

β) Μεταξύ των μορίων της NH_3 ασκούνται δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις London.

Μεταξύ των μορίων της PH_3 ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου και δυνάμεις London.

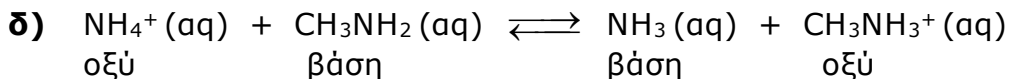
Μεταξύ των μορίων της AsH_3 ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου και δυνάμεις London.

Η NH_3 παρουσιάζει το υψηλότερο σ.β., επειδή μεταξύ των μορίων της αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, πολύ ισχυρότεροι από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου και London που ασκούνται μεταξύ των μορίων PH_3 ή AsH_3 .

Η διπολική ροπή των μορίων PH_3 είναι μεγαλύτερη αυτής των μορίων AsH_3 , με συνέπεια η ισχύς των δυνάμεων διπόλου-διπόλου να είναι ισχυρότερες στην PH_3 , όμως η AsH_3 έχει υπερδιπλάσια M_r από την AsH_3 , με συνέπεια οι δυνάμεις London να είναι πολύ πιο ισχυρές στην AsH_3 .

Συμπερασματικά, η συνολική ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων (διπόλου-διπόλου και London) είναι ισχυρότερες στην ουσία AsH_3 και γι' αυτό η AsH_3 έχει υψηλότερο σ.β από την PH_3 .

γ) Για τις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων μιας ομάδας του Π.Π., ισχύει ότι ο βασικός χαρακτήρας αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω. Επομένως, η ισχύς των τριών βάσεων αυξάνεται κατά τη σειρά: $\text{AsH}_3 < \text{PH}_3 < \text{NH}_3$



Οι υποκαταστάτες CH_3^- και H^- απωθούν ηλεκτρόνια, με συνέπεια να προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο, το οποίο προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ , δηλαδή αυξάνει την ισχύ της. Το CH_3^- προκαλεί εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από το H^- , επομένως η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3 ($\text{H}-\text{NH}_2$).

Γνωρίζουμε ότι όσο ισχυρότερη είναι μία βάση, τόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές της οξύ, οπότε για τα συζυγή οξέα θα ισχύει: $\text{NH}_4^+ > \text{CH}_3\text{NH}_3^+$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, όπου σχηματίζονται το ασθενέστερο οξύ (CH_3NH_3^+) και η ασθενέστερη βάση (NH_3).

ΘΕΜΑ Γ

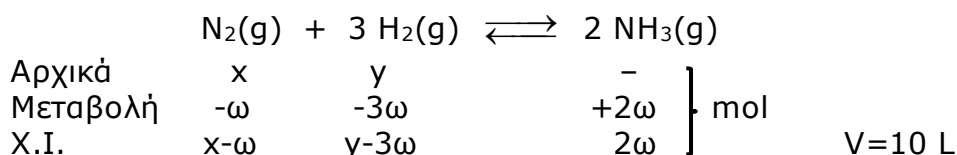
Γ1. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier:

- Η αύξηση της πίεσης μετατοπίζει τη θέση της Χ.Ι. προς την κατεύθυνση που μειώνονται τα συνολικά mol των αερίων. Επομένως, η (1) με την αύξηση της πίεσης μετατοπίζεται προς τα δεξιά και αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης.

- Η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί την εξώθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως, με τη μείωση της θερμοκρασίας η (1) μετατοπίζεται προς τα δεξιά και αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης.

Στη βιομηχανία, η σύνθεση της αμμωνίας γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, σε βάρος της απόδοσης, για να αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης.

Γ2. Έστω x mol N_2 και y mol H_2 οι αρχικές ποσότητες:



Στη Χ.Ι.: $[H_2]=[NH_3]=1 \text{ M}$ και $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 2 \dots$ υπολογίζουμε $[N_2]=0,5 \text{ M}$.

Έτσι:

$$[NH_3] = \frac{2\omega}{10} = 1 \Rightarrow \omega = 5, \quad [H_2] = \frac{\gamma - 3\omega}{10} = 1 \Rightarrow \gamma = 25 \quad \text{και} \quad [N_2] = \frac{x - \omega}{10} = 0,5 \Rightarrow x = 10$$

α) Χρησιμοποιήθηκαν αρχικά 10 mol N_2 και 25 mol H_2 .

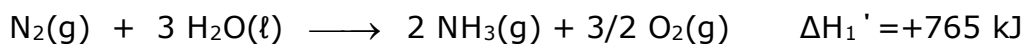
Το N_2 βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως η απόδοση $\alpha = \alpha_{H_2} = \frac{15}{25} = 0,6$ ή 60%.

β) Είναι $u = -\frac{\Delta[H_2]}{3\Delta t} = \frac{\Delta[NH_3]}{2\Delta t}$ ή $u = \frac{1}{3}u_{H_2} = \frac{1}{2}u_{NH_3}$, άρα $u_{NH_3} = \frac{2}{3}u_{H_2} = 0,01 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$.

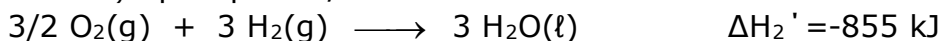
Γ3. Αρχικά, θα υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης (1).

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

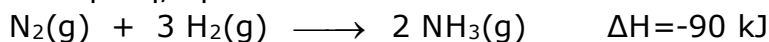
- αντιστρέφουμε την 1^η θερμοχημική εξίσωση, πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα $\times 1/2$:



- πολλαπλασιάζουμε τη 2^η $\times 3/2$:



Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



Δηλαδή, όταν αντιδρά 1 mol N_2 εκλύονται 90 kJ. Στο πείραμα που περιγράφεται, αντέδρασαν 5 mol N_2 , επομένως εκλύθηκαν $5 \cdot 90 = 450 \text{ kJ}$.

Γ4. ΣΩΣΤΟ το διάγραμμα (IV)

Με τη μείωση του όγκου του δοχείου, αυξάνονται απότομα οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών της αντίδρασης, οπότε αυξάνονται απότομα και οι τιμές των ταχυτήτων u_1 και u_2 . Έτσι, απορρίπτονται τα διαγράμματα (II) και (III).

Επίσης όμως, με τη μείωση του όγκου του δοχείου αυξάνεται η πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς τα δεξιά, όπου μειώνεται το $n_{\text{ολ}}$ των αερίων. Επομένως, για το χρονικό διάστημα $t_2 - t_3$ η ταχύτητα u_1 είναι μεγαλύτερη της u_2 και μειώνεται, ενώ η u_2 αυξάνεται, κάτι που αποδίδεται σωστά στο διάγραμμα (IV).

Γ5. Διάλυμα Λ1: Σε 100 g διαλύματος περιέχονται 34 g NH_3 ($M_r = 17$)

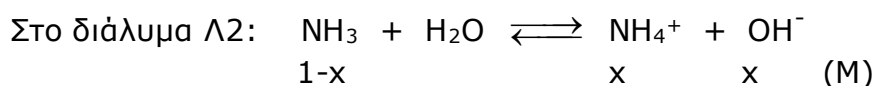
$$\text{Πυκνότητα διαλύματος: } \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{0,85} \text{ mL} \quad \text{ή} \quad \frac{100}{0,85} \cdot 10^{-3} = \frac{10}{85} = \frac{2}{17} \text{ L}$$

Δηλαδή, σε όγκο $V = \frac{2}{17} \text{ L}$ διαλύματος περιέχονται $n = \frac{34}{17} = 2 \text{ mol } NH_3$, οπότε η

συγκέντρωση του διαλύματος Λ1 είναι $c_1 = \frac{2 \text{ mol}}{2/17 \text{ L}} = 17 \text{ M}$.

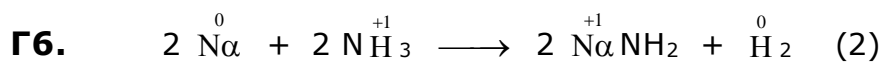
Αραιώνεται όγκος $V_1 = 0,01 \text{ L}$ του Λ1, με $c_1 = 17 \text{ M}$, σε τελικό όγκο $V_2 = 0,17 \text{ L}$ (διάλυμα Λ2). Αν είναι c_2 η συγκέντρωση του Λ2, τότε:

$$n_{NH_3(\Lambda 1)} = n_{NH_3(\Lambda 2)} \Rightarrow c_1 V_1 = c_2 V_2 \Rightarrow 17 \cdot 0,01 = c_2 \cdot 0,17 \Rightarrow c_2 = 1 \text{ M}$$



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{x^2}{1} \Rightarrow 10^{-5} = x^2 \text{ και τελικά } x = 10^{-2,5} = [\text{OH}^-]$$

Επομένως $\text{pOH} = -\log 10^{-2,5} = 2,5$ και $\text{pH} = 11,5$.

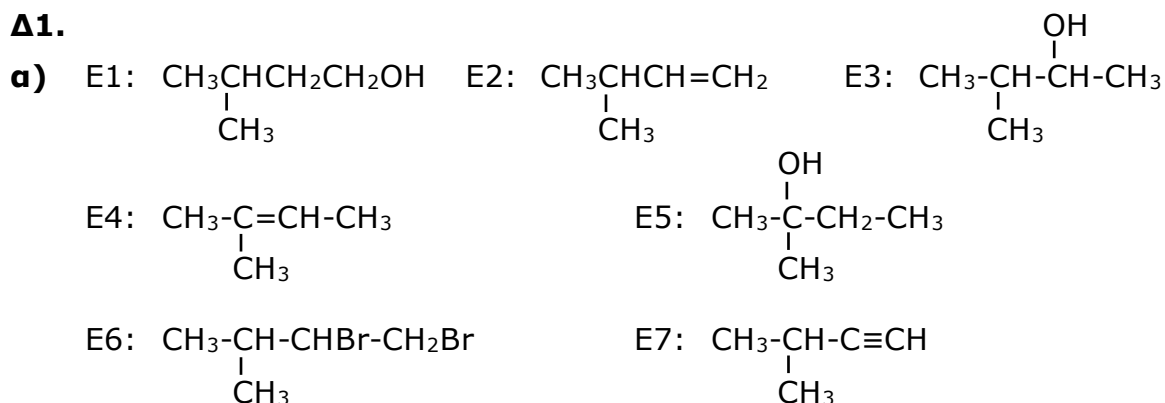


Οξειδωτικό σώμα είναι η NH_3 , καθώς ένα μέρος από το H που περιέχει ανάγεται από A.O.=+1 σε A.O.=0 στο H_2 .

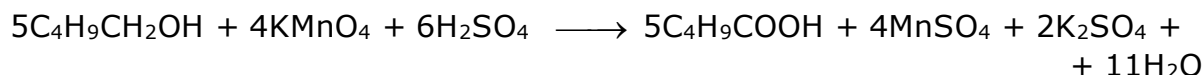
Αναγωγικό σώμα είναι το Na, καθώς οξειδώνεται από A.O.=0 σε A.O.=+1 στην ένωση NaNH_2 .

ΘΕΜΑ Δ

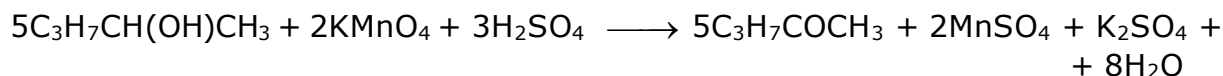
Δ1.



β) Η E1, ως πρωτοταγής αλκοόλη οξειδώνεται προς οξύ:



Η E3, ως δευτεροταγής αλκοόλη οξειδώνεται προς κετόνη:

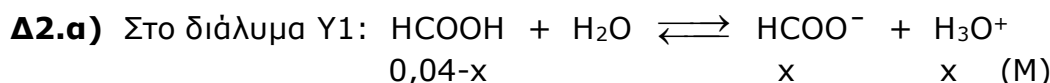


Σύμφωνα με την πρώτη αντίδραση, ποσότητα x mol της E1 μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι $4x/5$ mol KMnO_4 .

Σύμφωνα με τη δεύτερη αντίδραση, ποσότητα x mol της E3 μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι $2x/5$ mol KMnO_4 .

Δηλαδή, η ποσότητα x mol της E1 μπορεί να αποχρωματίσει διπλάσια ποσότητα KMnO_4 από αυτή που αποχρωματίζουν x mol της E3, επομένως και διπλάσιο όγκο

του ίδιου διαλύματος KMnO_4 . Δηλαδή $\frac{V_1}{V_2} = \frac{2}{1}$



$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \approx \frac{x^2}{0,04} \Rightarrow 4 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,04} \text{ και τελικά } x = 4 \cdot 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Είναι } [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \text{ άρα } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ M.}$$

