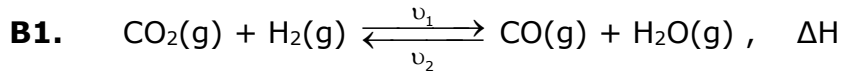


ΘΕΜΑ Α

A1. γ A2. δ A3. α A4. α A5. Λ – Λ – Σ – Λ – Σ – Σ

ΘΕΜΑ Β

α) Η αύξηση του όγκου του δοχείου σημαίνει πρακτικά μείωση της πίεσης. Η συγκεκριμένη όμως ισορροπία δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, αφού η αντίδραση δεν συνοδεύεται από μεταβολή του συνολικού αριθμού *mol* των αερίων. Έτσι με την αύξηση του όγκου οι ποσότητες των σωμάτων δεν μεταβάλλονται.

Η συγκέντρωση του H_2 στην ισορροπία είναι $[\text{H}_2] = \frac{n_{\text{H}_2}}{V}$. Όπως αναφέρθηκε η ποσότητα του H_2 δεν μεταβλήθηκε. Έχει αυξηθεί όμως ο όγκος του δοχείου, επομένως η συγκέντρωση του H_2 μειώθηκε.

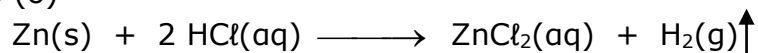
β) Η πίεση του μίγματος της ισορροπίας είναι $P = \frac{n_{\text{ολ}}RT}{V}$. Εφόσον η θέση της ισορροπίας δεν μετατοπίστηκε, ο συνολικός αριθμός *mol* ($n_{\text{ολ}}$) των αερίων του μίγματος της ισορροπίας δεν μεταβλήθηκε, ενώ και ο όγκος V του δοχείου παραμένει σταθερός. Η θερμοκρασία όμως αυξήθηκε, επομένως και η πίεση αυξήθηκε.

γ) Σωστό το (iii)

Εφόσον οι ταχύτητες u_1 , u_2 μειώνονται συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία μειώθηκε.

Παρατηρούμε, επίσης, ότι περισσότερο μειώθηκε η u_1 , με συνέπεια στο χρονικό διάστημα από t_1 μέχρι τη νέα ισορροπία να ισχύει $u_2 > u_1$, δηλαδή η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί την εξώθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης, επομένως η προς τα αριστερά αντίδραση είναι εξώθερμη, οπότε η προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, δηλαδή $\Delta H > 0$.

B2. Σωστό το (δ)



Στο πρώτο πείραμα, οι ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι $n_{\text{Zn}} = \frac{6,5}{65} = 0,1 \text{ mol}$ και $n_{\text{HCl}} = c \cdot V = 0,25 \text{ mol}$. Επομένως, αντιδρούν πλήρως τα $0,1 \text{ mol Zn}$ με $0,2 \text{ mol HCl}$ και παράγονται $0,1 \text{ mol H}_2$.

Στο δεύτερο πείραμα, είναι αντίστοιχα $n_{\text{Zn}} = \frac{6,5}{65} = 0,1 \text{ mol}$ και $n_{\text{HCl}} = c \cdot V = 0,24 \text{ mol}$.

Επομένως, και εδώ αντιδρούν πλήρως τα $0,1 \text{ mol Zn}$ με $0,2 \text{ mol HCl}$ και παράγονται $0,1 \text{ mol H}_2$.

Δηλαδή και στα δύο πειράματα παράγεται η ίδια ποσότητα *mol*, άρα ο ίδιος όγκος αερίου H_2 .

Η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης είναι μικρότερη στο δεύτερο πείραμα, καθώς σ' αυτό η c του διαλύματος HCl είναι μικρότερη.

B3.α. Θα χρησιμοποιήσουμε τα αντιδραστήρια (II) και (III).

Αρχικά, παίρνουμε δείγμα από το υγρό του δοχείου Δ1 και το προσθέτουμε σε ποσότητα διαλύματος NaHCO_3 (II). Αν παρατηρηθεί έκλυση αερίου, τότε το υγρό είναι διάλυμα αιθανικού οξέος, το οποίο αντιδρά με το NaHCO_3 , ελευθερώνοντας αέριο CO_2 : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

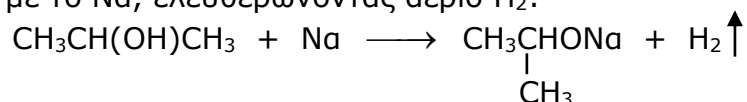
Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή, το υγρό είναι διάλυμα αιθανόλης ή φαινόλης, καθώς οι ενώσεις αυτές δεν διασπούν τα ανθρακικά άλατα.

Στην περίπτωση αυτή, προσθέτουμε δείγμα από το υγρό σε ποσότητα διαλύματος NaOH . Αν πραγματοποιηθεί αντίδραση (αυτό μπορεί να διαπιστωθεί από την αλλαγή χρώματος του δείκτη), τότε το υγρό είναι διάλυμα φαινόλης, η οποία αντιδρά: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$

Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή, το υγρό είναι διάλυμα αιθανόλης, η οποία δεν αντιδρά με NaOH .

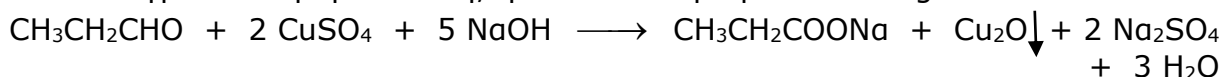
β. Θα χρησιμοποιήσουμε τα αντιδραστήρια (I) και (IV).

Αρχικά, παίρνουμε δείγμα από το υγρό του δοχείου Δ2 και προσθέτουμε σ' αυτό μεταλλικό Na . Αν παρατηρηθεί έκλυση αερίου, τότε το υγρό είναι η 2-προπανόλη, η οποία αντιδρά με το Na , ελευθερώνοντας αέριο H_2 :

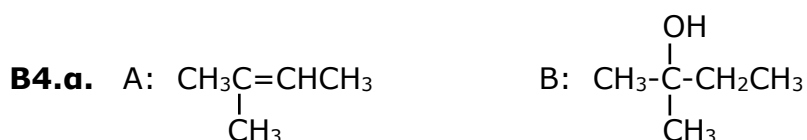


Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή, το υγρό είναι προπανόνη ή προπανάλη, αφού οι ενώσεις αυτές δεν αντιδρούν με Na .

Στην περίπτωση αυτή, προσθέτουμε δείγμα από το υγρό σε ποσότητα αντιδραστήριου Fehling. Αν παρατηρηθεί καταβύθιση καστανέρυθρου ιζήματος, τότε το υγρό είναι η προπανάλη, η οποία αντιδρά με το Fehling:



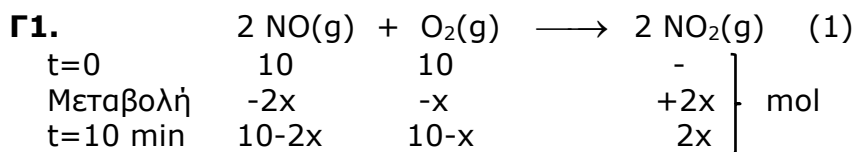
Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή, το υγρό είναι η προπανόνη, η οποία δεν ανάγει το αντιδραστήριο Fehling.



β. Για το A – κανόνας Saytseff: Κατά την απόσπαση μορίου H-A από οργανικό μόριο, το άτομο H αποσπάται ευκολότερα από τριτοταγές άτομο C, λιγότερο εύκολα από δευτεροταγές και πιο δύσκολα από πρωτοταγές άτομο C.

Για το B – κανόνας Markovνίκον: Κατά την προσθήκη ενός διπόλου μορίου της μορφής $\overset{\delta+}{\text{A}}-\overset{\delta-}{\text{B}}$ στον διπλό δεσμό μη συμμετρικού αλκενίου, το θετικό τμήμα $\overset{\delta+}{\text{A}}$ (συνήθως H) του μορίου ενώνεται κατά προτίμηση (κύριο προϊόν) με το άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού, που έχει τα περισσότερα άτομα υδρογόνου.

ΘΕΜΑ Γ



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

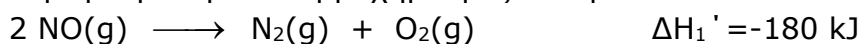
Τη χρονική στιγμή $t=10 \text{ min}$: $[\text{NO}]=0,6 \text{ M}$ και $[\text{O}_2]=0,8 \text{ M}$

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

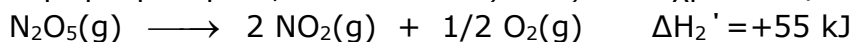
γ) Αρχικά, θα υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης (I).

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

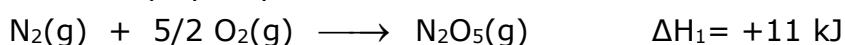
- αντιστρέφουμε την 1^η θερμοχημική εξίσωση:



- αντιστρέφουμε την 2^η, πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα $\times 1/2$:



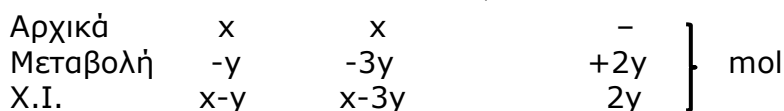
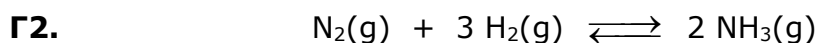
- πολλαπλασιάζουμε την 3^η $\times 1/2$:



Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



Δηλαδή, όταν αντιδρά 1 mol O_2 εκλύονται 114 kJ, επομένως στο χρονικό διάστημα 0-10 min εκλύθηκαν 228 kJ, αφού αντέδρασαν 2 mol O_2 .



α) Στα αέρια μίγματα, η αναλογία όγκων των συστατικών τους είναι και αναλογία mol, επομένως στο μίγμα της ισορροπίας θα ισχύει: $n_{\text{NH}_3} = \frac{20}{100} n_{\text{ολ}}$

Δηλαδή $2y=0,2 \cdot (2x-2y)$ και τελικά $x=6y$.

Το N_2 βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως η απόδοση $a = a_{\text{H}_2} = \frac{3y}{x} = \frac{3y}{6y} = 0,5$ ή 50%.

β) Στη Χ.Ι.: $n_{\text{H}_2} = x-y = 6y-y = 5y \text{ mol}$, $n_{\text{N}_2} = x-3y = 6y-3y = 3y \text{ mol}$ και $n_{\text{NH}_3} = 2y \text{ mol}$
Είναι $n_{\text{ολ}} = 10 \text{ mol}$, άρα $5y+3y+2y=10$, δηλαδή $y=1$.

Επομένως, στη Χ.Ι.: $n_{\text{H}_2}=5 \text{ mol}$, $n_{\text{N}_2}=3 \text{ mol}$ και $n_{\text{NH}_3}=2 \text{ mol}$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \Rightarrow \frac{20}{27} = \frac{\frac{4}{V^2}}{\frac{5}{V} \cdot \frac{27}{V^3}} \text{ και τελικά } V=5 \text{ L.}$$

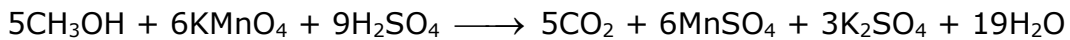
γ) Σωστό το (II)

Με την εισαγωγή των 2 mol CO_2 στο δοχείο, έχουμε μίγμα όλων των συστατικών της αντίδρασης, για το οποίο το πηλίκο αντίδρασης $Q_c=[\text{CO}_2]=0,2 \text{ M}$

Δηλαδή $Q_c > K_c$, επομένως θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά.

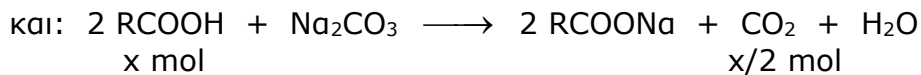
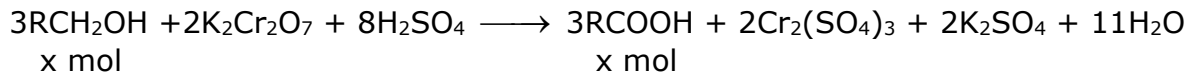
Αυτό σημαίνει ότι $u_2 > u_1$, με τη u_2 να έχει τη μέγιστη τιμή της στην έναρξη της αντίδρασης και να μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, μέχρι να εξισωθεί με τη u_1 -η οποία έχει σταθερή τιμή, αφού η αντίδραση προς τα δεξιά είναι μηδενικής τάξης.

δ) Η αλκοόλη Λ είναι η μεθανόλη:



ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Έστω $x \text{ mol}$ η ποσότητα της αλκοόλης Α (RCH_2OH -πρωτοταγής αλκοόλη, αφού οξειδώνεται προς οξύ)

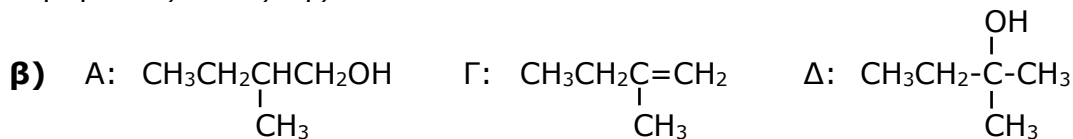


Εκλύονται 560 mL ή 0,56 L CO_2 , άρα $n_{\text{CO}_2} = \frac{x}{2} = \frac{0,56}{22,4}$ ή $x=0,05$.

Δηλαδή 0,05 mol της αλκοόλης Α έχουν μάζα $m=4,4 \text{ g}$. Από τη σχέση $m=n \cdot M_r$ προκύπτει $M_r=88$.

Α: $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}\text{OH}$ / $M_r=88$, άρα $14k+18=88$ ή $k=5$

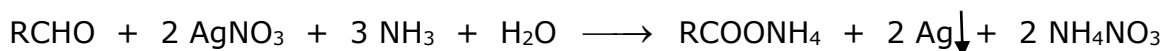
Ο μοριακός τύπος της Α είναι $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.



Δ2. Αρχικό μίγμα: $2x \text{ mol C}_v\text{H}_{2v}\text{O}$ και $2x \text{ mol C}_k\text{H}_{2k}\text{O}$ ($v, k \geq 1$)

1^ο μέρος: $x \text{ mol C}_v\text{H}_{2v}\text{O}$ και $x \text{ mol C}_k\text{H}_{2k}\text{O}$

Η εξίσωση της αντίδρασης μιας οποιασδήποτε αλδεΐδης με το Tollens, είναι:



Αντέδρασαν συνολικά $2x \text{ mol}$ αλδεϋδών, επομένως καταβυθίστηκαν $4x \text{ mol Ag}$.

Η ποσότητα mol του Ag είναι $n_{\text{Ag}} = \frac{43,2}{108} = 0,4 \text{ mol}$, οπότε $4x=0,4$ ή $x=0,1$.

α) Αρχικό μίγμα: 0,2 mol $C_nH_{2n}O$ και 0,2 mol $C_kH_{2k}O$

β) Η μοναδική αλδεΐδη που δίνει την αλαογονοφορμική αντίδραση είναι η αιθανάλη:



Επομένως, η μία αλδεΐδη του μίγματος είναι η αιθανάλη:

0,2 mol CH_3CHO ($M_r=44$) και 0,2 mol $C_kH_{2k}O$ ($M_r=14k+16$)

Είναι $m_{ολ}=20,4$ g, άρα $0,2 \cdot 44 + 0,2 \cdot (14k+16) = 20,4$. . και τελικά $k=3$

Δηλαδή, η δεύτερη αλδεΐδη του μίγματος είναι η CH_3CH_2CHO (προπανάλη).

Δ3. Π: $CH_2=CH_2$

P: CH_2ClCH_2Cl

Σ: $NC-CH_2CH_2-CN$

T: $\begin{array}{c} CH_2-CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2NH_2 \end{array}$

Υ: $\begin{array}{c} CH_2-CH_2NH_3Cl \\ | \\ CH_2-CH_2NH_3Cl \end{array}$

Φ: CH_3CHO

X: $\begin{array}{c} CH_3CHCN \\ | \\ OH \end{array}$

Ψ: $\begin{array}{c} CH_3CHCOOH \\ | \\ OH \end{array}$

Ω: $\begin{array}{c} CH_3CHCOOCH_2CH_3 \\ | \\ OH \end{array}$