

ΘΕΜΑ Α

A1. γ

A2. γ

A3. α

A4. δ

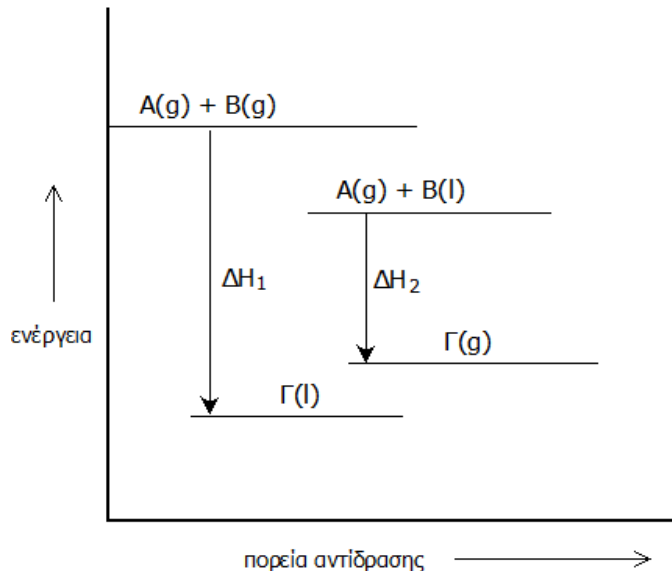
A5. δ

ΘΕΜΑ Β

B1. ΣΩΣΤΟ το (α)

Στην πρώτη αντίδραση το σύστημα ξεκινά από αρχική κατάσταση με υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με τη δεύτερη [1 mol B(g) έχει υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από 1 mol B(l), στις ίδιες συνθήκες] και καταλήγει σε τελική κατάσταση με χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με τη δεύτερη [1 mol Γ(l) έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από 1 mol Γ(g), στις ίδιες συνθήκες].

Επομένως, η ΔH είναι κατ' απόλυτη τιμή μεγαλύτερη στην πρώτη αντίδραση.



B2. $t_1 \rightarrow B (c_X=8 \text{ M})$ και $\delta (c_\Psi=4 \text{ M})$ [$X(g) \rightarrow 2\Psi(g)$]

$t_2 \rightarrow \Gamma (c_X=7 \text{ M})$ και $\alpha (c_\Psi=6 \text{ M})$

$t_3 \rightarrow A (c_X=6 \text{ M})$ και $\beta (c_\Psi=8 \text{ M})$

$t_4 \rightarrow \Delta (c_X=3 \text{ M})$ και $\gamma (c_\Psi=14 \text{ M})$

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης η συγκέντρωση του X μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, καθώς το X είναι αντιδρών. Αντίθετα, η συγκέντρωση του προϊόντος Ψ αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

Έτσι, στη χρονική στιγμή t_1 θα αντιστοιχιστεί η μεγαλύτερη τιμή του αντιδρώντος X και η μικρότερη τιμή του προϊόντος Ψ, ενώ διαδοχικά στις χρονικές στιγμές t_2 , t_3 και t_4 η τιμή της c_X μειώνεται ενώ η τιμή της c_Ψ αυξάνεται. Δηλαδή στη χρονική στιγμή t_4 θα αντιστοιχιστεί η μικρότερη τιμή συγκέντρωσης του αντιδρώντος X και η μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης του προϊόντος Ψ.

B3.α) $2 A(g) + B(g) \rightarrow A_2B(g)$

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι στο χρονικό διάστημα 0-20 s οι μεταβολές συγκεντρώσεων που δείχνουν οι δύο καμπύλες είναι $\Delta c_{(1)}=1-2=-1 \text{ M}$ και $\Delta c_{(2)}=$

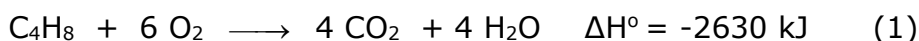
$=0,5-1=-0,5 \text{ M}$, δηλαδή το πηλίκο $\frac{\Delta c_{(1)}}{\Delta c_{(2)}} = \frac{2}{1}$.

Όμως, οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για το ίδιο χρονικό διάστημα είναι ανάλογες με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των σωμάτων στη χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση. Επομένως, η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στο αντιδρών A και η καμπύλη (2) στο αντιδρών B.

β) Το ζητούμενο διάγραμμα είναι το (i).

Από το αρχικό διάγραμμα, φαίνεται ότι τη χρονική στιγμή $t=20 \text{ s}$ έχει αντιδράσει συγκέντρωση 1 M του αντιδρώντος A, επομένως, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, πρέπει να έχει παραχθεί συγκέντρωση 0,5 M του προϊόντος A_2B .

Αυτή την τιμή συγκέντρωσης για το προϊόν A_2B τη χρονική στιγμή $t=20 \text{ s}$ δείχνει μόνο το διάγραμμα (i).



Για την πρότυπη ενθαλπία ΔH° της αντίδρασης (1) ισχύει:

$$\Delta\text{H}^\circ = \Sigma\Delta\text{H}_f^\circ (\text{προϊόντων}) - \Sigma\Delta\text{H}_f^\circ (\text{αντιδρώντων})$$

$$\text{Δηλαδή: } \Delta\text{H}^\circ = 4 \cdot \Delta\text{H}_f^\circ (\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta\text{H}_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta\text{H}_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_8) \quad [\Delta\text{H}_f^\circ (\text{O}_2) = 0]$$

$$\text{Αντικαθιστώντας, προκύπτει η εξίσωση: } -2630 = 4 \cdot (-390) + 4 \cdot (-285) - \Delta\text{H}_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_8) \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta\text{H}_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_8) = -1560 - 1140 + 2630 \Rightarrow \Delta\text{H}_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_8) = -70 \text{ kJ/mol}$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Έστω x mol CH_4 ($M_r=16$), x mol C_2H_2 ($M_r=26$) και x mol C_3H_6 ($M_r=42$) στο αρχικό μίγμα.

$$\text{Είναι } m_{\text{ολ}} = 33,6 \text{ g, άρα θα ισχύει } 16x + 26x + 42x = 33,6 \Rightarrow 84x = 33,6 \Rightarrow x = 0,4$$

Δηλαδή, το μίγμα αποτελείται από 0,4 mol CH_4 , 0,4 mol C_2H_2 και 0,4 mol C_3H_6 , οπότε το καθένα από τα δύο μέρη στα οποία χωρίζεται, περιέχει 0,2 mol από κάθε συστατικό.

Το πρώτο μέρος καίγεται πλήρως.

Η ενθαλπία καύσης του CH_4 είναι -900 kJ/mol , οπότε κατά την καύση 0,2 mol CH_4 εκλύονται $0,2 \cdot 900 = 180 \text{ kJ}$.

Η ενθαλπία καύσης του C_2H_2 είναι -1100 kJ/mol , οπότε κατά την καύση 0,2 mol C_2H_2 εκλύονται $0,2 \cdot 1100 = 220 \text{ kJ}$.

Αν η ενθαλπία καύσης του C_3H_6 είναι $-a \text{ kJ/mol}$, τότε κατά την καύση 0,2 mol C_3H_6 εκλύονται $0,2 \cdot a \text{ kJ}$.

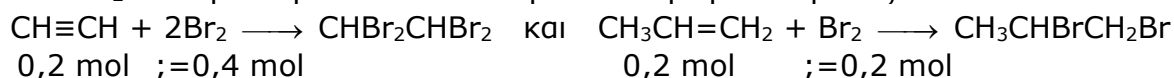
Συνολικά εκλύονται 800 kJ, επομένως θα ισχύει: $180 + 220 + 0,2 \cdot a = 800 \Rightarrow a = 2000$
Δηλαδή, η ενθαλπία καύσης του C_3H_6 είναι -2000 kJ/mol .

β) Διάλυμα Br_2 32% w/v: σε 100 mL διαλύματος περιέχονται 32 g Br_2
σε 400 mL διαλύματος περιέχονται $;$ = 128 g Br_2

Δηλαδή, το διάλυμα περιέχει $n = \frac{128}{160} = 0,8 \text{ mol Br}_2$ ($M_r=160$).

Το 2^ο μέρος του μίγματος περιέχει 0,2 mol CH_4 , 0,2 mol C_2H_2 και 0,2 mol C_3H_6 .

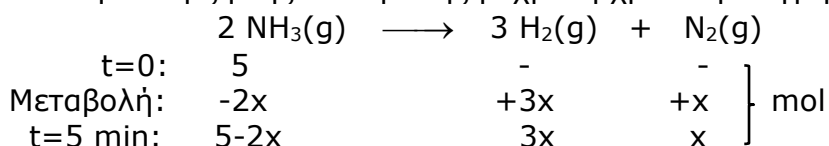
Με το Br_2 αντιδρούν μόνο οι δύο ακόρεστοι υδρογονάνθρακες:



Το 2^ο μέρος του μίγματος λοιπόν, αντιδρά πλήρως με $0,4 + 0,2 = 0,6 \text{ mol Br}_2$.

Το διάλυμα του Br_2 περιέχει 0,8 mol Br_2 , οπότε θα περισσέψει Br_2 και επομένως το διάλυμα δεν θα αποχρωματιστεί πλήρως.

Δ2. Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή $t=5 \text{ min}$:



Για το μίγμα των αερίων στο δοχείο τη χρονική στιγμή $t=5 \text{ min}$, εφαρμόζουμε την καταστατική εξίσωση: $P \cdot V = n_{\text{ολ}} \cdot P_T$

Αντικαθιστώντας: $P=21 \text{ atm}$, $V=10 \text{ L}$, $n_{\text{ολ}}=5-2x+3x+x=(5+2x) \text{ mol}$
και $P_T=30 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$

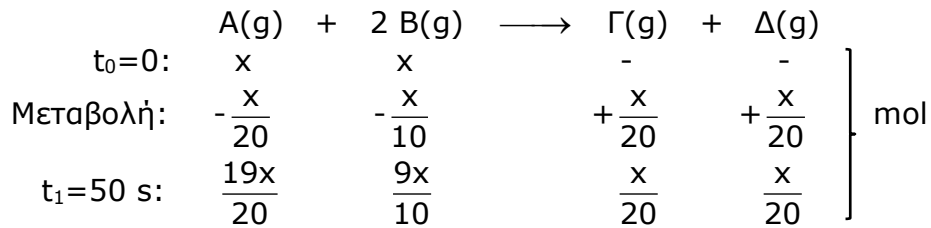
προκύπτει: $5+2x=7$ ή $x=1$

Οπότε, για το χρονικό διάστημα 0-5 min:

$$\text{Μέση ταχύτητα διάσπασης της NH}_3: u_{\text{NH}_3} = -\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{-\frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ L}}}{5 \text{ min}} = 0,04 \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$\text{Μέση ταχύτητα αντίδρασης: } u = -\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{2\Delta t} = 0,02 \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$$

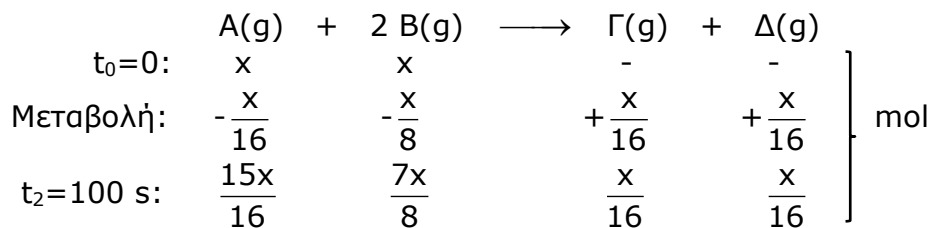
Δ3. Αν είναι x mol η αρχική ποσότητα καθενός από τα A και B, τότε από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή $t_1=50$ s η ποσοτική εξέλιξη της αντίδρασης αποδίδεται στον πίνακα:



Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-50 s είναι:

$$u_1 = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{-\frac{x/20 \text{ mol}}{V \text{ L}}}{50 \text{ s}} = \frac{x}{1000V} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1} \quad (1)$$

Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή $t_2=100$ s:



Από τη χρονική στιγμή $t_1=50$ s μέχρι τη χρονική στιγμή $t_2=100$ s, η μεταβολή της

$$\text{συγκέντρωσης του A είναι: } \Delta[A] = \frac{\Delta n_A}{V} = \frac{\frac{15x}{16} - \frac{19x}{20}}{V} = \frac{-\frac{x}{80}}{V} = -\frac{x}{80V} \text{ M}$$

Οπότε, η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 50-100 s είναι:

$$u_2 = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{-\frac{x}{80V} \text{ M}}{50 \text{ s}} = \frac{x}{4000V} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1} \quad (2)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (1), (2) προκύπτει: $\frac{u_1}{u_2} = 4$