

ΘΕΜΑ Α**A1. α.** (το φωτόνιο έχει τη μικρότερη ενέργεια, άρα το μεγαλύτερο λ)**A2. β.** ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$: με $m_l = +1$ χαρακτηρίζονται τα $2e$ του τροχιακού $2p_x$ και το $1e$ του τροχιακού $3p_x$)**A3. β.** (η Χ.Ι. δεν μετατοπίζεται, όμως οι c αυξάνονται επειδή μειώθηκε ο όγκος)**A4. γ.****A5. α - iv , β - i , γ - v , δ - iii , ε - ii****ΘΕΜΑ Β****B1.α)** Το ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ (I) αναφέρεται στην αντίδραση (2), ενώ το ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ (II) αναφέρεται στην αντίδραση (1).Καταρχάς, σε κάθε διάγραμμα φαίνεται η ταχύτητα της αντίδρασης να είναι μεγαλύτερη στη θερμοκρασία T_1 (πιο απότομη κλίση της καμπύλης $c-t$), επομένως $T_1 > T_2$.

Το ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ (I) δείχνει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα αλλά και η απόδοση της αντίδρασης, αφού αυξάνεται η ποσότητα/συγκέντρωση του παραγόμενου προϊόντος. Αυτό μπορεί να συμβαίνει μόνο εφόσον η αντίδραση είναι αμφίδρομη.

Αντίθετα, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ (II) δείχνει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται μόνο η ταχύτητα, ενώ η απόδοση της αντίδρασης δεν μεταβάλλεται.

Αυτό, οπωσδήποτε συμβαίνει όταν η αντίδραση είναι μονόδρομη, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας δεν μεταβάλλει την ποσότητα/συγκέντρωση του παραγόμενου προϊόντος.

β) Όπως δείχνει το ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ (I), με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε η ποσότητα/συγκέντρωση του παραγόμενου προϊόντος, δηλαδή η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης, επομένως η αντίδραση (1) είναι ενδόθερμη (προς τα δεξιά).**B2.** $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{\beta}{V} \cdot \frac{\gamma}{V}}{\frac{\alpha}{V}} = \frac{\beta \cdot \gamma}{\alpha \cdot V}$$

$$\text{α) Μετά την προσθήκη του νέου μίγματος είναι: } Q_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{2\beta}{V} \cdot \frac{2\gamma}{V}}{\frac{2\alpha}{V}} = 2 \cdot \frac{\beta \cdot \gamma}{\alpha \cdot V}$$

Δηλαδή $Q_c > K_c$, επομένως θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά, ώστε να μειωθεί η τιμή του Q_c και να γίνει τελικά ίση με K_c .**β)** Τη στιγμή που ξεκινάει πάλι η αντίδραση, ακριβώς μετά την εισαγωγή στο δοχείο του νέου μίγματος, είναι: $v_1 = k_1 [PCl_5] = k_1 \cdot \frac{2\alpha}{V}$ και $v_2 = k_2 [PCl_3] [Cl_2] = k_2 \cdot \frac{2\beta}{V} \cdot \frac{2\gamma}{V}$

$$\text{Διαιρώντας κατά μέλη: } \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\alpha V}{2\beta\gamma} \quad (1)$$

$$\text{Στη Χ.Ι.: } v_1 = v_2, \text{ δηλαδή } k_1 \cdot \frac{\alpha}{V} = k_2 \cdot \frac{\beta}{V} \cdot \frac{\gamma}{V} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{\beta\gamma}{\alpha V}$$

$$\text{Αντικαθιστώντας στην (1), προκύπτει: } \frac{v_1}{v_2} = \frac{\beta\gamma}{\alpha V} \cdot \frac{\alpha V}{2\beta\gamma} \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{1}{2}$$

B3.α) i. Το άτομο ${}_3\text{Li}$ έχει 3 ηλεκτρόνια, επομένως και 3 ενέργειες ιοντισμού (E_{i1} , E_{i2} και E_{i3}), οπότε Li είναι το στοιχείο Γ.**ii.** Το Α έχει μόνο 2 ενέργειες ιοντισμού (E_{i1} και E_{i2}), δηλαδή το άτομο Α έχει 2 ηλεκτρόνια, επομένως Α είναι το ευγενές αέριο ${}_2\text{He}$.

iii. Για το στοιχείο B ισχύει $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} \ll E_{i4}$. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του 4ου ηλεκτρονίου σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για τα 3 πρώτα. Επομένως, τα 3 πρώτα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την εξωτερική στιβάδα, ενώ το 4ο από την αμέσως προηγούμενη και ενώ το σωματίδιο (ión B^{3+}) έχει αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου. Συμπέρασμα: το άτομο B έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα και επομένως ανήκει στην ομάδα 13 του περιοδικού πίνακα.

iv. Η ηλεκτροθετικότητα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά σε μια περίοδο και από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα, δηλαδή ακριβώς αντίθετα από την αύξηση της E_{i1} . Επομένως το πιο ηλεκτροθετικό από τα στοιχεία που δίνονται είναι το E, το οποίο έχει τη μικρότερη E_{i1} .

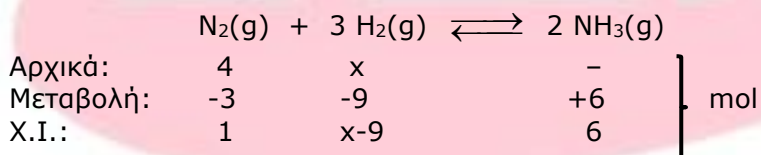
v. Από τα στοιχεία που δίνονται, πιο εύκολα σχηματίζει ίόν με φορτίο 2+ αυτό που απαιτεί τη λιγότερη ενέργεια για την απομάκρυνση των 2 πρώτων ηλεκτρονίων. Δηλαδή το στοιχείο Δ, που έχει το μικρότερο άθροισμα $E_{i1}+E_{i2}$.

β) ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6$ ή $K^2 L^8$
 ${}_{10}\text{Ne}$: $1s^2 2s^2 2p^6$ ή $K^2 L^8$

Τα δύο σωματίδια έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K). Το Mg^{2+} έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη, οπότε απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο ${}_{10}\text{Ne}$. Συμπέρασμα: Η E_{i3} του Mg είναι μεγαλύτερη από την E_{i1} του Ne.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση, όταν αντιδρά 1 mol N_2 εκλύονται 92 kJ. Εκλύθηκαν 276 kJ, επομένως αντέδρασαν 3 mol N_2 . Έστω x mol η αρχική ποσότητα H_2 :



α) Η απόδοση 90% συμπίπτει με το ποσοστό μετατροπής του αντιδρώντος που δεν βρίσκεται σε περίσσεια.

Είναι $a_{\text{N}_2} = \frac{3}{4} = 0,75$ ή 75%, επομένως η απόδοση θα συμπίπτει με το ποσοστό μετατροπής

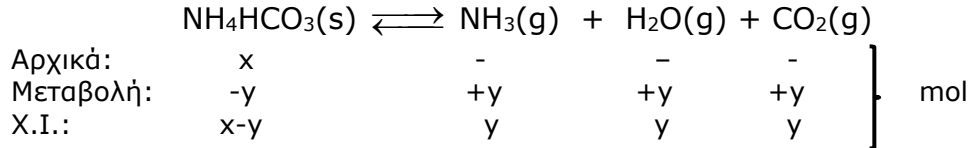
του H_2 -το N_2 προφανώς βρίσκεται σε περίσσεια: $a_{\text{H}_2} = \frac{9}{x} = 0,9 \Rightarrow x=10$

β) Στη Χ.Ι. είναι $n_{\text{N}_2}=1$ mol, $n_{\text{H}_2}=1$ mol και $n_{\text{NH}_3}=6$ mol σε όγκο $V=2$ L, οπότε:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(3)^2}{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3} = 144$$

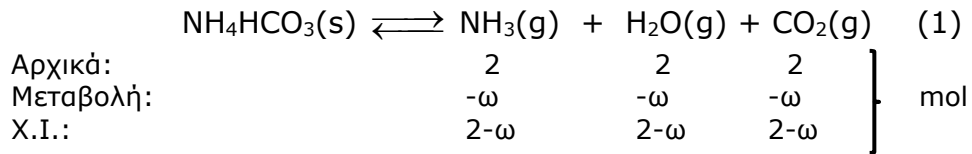
γ) 0-20 s: Η $\Delta[\text{N}_2] = \frac{-3 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = -1,5 \text{ M}$, επομένως η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι

$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1,5 \text{ M}}{20 \text{ s}} = 0,075 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$$

Γ2.α) α1.

Στο μίγμα της ισορροπίας περιέχονται 2 mol CO₂, δηλαδή y=2. Ο όγκος του δοχείου είναι V=10 L, επομένως: $K_c = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2] = \frac{2}{10} \cdot \frac{2}{10} \cdot \frac{2}{10} = 2^3 \cdot 10^{-3}$ ή $K_c = 0,008$

α2. Με τη μείωση του όγκου του δοχείου αυξάνεται η πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς τα αριστερά, όπου μειώνονται τα συνολικά mol των αερίων:



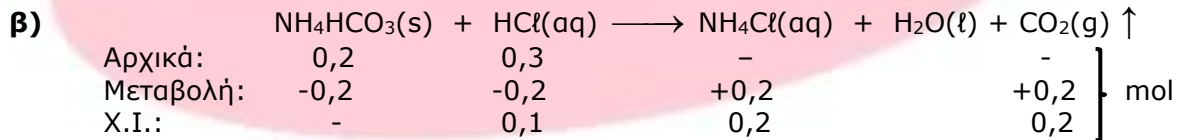
Είναι $K_c = 2^3 \cdot 10^{-3}$ αφού θ=σταθ. και V'=5 L.

$$K_c = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2] \text{ άρα } 2^3 \cdot 10^{-3} = \left(\frac{2-\omega}{5}\right)^3 \text{ ή } 2 \cdot 10^{-1} = \frac{2-\omega}{5} \text{ και τελικά } \omega = 1.$$

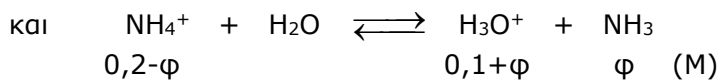
Δηλαδή, στο νέο μίγμα ισορροπίας περιέχεται 1 mol CO₂.

α3. Ο βαθμός διάσπασης του NH₄HCO₃ είναι μεγαλύτερος στο δοχείο Δ2.

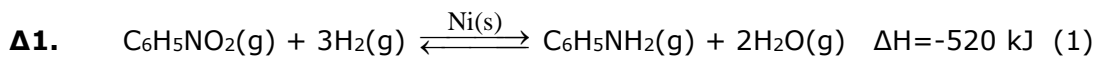
ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Στο δοχείο Δ2, ένα μέρος από την ποσότητα του CO₂ που παράγεται από τη διάσπαση του NH₄HCO₃, αντιδρά με τον άνθρακα: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$
Έτσι μειώνεται η [CO₂] στο 2^ο μέλος της (1), με συνέπεια, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η (1) να μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Δηλαδή, αυξάνεται ο βαθμός διάσπασης του NH₄HCO₃.



Το τελικό διάλυμα (V=1 L) περιέχει HCl 0,1 M και NH₄Cl 0,2 M.



Είναι [H₃O⁺]=0,1+φ≈0,1 M, άρα pH=1.

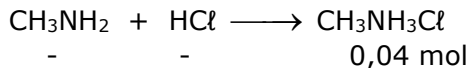
ΘΕΜΑ Δ

α) Θεωρία της προσρόφησης

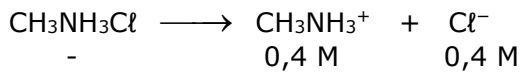
β) i. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, πρακτικά μειώνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς τα αριστερά, όπου αυξάνεται ο συνολικός αριθμός mol των αερίων.

ii. Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη (ΔH<0). Με την ελάττωση της θερμοκρασίας, ευνοείται, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η εξώθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως, η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά.

Δ2. Σε 0,1 L του διαλύματος Y1 περιέχονται $n=0,4 \cdot 0,1=0,04$ mol CH_3NH_2 . Από την πλήρη εξουδετέρωση της αμίνης με HCl , προκύπτουν 0,04 mol άλατος:



Το τελικό διάλυμα ($V=0,1$ L) περιέχει το άλας $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ σε συγκέντρωση 0,4 M:



Μόνο το κατιόν αντιδρά με το νερό: $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2$
 $\begin{array}{ccccccc} & & & & \lambda & & \lambda \\ & & & & \text{M} & & \text{M} \end{array}$ (M)

Το τελικό διάλυμα έχει $\text{pH}=5,5$, δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-5,5}$ M ή $\lambda=10^{-5,5}$.

Είναι $K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} \Rightarrow \frac{10^{-14}}{K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)} \approx \frac{10^{-11}}{0,4}$ και τελικά

$$K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)=4 \cdot 10^{-4}.$$

Το ρυθμιστικό διάλυμα (P) περιέχει NH_3 $c_\beta=c$ M και NH_4^+ $c_{\alpha\xi}=2c$ M και έχει $\text{pH}=9$, δηλαδή $\text{pOH}=5$ ή $[\text{OH}^-]=10^{-5}$ M.

Είναι $[\text{OH}^-]=K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}}$, άρα $10^{-5}=K_b \cdot \frac{c}{2c}$ και τελικά $K_b=2 \cdot 10^{-5}$.

Σε θερμοκρασία 25°C είναι: $K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) < K_b(\text{NH}_3) < K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)$

Δηλαδή, η ισχύς των τριών βάσεων αυξάνεται κατά τη σειρά: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2$
 Γνωρίζουμε ότι υποκαταστάτες που προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο αυξάνουν την ισχύ της βάσης. Επομένως, με βάση τη σειρά ισχύος των τριών βάσεων, συμπεραίνουμε ότι η διάταξη των τριών υποκαταστατών κατά σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου είναι: $-\text{C}_6\text{H}_5 < -\text{H} < -\text{CH}_3$

Δ3. Στο ρυθμιστικό διάλυμα (P) είναι $[\text{OH}^-]=K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} = K_b \cdot \frac{c}{2c} = \frac{K_b}{2}$

Σε V L του (P) περιέχονται $n_{\text{NH}_3}=cV$ mol και $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}=2cV$ mol.

Το δεύτερο διάλυμα, όγκου V L, περιέχει $n_{\text{NH}_3}=cV$ mol.

Μετά την ανάμιξη, προκύπτει διάλυμα όγκου 2V L που περιέχει $n_{\text{NH}_3}=2cV$ mol και $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}=2cV$ mol.

Δηλαδή, το (P') είναι ρυθμιστικό διάλυμα:

$$\text{NH}_3 \quad c_\beta' = \frac{2cV \text{ mol}}{2V \text{ L}} = c \text{ M} \quad \text{και} \quad \text{NH}_4^+ \quad c_{\alpha\xi}' = \frac{2cV \text{ mol}}{2V \text{ L}} = c \text{ M}$$

Στο (P') είναι $[\text{OH}^-]' = K_b \cdot \frac{c_\beta'}{c_{\alpha\xi}'} = K_b$

$$\text{Τελικά: } \frac{[\text{OH}^-]'}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_b}{\frac{K_b}{2}} = 2$$

Δ4. Από το σχήμα φαίνεται ότι το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης της ανιλίνης είναι σχεδόν ανύπαρκτο, κάτι που καθιστά αδύνατο τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου με τη χρήση δείκτη. Επομένως, είναι αδύνατος και ο ποσοτικός προσδιορισμός, δηλαδή ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης, υδατικού διαλύματος ανιλίνης με τη μέθοδο της ογκομέτρησης.