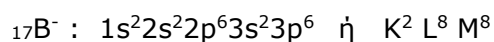
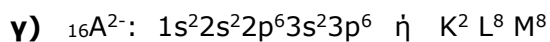
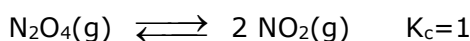


Τα δύο σωματίδια έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K και 8e στη στιβάδα L). Το Δ⁺ έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη, οπότε απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο ¹⁸Γ.
Συμπέρασμα: Η E₂ του Δ είναι μεγαλύτερη από την E₁ του Γ.



Τα δύο σωματίδια έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K και 8e στη στιβάδα L). Το B⁻ έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη, άρα το μέγεθός του μικρότερο.
Συμπέρασμα: Το ιόν A²⁻ έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το ιόν B⁻.

B3. ΣΩΣΤΟ το (γ)



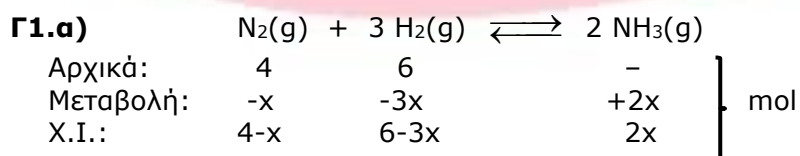
Τη στιγμή της εισαγωγής του μίγματος στο δοχείο είναι: $Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{8}{10}\right)^2}{\frac{1}{10}} = 6,4$

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 .

Αυτό σημαίνει ότι τη στιγμή εκείνη η u_2 είναι μεγαλύτερη από την u_1 . Με την πάροδο του χρόνου η u_2 μειώνεται και η u_1 αυξάνεται μέχρι να γίνει $u_2 = u_1$ και να αποκατασταθεί χημική ισορροπία. Έτσι, απορρίπτονται τα διαγράμματα (α) και (δ).

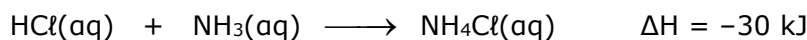
Επίσης, αφού στο δοχείο υπάρχει στην έναρξη του φαινομένου ποσότητα N_2O_4 , η $u_1 > 0$, οπότε απορρίπτεται και το διάγραμμα (β).

ΘΕΜΑ Γ



Στο διάλυμα του HCl διαλύονται τα 2x mol NH₃.

Η ποσότητα του HCl είναι n=cV=3 mol.



Εφόσον εκλύονται 60 kJ, αντέδρασαν 2 mol HCl με 2 mol NH₃. Δηλαδή περισσεύει HCl, οπότε η NH₃ αντέδρασε πλήρως. Άρα, η ποσότητα της NH₃ ήταν 2 mol, επομένως 2x=2 ή x=1.

Έτσι:

- Στη Χ.Ι. περιέχονται 3 mol N₂, 3 mol H₂ και 2 mol NH₃.

- Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική θα παράγονταν 4 mol NH₃, επομένως $\alpha = \frac{2}{4} = 0,5$ ή 50%.

$$- K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^2}{1 \cdot 1^3} = \frac{4}{9}$$

β) Στην έναρξη της αντίδρασης είναι $[N_2] = \frac{4}{3} \text{ M}$, $[H_2] = 2 \text{ M}$ και $u_0 = \frac{8}{3} \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

Η ταχύτητα της αντίδρασης εκείνη τη στιγμή συμπίπτει με την ταχύτητα u_1 , αφού δεν υπάρχει NH_3 στο δοχείο οπότε $u_2 = 0$.

$$\text{Επομένως: } u_0 = k_1[N_2][H_2]^3 \Rightarrow \frac{8}{3} \cdot 10^{-3} = k_1 \cdot \frac{4}{3} \cdot 2^3 \Rightarrow k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

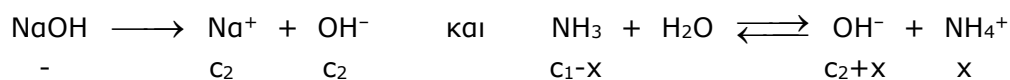
Τη χρονική t_1 το σύστημα έχει φτάσει σε Χ.Ι., οπότε $[N_2] = [H_2] = 1 \text{ M}$ και $[NH_3] = \frac{2}{3} \text{ M}$.

$$\text{Εκείνη τη στιγμή: } u_1 = k_1[N_2][H_2]^3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 1^3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Στη Χ.Ι. όμως ισχύει $u_1 = u_2$, οπότε και $u_2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\text{Είναι } u_2 = k_2[NH_3]^2 \text{ άρα } 2,5 \cdot 10^{-4} = k_2 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^2 \Rightarrow k_2 = 5,625 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

γ) Στο διάλυμα Δ: NH_3 c_1 - $NaOH$ c_2



$$K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 10^{-5} \approx \frac{x \cdot [OH^-]}{c_1}$$

Όμως $\frac{x}{c_1} = a = 10^{-5}$, άρα $[OH^-] = 1 \text{ M}$, δηλαδή $pOH = 0$ και $pH = 14$.

Γ2. $X(aq) + 2\Psi(aq) \longrightarrow \Phi(aq) + 3\Omega(aq)$ (1)

α) Ο νόμος ταχύτητας για την (1) έχει τη μορφή: $u = k[X]^a[\Psi]^b$
Αντικαθιστώντας τις τιμές του πίνακα προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$0,02 = k \cdot (0,1)^a \cdot (0,1)^b \quad \text{(I)}$$

$$0,04 = k \cdot (0,1)^a \cdot (0,2)^b \quad \text{(II)}$$

$$0,16 = k \cdot (0,2)^a \cdot (0,4)^b \quad \text{(III)}$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (I) και (II) προκύπτει $\beta = 1$, οπότε από τις (I) και (III) προκύπτει στη συνέχεια $\alpha = 1$.

Δηλαδή, ο νόμος ταχύτητας είναι: $u = k[X][\Psi]$

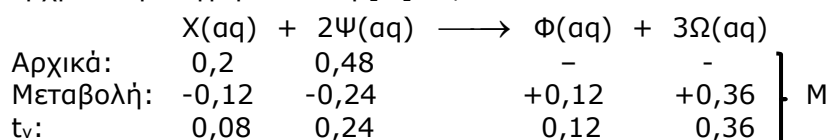
β) Πιθανός μηχανισμός 1^ο ΣΤΑΔΙΟ (αργό): $X(aq) + \Psi(aq) \rightarrow Z(aq)$

2^ο ΣΤΑΔΙΟ (γρήγορο): $Z(aq) + \Psi(aq) \rightarrow \Phi(aq) + 3\Omega(aq)$

γ) Οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων είναι: $n_X = 0,1 \text{ mol}$ και $n_\Psi = 0,24 \text{ mol}$
Ακριβώς μετά τη ανάμιξη, δηλαδή κατά την έναρξη της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των

$$\text{δύο αντιδρώντων είναι: } [X] = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,2 \text{ M} \text{ και } [\Psi] = \frac{0,24 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,48 \text{ M}$$

Μέχρι τη χρονική στιγμή t_v που η $[\Omega] = 0,36 \text{ M}$:



Αντικαθιστώντας τα δεδομένα του πειράματος (1) στον νόμο ταχύτητας μπορούμε να υπολογίσουμε την k : $0,02 = k \cdot 0,1 \cdot 0,1 \Rightarrow k = 2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Οπότε, τη χρονική στιγμή t_v : $u_v = k[X][\Psi] = 2 \cdot 0,08 \cdot 0,24 = 0,0384 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. ΣΩΣΤΟ το (ii)

Για να σχηματίζει δεσμό υδρογόνου το άτομο H ενός μορίου με ένα άλλο μόριο, πρέπει στο μόριο που το περιέχει να είναι ενωμένο με άτομο F ή O ή N. Έτσι, στο μόριο CH₃COOH δεσμό υδρογόνου με άλλα μόρια μπορεί να σχηματίσει μόνο το άτομο H του καρβοξυλίου, καθώς μόνο αυτό είναι ενωμένο με άτομο O.

Δ2.α) ${}_{7}\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow$ περίοδος 2^η - ομάδα 15

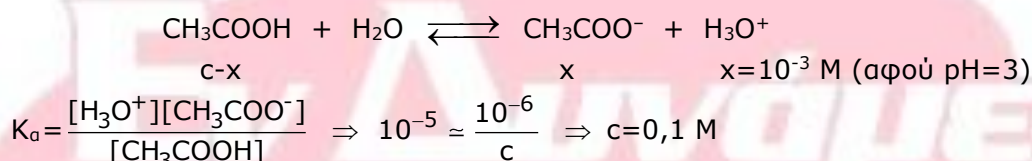
${}_{8}\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow$ περίοδος 2^η - ομάδα 16

Για τις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων, όπως NH₃ και H₂O, ισχύει ότι ο βασικός χαρακτήρας αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά σε μια περίοδο του Π.Π. Επομένως, η NH₃ είναι ισχυρότερη βάση από το H₂O.

β) Η ευκολία με την οποία ένα συγκεκριμένο οξύ δίνει πρωτόνια, εξαρτάται και από την ισχύ της βάσης με την οποία αυτό αντιδρά. Έτσι, το CH₃COOH ιοντίζεται μερικώς στο υδατικό διάλυμα και πλήρως όταν διαλυθεί σε υγρή αμμωνία, αφού η αμμωνία είναι ισχυρότερη βάση από το νερό.

Δ3. Το χλώριο είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο, επομένως η παρουσία ατόμων Cl σ' ένα οξυγονούχο οξύ προκαλεί το -I επαγωγικό φαινόμενο, που αυξάνει την ισχύ του οξέος. Έτσι το CH₂ClCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH₃COOH, το οποίο δεν διαθέτει άτομο Cl στο γειτονικό του καρβοξυλίου άτομο C.

Δ4. Στην υδατική φάση έχουμε διάλυμα CH₃COOH ($K_a=10^{-5}$) με pH=3:



Ο όγκος της υδατικής φάσης είναι 0,1 L, επομένως σε αυτή περιέχονται $n_1=0,01$ mol CH₃COOH.

Αν είναι $C_{\text{οκτανόλη}}$ η συγκέντρωση του διαλυμένου στην οκτανόλη CH₃COOH, θα ισχύει:

$$K_{\text{ow}} = \frac{C_{\text{οκτανόλη}}}{C_{\text{υδατικό}}} = 2 \text{ άρα } C_{\text{οκτανόλη}} = 2 \cdot C_{\text{υδατικό}} = 0,2 \text{ M}$$

Ο όγκος της οργανικής φάσης είναι 0,9 L, επομένως σε αυτή περιέχονται $n_2=0,18$ mol CH₃COOH.

Δηλαδή η συνολική ποσότητα CH₃COOH που διαλύθηκε ήταν $0,01+0,18=0,19$ mol.

Δ4. Το διάλυμα Y1 έχει συγκέντρωση $c = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$

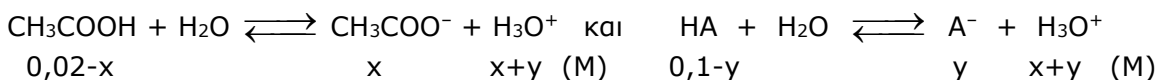
Σε 0,05 L του Y1 περιέχονται $n_1=0,1 \cdot 0,05=0,005$ mol CH₃COOH.

Σε 0,2 L του δεύτερου διαλύματος περιέχονται $n_2=0,125 \cdot 0,2=0,025$ mol HA.

Από την ανάμιξη προκύπτει τελικό διάλυμα όγκου 0,25 L, επομένως:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \quad c_1 = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 0,02 \text{ M} \quad / \quad \text{HA} \quad c_2 = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

Αποκαθίστανται, **σε θερμοκρασία θ°C**, οι ισορροπίες:



Είναι pH=3,5, επομένως $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-3,5} \text{ M}$, δηλαδή **$x+y=10^{-3,5}$** (1).

Σε θερμοκρασία $\theta^{\circ}\text{C}$ η σταθερά ιοντισμού του HA είναι $K_{\alpha(\text{HA})}=2 \cdot 10^{-7}$, οπότε:

$$K_{\alpha(\text{HA})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-7} \approx \frac{10^{-3,5} \cdot y}{0,1} \Rightarrow y = \mathbf{0,2 \cdot 10^{-3,5}}$$

Από την (1) προκύπτει τότε: $x = \mathbf{0,8 \cdot 10^{-3,5}}$

Έτσι, μπορούμε να υπολογίσουμε την $K_{\alpha}(\text{CH}_3\text{COOH})$ στους $\theta^{\circ}\text{C}$:

$$K_{\alpha}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{10^{-3,5} \cdot 0,8 \cdot 10^{-3,5}}{0,02} \text{ και τελικά } K_{\alpha}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4 \cdot 10^{-6}$$

Για το CH_3COOH είναι $K_{\alpha}^{25} = 10^{-5}$ και $K_{\alpha}^{\theta} = 4 \cdot 10^{-6}$, δηλαδή $K_{\alpha}^{25} > K_{\alpha}^{\theta}$

Επειδή ο ιοντισμός του οξέος είναι ενδόθερμο φαινόμενο, ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, επομένως η τιμή της K_{α} αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αφού λοιπόν $K_{\alpha}^{25} > K_{\alpha}^{\theta}$, συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία $\theta^{\circ}\text{C}$ είναι μικρότερη των 25°C .

