

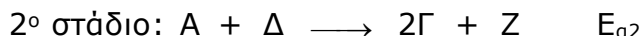
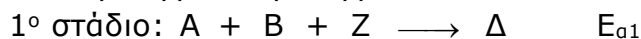
ΘΕΜΑ Α

A1. α A2. γ A3. β A4. α A5. Λ - Σ - Σ - Σ - Σ

ΘΕΜΑ Β

B1. Μη καταλυόμενη αντίδραση: $2 A (g) + B (g) \longrightarrow 2 \Gamma (g) \quad E_a$

Μηχανισμός καταλυόμενης αντίδρασης:



α. Καταλύτης: Z // Ενδιάμεσο προϊόν: Δ

β. Νόμος ταχύτητας καταλυόμενης αντίδρασης: $v = k[A][B]$

Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι ο νόμος ταχύτητας του 1^{ου} σταδίου. Σε μια πολύπλοκη αντίδραση ο νόμος ταχύτητας είναι ο νόμος ταχύτητας του βραδύτερου σταδίου, επομένως το πρώτο στάδιο είναι το βραδύτερο.

γ. $E_a > E_{a1} > E_{a2}$

Στην καταλυόμενη αντίδραση, το 1^ο στάδιο είναι το βραδύτερο, επομένως αυτό θα έχει και τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή: $E_{a1} > E_{a2}$. Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς παρέχει μια εναλλακτική πορεία για τη μετάβαση από την αρχική (αντιδρώντα) στην τελική κατάσταση (προϊόντα), τα στάδια της οποίας απαιτούν μικρότερες E_a απ' ό,τι η πορεία χωρίς τον καταλύτη. Επομένως: $E_a > E_{a1} < E_{a2}$

B2.α. Οι παράμετροι που καθορίζουν ουσιαστικά την τιμή της ενέργειας ιοντισμού ενός στοιχείου είναι:

- η ατομική ακτίνα

Όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο μεγαλύτερη είναι η μέση απόσταση του χαλαρότερα συγκρατούμενου (του υψηλότερης ενέργειας) ηλεκτρονίου από τον πυρήνα. Αυτό σημαίνει ασθενέστερη έλξη και επομένως μικρότερη απαιτούμενη ενέργεια για τον ιοντισμό.

- το φορτίο του πυρήνα

Με την αύξηση του πυρηνικού φορτίου, δηλαδή του ατομικού αριθμού Z, η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας γίνεται ισχυρότερη, άρα αυξάνεται και η ενέργεια ιοντισμού.

- τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια

Τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων «απωθούν» τα εξωτερικά ηλεκτρόνια, μειώνοντας σημαντικά την έλξη του πυρήνα προς αυτά, οπότε η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται. Το φορτίο του πυρήνα σε συνδυασμό με τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια καθορίζουν, όπως είναι γνωστό, το **δραστικό πυρηνικό φορτίο**.

β. $E_{i1} ({}_{10}\text{Ne}) = 2,08 \text{ MJ/mol}$

$E_{i2} ({}_{11}\text{Na}) = 4,56 \text{ MJ/mol}$

$E_{i3} ({}_{12}\text{Mg}) = 7,73 \text{ MJ/mol}$

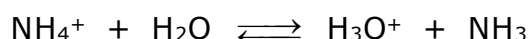
$E_{i1} ({}_{18}\text{Ar}) = 1,52 \text{ MJ/mol}$

B3. ΣΩΣΤΟ το (I)

Αρχικά, πρέπει να δείξουμε αν το HA είναι ισχυρό ή ασθενές οξύ.

Στο διάλυμα Δ2: $\text{NH}_4\text{A} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{A}^-$

Το κατιόν NH_4^+ αντιδρά με το νερό, ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3 :

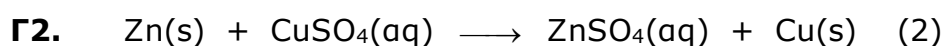


δ) Το 1^ο μέρος της ποσότητας του πολυμερούς Γ είναι $n_1 = \frac{50}{V}$ mol.
 Το διάλυμα που προκύπτει έχει $P=0,075$ atm, $T=300$ K και $V=8,2$ L.
 Είναι $P \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T \Rightarrow 0,075 \cdot 8,2 = \frac{50}{V} \cdot 0,082 \cdot 300$ και τελικά $v=2000$.

ε) Το 2^ο μέρος της ποσότητας του πολυμερούς ($n_2 = \frac{50}{V}$ mol) υδρογονώνεται πλήρως:

$$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_v + v \text{H}_2 \longrightarrow \left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\right)_v$$

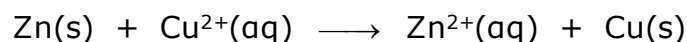
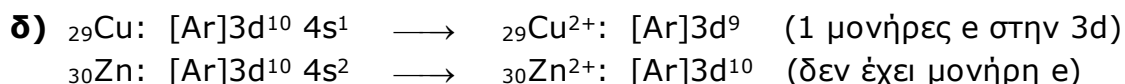
$$\frac{50}{V} \text{ mol} \quad ; = 50 \text{ mol}$$
 Δηλαδή, αντέδρασαν 50 mol ή $50 \cdot 22,4 = 1120$ L H₂ (STP).



α) Η (2) είναι αντίδραση απλής αντικατάστασης. Πραγματοποιείται, επειδή ο Zn είναι δραστικότερο/αναγωγικότερο/ηλεκτροθετικότερο μέταλλο από τον Cu.

β) Οξειδωτικό σώμα στην αντίδραση (2) είναι ο CuSO₄, καθώς ο χαλκός που περιέχει ανάγεται από A.O.=+2 σε A.O.=0 στον μεταλλικό Cu.

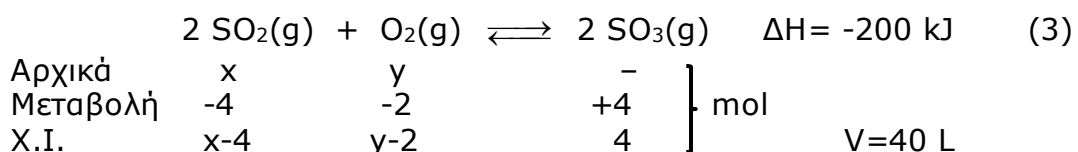
γ) Σύμφωνα με τη (2), αν αντέδρασαν x mol Zn ($A_r=65$), παράχθηκαν x mol Cu ($A_r=63,5$). Δηλαδή, από το έλασμα απομακρύνθηκαν 65x g Zn που πέρασαν στο διάλυμα ως ZnSO₄(aq), ενώ στο έλασμα προσκολλήθηκαν 63,5x g Cu(s). Έτσι, η μεταβολή της μάζας του ελάσματος θα είναι $63,5x - 65x = -1,5x$ g, δηλαδή το έλασμα θα παρουσιάσει ελάττωση της μάζας του.



Το αρχικό διάλυμα έχει γαλάζιο χρώμα, το οποίο οφείλεται στην παρουσία των ιόντων Cu²⁺, τα οποία διαθέτουν μονήρες ηλεκτρόνιο σε d τροχιακό. Μετά την αντίδραση, το διάλυμα περιέχει πλέον ιόντα Zn²⁺, τα οποία δεν έχουν μονήρη ηλεκτρόνια και έτσι γίνεται άχρωμο.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Από τη θερμοχημική εξίσωση (3) προκύπτει ότι όταν αντιδρά 1 mol O₂ εκλύονται 200 kJ. Επομένως, αφού είχαμε έκλυση 400 kJ αντέδρασαν 2 mol O₂.



Στη Χ.Ι.: $n_{\text{ολ}}=18$ mol άρα $x-4+y-2+4=18$ ή $x+y=20$ (I)

Διακρίνουμε 2 περιπτώσεις:

- Αν το SO₂ είναι σε περίσσεια, η απόδοση $\alpha = \alpha_{O_2} = 0,5$, δηλαδή $\frac{2}{y} = 0,5$ ή $y = 4$. Από την (I) προκύπτει τότε: $x = 16$

Στη Χ.Ι.: 12 mol SO₂, 2 mol O₂, 4 mol SO₃

$$\text{Υπολογίζουμε την τιμή της } K_c: K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{\left(\frac{4}{40}\right)^2}{\left(\frac{12}{40}\right)^2 \cdot \left(\frac{2}{40}\right)} = \frac{40}{18} = \frac{20}{9}$$

Η περίπτωση αυτή απορρίπτεται, αφού $K_c = 4$

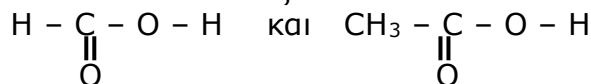
- Αν το O₂ είναι σε περίσσεια, η απόδοση $\alpha = \alpha_{SO_2} = 0,5$, δηλαδή $\frac{4}{x} = 0,5$ ή $x = 8$. Από την (I) προκύπτει τότε: $y = 12$

Στη Χ.Ι.: 4 mol SO₂, 10 mol O₂, 4 mol SO₃

$$\text{Υπολογίζουμε την τιμή της } K_c: K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{\left(\frac{4}{40}\right)^2}{\left(\frac{4}{40}\right)^2 \cdot \left(\frac{10}{40}\right)} = 4$$

Άρα, οι ζητούμενες τιμές είναι $x = 8$ και $y = 12$.

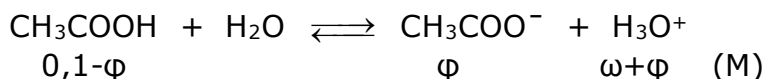
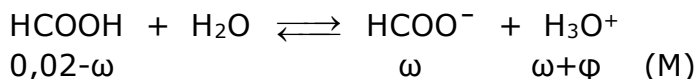
Δ2.α) Οι συντακτικοί τύποι των δύο οξέων είναι:



Οι υποκαταστάτες H- και CH₃- που απωθούν ηλεκτρόνια, προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο που μειώνει την πολικότητα του δεσμού O-H στο οξύ, με συνέπεια να αποσπάται δυσκολότερα το H⁺, δηλαδή να μειώνεται η ισχύς του οξέος.

Είναι $K_a \text{HCOOH} > K_a \text{CH}_3\text{COOH}$, δηλαδή το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH₃COOH, επομένως ο υποκαταστάτης CH₃- προκαλεί ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από τον υποκαταστάτη H-.

β) Στο διάλυμα (Υ2):



$$K_a \text{HCOOH} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 4 \cdot 10^{-4} \approx \frac{\omega \cdot (\omega + \varphi)}{0,02} \Rightarrow \omega \cdot (\omega + \varphi) = 8 \cdot 10^{-6} \quad (1)$$

$$K_a \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} \approx \frac{\varphi \cdot (\omega + \varphi)}{0,1} \Rightarrow \varphi \cdot (\omega + \varphi) = 2 \cdot 10^{-6} \quad (2)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις (1) και (2), προκύπτει $(\omega + \varphi)^2 = 10^{-5}$ και τελικά $\omega + \varphi = 10^{-2,5}$. Δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,5} \text{ M}$, οπότε το pH = 2,5.

