

ΘΕΜΑ Α

A1. β A2. β A3. β A4. δ A5. Λ - Σ - Λ - Λ - Λ

ΘΕΜΑ Β

B1. (α) ΣΩΣΤΗ (β) ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ (γ) ΣΩΣΤΗ

(α) $\Lambda(g) + 2M(g) \rightarrow \Pi(g)$ (1) / Αν η αντίδραση (1) ήταν απλή, ο νόμος ταχύτητας θα ήταν $u_1 = k_1 \cdot [\Lambda] \cdot [M]^2$. Εφόσον βρέθηκε πειραματικά ότι ο νόμος ταχύτητας είναι $u_1 = k_1 \cdot [\Lambda] \cdot [M]$, συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση δεν είναι απλή.

(β) Το γεγονός ότι στον νόμο ταχύτητας οι εκθέτες των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων συμπίπτουν με τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές, δεν σημαίνει ότι η αντίδραση είναι οπωσδήποτε απλή. Η εύρεση του μηχανισμού και του είδους της αντίδρασης απαιτεί νέα πειραματική διαδικασία που θα απορρίψει κάποιους πιθανούς μηχανισμούς και θα οδηγήσει στην εύρεση του πιο πιθανού. **(ΒΕΔ 1^ο: σελ. 213)**

(γ) Από τον νόμο ταχύτητας $u_1 = k_1 \cdot [\Lambda] \cdot [M]$, προκύπτει $k_1 = \frac{u_1}{[\Lambda] \cdot [M]}$, οπότε οι μονάδες της σταθεράς k_1 είναι $\frac{M \cdot s^{-1}}{M \cdot M} = M^{-1} \cdot s^{-1}$ ή $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$.

Από τον νόμο ταχύτητας $u_2 = k_2 \cdot [A] \cdot [B]$, προκύπτει $k_2 = \frac{u_2}{[A] \cdot [B]}$, οπότε οι

μονάδες της σταθεράς k_2 είναι $\frac{M \cdot s^{-1}}{M \cdot M} = M^{-1} \cdot s^{-1}$ ή $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$.

Δηλαδή, οι δύο σταθερές ταχύτητας k_1 και k_2 έχουν τις ίδιες μονάδες.

B2. $3 Fe(s) + 4 H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4 H_2(g)$ $\Delta H < 0$

α) $K_c = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$

β) ΣΩΣΤΟ το (ii)

Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως, με την αύξηση της θ η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά.

Αν υποθέσουμε ότι αντέδρασαν x mol στερεού Fe_3O_4 ($M_r = 3A_r Fe + 4A_r O$) μέχρι την αποκατάσταση της νέας Χ.Ι., τότε παράχθηκαν $3x$ mol στερεού Fe .

Η μεταβολή της μάζας του πρώτου είναι $\Delta m_1 = -x \cdot (3A_r Fe + 4A_r O)$ g, ενώ η αντίστοιχη του δεύτερου είναι $\Delta m_2 = +3x \cdot A_r Fe$ g.

Συνολική μεταβολή μάζας: $\Delta m = -3x \cdot A_r Fe - 4x \cdot A_r O + 3x \cdot A_r Fe = -4x \cdot A_r O$ g < 0

γ) ΣΩΣΤΟ το (ii)

Αυξάνοντας τον όγκο του δοχείου, πρακτικά μειώνουμε την πίεση. Η συγκεκριμένη, όμως, Χ.Ι. δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, αφού η αντίδραση δεν συνοδεύεται από μεταβολή στον συνολικό αριθμό mol των αερίων. Έτσι, η ποσότητα (mol) του H_2 θα παραμείνει σταθερή.

Έχει, όμως, αυξηθεί ο όγκος V του δοχείου, επομένως η συγκέντρωση $[H_2] = \frac{n_{H_2}}{V}$

θα μειωθεί.

δ) ΣΩΣΤΟ το (iii)

B3. Η καμπύλη (I) αντιστοιχεί στο δοχείο Δ2, ενώ η καμπύλη (II) στο δοχείο Δ1.

Η οξείδωση του οξαλικού οξέος (COOH)₂ με διάλυμα KMnO₄ παρουσία H₂SO₄ αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτοκατάλυσης. Η αντίδραση αυτή καταλύεται από τα ιόντα Mn²⁺, δηλαδή το MnSO₄ που σχηματίζεται.

Στο δοχείο Δ1, πριν από την προσθήκη του οξαλικού οξέος, προσθέσαμε στο αντιδρών σύστημα ποσότητα ιόντων Mn²⁺ (δηλαδή καταλύτη). Τότε, με την προσθήκη του (COOH)₂ η αντίδραση ξεκινά με πολύ μεγάλη ταχύτητα, όπως φαίνεται στην καμπύλη (II), όπου η συγκέντρωση του αντιδρώντος KMnO₄ (δηλαδή των ιόντων MnO₄⁻) μειώνεται εξαρχής πολύ γρήγορα. (καμπύλη (II): κατάλυση)

Στο δοχείο Δ2 παρατηρούμε ότι στην αρχή η συγκέντρωση των ιόντων MnO₄⁻ μειώνεται με πολύ αργό ρυθμό. Μόλις, όμως, σχηματιστεί η απαραίτητη ποσότητα Mn²⁺, το φαινόμενο επιταχύνεται σημαντικά, κάτι που φαίνεται με την απότομη πτώση της συγκέντρωσης των ιόντων MnO₄⁻. (καμπύλη (I): αυτοκατάλυση)

(ΒΕΔ 1^ο: σελ. 192, 193)

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Α: CH₃CH₂CH=CHCH₂CH₃ Β: CH₃CH₂CHClCH₂CH₂CH₃

Γ: CH₃CH₂CHClCHClCH₂CH₃ Δ: CH₃CH₂C≡CCH₂CH₃

Ε: CH₃CH₂CCl₂CH₂CH₂CH₃

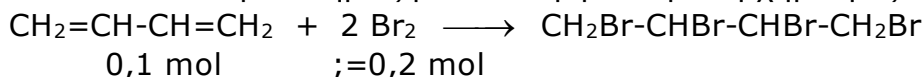
Ασταθές ενδιάμεσο: CH₃CH₂C(OH)=CHCH₂CH₃

Γ2.α) Χ (πιθανός σ.τ.): CH₃CH₂C≡CH

β) Διάλυμα Br₂: σε 100 mL διαλ. περιέχονται 10 g Br₂
σε 350 mL διαλ. περιέχονται ;=35 g Br₂

Η ποσότητα του 1,3-βουταδιενίου (M_r=54) είναι $n = \frac{5,4}{54} = 0,1 \text{ mol}$

Το 1,3-βουταδιένιο αντιδρά πλήρως με Br₂ σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Τα 5,4 g 1,3-βουταδιενίου αντιδρούν πλήρως με 0,2 mol ή 0,2·160=32 g Br₂ (M_r=160). Δηλαδή, αποχρωματίζουν πλήρως μέχρι 32 g Br₂.

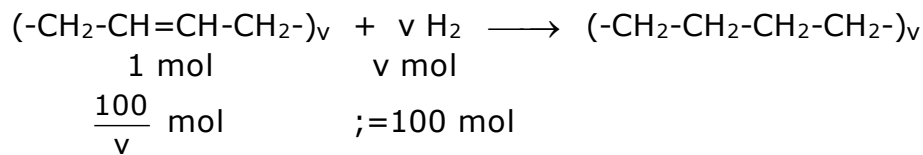
Επομένως, το διάλυμα δεν θα αποχρωματιστεί πλήρως, αφού περισσεύουν 3 g Br₂.

γ) γ1. $n \text{ CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$

Εφόσον η αντίδραση πολυμερισμού είναι ποσοτική, η μάζα του παραγόμενου πολυμερούς είναι ίση με τη μάζα του μονομερούς που αντέδρασε, δηλαδή 5,4 kg.

Υ2. Η ποσότητα του πολυμερούς ($M_r=54v$) είναι $n = \frac{5400}{54v} = \frac{100}{v}$ mol.

Η αντίδραση της πλήρους υδρογόνωσης του πολυμερούς είναι:



Απαιτούνται 100 mol ή $100 \cdot 22,4 = 2240$ L H_2 (STP).

Γ3.α) Η εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση πλήρους υδρογόνωσης του αλκινίου Y είναι: $\text{C}_\nu\text{H}_{2\nu-2} + 2 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{C}_\nu\text{H}_{2\nu+2}$

Η ποσότητα του Y ($M_r=12\nu+2\nu-2=14\nu-2$) που αντέδρασε είναι $n = \frac{10}{14\nu-2}$ mol.

Η ποσότητα του H_2 που αντέδρασε είναι $n' = \frac{11,2}{22,4} = 0,5$ mol.

Αυτές οι ποσότητες είναι ανάλογες με τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές των δύο ουσιών στην εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση,

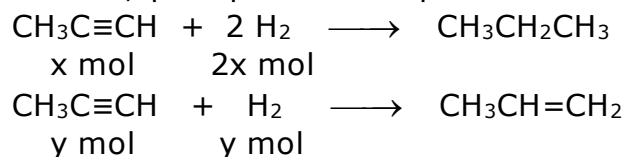
δηλαδή: $\frac{n}{n'} = \frac{1}{2}$ άρα $\frac{10}{14\nu-2} = \frac{1}{2}$ και τελικά $\nu=3$.

Επομένως, το αλκίνιο Y είναι το προπίνιο: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

β) Η συνολική ποσότητα προπινίου ($M_r=40$) που αντέδρασε είναι $n = \frac{80}{40} = 2$ mol.

Η ποσότητα του H_2 που αντέδρασε είναι $n_{\text{H}_2} = \frac{56}{22,4} = 2,5$ mol.

Η ποσότητα του H_2 δεν επαρκεί για την πλήρη υδρογόνωση του προπινίου, οπότε ένα μέρος του, έστω x mol, μετατρέπεται σε προπάνιο και το υπόλοιπο, έστω y mol, σε προπένιο:



Θα ισχύει: $x+y=2$ (1) και $2x+y=2,5$ (2)

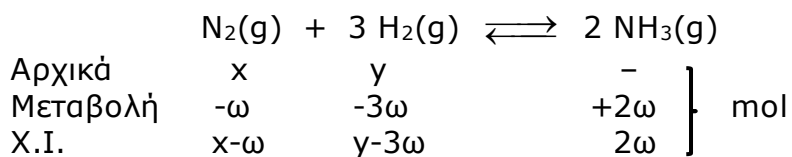
Από τις (1), (2) προκύπτει: $x=0,5$ και $y=1,5$

Επομένως, από τη συνολική ποσότητα 2 mol προπινίου που αντέδρασε:

- τα 0,5 mol, δηλαδή ποσοστό $\frac{0,5}{2} \cdot 100\% = 25\%$ μετατράπηκαν σε προπάνιο.
- τα 1,5 mol, δηλαδή ποσοστό 75% μετατράπηκαν σε προπένιο.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Έστω x mol N_2 και y mol H_2 οι αρχικές ποσότητες:



$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \Rightarrow 2 = \frac{1^2}{[N_2] \cdot 1^3} \Rightarrow [N_2] = 0,5 \text{ M}$$

Οπότε: $n_{NH_3} = [NH_3] \cdot V_1 = 1 \cdot 10 = 10$ mol άρα $2\omega = 10$ ή $\omega = 5$

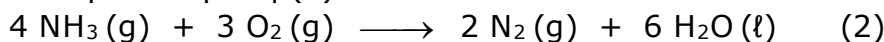
$n_{N_2} = [N_2] \cdot V_1 = 0,5 \cdot 10 = 5$ mol άρα $x - \omega = 5$ δηλαδή $x = 10$

$n_{H_2} = [H_2] \cdot V_1 = 1 \cdot 10 = 10$ mol άρα $y - 3\omega = 10$ δηλαδή $y = 25$

Οι ζητούμενες αρχικές ποσότητες λοιπόν, είναι: 10 mol N_2 και 25 mol H_2

Το N_2 βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως η απόδοση $\alpha = \alpha_{H_2} = \frac{3\omega}{y} = \frac{15}{25} = 0,6$ ή 60%.

β) Στην κατάσταση ισορροπίας της (1) περιέχονται $[NH_3] \cdot V = 1 \cdot 10 = 10$ mol NH_3 . Αυτά αντιδρούν στην αντίδραση (2):

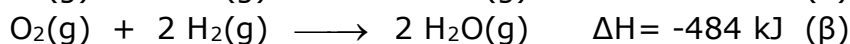
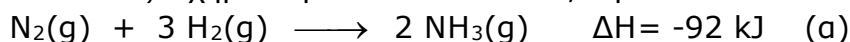


Μέχρι τη χρονική στιγμή $t = 10$ s έχουν αντιδράσει $0,2 \cdot 10 = 2$ mol NH_3 .

Επομένως, για το χρονικό διάστημα 0-10 s: $u = -\frac{\Delta[NH_3]}{4 \cdot \Delta t} = -\frac{\frac{-2 \text{ mol}}{4 \cdot 10 \text{ s}}}{4 \cdot 10 \text{ s}} = 0,1 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

Ισχύει $u = \frac{1}{4} u_{NH_3}$, άρα για το ίδιο διάστημα: $u_{NH_3} = 4u = 0,4 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

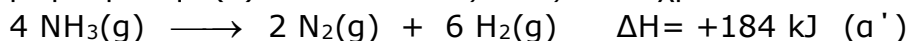
γ) Από τις ενθαλπίες σχηματισμού που δίνονται, προκύπτουν οι θερμοχημικές εξισώσεις:



Δίνεται επίσης η: $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H = +44 \text{ kJ} \quad (\gamma)$

Εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess, εργαζόμαστε ως εξής, προκειμένου να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης (2):

- αντιστρέφουμε την (α) πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα x2:



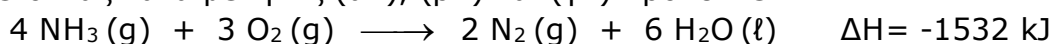
- πολλαπλασιάζουμε τη (β) x3:



- αντιστρέφουμε την (γ), πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα x6:



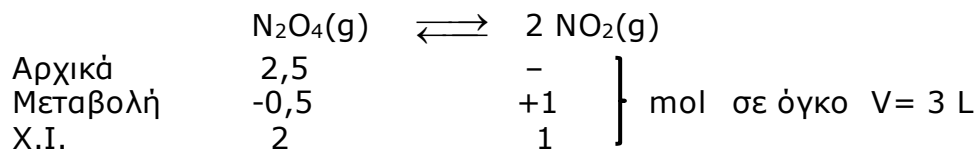
Προσθέτοντας κατά μέλη τις (α'), (β') και (γ') προκύπτει:



Δηλαδή όταν καίγονται 4 mol NH_3 εκλύονται 1532 kJ.

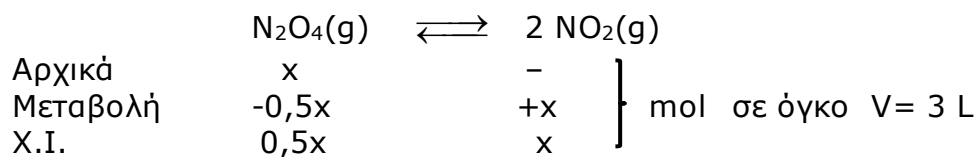
Στα πρώτα 10 s αντέδρασαν 2 mol NH_3 , επομένως εκλύθηκαν $1532:2 = 766$ kJ.

Δ2.α) Διασπώνται $0,2 \cdot 2,5 = 0,5$ mol N_2O_4 . Άρα:



$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2}{\left(\frac{2}{3}\right)} = \frac{1}{6}$$

β) Έστω x mol η ζητούμενη ποσότητα N_2O_4 . Διασπώνται $0,5x$ mol N_2O_4 . Άρα:



$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow \frac{1}{6} = \frac{\left(\frac{x}{3}\right)^2}{\left(\frac{0,5x}{3}\right)} \text{ και τελικά } x = 0,25$$

γ) ΣΩΣΤΟ το (γ)

Οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι: $[N_2O_4] = 3$ M και $[NO_2] = 1$ M

$$Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{1}{3} > K_c, \text{ επομένως θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά,}$$

ώστε να μειωθεί η τιμή του πηλίκου Q_c και να γίνει $Q_c = K_c = 1/6$.

Αυτό σημαίνει ότι αρχικά $u_2 > u_1$, με τη u_2 να μειώνεται και τη u_1 να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου μέχρι να εξισωθούν: $u_1 = u_2$ στη Χ.Ι.

Επίσης, για την αρχική τιμή της u_1 ισχύει $u_1 > 0$, καθώς υπάρχει στο δοχείο ποσότητα NO_2 τη χρονική στιγμή $t = 0$.