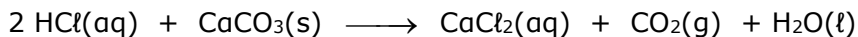


## ΘΕΜΑ Α

**A1. γ      A2. γ      A3. δ      A4. β      A5. Λ – Λ – Σ – Σ – Λ**

## ΘΕΜΑ Β

### B1. ΣΩΣΤΟ το (γ)



Στο 1<sup>ο</sup> πείραμα αντέδρασαν πλήρως  $n_{\text{HCl}}=c \cdot V=0,1 \text{ mol}$ , αφού το  $\text{CaCO}_3$  βρίσκεται σε περίσσεια, οπότε παράχθηκαν  $0,05 \text{ mol CO}_2$ .

Παρατηρούμε ότι στο 2<sup>ο</sup> πείραμα η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη - μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης (2)-, ενώ παράγεται ο ίδιος όγκος  $\text{CO}_2$ , μετρημένος σε ίδιες συνθήκες P και θ, άρα η ίδια ποσότητα mol  $\text{CO}_2$ .

Για το 2<sup>ο</sup> πείραμα, στην επιλογή (γ) η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος HCl είναι μεγαλύτερη, οπότε και η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη.

Επίσης, στην επιλογή (γ) στο 2<sup>ο</sup> πείραμα αντέδρασαν πλήρως  $n_{\text{HCl}}=c' \cdot V'=0,1 \text{ mol}$ , αφού το  $\text{CaCO}_3$  βρίσκεται σε περίσσεια, οπότε παράχθηκαν και πάλι  $0,05 \text{ mol CO}_2$ .

Η επιλογή (α) απορρίπτεται, καθώς η αύξηση του μεγέθους των κόκκων του  $\text{CaCO}_3$  σημαίνει μείωση της επιφάνειας επαφής, επομένως και μείωση της αρχικής ταχύτητας αντίδρασης.

Η επιλογή (β) απορρίπτεται, καθώς αντιδρά διπλάσια ποσότητα HCl ( $0,2 \text{ mol}$ ), οπότε παράγεται και διπλάσια ποσότητα  $\text{CO}_2$ .

Τέλος, η επιλογή (δ) απορρίπτεται, καθώς αντιδρά και εδώ διπλάσια ποσότητα HCl ( $0,2 \text{ mol}$ ), οπότε παράγεται και διπλάσια ποσότητα  $\text{CO}_2$ .

### B2. ΣΩΣΤΟ το (β)

Καταρχάς απορρίπτεται το (δ), αφού αν η αντίδραση ήταν απλή, ο νόμος ταχύτητας θα είχε τη μορφή  $u = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2$ .

Για να είναι πιθανός ένας μηχανισμός για την αντίδραση που δίνεται πρέπει να ικανοποιούνται οι εξής προϋποθέσεις:

- i. αθροίζοντας τις στοιχειώδεις αντιδράσεις, να προκύπτει η συνολική αντίδραση και
- ii. στο αργό στάδιο, που είναι στοιχειώδης αντίδραση, να αντιδρούν 1 μόριο  $\text{H}_2$  με 2 μόρια NO, ώστε ο νόμος ταχύτητας να είναι  $u = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2$ .

Μόνο ο μηχανισμός II ικανοποιεί τις προϋποθέσεις αυτές.

Στον μηχανισμό I, ο νόμος ταχύτητας του αργού σταδίου είναι  $u = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}_2]$ , ενώ στον μηχανισμό III το άθροισμα των τριών σταδίων **δεν** δίνει τη συνολική αντίδραση.

- B3.α)** (1) συγκέντρωση του αντιδρώντος  $\text{O}_2(\text{g})$   
(2) επιφάνεια επαφής του στερεού αντιδρώντος  $\text{C}(\text{s})$   
(3) πίεση -αφού υπάρχει αέριο αντιδρών  
(4) θερμοκρασία

**β)** Η θεωρία της προσρόφησης ερμηνεύει ικανοποιητικά την καταλυτική δράση των στερεών, και ιδιαίτερα των μετάλλων σε λεπτό διαμερισμό ή σε σπογγώδη μορφή, σε αντιδράσεις μεταξύ υγρών ή, κυρίως, αερίων (ετερογενής κατάλυση).

Στην αντίδραση που δίνεται, καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα (αντιδρώντα) είναι αέρια (ομογενής κατάλυση), επομένως δεν μπορεί να ερμηνευτεί με τη θεωρία της προσρόφησης.

**γ)** Ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή:  $u = k \cdot [\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y$   
Στο αρχικό πείραμα, έστω  $[\text{A}] = \alpha \text{ M}$  και  $[\text{B}] = \beta \text{ M}$ :  $u = k \cdot \alpha^x \cdot \beta^y$  (1)

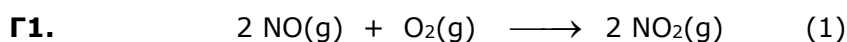
Ο διπλασιασμός της πίεσης επιτυγχάνεται με υποδιπλασιασμό του όγκου του δοχείου, οπότε οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B είναι διπλάσιες, ενώ η αρχική ταχύτητα οκταπλάσια:  $8u = k \cdot (2\alpha)^x \cdot (2\beta)^y$  (2)

Όταν διπλασιάζεται μόνο η συγκέντρωση του A, η αρχική ταχύτητα διπλασιάζεται:

$$2u = k \cdot (2\alpha)^x \cdot \beta^y \quad (3)$$

Από τις εξισώσεις (1), (2) και (3) προκύπτει  $x=1$  και  $y=2$ .

Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι:  $u = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$

**ΘΕΜΑ Γ**

$t=0$	10	10	-	}	mol
Μεταβολή	$-2x$	$-x$	$+2x$		
$t=10 \text{ min}$	$10-2x$	$10-x$	$2x$		
			$-x$		

Για το χρονικό διάστημα 0-10 min:  $u = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{-\frac{x}{V}}{\Delta t} = \frac{x}{V \cdot \Delta t}$

Αντικαθιστώντας  $u=0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $V=10 \text{ L}$  και  $\Delta t=10 \text{ min}$ , προκύπτει  $x=2$

**α)** Οι ποσότητες των 3 ουσιών τη χρονική στιγμή  $t=10 \text{ min}$  είναι:  
 $10-2x=6 \text{ mol NO}$ ,  $10-x=8 \text{ mol O}_2$  και  $2x=4 \text{ mol NO}_2$

**β)** Εφόσον η αντίδραση είναι απλή, ο νόμος ταχύτητας είναι:  $u = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

Τη χρονική στιγμή  $t=0$ :  $[\text{NO}] = [\text{O}_2] = 1 \text{ M}$

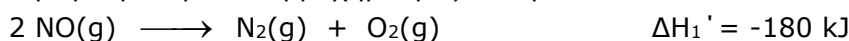
Τη χρονική στιγμή  $t=10 \text{ min}$ :  $[\text{NO}] = 0,6 \text{ M}$  και  $[\text{O}_2] = 0,8 \text{ M}$

Οπότε:  $\frac{u_1}{u_0} = \frac{k \cdot (0,6)^2 \cdot 0,8}{k \cdot 1^2 \cdot 1} = 0,288$  (ή:  $\frac{36}{125}$ )

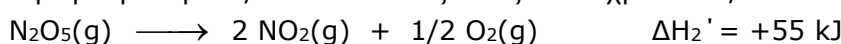
**γ)** Αρχικά, θα υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης (I).

Εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess, εργαζόμαστε ως εξής:

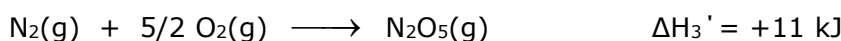
- αντιστρέφουμε την 1<sup>η</sup> θερμοχημική εξίσωση:



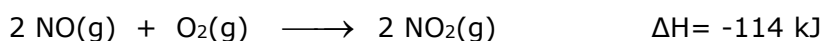
- αντιστρέφουμε την 2<sup>η</sup>, πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα  $\times 1/2$ :



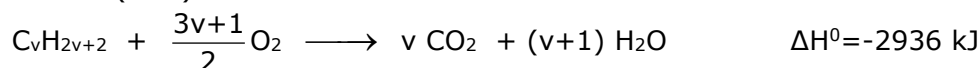
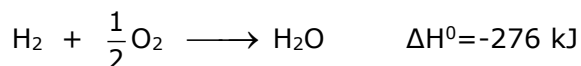
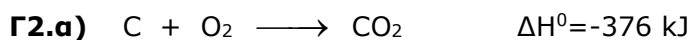
- πολλαπλασιάζουμε την 3<sup>η</sup>  $\times 1/2$ :



Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



Δηλαδή, όταν αντιδρά 1 mol  $\text{O}_2$  εκλύονται 114 kJ, επομένως στο χρονικό διάστημα 0-10 min εκλύθηκαν 228 kJ, αφού αντέδρασαν 2 mol  $\text{O}_2$ .



**γ)** Για τη θερμοχημική εξίσωση της αντίδρασης καύσης του αλκανίου θα ισχύει:

$$\Delta H^0 = v \cdot \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + (v+1) \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{C}_v\text{H}_{2v+2})$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει η εξίσωση:  $-2936 = v \cdot (-376) + (v+1) \cdot (-276) - (-600)$  και τελικά  $v=5$ .

Δηλαδή, ο μοριακός τύπος του αλκανίου είναι  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

## ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.α)** Η φθίνουσα καμπύλη (2) αντιστοιχεί σε αντιδρών, του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ η αύξουσα καμπύλη (1) αντιστοιχεί σε προϊόν, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι στο χρονικό διάστημα  $0-t_{ολ}$  η  $\Delta c_{(1)}=1,2 \text{ M}$  ενώ η  $\Delta c_{(2)}=0,2-$

$$1,2=-1 \text{ M} , \text{ δηλαδή το πηλίκο } \left| \frac{\Delta c_{(1)}}{\Delta c_{(2)}} \right| = \frac{6}{5} .$$

Όμως, οι μεταβολές των συγκεντρώσεων, για το ίδιο χρονικό διάστημα  $0-t_{ολ}$ , είναι ανάλογες με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των σωμάτων στη χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση. Τα 2 συστατικά της αντίδρασης, ένα αντιδρών και ένα προϊόν, που έχουν αυτή τη στοιχειομετρική αναλογία, είναι, όπως φαίνεται από την εξίσωση, το αντιδρών  $O_2$  και το προϊόν  $H_2O$ .

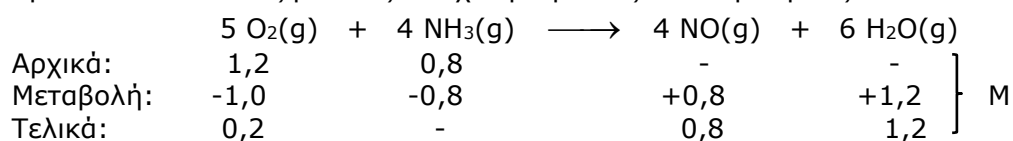
Επομένως:

Η καμπύλη (2) αντιστοιχεί στο αντιδρών  $O_2$  και η καμπύλη (1) στο προϊόν  $H_2O$ .

**β)** Εφόσον για το  $O_2$  έχουμε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεταβολή  $\Delta c=-1 \text{ M}$ , σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης η αντίστοιχη μεταβολή για την  $NH_3$  είναι  $\Delta c=-0,8 \text{ M}$ .

Μια μονόδρομη (ποσοτική) αντίδραση τελειώνει, όταν ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα εξαντληθεί –δεν μπορεί, δηλαδή, οι συγκεντρώσεις και των 2 αντιδρώντων στο τέλος της αντίδρασης να είναι  $>0$ . Αφού, λοιπόν, το  $O_2$  περισσεύει (τελική  $c=0,2 \text{ M}$ ) η  $NH_3$  πρέπει να αντιδρά πλήρως, οπότε η αρχική της συγκέντρωση ήταν  $0,8 \text{ M}$ .

Έτσι, προκύπτει ο πίνακας με τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς:



**γ)** ΣΩΣΤΟ το (α)

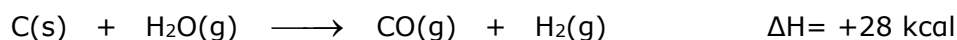
Οι εκφράσεις της στιγμιαίας ταχύτητας είναι:

$$u = -\frac{d[O_2]}{5 \cdot dt} = -\frac{d[NH_3]}{4 \cdot dt} = \frac{d[NO]}{4 \cdot dt} = \frac{d[H_2O]}{6 \cdot dt} \quad \text{ή} \quad u = \frac{u_{O_2}}{5} = \frac{u_{NH_3}}{4} = \frac{u_{NO}}{4} = \frac{u_{H_2O}}{6}$$

Επομένως:  $u_{NH_3} = \frac{4 \cdot u_{H_2O}}{6} = \frac{2}{3} \cdot 0,18 = 0,12 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

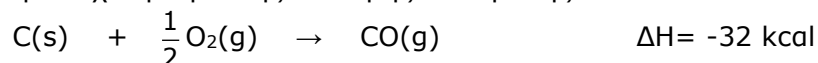
**Δ2.α)** Στο αρχικό μίγμα είναι  $n_{ολ} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ mol}$ . Εφόσον το μίγμα είναι ισομοριακό, θα περιέχει  $0,25 \text{ mol } H_2O(g)$  και  $0,25 \text{ mol } O_2(g)$ .

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της πρώτης αντίδρασης:



αντιδρούν  $0,25 \text{ mol } H_2O(g)$  και παράγονται  $0,25 \text{ mol } CO(g)$  και  $0,25 \text{ mol } H_2(g)$ , ενώ κατά την αντίδραση απορροφώνται  $28 \cdot 0,25 = 7 \text{ kcal}$ .

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της δεύτερης αντίδρασης:

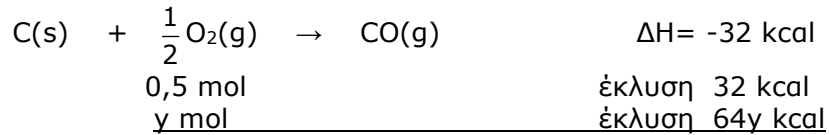
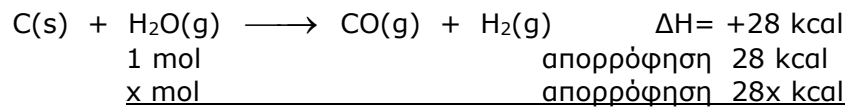


αντιδρούν  $0,25 \text{ mol } O_2(g)$  και παράγονται  $0,5 \text{ mol } CO(g)$ , ενώ κατά την αντίδραση εκλύονται  $16 \text{ kcal}$ .

**α1.** Συνολικά εκλύονται  $16-7=9 \text{ kcal}$ .

**α2.** Το αέριο μίγμα που εξέρχεται από τον σωλήνα, αποτελείται από  $0,25+0,5=0,75$  mol CO(g) και 0,25 mol H<sub>2</sub>(g).

**β)** Έστω ότι το μίγμα περιέχει  $x$  mol H<sub>2</sub>O(g) και  $y$  mol O<sub>2</sub>(g), τότε:



Δηλαδή, στην πρώτη αντίδραση απορροφώνται  $28x$  kcal, ενώ από τη δεύτερη εκλύονται  $64y$  kcal.

Για να μην παρατηρείται θερμική μεταβολή, πρέπει το ποσό θερμότητας που εκλύεται στην εξώθερμη αντίδραση να είναι ίσο με αυτό που απορροφάται στην ενδόθερμη, δηλαδή:

$$64y = 28x \quad \text{και τελικά} \quad \frac{x}{y} = \frac{16}{7}$$