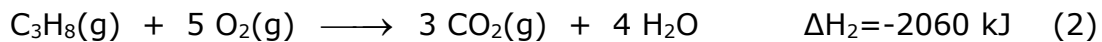
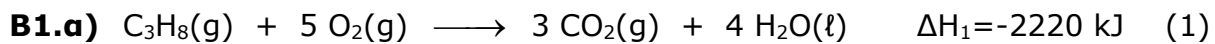


**ΘΕΜΑ Α****A1. α****A2. δ****A3. δ****A4. β****A5. γ****ΘΕΜΑ Β**

Η αντίδραση καύσης του  $C_3H_8$  είναι εξώθερμη ( $\Delta H < 0$ ), δηλαδή η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη αυτής των αντιδρώντων.

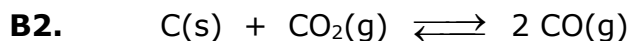
Το σύστημα ξεκινάει και στις δύο αντιδράσεις από την ίδια αρχική κατάσταση [ $1 \text{ mol } C_3H_8(g)$  και  $5 \text{ mol } O_2(g)$ ]. Εφόσον, λοιπόν, είναι  $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$ , συμπεραίνουμε ότι η τελική κατάσταση στην αντίδραση (1) έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την τελική κατάσταση στην αντίδραση (2).

Δηλαδή, τα  $4 \text{ mol } H_2O$  στην αντίδραση (2) έχουν υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα  $4 \text{ mol}$  υγρού νερού στην αντίδραση (1), επομένως το  $H_2O$  στην (2) είναι σε αέρια κατάσταση (υδρατμοί).

**β)** Ισχύει  $\Delta H_1 = \Sigma \Delta H_f(\text{προϊόντων}) - \Sigma \Delta H_f(\text{αντιδρώντων})$ , δηλαδή:

$$\Delta H_1 = 3 \cdot \Delta H_f[CO_2(g)] + 4 \cdot \Delta H_f[H_2O(l)] - \Delta H_f[C_3H_8(g)]$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει:  $-2220 = 3 \cdot (-395) + 4 \cdot (-285) - \Delta H_f[C_3H_8(g)]$   
και τελικά  $\Delta H_f[C_3H_8(g)] = -105 \text{ kJ/mol}$ .



**α) i.** Η προσθήκη μικρής ποσότητας στερεού  $C$ , χωρίς μεταβολή όγκου και θερμοκρασίας, δεν επηρεάζει τη θέση της  $X.I.$  Επομένως, η συγκέντρωση του  $CO$  δεν θα μεταβληθεί.

**ii.** Με την προσθήκη ποσότητας αερίου  $CO_2$ , χωρίς μεταβολή όγκου και θερμοκρασίας, αυξάνεται η συγκέντρωση  $[CO_2]$ . Έτσι, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η  $X.I.$  θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να μειωθεί η  $[CO_2]$ . Επομένως, θα αυξηθεί η ποσότητα του  $CO$ , άρα και η συγκέντρωση  $[CO]$ , αφού ο όγκος είναι σταθερός.

**iii.** Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, πρακτικά μειώνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθούν τα συνολικά mol των αερίων, άρα και η πίεση. Αυτό θα έχει ως συνέπεια την αύξηση της ποσότητας (mol) του  $CO$  και τη μείωση της ποσότητας (mol) του  $CO_2$ .

Η συγκέντρωση του  $CO$  υπολογίζεται από τον τύπο:  $[CO] = \frac{n_{CO}}{V}$

Στη συγκεκριμένη διαταραχή, η ποσότητα του  $CO$  αυξήθηκε, όμως έχει αυξηθεί και ο όγκος του δοχείου. Εφόσον, λοιπόν, δεν έχουμε αριθμητικά δεδομένα, δεν μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα για το πρόσημο της μεταβολής της  $[CO]$ .

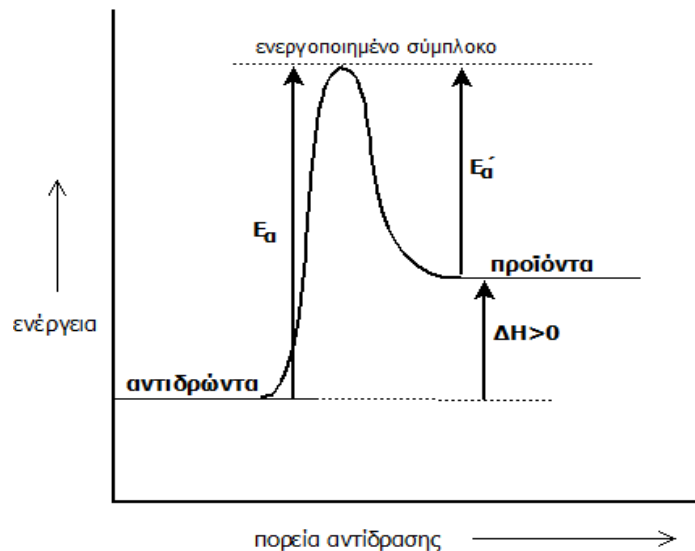
Μπορούμε όμως να βγάλουμε συμπέρασμα για τη συγκέντρωση  $[CO_2] = \frac{n_{CO_2}}{V}$ .

Συγκεκριμένα, εφόσον η ποσότητα του  $CO_2$  μειώθηκε και ο όγκος του δοχείου έχει αυξηθεί, οπωσδήποτε στη νέα ισορροπία η  $[CO_2]$  θα είναι μικρότερη από την αρχική ισορροπία.

Είναι  $K_c = \frac{[CO]^2}{CO_2}$  =σταθερή, εφόσον η θερμοκρασία δεν μεταβλήθηκε. Επομένως, αφού η  $[CO_2]$  είναι μειωμένη σε σχέση με την αρχική ισορροπία, συμπεραίνουμε ότι και η  $[CO]$  τελικά μειώθηκε.

**β)** Εφόσον η  $E_a$  είναι μεγαλύτερη της  $E_a'$ , από το διάγραμμα «ενέργεια - πορεία αντίδρασης» προκύπτει ότι η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη.

Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως, με την αύξηση της θερμοκρασίας η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά.



### **B3. ( !!! Λυμένη Εφαρμογή, ΒΕΔ σελ. 174,175 )**

Η φθίνουσα καμπύλη (1) αντιστοιχεί σε αντιδρών, του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ η αύξουσα καμπύλη (2) 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  $\Delta c_{(1)} = 0,2 - 0,8 = -0,6 \text{ M}$  ενώ

η  $\Delta c_{(2)} = 0,4 \text{ M}$ , δηλαδή το πηλίκιο  $\left| \frac{\Delta c_{(1)}}{\Delta c_{(2)}} \right| = \frac{3}{2}$ .

Όμως, οι μεταβολές των συγκεντρώσεων 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,

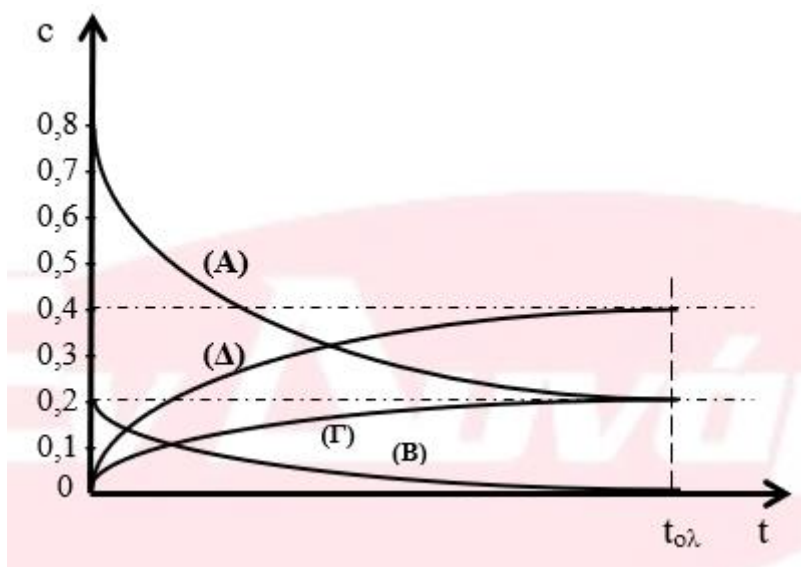
το αντιδρών A και το προϊόν Δ:  $\left| \frac{\Delta c_A}{\Delta c_\Delta} \right| = \frac{3}{2}$

Επομένως, η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στο αντιδρών A και η καμπύλη (2) στο προϊόν Δ.

Εφόσον η αντίδραση είναι μονόδρομη, ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα εξαντλείται. Αφού, λοιπόν, το A περισσεύει (τελική  $c_A = 0,2 \text{ M}$ ) το B πρέπει να αντιδρά πλήρως. Δηλαδή:

	$3 \text{ A(g)}$	$+ \text{ B(g)}$	$\rightarrow$	$\Gamma(\text{g})$	$+ 2 \Delta(\text{g})$
Αρχικά (M)	0,8	0,2		-	-
Μεταβολή (M)	-0,6	-0,2		+0,2	+0,4
Τελικά (M)	0,2	-		0,2	0,4

Το διάγραμμα με τις μεταβολές c-t όλων των συστατικών της αντίδρασης:



### ΘΕΜΑ Γ

**Γ1.** Τα συνολικά mol των συστατικών του μίγματος είναι  $n=0,4$  mol.

Αφού το μίγμα είναι ισομοριακό:  $n_X=n_\Psi=0,2$  mol

Περιέχει δηλαδή  $0,2$  mol  $C_nH_{2n-2}$  (X) και  $0,2$  mol  $C_\kappa H_{2\kappa}$  (Ψ), με  $n, \kappa \geq 2$

Είναι  $m_{ολ}=16,4$  g, άρα  $0,2 \cdot (14n-2) + 0,2 \cdot 14\kappa = 16,4$  ή  $n+\kappa=6$ .

Το αλκίνιο που με προσθήκη νερού δίνει μοναδικό προϊόν αλδεΰδη είναι το αιθίνιο, δηλαδή  $n=2$ , οπότε  $\kappa=4$ .

Το αλκένιο Ψ έχει Μ.Τ.  $C_4H_8$ . Εφόσον με προσθήκη νερού δίνει μοναδικό προϊόν, συμπεραίνουμε ότι είναι συμμετρικό, επομένως είναι το 2-βουτένιο.

Οι ζητούμενοι Σ.Τ. είναι X:  $CH \equiv CH$

Ψ:  $CH_3CH=CHCH_3$

Ω:  $CH_3CHO$

Φ:  $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

**Γ2.α)** A:  $CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$

B:  $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

Γ:  $CH_3CH=CH-CH=CHCH_3$

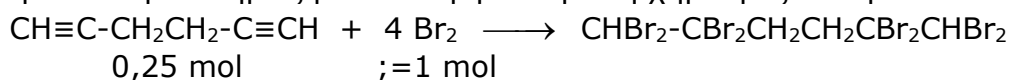
Δ:  $CH_2BrCHBrCH_2CH_2CHBrCH_2Br$

E:  $CH \equiv C-CH_2CH_2-C \equiv CH$

**β)** Διάλυμα  $Br_2$ : σε 100 mL διαλύματος περιέχονται 40 g  $Br_2$

σε 400 mL διαλύματος περιέχονται ;=160 g ή 1 mol  $Br_2$   
( $M_r=160$ )

Η ένωση E αντιδρά πλήρως με  $Br_2$  σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Δηλαδή τα 0,25 mol της ένωσης E αντιδρούν πλήρως με 1 mol  $Br_2$ .

Επομένως, αντιδρά όλη η ποσότητα του  $Br_2$  που περιέχεται στο διάλυμα, με συνέπεια το διάλυμα να αποχρωματίζεται πλήρως.

### Γ3. ( !!! Λυμένη Εφαρμογή, ΒΕΔ σελ. 217)

**α)** Όταν μια αντίδραση είναι πολύπλοκη, δηλαδή πραγματοποιείται σε περισσότερα από ένα στάδια, η ταχύτητά της καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο. Το βραδύτερο στάδιο της αντίδρασης (I) είναι το 1<sup>ο</sup>, επομένως ο νόμος ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης είναι ο νόμος ταχύτητας του 1<sup>ου</sup> σταδίου της (που είναι απλή αντίδραση):  $u = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

**β)** Οι αρχικές συγκεντρώσεις των NO και H<sub>2</sub> είναι αντίστοιχα:

$$[\text{NO}]_{\text{αρχ}} = \frac{0,4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M} \quad \text{και} \quad [\text{H}_2]_{\text{αρχ}} = \frac{0,3 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,15 \text{ M}$$

Είναι  $u = -\frac{\Delta[\text{NO}]}{2 \cdot \Delta t}$ , οπότε η μεταβολή της [NO] σε κάποιο χρονικό διάστημα Δt υπολογίζεται από τη σχέση:  $\Delta[\text{NO}] = -2 \cdot u \cdot \Delta t$

Για τα πρώτα 10 s θα είναι λοιπόν:  $\Delta[\text{NO}] = -2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \cdot 10 \text{ s} = -0,1 \text{ M}$

Η ποσοτική εξέλιξη της αντίδρασης στα πρώτα 10 s περιγράφεται στον πίνακα:

	2 NO(g)	+ 2 H <sub>2</sub> (g)	→	N <sub>2</sub> (g)	+ 2 H <sub>2</sub> O(g)	
t=0	0,2	0,15		-	-	} M
Μεταβολή	-0,1	-0,1		+0,05	+0,1	
t=10 s	0,1	0,05		0,05	0,1	

**i.** Οι συγκεντρώσεις των 4 ουσιών τη χρονική στιγμή t=10 s είναι:

$$[\text{NO}] = 0,1 \text{ M}, \quad [\text{H}_2] = 0,05 \text{ M}, \quad [\text{N}_2] = 0,05 \text{ M} \quad \text{και} \quad [\text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ M}$$

**ii.** Η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t=10 s θα υπολογιστεί από τον νόμο της ταχύτητας  $u = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ , αν αντικαταστήσουμε  $[\text{NO}] = 0,1 \text{ M}$  και  $[\text{H}_2] = 0,05 \text{ M}$ :

$$u = 4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot 0,05 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{ή} \quad u = 0,002 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.α)** Αντιδρούν  $0,6 \cdot 5 = 3 \text{ mol N}_2$ , οπότε:

	N <sub>2</sub> (g)	+ 3 H <sub>2</sub> (g)	↔	2 NH <sub>3</sub> (g)	
Αρχικά	5	12		-	} mol
Μεταβολή	-3	-9		+6	
Χ.Ι.	2	3		6	

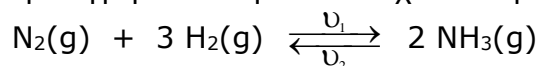
Το N<sub>2</sub> βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως η απόδοση  $\alpha = \alpha_{\text{H}_2} = \frac{9}{12} = 0,75$  ή 75%.

Στη Χ.Ι. (V=3 L):  $[\text{N}_2] = \frac{2}{3} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2] = 1 \text{ M}$  και  $[\text{NH}_3] = 2 \text{ M}$

$$\text{Άρα, η } K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{2^2}{\frac{2}{3} \cdot 1^3} = 6$$

**β)** Δίνεται  $\Delta H_f(\text{NH}_3) = -90 \text{ kJ/mol}$ , δηλαδή όταν σχηματίζεται 1 mol NH<sub>3</sub> εκλύονται 90 kJ. Στο πείραμα που περιγράφεται, σχηματίστηκαν 6 mol NH<sub>3</sub>, επομένως εκλύθηκαν  $6 \cdot 90 = 540 \text{ kJ}$ .

γ) Έστω  $t_1$  η χρονική στιγμή κατά την οποία έχουν παραχθεί 4 mol  $\text{NH}_3$ :



Αρχικά	5	12	-	}	mol	$V=3 \text{ L}$
Μεταβολή	-2	-6	+4			
$t_1$	3	6	4			

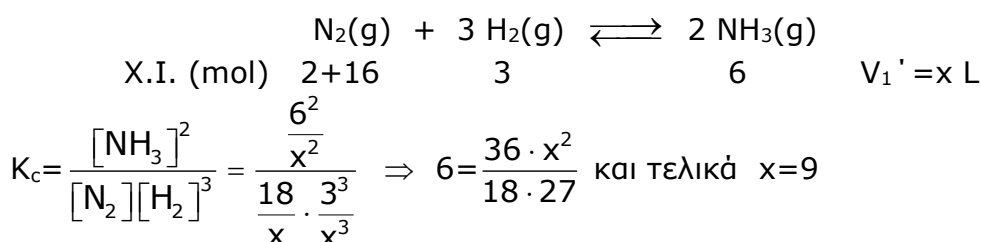
Τη χρονική στιγμή  $t_1$  οι ταχύτητες  $u_1$  και  $u_2$  είναι αντίστοιχα:

$$u_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 = k_1 \cdot 1 \cdot 2^3 = 8 \cdot k_1 \quad \text{και} \quad u_2 = k_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 = k_2 \cdot \left(\frac{4}{3}\right)^2 = \frac{16}{9} \cdot k_2$$

$$\text{Οπότε: } \frac{u_1}{u_2} = \frac{8 \cdot k_1}{\frac{16}{9} \cdot k_2} = \frac{9}{2} \cdot \frac{k_1}{k_2}$$

$$\text{Όμως, ισχύει } K_c = \frac{k_1}{k_2}, \text{ επομένως } \frac{k_1}{k_2} = 6 \text{ και τελικά } \frac{u_1}{u_2} = \frac{9}{2} \cdot 6 = 27.$$

δ) Εφόσον με την προσθήκη 16 mol  $\text{N}_2$  στο μίγμα της ισορροπίας και την αύξηση του όγκου σε  $V_1' = x \text{ L}$  δεν παρατηρείται μεταβολή, συμπεραίνουμε ότι το σύστημα παραμένει σε Χ.Ι.:



ε) ΣΩΣΤΟ το (γ)

Οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι:  $[\text{N}_2]=1 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2]=1 \text{ M}$  και  $[\text{NH}_3]=6 \text{ M}$

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{6^2}{1 \cdot 1^3} = 36 > K_c, \text{ επομένως θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα}$$

αριστερά, ώστε να μειωθεί η τιμή του πηλίκου  $Q_c$  και να γίνει  $Q_c = K_c = 6$ .

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 υπάρχουν στο δοχείο ποσότητες  $\text{N}_2$  και  $\text{H}_2$  τη χρονική στιγμή  $t=0$ .

**Δ2. α)** ΣΩΣΤΟ το (i)      **β)** ΣΩΣΤΟ το (i)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ:



Για την ισορροπία αυτή, η σταθερά  $K_c = [\text{CO}_2] = \text{σταθ.}$  ( $\theta = \text{σταθ.}$ )

Η πίεση στο δοχείο είναι  $P = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T}{V} = [\text{CO}_2] \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T = \text{σταθ.}$ , εφόσον  $T = \text{σταθ.}$

Στην αρχική ισορροπία:  $K_c = [\text{CO}_2] = 0,1$  και  $P = K_c \cdot R \cdot T = 0,1RT = 12,3 \text{ atm}$

Στη νέα ισορροπία, εφόσον  $\theta = \text{σταθ.}$ , θα είναι και πάλι  $K_c = [\text{CO}_2] = 0,1$ , δηλαδή η τιμή της συγκέντρωσης  $[\text{CO}_2]$  θα είναι και πάλι 0,1 M.

Επίσης, η πίεση θα είναι και πάλι  $P = K_c \cdot R \cdot T = 0,1RT = 12,3 \text{ atm}$ , αφού  $T$  και  $K_c$  δεν μεταβλήθηκαν.