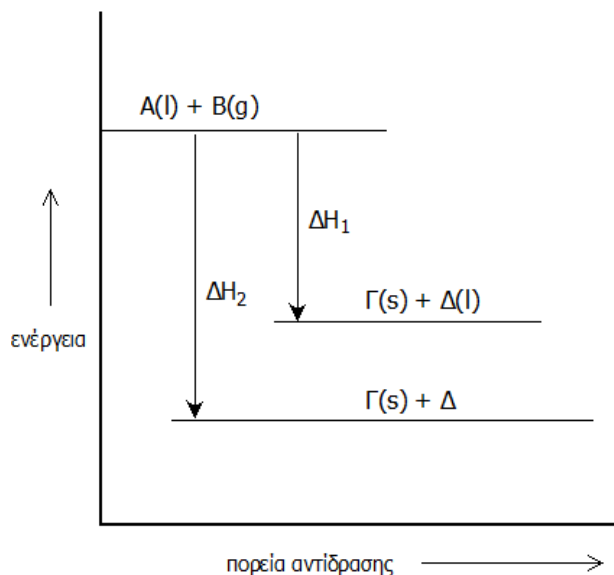


ΘΕΜΑ Α**A1. α****A2. β****A3. δ****A4. γ****A5. Σ – Λ – Λ – Σ – Λ****ΘΕΜΑ Β****B1.** ΣΩΣΤΟ το (δ)

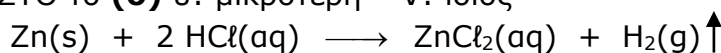
Η αντίδραση είναι εξώθερμη, δηλαδή η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων.

Το σύστημα ξεκινάει από την ίδια αρχική κατάσταση -1 mol A(l) και 1 mol B(g)- και στις δύο αντιδράσεις.

Στη δεύτερη αντίδραση, όμως, το σύστημα καταλήγει σε τελική κατάσταση με χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο απ' ότι στην πρώτη, αφού $|\Delta H_2| > |\Delta H_1|$.



Εφόσον το προϊόν Δ (1 mol) βρίσκεται στην ίδια φυσική κατάσταση και στις δύο αντιδράσεις, συμπεραίνουμε ότι στη δεύτερη αντίδραση το προϊόν Γ (1 mol) θα έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο απ' ότι στην πρώτη. Αφού λοιπόν στην πρώτη αντίδραση είναι σε υγρή φάση, στη δεύτερη πρέπει να είναι οπωσδήποτε σε στερεή -ορισμένη ποσότητα ουσίας έχει, σε συγκεκριμένες συνθήκες, υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο όταν βρίσκεται σε αέρια φάση, χαμηλότερο σε υγρή και ακόμα πιο χαμηλό σε στερεή.

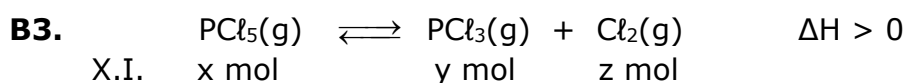
B2. ΣΩΣΤΟ το (δ) υ: μικρότερη – V: ίδιος

Η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης θα είναι μικρότερη στο 2^ο πείραμα, επειδή η συγκέντρωση του διαλύματος HCl είναι μικρότερη -οι υπόλοιποι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα (θερμοκρασία, επιφάνεια επαφής στερεού Zn) δεν μεταβλήθηκαν.

Η ποσότητα του Zn είναι $n_{\text{Zn}} = \frac{6,5}{65} = 0,1 \text{ mol}$.

Η ποσότητα του HCl που χρησιμοποιήθηκε στο 1^ο πείραμα ήταν $n_1 = c_1 \cdot V_1 = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25 \text{ mol}$, ενώ στο 2^ο πείραμα $n_2 = c_2 \cdot V_2 = 0,3 \cdot 0,8 = 0,24 \text{ mol}$.

Παρατηρούμε ότι και στα δύο πειράματα το HCl βρίσκεται σε περίσσεια. Αντιδρούν πλήρως σε κάθε πείραμα τα 0,1 mol Zn με 0,2 mol HCl και παράγονται 0,1 mol αερίου H₂. Επομένως παράγεται ίδιος όγκος αερίου και στα δύο πειράματα.



α) Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως η ισορροπία (1) θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά.

β) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου πρακτικά μειώνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που αυξάνονται τα mol των αερίων, δηλαδή προς τα δεξιά.

γ) Προσθέτοντας ποσότητα PCl_3 , αυξάνεται η συγκέντρωση του PCl_3 ($V=\text{σταθ.}$), οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που μειώνεται η συγκέντρωση του PCl_3 , δηλαδή προς τα αριστερά.

δ) Αν είναι V ο όγκος του δοχείου, τότε στη Χ.Ι. είναι:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{y}{V} \cdot \frac{z}{V}}{\frac{x}{V}} = \frac{y \cdot z}{x \cdot V}$$

Με την προσθήκη επιπλέον $x \text{ mol PCl}_5$, $y \text{ mol PCl}_3$ και $z \text{ mol Cl}_2$, έχουμε το

$$\text{πηλίκιο } Q_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{2y}{V} \cdot \frac{2z}{V}}{\frac{2x}{V}} = \frac{2y \cdot z}{x \cdot V} > K_c$$

Επομένως, η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, ώστε να αυξηθεί η $[\text{PCl}_5]$, να μειωθούν οι $[\text{PCl}_3]$, $[\text{Cl}_2]$ και η τιμή του Q_c να γίνει τελικά ίση με K_c .

B4. ΣΩΣΤΟ το (γ)

Με τη μείωση του όγκου V του δοχείου, αυξάνονται οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών, αντιδρώντων και προϊόντων, οπότε αυξάνονται οι τιμές και των δύο ταχυτήτων u_1 , u_2 .

Μειώνοντας τον όγκο του δοχείου, όμως, αυξάνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που μειώνονται τα συνολικά mol των αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά. Εφόσον, λοιπόν, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, συμπεραίνουμε ότι η u_2 αυξήθηκε περισσότερο από τη u_1 και στη συνέχεια έχουμε μείωση της u_2 και αύξηση της u_1 , μέχρι τελικά οι δύο ταχύτητες να εξισωθούν και πάλι -νέα Χ.Ι.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Μίγμα: $x \text{ mol CH}_2=\text{CH}_2$ ($M_r=28$) και $x \text{ mol A}$ ($A: \text{C}_\kappa\text{H}_{2\kappa}$ με $M_r=14\kappa$, $\kappa \geq 2$)

Είναι $n_{\text{ολ}} = \frac{4,48}{22,4} = 0,2 \text{ mol}$, άρα $2x = 0,2$ ή $x = 0,1$.

Επίσης: $m_{\text{ολ}} = 8,4 \text{ g}$, άρα $0,1 \cdot 28 + 0,1 \cdot 14\kappa = 8,4 \Rightarrow \kappa = 4$

Δηλαδή, το αλκένιο A έχει μοριακό τύπο: C_4H_8

Το αιθένιο με προσθήκη νερού δίνει αιθανόλη (μοναδικό προϊόν).

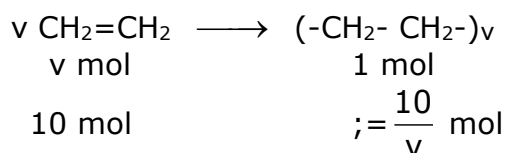
Αυτό σημαίνει ότι με την προσθήκη νερού στο αλκένιο A παράγεται μίγμα δύο αλκοολών, κύριο και δευτερεύον προϊόν, οπότε το A είναι μη συμμετρικό αλκένιο.

Οι αλκοόλες δεν έχουν διακλαδισμένη αλυσίδα, συνεπώς ούτε το αλκένιο A .

Επομένως, το A είναι το 1-βουτένιο: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

β) $n \text{ CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

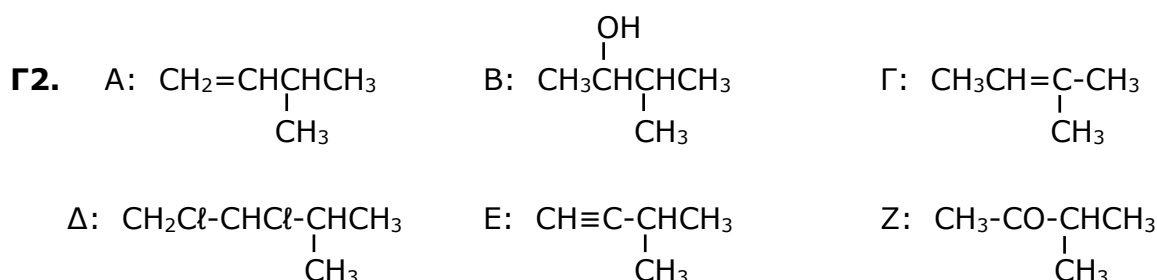
γ) Η ποσότητα του αιθενίου που πολυμερίζεται είναι $n = \frac{224}{22,4} = 10 \text{ mol}$.



Στο διάλυμα που προκύπτει μετά τον πολυμερισμό: $c = \frac{n_{\text{πολυμερούς}}}{V}$

Αντικαθιστώντας $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $n_{\text{πολυμερούς}} = \frac{10}{v} \text{ mol}$ και $V = 10 \text{ L}$, προκύπτει:

$$5 \cdot 10^{-4} = \frac{10/v}{10} \text{ και τελικά } v = 2000$$



Γ3.α) (Y1) Σε 1 L ή 1000 mL διαλ. περιέχεται 1 mol HCl ($M_r = 36,5$)
σε 100 mL διαλ. περιέχονται ; = 0,1 mol HCl

Δηλαδή, σε 100 mL του Y1 περιέχονται $0,1 \cdot 36,5 = 3,65 \text{ g HCl}$, οπότε η ζητούμενη περιεκτικότητα του Y1 είναι 3,65% w/v.

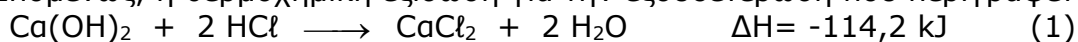
β) (Y2) Σε 1 L ή 1000 mL διαλ. περιέχονται 0,5 mol Ca(OH)_2 ($M_r = 74$),
δηλαδή $0,5 \cdot 74 = 37 \text{ g Ca(OH)}_2$.

Η μάζα των 1000 mL του Y2 είναι $m = \rho \cdot V = 1,1 \cdot 1000 = 1100 \text{ g}$

Επομένως: Σε 1100 g διαλ. περιέχονται 37 g Ca(OH)_2
Σε 550 g διαλ. περιέχονται ; = 18,5 g Ca(OH)_2

γ) Είναι $\Delta H_f^0 = -57,1 \text{ kJ/mol}$ σχηματιζόμενου νερού.

Επομένως, η θερμοχημική εξίσωση για την εξουδετέρωση που περιγράφεται είναι:



Οι ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι:

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = cV = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ mol και } n_{\text{HCl}} = cV = 1 \cdot 0,3 = 0,3 \text{ mol}$$

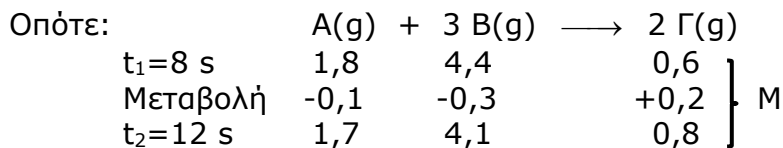
Σύμφωνα με την (1), τα 0,1 mol Ca(OH)_2 αντιδρούν πλήρως με 0,2 mol HCl και εκλύονται $0,1 \cdot 114,2 = 11,42 \text{ kJ}$, ενώ περισσεύουν 0,1 mol HCl.

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $300 + 200 = 500 \text{ mL}$ ή 0,5 L και περιέχει 0,1 mol CaCl_2 (που παράχθηκαν) και 0,1 mol HCl (που περίσσεψαν).

Επομένως, οι ζητούμενες συγκεντρώσεις είναι: $c_{\text{CaCl}_2} = c_{\text{HCl}} = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Για το χρονικό διάστημα 8-12 s: $u_r = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} \Rightarrow \Delta[\Gamma] = u_r \cdot \Delta t = 0,05 \cdot 4 = 0,2 \text{ M}$



Δηλαδή, τη χρονική στιγμή $t_2=12 \text{ s}$: $[A]=1,7 \text{ M}$, $[B]=4,1 \text{ M}$, $[\Gamma]=0,8 \text{ M}$

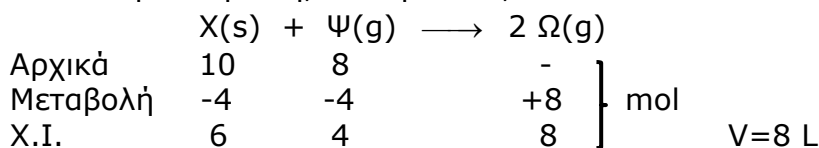
β) ΣΩΣΤΟ το iv.

Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης (u) και η μέση ταχύτητα παραγωγής του Γ (u_r) συνδέονται με τη σχέση: $u = \frac{1}{2} \cdot u_r$

Επομένως, για το χρονικό διάστημα 8-12 s η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι $u = \frac{1}{2} \cdot 0,05 = 0,025 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

Με την πάροδο του χρόνου η τιμή της ταχύτητας, γενικά, μειώνεται, καθώς μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έτσι, η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το μεταγενέστερο χρονικό διάστημα 12-20 s θα είναι μικρότερη από $0,025 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Μοναδική δεκτή τιμή είναι η iv.

Δ2.α) Το X βρίσκεται σε περίσσεια, οπότε η απόδοση 50% μας δίνει το ποσοστό του Ψ που αντιδρά. Δηλαδή, αντιδρούν $0,5 \cdot 8 = 4 \text{ mol}$ Ψ . Οπότε:



Στη Χ.Ι.: $[\Omega] = \frac{8 \text{ mol}}{8 \text{ L}} = 1 \text{ M}$ και $[\Psi] = \frac{4 \text{ mol}}{8 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}$ άρα $K_c = \frac{[\Omega]^2}{[\Psi]} = \frac{1^2}{0,5} = 2$

β) Στη Χ.Ι. είναι $n_{\text{ολ}(g)} = 4+8=12 \text{ mol}$, $T=273+127=400 \text{ K}$ και $V=8 \text{ L}$, οπότε:

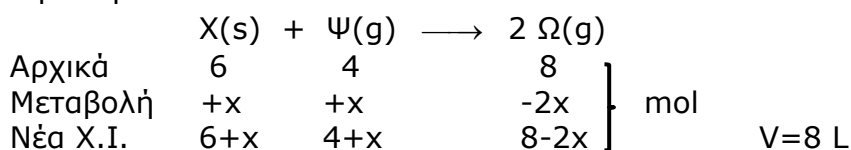
$$P = \frac{n_{\text{ολ}(g)} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{12 \cdot R \cdot 400}{8} = 600 \cdot R$$

Με την αύξηση της θερμοκρασίας σε $T'=273+207=480 \text{ K}$, η Χ.Ι. μετατοπίζεται.

Στη νέα Χ.Ι.: $P' = \frac{n'_{\text{ολ}(g)} \cdot R \cdot T'}{V} = \frac{n'_{\text{ολ}(g)} \cdot R \cdot 480}{8} = n'_{\text{ολ}(g)} \cdot 60 \cdot R$

Είναι $P'=P$, άρα $n'_{\text{ολ}(g)} \cdot 60 \cdot R = 600 \cdot R \Rightarrow n'_{\text{ολ}(g)} = 10 \text{ mol}$

Παρατηρούμε ότι μειώνονται τα mol των αερίων, επομένως η Χ.Ι. μετατοπίστηκε προς τα αριστερά:



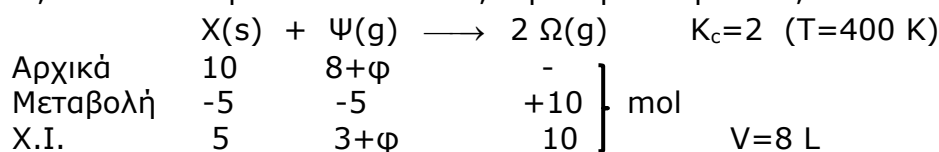
Στη νέα Χ.Ι.: $n'_{\text{ολ}(g)} = 10 \text{ mol} \Rightarrow 4+x+8-2x=10 \Rightarrow x=2$

Δηλαδή, στη νέα Χ.Ι.: $[\Omega] = \frac{4 \text{ mol}}{8 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}$ και $[\Psi] = \frac{6 \text{ mol}}{8 \text{ L}} = 0,75 \text{ M}$

$$\text{Άρα } K_c = \frac{[\Omega]^2}{[\Psi]} = \frac{0,25}{0,75} = \frac{1}{3}$$

γ) Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η Χ.Ι. μετατοπίστηκε προς τα αριστερά. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως, η προς τα αριστερά αντίδραση είναι ενδόθερμη, οπότε η προς τα δεξιά, δηλαδή η αντίδραση σχηματισμού της ένωσης Ω, είναι εξώθερμη.

δ) Έστω φ mol η ποσότητα του Ψ που πρέπει να προστεθεί στο αρχικό μίγμα. Για να έχουμε και πάλι απόδοση 50%, πρέπει το Ψ να βρίσκεται πλέον σε περίσσεια, οπότε αντιδρά το 50% του Χ, δηλαδή αντιδρούν $0,5 \cdot 10 = 5$ mol Χ:



$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c = \frac{[\Omega]^2}{[\Psi]} = 2 \Rightarrow \frac{\left(\frac{10}{8}\right)^2}{\frac{3 + \varphi}{8}} = 2 \dots \Rightarrow \varphi = 3,25$$