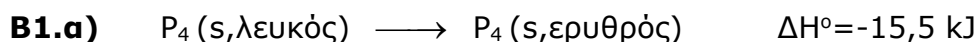
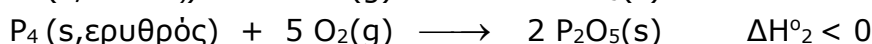
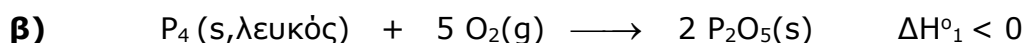


ΘΕΜΑ Α**A1. γ****A2. δ****A3. β****A4. α****A5. Σ – Λ – Σ – Σ – Λ****ΘΕΜΑ Β**

Σε μια εξώθερμη μεταβολή σχύει $\Delta H < 0$, δηλαδή $H_{\text{προϊόντων}} < H_{\text{αντιδρώντων}}$.

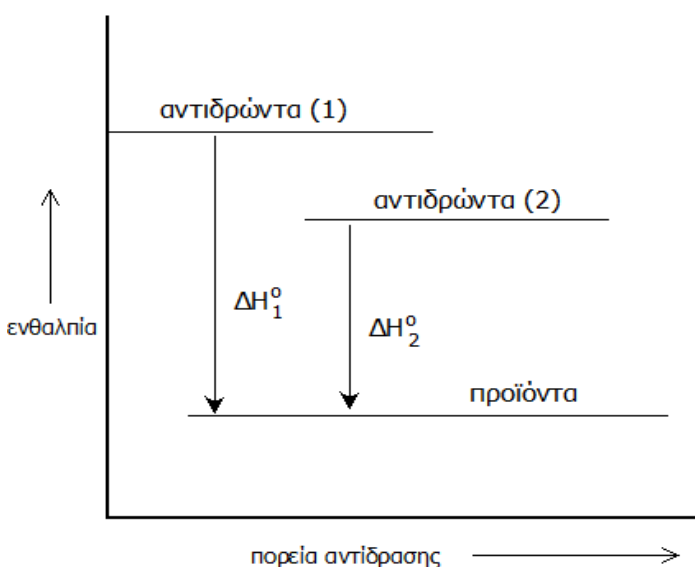
Εφόσον η μετατροπή του λευκού φωσφόρου σε ερυθρό είναι εξώθερμη, συμπεραίνουμε ότι η τελική κατάσταση, δηλαδή ο ερυθρός φωσφόρος, έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την αρχική, δηλαδή τον λευκό φωσφόρο. Επομένως, σταθερότερη αλλοτροπική μορφή φωσφόρου είναι ο ερυθρός φωσφόρος.



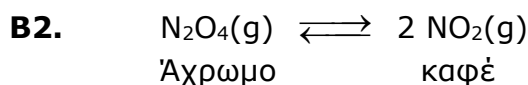
Η αντίδραση καύσης του φωσφόρου είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$), δηλαδή η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη αυτής των αντιδρώντων.

Το σύστημα καταλήγει και στις δύο αντιδράσεις στην ίδια τελική κατάσταση [2 mol $P_2O_5(s)$].

Η αρχική κατάσταση, όμως, χαρακτηρίζεται από υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο στην 1^η αντίδραση, καθώς ο ερυθρός φωσφόρος, όπως εξηγήσαμε στο (α), έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από τον λευκό φωσφόρο.



Επομένως, όπως φαίνεται από το διάγραμμα «ενθαλπία-πορεία αντίδρασης», θα ισχύει $|\Delta H^\circ_1| > |\Delta H^\circ_2|$.

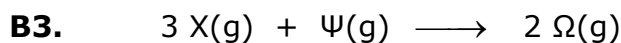


Αφού το αρχικό μίγμα στους 50°C έχει έντονο καφέ χρώμα, δηλαδή το χρώμα του NO_2 , συμπεραίνουμε ότι η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

α) Με τη μείωση της θερμοκρασίας στους 10°C το αέριο μίγμα γίνεται σχεδόν άχρωμο. Αυτό σημαίνει ότι η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα αριστερά, όπου σχηματίζεται το άχρωμο N_2O_4 . Σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί την εξώθερμη αντίδραση. Επομένως η αντίδραση προς τα αριστερά είναι εξώθερμη, οπότε η αντίδραση προς τα δεξιά, δηλαδή η διάσπαση του N_2O_4 , είναι ενδόθερμη.

β) Μειώνοντας τον όγκο του δοχείου, πρακτικά αυξάνουμε την πίεση. Τότε, σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που μειώνονται τα συνολικά *mol* των αερίων, δηλαδή προς τα

αριστερά. Θα έχουμε δηλαδή σταδιακά μείωση της ποσότητας του NO₂ που έχει καφέ χρώμα και αύξηση του άχρωμου N₂O₄, με συνέπεια το χρώμα του αερίου μίγματος στο δοχείο να εξασθενίζει και τελικά το μίγμα να γίνεται σχεδόν άχρωμο.



Η σταθερά ταχύτητας $k=0,04 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ή $k=0,04 \text{ M}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

α) Η σταθερά ταχύτητας k εκφράζει την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν η συγκέντρωση καθενός απ' τα αντιδρώντα είναι ίση με 1 mol/L .

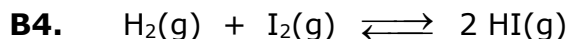
β) Ο νόμος της ταχύτητας έχει τη μορφή: $υ=k \cdot [\text{X}]^a \cdot [\text{Ψ}]^b$

Από τον νόμο της ταχύτητας προκύπτει $k = \frac{υ}{[\text{X}]^a \cdot [\text{Ψ}]^b}$.

Οπότε, οι μονάδες της σταθεράς k είναι: $\frac{(\text{mol/L}) \cdot \text{min}^{-1}}{(\text{mol/L})^{a+b}} = \text{M}^{1-(a+b)} \cdot \text{min}^{-1}$

Άρα, θα ισχύει: $1-(a+b)=-2 \Rightarrow a+b=3$

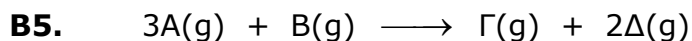
Δηλαδή, η αντίδραση είναι 3^{ης} τάξης.



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**.

α) Η συγκέντρωση του I₂ στην ισορροπία είναι $[\text{I}_2] = \frac{n_{\text{I}_2}}{V}$ (I). Όπως αναφέρθηκε η ποσότητα του I₂ δεν μεταβλήθηκε. Έχει αυξηθεί όμως ο όγκος του δοχείου, επομένως η συγκέντρωση του I₂, σύμφωνα με την (I) μειώθηκε.

β) Η πίεση του μίγματος της ισορροπίας είναι $P_{\text{ολ}} = \frac{n_{\text{ολ}}RT}{V}$ (II). Εφόσον η θέση της ισορροπίας δεν μετατοπίστηκε, ο συνολικός αριθμός mol ($n_{\text{ολ}}$) των συστατικών του μίγματος της ισορροπίας δεν μεταβλήθηκε. Η θερμοκρασία επίσης παραμένει σταθερή, όμως ο όγκος του δοχείου αυξήθηκε, επομένως, σύμφωνα με την (II), η πίεση μειώνεται.



α) Η φθίνουσα καμπύλη (2) αντιστοιχεί σε αντιδρών, του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ η αύξουσα καμπύλη (1) αντιστοιχεί σε προϊόν, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι στο διάστημα $0-t_{\text{ολ}}$ η $\Delta c_{(2)}=0,2-0,8=-0,6 \text{ M}$ ενώ

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

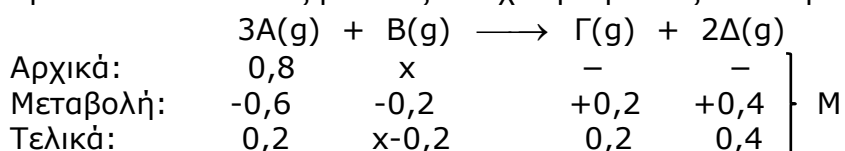
Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων, όμως, είναι ανάλογες με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των σωμάτων στη χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση. Τα 2 συστατικά της αντίδρασης, ένα αντιδρών και ένα προϊόν, που

έχουν αυτή τη στοιχειομετρική αναλογία, είναι, όπως φαίνεται από την εξίσωση, το αντιδρών Α και το προϊόν Δ: $\frac{\Delta c_A}{\Delta c_\Delta} = \frac{3}{2}$

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

β) Είναι $[A]_{\text{αρχ}} = 0,8 \text{ M}$, ενώ $[Γ]_{\text{αρχ}} = [\Delta]_{\text{αρχ}} = 0$.

Αν είναι $x \text{ M}$ η αρχική συγκέντρωση του Β, από τα δεδομένα του διαγράμματος προκύπτει ο πίνακας με τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς:



Μια μονόδρομη (ποσοτική) αντίδραση τελειώνει, όταν ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα εξαντληθεί. Αφού, λοιπόν, το Α περισσεύει, το Β πρέπει να αντιδρά πλήρως, δηλαδή $x-0,2=0$ ή $x=0,2$.

Έτσι, οι συγκεντρώσεις των Α, Β, Γ και Δ τελικά στο δοχείο είναι:

$$[A]=0,2 \text{ M}, [B]=0, [Γ]=0,2 \text{ M}, [\Delta]=0,4 \text{ M}$$

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Έστω Χ: C_vH_{2v} , $v \geq 2$ και Ψ: C_kH_{2k} , $k \geq 2$

Μίγμα: $x \text{ mol } C_vH_{2v}$ ($M_r=14v$) και $x \text{ mol } C_kH_{2k}$ ($M_r=14k$)

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

Επίσης: $m_{\text{ολ}}=9,8 \text{ g}$, άρα $0,1 \cdot 14v + 0,1 \cdot 14k = 9,8 \Rightarrow v+k=7$

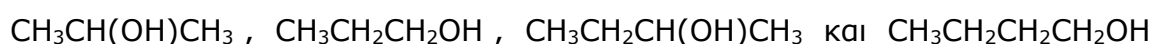
Εφόσον $v, k \geq 2$, υπάρχουν 2 συνδυασμοί: το ένα αλκένιο να έχει 2 άτομα C και το άλλο 5 άτομα C ή το ένα αλκένιο να έχει 3 άτομα C και το άλλο 4 άτομα C.

Εφόσον κατά την προσθήκη νερού προκύπτει μίγμα τεσσάρων αλκοολών, συμπεραίνουμε ότι κανένα απ' τα δύο αλκένια δεν είναι συμμετρικό, οπότε απορρίπτεται ο 1^{ος} συνδυασμός -το αιθένιο με προσθήκη νερού δίνει μόνο μία αλκοόλη.

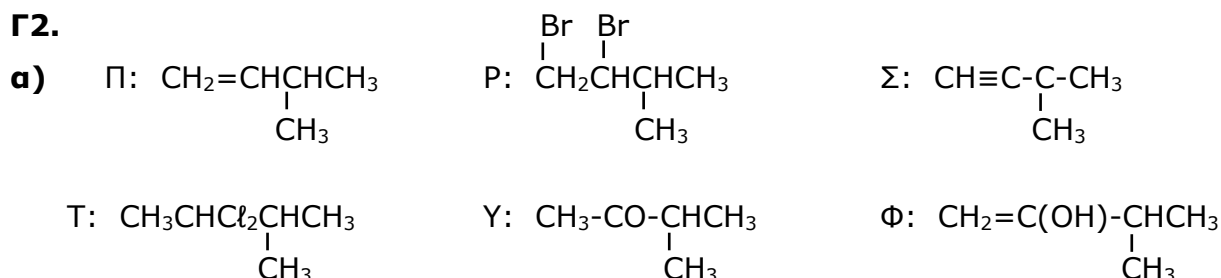
Επομένως, το ένα αλκένιο, π.χ. το Χ, είναι το $CH_3CH=CH_2$.

Το δεύτερο αλκένιο, το Ψ, έχει 4 άτομα C, ευθεία ανθρακική αλυσίδα (αφού καμία απ' τις αλκοόλες που παράγονται δεν έχει διακλαδισμένη αλυσίδα) και δεν είναι συμμετρικό. Επομένως, Ψ: $CH_3CH_2CH=CH_2$

Οι συντακτικοί τύποι των 4 αλκοολών είναι:



Γ2.



β) Διάλυμα Δ1: Σε 100 mL διαλύματος περιέχονται 32 g Br₂ (M_r=160)
 Δηλαδή, σε όγκο V=0,1 L διαλύματος περιέχονται $n = \frac{32}{160} = 0,2 \text{ mol Br}_2$.

Επομένως, η συγκέντρωση του Δ1 είναι $c_1 = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 2 \text{ M}$.

Διάλυμα Δ3: Σε 100 mL διαλύματος περιέχονται 20 g Br₂ (M_r=160)
 Δηλαδή, σε όγκο V=0,1 L διαλύματος περιέχονται $n = \frac{20}{160} = 0,125 \text{ mol Br}_2$.

Επομένως, η συγκέντρωση του Δ3 είναι $c_3 = \frac{0,125 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 1,25 \text{ M}$.

Κατά την ανάμιξη των διαλυμάτων ισχύει:

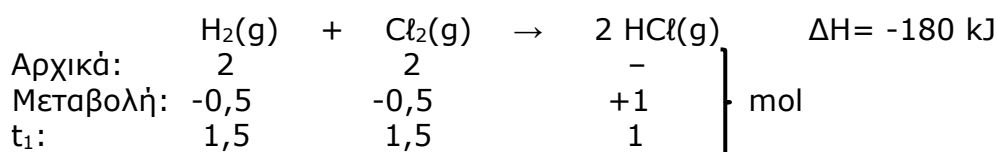
$$n_{\text{Br}_2 (\Delta 1)} + n_{\text{Br}_2 (\Delta 2)} = n_{\text{Br}_2 (\Delta 3)} \quad \text{ή} \quad c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 \cdot V_3 \quad (1)$$

Τα διαλύματα Δ1 και Δ2 αναμιγνύονται με αναλογία όγκων 2 προς 3, δηλαδή αν V₁=2V L, τότε V₂=3V L και V₃=5V L.

Αντικαθιστώντας στην (1): $2 \cdot 2V + x \cdot 3V = 1,25 \cdot 5V \Rightarrow \dots x=0,75$

Γ3.α) Έστω x mol H₂ (M_r=2) και x mol Cl₂ (M_r=71) στο αρχικό μίγμα. Είναι m_{ολ}=146 g, άρα: $2x+71x=146 \Rightarrow x=2$

Σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση που δίνεται, όταν αντιδρά 1 mol H₂, εκλύονται 180 kJ. Από 0-t₁ εκλύθηκαν 90 kJ, επομένως αντέδρασαν 0,5 mol H₂:



Δηλαδή, τη χρονική στιγμή t₁: [H₂]=[Cl₂]= $\frac{1,5 \text{ mol}}{3 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}$

Η αντίδραση είναι απλή, οπότε ο νόμος ταχύτητας είναι: $u = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$

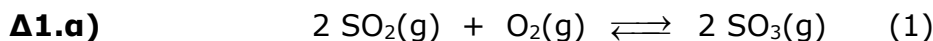
Έτσι, τη χρονική στιγμή t₁: $u = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 0,025 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

β) Από τη χρονική στιγμή t₁ μέχρι τη χρονική στιγμή t₂=t₁+10 s (Δt=10 s) εκλύθηκαν 54 kJ. Επομένως, στο διάστημα αυτό αντέδρασαν $\frac{54}{180} = 0,3 \text{ mol H}_2$.

Δηλαδή, η συγκέντρωση του H₂ μεταβλήθηκε κατά $\Delta[\text{H}_2] = -\frac{0,3 \text{ mol}}{3 \text{ L}} = -0,1 \text{ M}$.

Μέση ταχύτητα αντίδρασης: $u = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{0,1 \text{ M}}{10 \text{ s}} = 0,01 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

ΘΕΜΑ Δ



Αρχικά:	x	y	—	} mol	$V_1=36 \text{ L}$
Μεταβολή:	-2ω	-ω	+2ω		
Χ.Ι.:	x-2ω	y-ω	2ω		

Στη Χ.Ι.: $n_{\text{SO}_3}=4 \text{ mol}$ άρα $2\omega=4 \Rightarrow \omega=2$ // $n_{\text{SO}_2}=6 \text{ mol}$ άρα $x-2\omega=6 \Rightarrow x=10$
και $n_{\text{O}_2}=2 \text{ mol}$ άρα $y-\omega=2 \Rightarrow y=4$

Το SO_2 βρίσκεται αρχικά σε περίσσεια, οπότε: $a=a_{\text{O}_2}=\frac{\omega}{y}=\frac{2}{4}=0,5$ ή 50%

Στην κατάσταση της Χ.Ι. ισχύει: $K_c=\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} \Rightarrow \dots K_c=8$

β) Μέχρι τη Χ.Ι. αντέδρασαν 2 mol O_2 και εκλύθηκαν 400 kJ (σε πρότυπη κατάσταση).

Επομένως, όταν αντιδρά 1 mol O_2 , εκλύονται 200 kJ (σε πρότυπη κατάσταση).

Δηλαδή, η πρότυπη ενθαλπία της (1) είναι $\Delta H^\circ = -200 \text{ kJ}$.

Ισχύει $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{πρ}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{αντ}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)$
 $\Rightarrow -200 = 2 \cdot (-400) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - 0 \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -300 \text{ kJ/mol}$

γ) Με την προσθήκη ποσότητας SO_2 , έστω γ mol, και την ταυτόχρονη αύξηση του όγκου, η ποσότητα του O_2 μειώνεται κατά 1 mol, δηλαδή η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς τα δεξιά και αντιδρά ακόμα 1 mol O_2 :

	$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	$K_c=8$ (αφού θ: σταθ.)
Αρχικά:	6+y 2 4	} mol
Μεταβολή:	-2 -1 +2	
Νέα Χ.Ι.:	4+y 1 6	

$V_2=8 \text{ L}$

Στη νέα Χ.Ι.: $K_c=\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} \Rightarrow \dots y=2$

Δ2.α) Αντιδρά το 60% της αρχικής ποσότητας του N_2 , δηλαδή $0,6 \cdot 5=3 \text{ mol N}_2$:

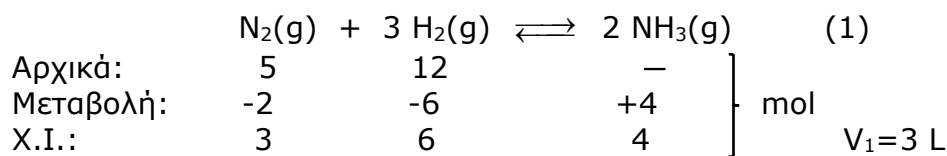
	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$	(1)
Αρχικά:	5 12 —	} mol
Μεταβολή:	-3 -9 +6	
Χ.Ι.:	2 3 6	

$V_1=3 \text{ L}$

Το N_2 βρίσκεται αρχικά σε περίσσεια, οπότε: $a=a_{\text{H}_2}=\frac{9}{12}=0,75$ ή 75%

Στην κατάσταση της Χ.Ι. ισχύει: $K_c=\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \Rightarrow \dots K_c=6$

β) Έστω t_1 η χρονική στιγμή που έχουν παραχθεί 4 mol NH_3 :



Η αντίδραση είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις, οπότε ο νόμος ταχύτητας για κάθε αντίδραση είναι: $u_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$ και $u_2 = k_2 \cdot [\text{NH}_3]^2$
 Τη χρονική στιγμή t_1 :

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

Οπότε $\frac{u_1}{u_2} = \frac{8 \cdot k_1}{\frac{16}{9} \cdot k_2} = \frac{9}{2} \cdot \frac{k_1}{k_2}$. Όμως $\frac{k_1}{k_2} = K_c = 6$, άρα τελικά $\frac{u_1}{u_2} = \frac{9}{2} \cdot 6 = 27$

γ) ΣΩΣΤΟ το (γ)

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

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

μειωθεί η τιμή του πηλίκου Q_c και να γίνει τελικά $Q_c = K_c = 6$.

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.

Έτσι, απορρίπτονται οι επιλογές (β) και (δ).

Επίσης, για την αρχική τιμή της u_1 ισχύει $u_1 > 0$, καθώς υπάρχουν στο δοχείο ποσότητες H_2 και N_2 τη χρονική στιγμή $t=0$. Οπότε απορρίπτεται και η επιλογή (α).