθμό και μηδενίζεται όταν ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Στη περίπτωση της αυτοκατάλυσης τη στιγμή της έναρξης της αντίδρασης η ταχύτητα της είναι μικρή. Στη συνέχεια όμως η αντίδραση επιταχύνεται αφού κάποιο από τα προϊόντα της δρα ως καταλύτης της αντίδρασης π.χ. κατά την οξείδωση του οξαλικού οξέος $(\text{COOH})_2$ από οξινό διάλυμα KMnO_4 αρχικά ο αποχρωματισμός του δίχως KMnO_4 είναι αργός ενώ στη συνέχεια επιταχύνεται αφού τα ιόντα Mn^{2+} που παράγονται δρασαν καταλυτικά.

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η μεταβολή της ταχύτητας (v) ή έντασης με το χρόνο για τις περισσότερες αντιδράσεις και για την περίπτωση της αυτοκατάλυσης.



(Κλασσική αντίδραση - όχι μηδενισμός ταχύτητας)



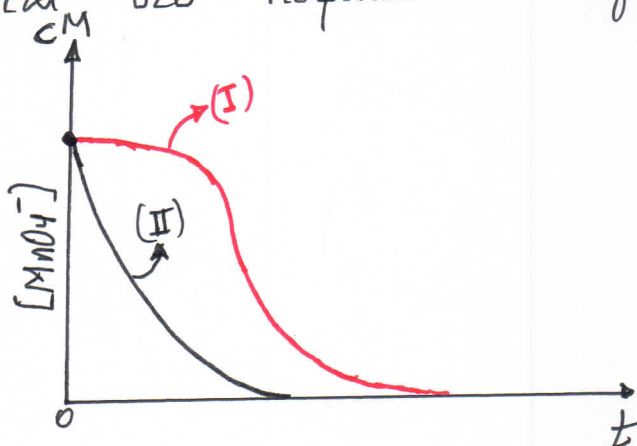
(Αυτοκατάλυση)

Οι καμπύλες αντίδρασης της $[MnO_4^-]$ κατά την αντίδραση οξείδωσης του $(COOH)_2$ από αέριο διάλυμα $KMnO_4$ που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:

$$2KMnO_4 + 5(COOH)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

(ροδόχρωμο) (αχρωμο)

φαινούνται στο παρακάτω διάγραμμα.



Η καμπύλη (I) αναφέρεται στο περίπτωσι της αυτοκατάλυσης όπου η αντίδραση επιταχύνεται μετά τον σχηματισμό επαρκούς ποσότητας Mn^{2+} που δρα ως καταλύτης. Η καμπύλη (II) αναφέρεται στο περίπτωσι που προσέθετομε στο δοχείο από την αρχή μικρή ποσότητα ιόντων Mn^{2+} .

4) ΣΤΙΣ ΕΞΕΡΧΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ δηλαδή βγν αντιδράσει βγν οποιες τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετική φάση (πχ βρερό με αέριο ή βρερό με υγρό) η επιφανεια επάφης των βρερών αντιδρώντων επηρεάζει την ταχύτητα της αντιδράσης.

Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός καταζήτησης του βρερόν τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανεια επάφης ανά μονάδα ογκού. Επομένως αυξάνεται

ο αριθμός των ενεργών συγκρούσεων βγν επιφάνεια του βρερόν οπότε αυξάνεται η ταχύτητα της αντιδράσης. Για παράδειγμα ρινιδμάτα Fe αντιδρών πιο γρήγορα με διάλυμα HCl από ότι δορμα Fe, διοτι τα ρινιδμάτα Fe έχουν μεγαλύτερο βαθμό καταζήτησης δηλαδή μεγαλύτερη επιφανεια επάφης ανά μονάδα ογκού από το δορμα Fe.

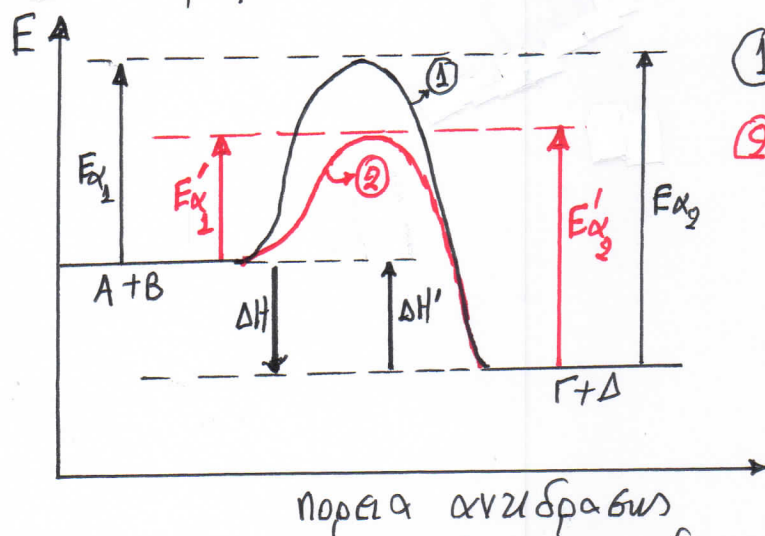
Όμοια η επιφανεια ενός βρερόν καταλύει είναι σημαντική για την ταχύτητα της αντιδράσης.

Όσο μεγαλύτερη η επιφανεια ανά μονάδα ογκού του καταλύει τόσο ταχύτερη είναι η αντιδράση.

Αυτο δικαιολογεί το γεγονός ότι οι βρερόι καταλύτες χρησιμοποιούνται συνήδως σε σπογγώδη μορφή ή βρίσκονται σε λεπτό διαμερίδιο.

5) Αν θεωρήσουμε ότι για ορισμένους αρχικές συγκέντρωση αντιδρώντων αυξήσι την θερμοκρασία κατά 10°C προκαλεί διπλασιασμό της ταχύτητας της αντιδράσης τότε εφ' όσον δεν μεταβλήθηκε καποιος άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα ίχυν: $v = 2^n v_0 = 2^{\frac{\Delta\theta}{10}} v_0$ ($\Delta\theta = v \cdot 10$) όπου v_0, v οι αρχικές ταχύτητα πριν και μετά τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα αν $\Delta\theta = 50^{\circ}\text{C}$ τότε $v = 5$ οπότε $v = 2^5 v_0$ δηλαδή η αρχική ταχύτητα αυξήθηκε 32 φορές.

β. Ο καταλύτης προκαλεί μείωση της E_a της αντίδρασης οπότε περιβόερα μορια αντίδρωντων έχουν κινητική ενέργεια μεγαλύτερη από την E_a με αποτέλεσμα την αύξηση των αποζελεματικών συγκρούσεων και επομένως την αύξηση της ταχύτητας. Το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα αναφέρεται στην αντίδραση: $A(g) + B(g) \xrightarrow{E_{a1}} \Gamma(g), \Delta H$ και την αντίστροφη της αντίδραση: $\Gamma(g) + \Delta(g) \xrightarrow{E_{a2}} A(g) + B(g), \Delta H'$ χωρίς την παρουσία καταλύτη και παρουσία καταλύτη σε ορισμένους βιθίκες



①: Χωρίς καταλύτη
②: Παρουσία καταλύτη

Ο καταλύτης μειώνει τις E_a των δύο αντιδράσεων, ενώ δεν επηρεάζει την μεταβολή της ενθαλπίας τους.

Για τη καμπύλη ① ισχύει: $E_{a1} - E_{a2} = \Delta H$

Για τη καμπύλη ② ισχύει: $E'_{a1} - E'_{a2} = \Delta H$

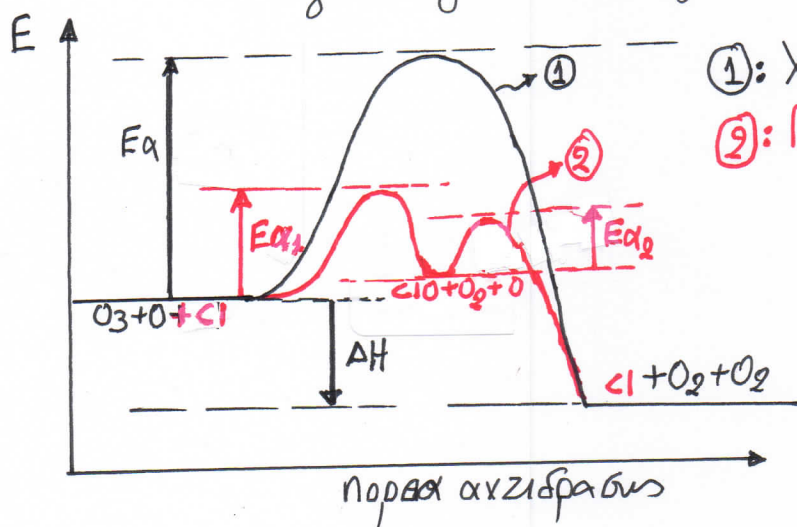
Επομένως προκύπτει: $E_{a1} - E_{a2} = E'_{a1} - E'_{a2}$. Άρα θα έχουμε: $E_{a1} - E_{a2} = (E_{a1} - x) - (E_{a2} - y)$ όπου x, y οι μειώσεις των E_a από την παρουσία του καταλύτη.

Τελικά προκύπτει: $E_{a1} - E_{a2} = E_{a1} - E_{a2} + y - x$ διότι προκύπτει $x = y$.

Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει την E_a της αντίδρασης, ωστόσο όμως την κινητική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων οπότε ωστόσο το ποσοστό των μορίων που έχουν κινητική ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη της E_a . Έτσι ωστόσο ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων και επομένως ωστόσο η ταχύτητα της αντίδρασης.

7. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι ενέργειες ενεργοποίησης της διαβίωσης του οξυγόνου (O_3) χωρίς την παρουσία καταλύτη και παρουσία καταλύτη αζωπυρι Cl . Η αντίδραση που πραγματοποιείται χωρίς καταλύτη περιγράφεται από τη χημική εξίσωση: $O_3 + O \xrightarrow{E_a} 2O_2$ και έχει πολύ μικρή ταχύτητα αφού έχει υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης. Η προσθήκη αζωπυρι Cl προφέρει για εναλλακτική πορεία δύο βεβαιών με πολύ χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης και επομένως βηματικά μεγαλύτερη ταχύτητα. Τα δύο βεβαιά της αντίδρασης περιγράφονται από τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:

$$O_3(g) + Cl(g) \xrightarrow{E_{a1}} ClO(g) + O_2(g) \quad (1^{\circ} \text{ βεβαιο})$$

$$ClO(g) + O(g) \xrightarrow{E_{a2}} Cl(g) + O_2(g) \quad (2^{\circ} \text{ βεβαιο})$$


①: Χωρίς καταλύτη
②: Παρουσία καταλύτη.

Η διαδικασία του οξοζου (Ozgi) παρουνια καταλυσι
αζομων Clgi ειναι περιηζωσι ομογενας καταλυσις,
που ερμινευεται με τη θεωρια των ενδιαμεδων
προιοντων, αφου το Ozgi και το Clgi θριδκονζαι
ετων ιδία φαβη. Το ClOgi που εχυμαζιζεται εζο
1^ο εζαδιο και ανζιδρα εζο 2^ο εζαδιο ειναι το
ενδιαμεδο της ανζιδραβης, το οποιο και δεν εμφα-
νιζεται ετι δυτολικη ανζιδραβη.

Η ετερογενη καταλυσι ειναι η καταλυσι οπου ο κατα-
λυσις και τα ανζιδρωτα θριδκονζαι εε διαφορε-
τικη φαβη (δυνιδος ο καταλυσις ειναι εζερεο που
θριδκεται εε επαφι με αεριο η υδρο διαλυμα ανζιδρω-
των). Ερμινευεται με τη θεωρια της προδροφικης.

8. Η ταχυζιζα της ανζιδραβης που περιγραφεται
απο τη χημικη εδιδωσι:

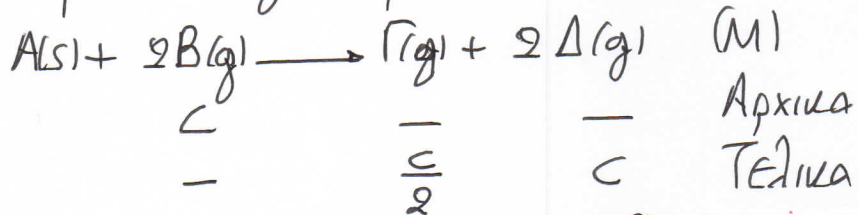


μπορει να αυζιθαι:

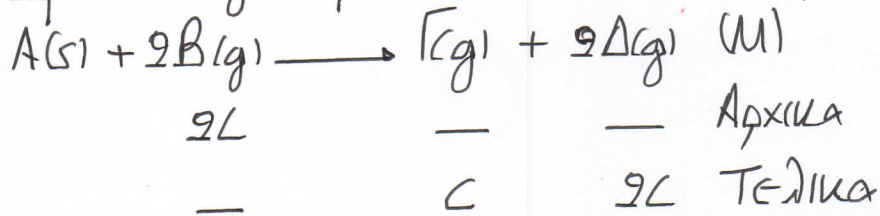
- με αυζιθι της θερμοκραβιας
- με προδθκη καταλληλων καταλυσι.
- με προδθκη ποδθζηζα B ωζε να αυζιθαι η δυρεν-
ζρωδη του (V, T: εζαθερα)
- Αν χρυσιμολοιθουμε ποδθζηζα A με μεγαλυτερο βαθμο
καταζηθωσι (μικροζερα κομμαζα)
- Αν αυζιθουμε την πιεβη με ελαζζωσι του ογκου
του δοχειου εε εζαθερι θερμοκραβια οποτε [B]↑.
- με δυνδυαζμο καποιων απο τουσ παραπανω παρα-
γονζεσ.

Για αρχικές συγκεντρώσεις του $B(g)$ $<$ και $\geq C$ με περίσσεια του στερεού $A(s)$. Οι τελικές συγκεντρώσεις δίνονται στον παρακάτω πίνακα σύγκρισης

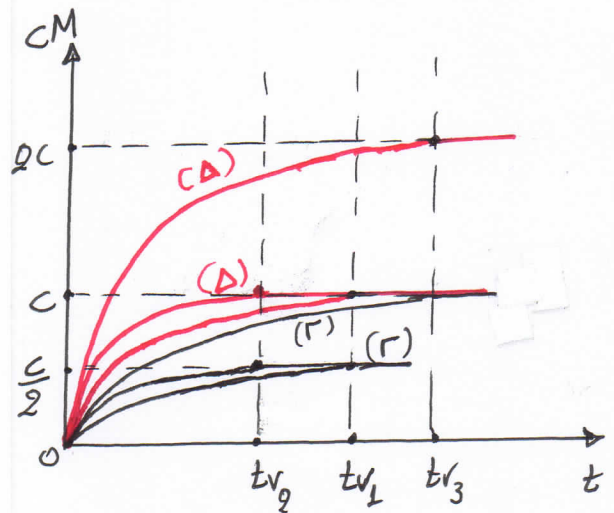
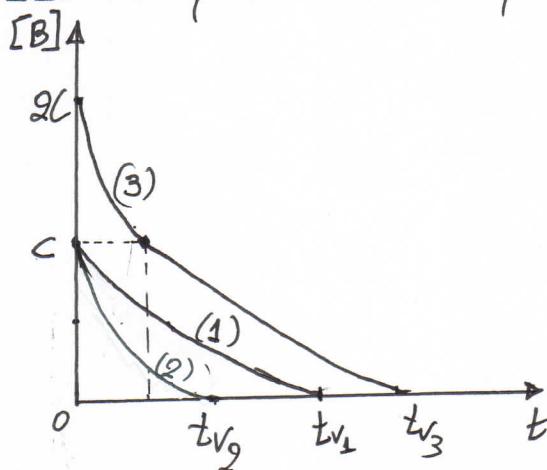
- Για αρχική συγκεντρώση του B ίση με C



- Για αρχική συγκεντρώση του B ίση με $\geq C$



Τα διαγράμματα $C-t$ των ουσιών B, Γ, Δ φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



- Καμπύλη 1: Σε $\theta^\circ C$, χωρίς καταλυτή, ορισμένο βαθμό καταστροφής.

Καμπύλη 2: Σε $\theta_1^\circ C > \theta^\circ C$ ή με παρουσία καταλυτή ή με μεγαλύτερο βαθμό καταστροφής

Καμπύλη 3: Με μεγαλύτερη αρχική συγκεντρώση.

- Οι αντιστοιχίες καμπύλων των προϊόντων Γ, Δ αρχικά και μετά τις μεταβολές

Η παροσκή αδρανούς αερίων υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντιδράσεως αφού δεν μεταβάλλει τη συγκέντρωση των αντιδρώντων αερίων. (Προκαλεί αυξήσι της P_{O_2})

9. Η κλίση της καμπύλης αντιδράσεως μιας ουσίας σε μια χρονική στιγμή είναι ίση με την ταχύτητα κατανάλωσης ή σχηματισμού της ουσίας τη στιγμή αυτή. Εφ' όσον ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ουσίας αυτής είναι 1ος με τη μονάδα τότε η κλίση της καμπύλης είναι ίση με τη βιχημική ταχύτητα της αντιδράσεως. Αν ο στοιχειομετρικός συντελεστής είναι 2, 3, ... τότε η κλίση της καμπύλης θα είναι διπλάσια, τριπλάσια ... από τη βιχημική ταχύτητα της αντιδράσεως. Για παράδειγμα στην αντιδράση:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow C(g)$$

η κλίση της καμπύλης του Α θα είναι ίση με την ταχύτητα του Α και την ταχύτητα της αντιδράσεως, ενώ η κλίση της καμπύλης του Β είναι ίση με την ταχύτητα του Β και διπλάσια από την ταχύτητα της αντιδράσεως.

10. Οι μεταβολές ΔC των συγκεντρώσεων των χημικών ουσιών που μετράμε σε μια αντιδράση είναι ανάλογες των στοιχειομετρικών συντελεστών τους σε ορισμένο χρονικό διάστημα (Δt). Επομένως από τους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντιδράσεως και τις μεταβολές ΔC που προκύπτουν από τις καμπύλες μπορούμε να συμπεράνουμε σε ποια ουσία αναφέρεται η κάθε καμπύλη. Για παράδειγμα στην

αντιδραση μεταξυ των αεριων Α και Β έχουμε:



$\Delta C_A = -xM$ δηλαδή $|\Delta C_A| = xM$

$\Delta C_B = -2xM$ δηλαδή $|\Delta C_B| = 2xM$ και $\Delta C_C = 3xM$

Επομένως ισχύει: $\frac{|\Delta C_A|}{1} = \frac{|\Delta C_B|}{2} = \frac{\Delta C_C}{3}$

11. Αν μια αντιδραση ολοκληρώνεται σε χρόνο $t = 100 \text{ sec}$ από την έναρξη της τότε η μέση ταχύτητα της αντιδρασης στο χρονικό διάστημα $(0-50) \text{ sec}$ είναι μεγαλύτερη από τη μέση ταχύτητα στο χρονικό διάστημα $(50-100) \text{ sec}$. Αυτό συμβαίνει διότι η ταχύτητα (με καποις ελαττώσεις) είναι μέγιστη κατά την έναρξη της αντιδρασης και ελαττώνεται στη διάρκεια της αφού ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Επομένως οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων (εξω των βρεττω ή των καθαρών υγρών) μειώνονται με φθίνοντα ρυθμό ενώ οι συγκεντρώσεις των προϊόντων αυξάνονται με φθίνοντα ρυθμό. Στις αντιδρασεις που έχουν σταθερή ταχύτητα (όπως οι αντιδρασεις μη δυνάμους τάξης) η μέση ταχύτητα της αντιδρασης έχει σταθερή τιμή σε όλη τη διάρκεια της και ίση με τη στιγμιαία ταχύτητα της.

12. Στην αντιδραση: $\alpha \text{A(g)} + \beta \text{B(g)} \longrightarrow \delta \text{C(g)} + \epsilon \text{D(g)}$ ισχύει:
 $\Delta n = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$. Επομένως κατά τη διάρκεια της της αντιδρασης αν $\Delta n = 0$ τότε $P_{\text{ολ}} = \text{σταθερά}$, αν $\Delta n > 0$ τότε $P_{\text{ολ}} \uparrow$ και αν $\Delta n < 0$ τότε $P_{\text{ολ}} \downarrow$. Αναλογη με τα $V, T = \text{σταθ.}$
 βόλη εμφανίση και η ολική πίεση με τα $P_{\text{ολ}}$ αν $V, T = \text{σταθ.}$

ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

1. Έστω μια αντίδραση της γενικής μορφής



Για τα βιμωμία ταχύτητα της αντίδρασης και τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σε ορισμένη θερμοκρασία ισχύει η σχέση: $v = k[A]^x[B]^y$, η οποία ονομάζεται **νόμος ταχύτητας της αντίδρασης**.

v = βιμωμία ταχύτητα αντίδρασης (σε mol/l.s ή M/s)

k = σταθερά ταχύτητας, η οποία αριθμητικά είναι ίση με την ταχύτητα όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι ίσες με 1 mol/L.

Εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων και τη θερμοκρασία, με την αύξηση της οποίας αυξάνει

$[A], [B]$: οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A, B

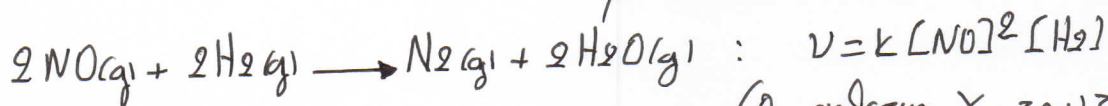
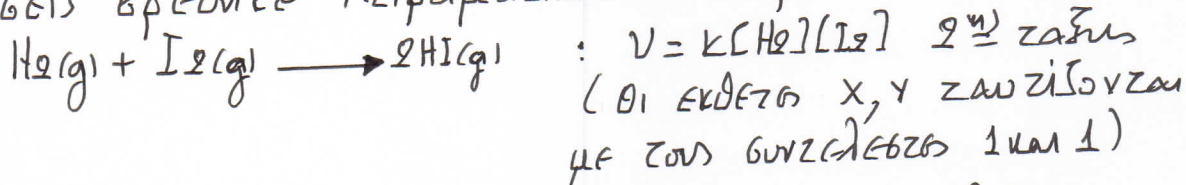
x, y : αριθμοί οι οποίοι **προσδιορίζονται πειραματικά**

Τάξη αντίδρασης: ονομάζεται το άθροισμα των εκθέτων ($x+y$)

των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων στο νόμο ταχύτητας

Η παραπάνω αντίδραση χαρακτηρίζεται x τάξης ως προς A, y τάξης ως προς B και $(x+y)$ τάξης συνολικά

Οι εκθέτες x και y στο νόμο ταχύτητας **δεν ταυτίζονται υποχρεωτικά** με τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές α και β . Για παράδειγμα στο παρακάτω αλκιφράβει βρέθηκε πειραματικά ο νόμος ταχύτητας



(Ο εκθέτης x ταυτίζεται με το συντελεστή 2 ενώ ο εκθέτης y δεν ταυτίζεται)

Επειδή ο νόμος ταχύτητας προσδιορίζεται πειραματικά δεν μπορεί να εξαχθεί από τη χημική εξίσωση που παριστάνει τη συνολική αντίδραση.

2. Σταθερά ταχύτητας K

Όπως ήδη έχει αναφερθεί η σταθερά K είναι η σταθερά αναλογίας βρο νόμο ταχύτητας $v = K[A]^x[B]^y$.

Όταν $[A] = [B] = 1M$ τότε προκύπτει $v = K$. Δηλαδή η σταθερά K σε ορισμένη θερμοκρασία είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A και B είναι $1M$.

Η τιμή της σταθεράς K προσδιορίζεται πειραματικά και εξαρτάται από όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα εκτός της συγκεντρώσεως. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν τα παρακάτω.

- Δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων.

- Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της τιμής της σταθεράς K .

- Στις εξερχόμενες αντιδράσεις (αντίδραση βρασμού με αέρα ή υψα) αύξηση της επιφανείας επαφής του βρασμού προκαλεί αύξηση της τιμής της σταθεράς K επομένως και της ταχύτητας της αντίδρασης.

- Η παρουσία καταλυτών μεταβάλλει τον μηχανισμό της αντίδρασης και δημιουργεί νέο μηχανισμό με μικρότερη E_a . Επομένως η παρουσία καταλυτών προκαλεί αύξηση της τιμής της σταθεράς K ($E_a \downarrow \Rightarrow K \uparrow$)

Γενικά σε ορισμένη θερμοκρασία αντιδράσεις με μεγάλες τιμές E_a έχουν μικρές σταθερές K (αργές αντιδράσεις) ενώ αντιδράσεις με μικρές τιμές E_a έχουν μεγάλες σταθερές K (γρήγορες αντιδράσεις).

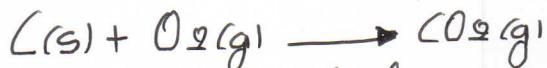
(Η σχέση της σταθεράς K με την ενέργεια ενεργοποίησης E_a μιας αντίδρασης και τη θερμοκρασία δίνεται από την εμπειρική σχέση του Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{εκτός υλνης})$$

Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι σε ορισμένη θερμοκρασία όταν $E_a \uparrow$ τότε $K \downarrow$)

Παρατηρήσεις

α) Τα βρεφικά αντιδρώντα παραλείπονται από την έκφραση του νόμου ταχύτητας αφού η συγκέντρωσή τους είναι σταθερή και η ταχύτητα εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφάνειας τους (αντιδρών επιφωέιακα) και όχι από τη συνολική τους μάζα. Για παράδειγμα η καύση του άνθρακα περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



Ο νόμος ταχύτητας βρέθηκε πειραματικά: $v = k[CO_2]$

β) Οι εκθετες x και y παίρνουν συνήθως τιμές 0, 1, 2, 3 χωρίς όμως να αποκλείονται οι κλασματικοί και οι αρνητικοί αριθμοί και ισχύουν **μόνο** για τις πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε ο προσδιορισμός τους. η η διαμόρφωση της ακεταλδεΐδης στους 450°C περιγράφεται από τη χημική εξίσωση: $CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$ και έχει νόμο ταχύτητας: $v = k[CH_3CHO]^{3/2}$ δηλαδή έχει τάξη $3/2$.

Αντιδρωτικά η διαμόρφωση του $CaCO_3$ περιγράφεται από τη χημική εξίσωση: $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

Ο νόμος ταχύτητας είναι: $v = k$ αφού τα βρεφικά παραλείπονται από την έκφραση του νόμου ταχύτητας επομένως η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης

γ) Όπως ήδη είναι γνωστό η βιχημική ταχύτητα (v) της αντίδρασης: $\alpha A(g) + \beta B(g) \longrightarrow \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g)$ ορίζεται ως εξής:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[\Delta]}{dt}$$

$$\text{ή } v = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_\Gamma}{\gamma} = \frac{v_\Delta}{\delta} \quad \text{όπου } v_A, v_B, v_\Gamma$$

και v_Δ οι βιχημικές ταχύτητες κατανάλωσης των αντιδρώντων A και B και σχηματισμού των προϊόντων Γ, Δ .

Αν $v = k[A]^x[B]^y$ ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης τότε ισχύει: $v = k[A]^x[B]^y = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_\Gamma}{\gamma} = \frac{v_\Delta}{\delta}$

3. Μονάδες της σταθεράς K

Από το νόμο ταχύτητας $v = k[A]^x[B]^y$ προκύπτει

η σχέση: $k = \frac{v}{[A]^x[B]^y}$

Επομένως έχουμε K: $\frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{x+y}} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-(x+y)} \cdot \text{s}^{-1}$

Άρα K: $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-\tau_{\alpha\zeta\eta}} \cdot \text{s}^{-1}$

Επομένως αν γνωρίσουμε τις μονάδες της σταθεράς K της αντίδρασης μπορούμε να προβλέψουμε την τάξη της. Για παράδειγμα:

K: $\frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \text{s}^{-1}$ τότε $\tau_{\alpha\zeta\eta} = 0$

K: s^{-1} τότε $\tau_{\alpha\zeta\eta} = 1$

K: $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ή $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ τότε $\tau_{\alpha\zeta\eta} = 2$

4. Μηχανισμός αντίδρασης

Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες:

α) Απλές ή στοιχειώδεις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ένα βήμα.

Στις απλές αντιδράσεις οι εκθέτες των συγκεντρώσεων στο νόμο ταχύτητας ταυτίζονται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των αντιδρώντων στο χημικό εξίσωση της αντίδρασης. Για παράδειγμα για την απλή αντίδραση:



ο νόμος ταχύτητας $v = k[A]^x[B]^y$ γίνεται $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

δηλαδή ισχύει: $x = \alpha$ και $y = \beta$.

Παρατήρηση: Όταν δίνεται ο νόμος ταχύτητας και οι εκθέτες ταυτίζονται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των αντιδρώντων δεν είναι βέβαιο ότι η αντίδραση είναι απλή.

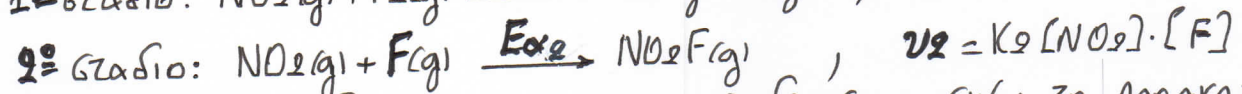
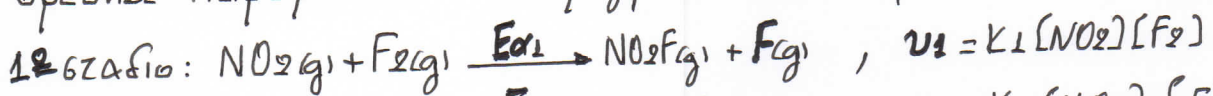
β) Πολυηλικες αντιδρσεις που πραγματοποιουνται σε περι-
 βoτερα απο ενα βταδιο που αποτελουν τον μηχανισμο τους.
 Καθε βταδιο του μηχανισμου ειναι μια αληη η βτοιχειωδης αντιδραση.

Σε μια πολυηλικη αντιδραση η βτοιχειωδης αντιδραση
 που εχει τη μικροτερη ταχυτητα δηλαδη τη μεγα-
 λυτερη χρονικη διαρκεια (αργο βταδιο) καθοριζα το
 νομο ταχυτητας και επομενως τη ταχυτητα της αντιδ-
 ρασης. Επομενως σε μια πολυηλικη αντιδραση της γε-
 νικης μορφης: $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightarrow \text{προϊοντα}$ με νομο ταχυ-
 ττητας: $v = k[A]^x[B]^y$ ενας τουλαχιςτον απο τους αριθ-
 μους x, y δεν συμπτει με τον αντιστοιχο βτοιχειωδης-
 τικο συντελεστη ($x \neq \alpha$ η $y \neq \beta$ η $x \neq \alpha$ και $y \neq \beta$)

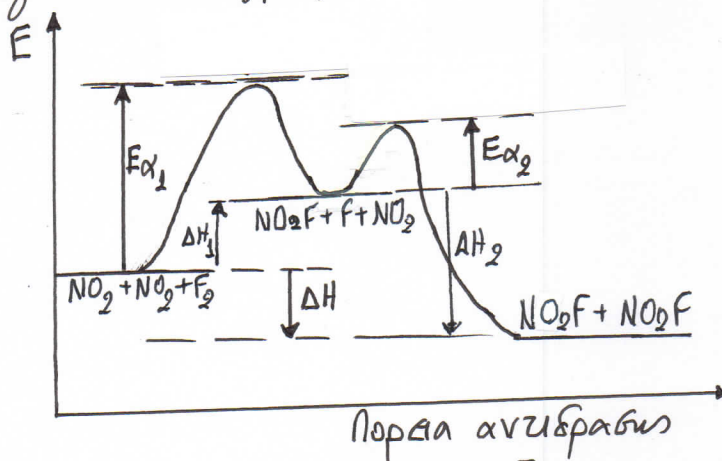
Για παραδειγμα η αντιδραση:



βρεθηκε πειραματικα οτι πραγματοποιιζεται με τον εξης μηχανισμο



Το ενεργειακο διαγραμμα της αντιδρασης ειναι το παρακατω



Επειδη $E_{a1} > E_{a2}$ το 1^ο βταδιο της αντιδρασης ειναι το
 αργο βταδιο και θα καθοριζα την ταχυτητα και το
 νομο ταχυτητας της αντιδρασης.

Επομενως ο νομος ταχυτητας $v_1 = k_1 [NO_2] [F_2]$ η $v = k [NO_2] [F_2]$
 και η ταξη της ειναι 2.

Το F που δεν εμφανιζεται στη συνολικη αντιδραση αποτελ-
 ε το ενδιαμεδο της αντιδρασης.

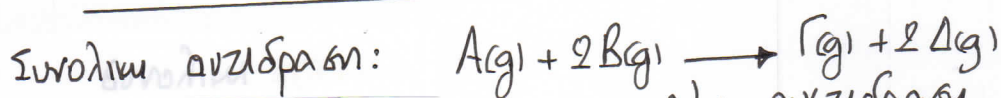
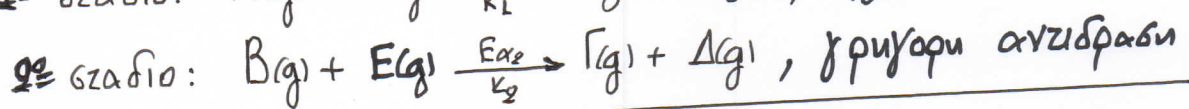
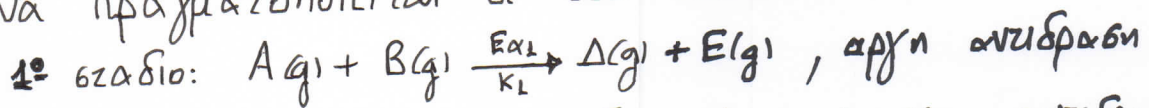
Παρατηρήσεις

- Όταν γνωρίζουμε τη συνολική χημική εξίσωση μιας πολυ-πλάκης αντίδρασης και το νόμο ταχύτητας της, για να είναι αποδεκτός ένας προτεινόμενος μηχανισμός θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις
- i) Το άθροισμα των στοιχειωδών αντιδράσεων του μηχανισμού να δίνει τη συνολική αντίδραση.
- ii) Ο νόμος ταχύτητας που προκύπτει από το αρχό βζαδίο πρέπει να συμφωνεί με τον πειραματικό νόμο ταχύτητας που δίνεται.

Για παράδειγμα για την αντίδραση:



βρέθηκε πειραματικά ότι ο νόμος ταχύτητας δίνεται από τη σχέση: $v = k[A][B]$. Επειδή ισχύει $x=1$ και $y=1 \neq 2$ η αντίδραση γίνεται σε περιβάλλοντα από ένα βζαδίο (πολυπλοκότητα) Ένας πιθανός μηχανισμός της αντίδρασης είναι η αντίδραση να πραγματοποιείται σε δύο βζαδία.



Το κάθε βζαδίο είναι μια αλληλ. αντίδραση άρα προκύπτει:

$$v_1 = k_1[A][B] \text{ και } v_2 = k_2[B][E]$$

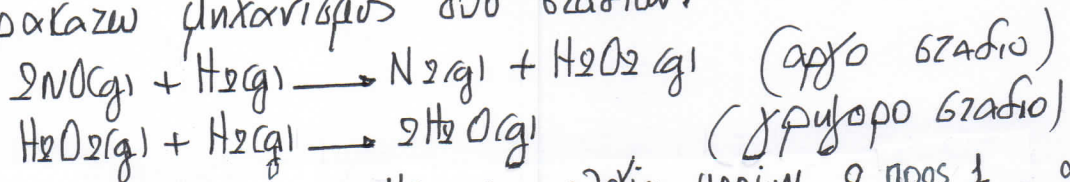
Η ταχύτητα της αντίδρασης και ο νόμος ταχύτητας καθορίζονται από το αρχό βζαδίο του οποίου ο νόμος ταχύτητας συμφωνεί με τον πειραματικό νόμο ταχύτητας.

Επομένως ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι αποδεκτός.

Φυσικά πρέπει να ισχύει $E_{a1} > E_{a2}$ και $k_1 < k_2$

Το (E) αποτελεί το ενδιάμεσο της αντίδρασης αφού παράγεται στο 1^ο βζαδίο και καταναλώνεται στο 2^ο βζαδίο, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται στη συνολική χημική εξίσωση.

- Ο πειραματικός **νόμος Σαχούζιτς** πρέπει να περιέχει ουσίες που εμφανίζονται βελ βολική χημική επίδραση και **οχι ενδιάμεσα** της αντίδρασης.
- Ο νόμος Σαχούζιτς είναι η επίδραση που συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων (ακόμα και καταλυτών) υψωμένες με κατάλληλη δύναμη με την Σαχούζιτς της αντίδρασης.
- Αντιδράσεις **4ης τάξης** δεν είναι γνωστές. Ακόμα και οι αντιδράσεις **3ης τάξης** πραγματοποιούνται **δυσκολά**, αφού είναι πολύ μικρή η πιθανότητα να συγκρουστούν ταυτόχρονα τρία μόρια με κατάλληλη ενέργεια και κατάλληλο προσανατολισμό για να παραχθεί προϊόν.
- Κατά τους **βιοχημικούς υπολογισμούς** χρησιμοποιούμε τη **βολική χημική επίδραση** (όπως αναφέρεται στην έκφωσή) και όχι τη βιοχημική αντίδραση του αρχού βλαδίου.
- Στις πολύπλοκες αντιδράσεις εκτός από τα αρχικά μόρια που αντιδρούν κατά την έναρξη της αντίδρασης όλα τα βλαδία γίνονται ταυτόχρονα. Στο παράδειγμα 3.3β του βολικού βιβλίου για τη βολική αντίδραση που περιγράφεται από την παρακάτω χημική επίδραση: $2\text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ προτείνεται ο παρακάτω μηχανισμός δύο βλαδίων:



Αρχικά αντιδρούν το NO και το H₂ με αναλογία μορίων 2 προς 1, αλλά βελ βολικά καθ' μόριο H₂ θα μπορεί να αντιδράει με μόριο NO ή με μόριο H₂O₂ δεδομένου ότι ο αριθμός των μορίων κάθε ουσίας βελ βολικό είναι **τέρας**. Ο νόμος Σαχούζιτς καθορίζεται από το αρχό βλαδίο και είναι: $V = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$.

5. Προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας

α) Μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων

Για τον πειραματικό προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας μιας αντίδρασης χρειάζεται να βρούμε την ταχύτητα προς κάθε αντίδραση. Η διαδικασία που ακολουθούμε στη μέθοδο των αρχικών ταχυτήτων είναι η εξής:

- Εκτελούμε μια σειρά από πειράματα (βzwν ίδια θερμοκρασία) μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση ενός ή περισσότερων αντιδρώντων και προσδιορίζουμε την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης (v_0) σε κάθε πείραμα.
- Αντικαθιστούμε τα πειραματικά αποτελέσματα στη γενική έκφραση του νόμου ταχύτητας όπου προκύπτει η μαθηματική σχέση του νόμου ταχύτητας για κάθε πείραμα.

Για παράδειγμα για την αντίδραση που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση: $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightarrow \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g)$ η γενική έκφραση του νόμου ταχύτητας είναι: $v = k[A]^x[B]^y$

Οποσδήποτε οι σχέσεις που προκύπτουν για τα αντίστοιχα πειράματα είναι:

$$1^{\circ} \text{ πείραμα: } v_1 = k[A]_1^x[B]_1^y \quad (1)$$

$$2^{\circ} \text{ πείραμα: } v_2 = k[A]_2^x[B]_2^y \quad (2)$$

$$3^{\circ} \text{ πείραμα: } v_3 = k[A]_3^x[B]_3^y \quad (3)$$

- Διαιρώντας συνήθως κατά μέλη ανά δύο τις σχέσεις (1), (2) και (3) υπολογίζουμε τους εκθέτες x και y στην έκφραση του νόμου ταχύτητας επομένως και την ταχύτητα της αντίδρασης. Στη συνέχεια με αντικατάσταση των x και y σε μια από τις σχέσεις (1), (2), (3) βρίσκουμε την τιμή της σταθεράς ταχύτητας k .

Παρατηρείται

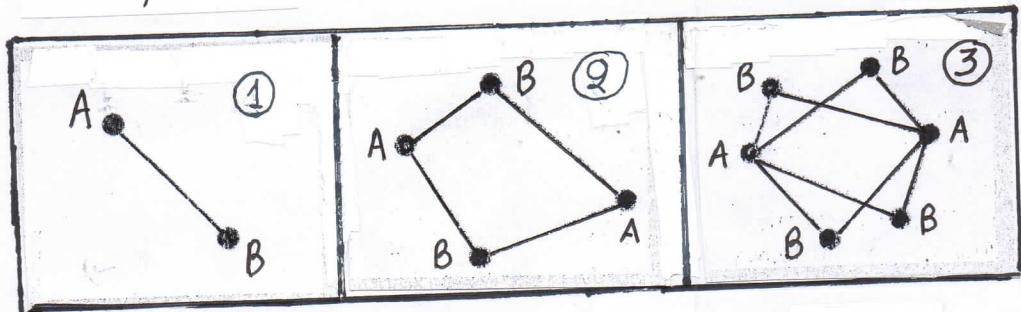
- Αν προκύψει ($x \neq \alpha$ ή $y \neq \beta$) ή ($x \neq \alpha$ και $y \neq \beta$) τότε η αντίδραση είναι πολυπλοκή και η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα γίνεται σε περισσότερα από ένα στάδια.
- Αν προκύψει $x = \alpha$ και $y = \beta$ τότε πιθανόν η αντίδραση να είναι απλή.

β) Από το πλήθος των ενεργών συγκρούσεων

Η ταχύτητα είναι αναλογία του αριθμού των ενεργών ή αποτελεσματικών συγκρούσεων που πραγματοποιούνται ανά μονάδα όγκου επί μονάδα του χρόνου.

Για παράδειγμα σε κλειστό δοχείο εμβαδόντος ποσομένου των αερίων Α και Β ονοτά με σταθερό τον όγκο και τη θερμοκρασία.

Μεταξύ των αερίων Α και Β πραγματοποιείται αντίδραση η οποία ακολουθεί τα παρακάτω διαδοχικά βήματα (1, 2, 3) ενεργών συγκρούσεων. (από εικόνα βολικής βιβλίου)



Σχήμα 1: Έστω $v_1 = K[A]^x[B]^y$ η ταχύτητα της αντίδρασης

Σχήμα 2: Διπλασιασμός μορίων Α και Β, τετραπλασιασμός συγκρούσεων. Επομένως τετραπλασιασμός ταχύτητας ($4v_1$)

Σχήμα 3: Διπλασιασμός μορίων Α και τετραπλασιασμός μορίων Β, οκταπλασιασμός συγκρούσεων δηλαδή $v_3 = 8v_1$

$$v_2 = K(2[A])^x(2[B])^y = 2^{x+y} K[A]^x[B]^y = 2^{x+y} \cdot v_1 \quad (2)$$

$$v_3 = K(2[A])^x(4[B])^y = 2^{x+2y} K[A]^x[B]^y = 2^{x+2y} v_1 \quad (3)$$

Η σύγκριση των μορίων 2 και 3 γίνεται σε σχέση με τα μόρια 1

$$\frac{(1)}{(2)}: \frac{v_1}{v_2} = \frac{1}{2^{x+y}} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{4} = \frac{1}{2^{x+y}} \quad \text{ή} \quad x+y=2 \quad (4)$$

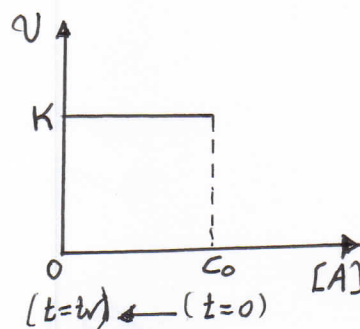
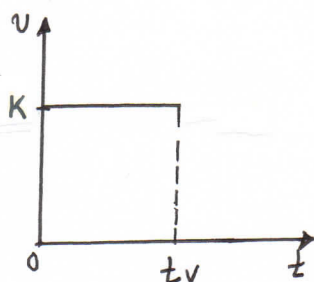
$$\frac{(1)}{(3)}: \frac{v_1}{v_3} = \frac{1}{2^{x+2y}} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{8} = \frac{1}{2^{x+2y}} \quad \text{ή} \quad x+2y=3 \quad (5)$$

Από τις σχέσεις (4) και (5) προκύπτει $x=1$ και $y=1$

Επομένως ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $v = K[A][B]$ και η τάξη της ίση με 2.

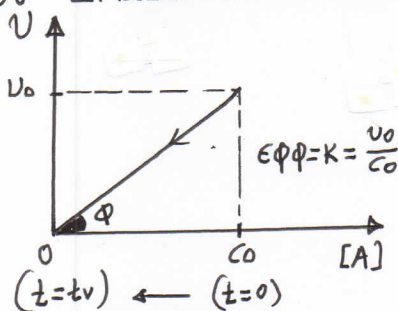
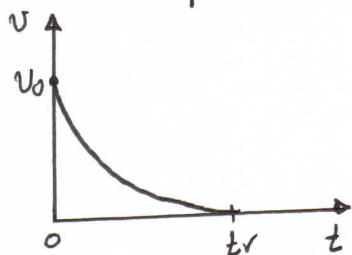
6. Διαγράμματα $v-t$, $v-c$.

α) Αντίδραση μηδενικής τάξης: $v = k[A]^0 = k = \text{σταθερή}$



β) Αντίδραση πρώτης τάξης: $v = k[A]$

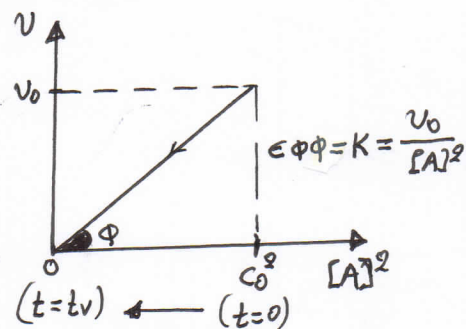
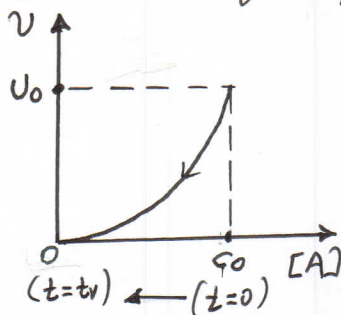
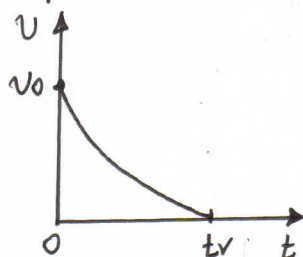
Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως του Α. Επειδή η συγκεντρώνση του Α ελαττώνεται με την με την πάροδο του χρόνου ελαττώνεται και η ταχύτητα v .



$$\begin{aligned} \text{Για } t=0 \\ [A] = c_0 = \max \\ v = v_0 = \max \\ \text{Για } t=t_v \\ [A] = 0 \\ v = 0 \end{aligned}$$

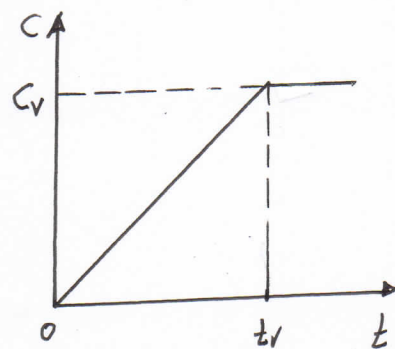
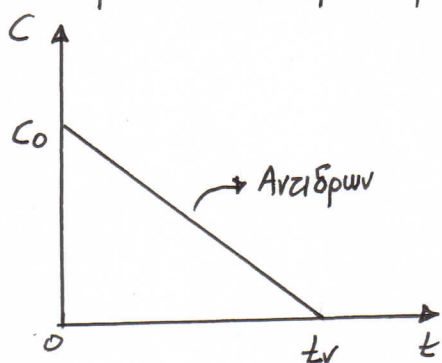
γ) Αντίδραση δεύτερης τάξης: $v = k[A]^2$

Η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται με την πάροδο αφού ελαττώνεται η συγκεντρώνση του Α.



Παρατήρηση

- Το διαγράμμα $C-t$ (καμπύλη αντίδρασης) για αντίδραση 1ης τάξης είναι ευθεία γραμμή (σταθερή κλίση αφού $v=k=$ σταθερή) οπότε η συγκεντρωτική αντίδραση ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό ενώ η συγκεντρωτική προϊόντος αυξάνεται με σταθερό ρυθμό.



- Το διαγράμμα $C-t$ (καμπύλη αντίδρασης) για τις αντιδράσεις 2ης, 3ης και 4ης τάξης είναι καμπύλη κατά τα γινόμενα.

Γιώργος Μαρνέρης

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΧΗΜΕΙΑΣ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

Προσανατολισμός θετικών σπουδών



Θέμα 66

Η ασπιρίνη είναι ένα ασθενές οργανικό μονοπρωτικό οξύ, έστω HA , το οποίο ονομάζεται ακετυλοσαλικυλικό οξύ, έχει $K_a = 10^{-4}$ και σχετική μοριακή μάζα (M_r) 180.

- α)** Να υπολογίσετε τον βαθμό ιοντισμού της ασπιρίνης σε υδατικό διάλυμα της (Δ_1) συγκέντρωσης 1M.
- β)** Σε οργανισμό του οποίου το γαστρικό υγρό έχει $\text{pH} = 1$, χορηγούμε ασπιρίνη με αποτέλεσμα η ασπιρίνη να έχει στο γαστρικό υγρό συγκέντρωση 1M. Να υπολογίσετε τον βαθμό ιοντισμού της ασπιρίνης στο γαστρικό υγρό και να τον συγκρίνετε με τον αντίστοιχο του διαλύματος (Δ_1).
- γ)** Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα ασπιρίνης του οποίου το pH να είναι μεγαλύτερο του 2. Ποια είναι η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα (mol) ασπιρίνης που μπορούμε να προσθέσουμε σε 200ml νερού θεωρώντας ότι με την προσθήκη της ασπιρίνης δεν μεταβάλλεται ο όγκος του νερού.
- δ)** Ένα δισκίο ασπιρίνης μάζας 0,25g διαλύθηκε στο νερό και το διάλυμα (Δ_2) που δημιουργήθηκε ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,02M παρουσία δείκτη φαινολοφθαλείνης. Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος NaOH

που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση μέχρι το ισοδύναμο σημείο ήταν 25ml. Να υπολογίσετε την % w/w του δισκίου σε ακετυλοσαλικυλικό οξύ.

ε) Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα.

Δ_3 : Διάλυμα του οξέος H_2A συγκέντρωσης cM.

Δ_4 : Διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0,2 M.

Το διάλυμα (Δ_3) έχει το ίδιο pH με το υδατικό διάλυμα (Δ_1) της ασπιρίνης συγκέντρωσης 1M.

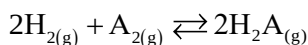
i) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση cM του διαλύματος Δ_3 και τον βαθμό ιοντισμού a_2 του οξέος H_2A σ' αυτό.

ii) 50ml του διαλύματος Δ_3 αναμιγνύονται με 5ml του διαλύματος Δ_4 . Στο διάλυμα που προκύπτει προσθέτουμε $5 \cdot 10^{-4}$ mol Na_2A και στη συνέχεια το αραιώνουμε σε τελικό όγκο 100ml. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος (Δ_5) που σχηματίστηκε.

Δίνονται: Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε $\theta = 25^\circ C$ όπου $K_w = 10^{-14}$.

Το H_2A είναι ισχυρό στο 1ο στάδιο ιοντισμού ενώ για το 2ο στάδιο ιοντισμού ισχύει $K_{a_2} = 10^{-4}$.

στ) Σε δοχείο σταθερού όγκου 1lt σε ορισμένη θερμοκρασία $\theta^\circ C$ εισάγεται ισομοριακό μίγμα των αερίων H_2 και A_2 και αποκαθίσταται η ισορροπία:



Η απόδοση της ισορροπίας στους $\theta^\circ C$ είναι ίση με 50%. Το οξύ H_2A απομονώνεται και ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα $Ca(OH)_2$ 1M. Τη στιγμή της αλλαγής του χρώματος του δείκτη έχει χρησιμοποιηθεί 1lt του πρότυπου διαλύματος.

Να υπολογίσετε την σταθερά K_c της ισορροπίας σχηματισμού του οξέος H_2A στους $\theta^\circ C$.

Θέμα 66

α) $a = 10^{-2}$

β) Στην ισορροπία $[H_3O^+] = 0,1M$ αφού $pH = 1$. Έτσι προκύπτει $a' = 10^{-3}$

Άρα $a' < a$ λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του οξέος HA αριστερά.

γ) Πρέπει $n < 0,2mol$

δ) 36% w/w

ε) i) $c = 10^{-2}M$, $a_2 = 10^{-2}$ **ii)** $pH = 8$

στ) Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει: $n_{H_2A} = n_{Ca(OH)_2}$. Τελικά $K_c = \frac{2}{3}$.