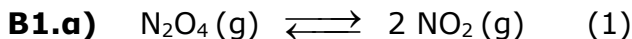


ΘΕΜΑ Α**A1. Σ – Λ – Λ – Σ****A2. α – vi , β – ii , γ – iii , δ – v , ε – i , στ – viii****A3. γ****A4. α****A5. β****ΘΕΜΑ Β**

Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, πρακτικά μειώνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία (1) θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθούν τα συνολικά mol των αερίων, άρα και η πίεση.

Αυτό θα έχει ως συνέπεια την αύξηση της ποσότητας (mol) του NO_2 και τη μείωση της ποσότητας (mol) του N_2O_4 .

Η συγκέντρωση του NO_2 υπολογίζεται από τον τύπο: $[\text{NO}_2] = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V}$

Στη συγκεκριμένη διαταραχή, η ποσότητα του NO_2 αυξήθηκε, όμως έχει αυξηθεί και ο όγκος του δοχείου. Εφόσον, λοιπόν, δεν έχουμε αριθμητικά δεδομένα, δεν μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα για το πρόσημο της μεταβολής της $[\text{NO}_2]$.

Μπορούμε όμως να βγάλουμε συμπέρασμα για τη συγκέντρωση $[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}$.

Συγκεκριμένα, εφόσον η ποσότητα του N_2O_4 μειώθηκε και ο όγκος του δοχείου έχει αυξηθεί, οπωσδήποτε στη νέα ισορροπία η $[\text{N}_2\text{O}_4]$ θα είναι μικρότερη από την αρχική ισορροπία.

Είναι $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$ σταθερή, εφόσον η θερμοκρασία δεν μεταβλήθηκε. Επομένως,

αφού η $[\text{N}_2\text{O}_4]$ είναι μειωμένη σε σχέση με την αρχική ισορροπία, συμπεραίνουμε ότι και η $[\text{NO}_2]$ τελικά μειώθηκε.

β) ΣΩΣΤΟ το (3)

Στην αρχική ισορροπία είναι $[\text{N}_2\text{O}_4] = 2 \text{ M}$ και $[\text{NO}_2] = 1 \text{ M}$, οπότε η καμπύλη (α) του διαγράμματος αντιστοιχεί στο N_2O_4 και η καμπύλη (β) στο NO_2 .

Επίσης, είναι $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{1}{2}$

Παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή t_0 οι δύο συγκεντρώσεις διπλασιάζονται, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται αντίδραση προς τα αριστερά, αφού η $[\text{N}_2\text{O}_4]$ αυξάνεται και η $[\text{NO}_2]$ μειώνεται.

Το διάγραμμα δεν μπορεί να αντιστοιχεί στο 1^ο πείραμα, αφού με την αύξηση του όγκου θα είχαμε μείωση των δύο συγκεντρώσεων.

Το διάγραμμα δεν μπορεί να αντιστοιχεί ούτε στο 4^ο πείραμα, καθώς με την προσθήκη επιπλέον 1 mol N_2O_4 και 1 mol NO_2 , θα είχαμε διπλασιασμό μόνο της συγκέντρωσης του NO_2 .

Έτσι, απορρίπτονται οι επιλογές (1) και (4).

Στο 2^ο πείραμα, με τον υποδιπλασιασμό του όγκου οι δύο συγκεντρώσεις διπλασιάζονται. Επίσης, με την μείωση του όγκου, δηλαδή αύξηση της πίεσης, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, οπότε μετά τη χρονική στιγμή t_0 η $[\text{N}_2\text{O}_4]$ αυξάνεται και η $[\text{NO}_2]$ μειώνεται.

Στο 3^ο πείραμα, με την προσθήκη επιπλέον 2 mol N_2O_4 και 1 mol NO_2 οι συγκεντρώσεις γίνονται $[\text{N}_2\text{O}_4] = 4 \text{ M}$ και $[\text{NO}_2] = 2 \text{ M}$, δηλαδή διπλασιάζονται, ενώ

τότε η τιμή του ηηλικίου $Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 1 > K_c$. Επομένως, και στο 3^ο πείραμα η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, οπότε μετά τη χρονική στιγμή t_0 η $[N_2O_4]$ αυξάνεται και η $[NO_2]$ μειώνεται.

Συμπέρασμα: το διάγραμμα μπορεί να αντιστοιχεί είτε στο 2^ο είτε στο 3^ο πείραμα.

B2.α) Παρατηρούμε ότι $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < < E_{i4}$.

Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του 4^{ου} ηλεκτρονίου σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για το 1^ο, το 2^ο και το 3^ο ηλεκτρόνιο και επομένως τα 3 πρώτα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την εξωτερική στιβάδα του ατόμου ενώ το 4^ο από την αμέσως προηγούμενη, και ενώ το σωματίδιο (ιόν X^{3+}) έχει αποκτήσει την, ιδιαίτερα σταθερή, δομή ευγενούς αερίου.

Δηλαδή, το άτομο X έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, οπότε ανήκει στην ομάδα 13 (IIIA) του περιοδικού πίνακα.

β) β1. X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ -δομή υποστιβάδας 3p: $\uparrow _ _$

Το στοιχείο X είναι παραμαγνητικό, καθώς το άτομο X διαθέτει, σε θεμελώδη κατάσταση, μονήρες ηλεκτρόνιο.

β2. Ψ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

γ) Για τη μετατροπή 1 mol ιόντων X^+ , που βρίσκονται σε αέρια φάση, σε ιόντα X^{3+} (δηλαδή για την απομάκρυνση του 2^{ου} και του 3^{ου} ηλεκτρονίου του X) απαιτείται συνολικά ενέργεια ίση με $E_{i2} + E_{i3} = 4562$ kJ. Επομένως, για 2,5 mol ιόντων X^+ απαιτείται ενέργεια $2,5 \cdot 4562 = 11405$ kJ.

B3. α) K **β)** O **γ)** He **δ)** Al **ε)** Cr **στ)** Cu, Zn **ζ)** H

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Για την αποδιέγερση $N(n=4) \rightarrow K(n=1)$ ισχύει: $h \cdot \nu_1 = E_4 - E_1$ (1)

Για τις αποδιεγέρσεις $N(n=4) \rightarrow L(n=2)$ και $L(n=2) \rightarrow K(n=1)$ ισχύουν αντίστοιχα οι σχέσεις: $h \cdot \nu_2 = E_4 - E_2$ και $h \cdot \nu_3 = E_2 - E_1$

Αν προσθέσουμε κατά μέλη τις δύο τελευταίες εξισώσεις, προκύπτει:

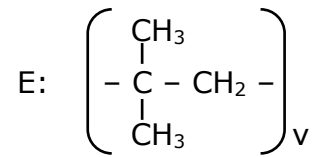
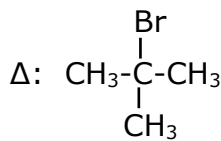
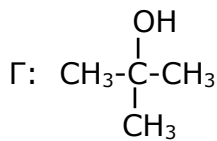
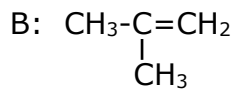
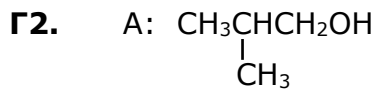
$$h \cdot (\nu_2 + \nu_3) = E_4 - E_1 \quad (2)$$

Από τις (1) και (2) προκύπτει τελικά ότι: $\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$

β) Είναι: $h \cdot \nu_1 = E_4 - E_1 = \frac{E_1}{16} - E_1 = -\frac{15 \cdot E_1}{16}$ και $h \cdot \nu_2 = E_4 - E_2 = \frac{E_1}{16} - \frac{E_1}{4} = -\frac{3 \cdot E_1}{16}$

Διαιρώντας κατά μέλη προκύπτει: $\frac{\nu_1}{\nu_2} = 5$

γ) Για να ιοντιστεί ένα άτομο H, του οποίου το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στη στιβάδα $N(n=4)$, η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια είναι $E_\infty - E_4 = 0 - \frac{E_1}{16} = -\frac{E_1}{16}$.



Γ3.α) Η καμπύλη του σχήματος είναι φθίνουσα, επομένως αντιστοιχεί στο μοναδικό αντιδρών A, του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται με τον χρόνο.

Στο χρονικό διάστημα από $t=0$ μέχρι $t=50$ s, δηλαδή $\Delta t=50$ s, η μεταβολή της συγκέντρωσης του A είναι $\Delta[A]=-0,1$ M, επομένως για το διάστημα αυτό η μέση

ταχύτητα της αντίδρασης είναι: $u = -\frac{\Delta[A]}{2 \cdot \Delta t} = -\frac{-0,1 \text{ M}}{100 \text{ s}} = 0,001 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

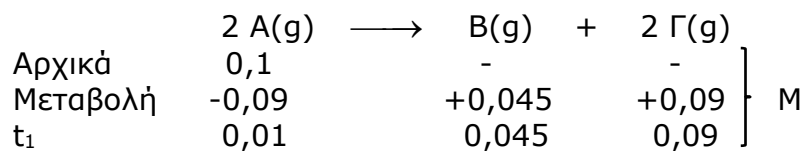
Για τον υπολογισμό της u_r : Ισχύει $u = \frac{\Delta[\Gamma]}{2 \cdot \Delta t} = \frac{1}{2} u_r$, άρα $u_r = 2u = 0,002 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

β. Από τη γραφική παράσταση $u-[A]$ προκύπτει ότι η u είναι ανάλογη με την $[A]$. Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι: $u = k \cdot [A]$

Επίσης από τη γραφική παράσταση, προκύπτει ότι όταν η συγκέντρωση $[A]=0,1$ M, η τιμή της ταχύτητας είναι $u=0,05 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Αντικαθιστώντας αυτές τις τιμές στον

νόμο ταχύτητας υπολογίζουμε τη σταθερά k : $k = \frac{u}{[A]} = \frac{0,05 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1 \text{ M}} = 0,5 \text{ s}^{-1}$

γ) Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή t_1 που έχουν παραχθεί 0,045 M του B:



Τη χρονική στιγμή t_1 : $u = k \cdot [A] = (0,5 \text{ s}^{-1}) \cdot (0,01 \text{ M}) = 0,005 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

δ) Η θεωρία της προσρόφησης εξηγεί ικανοποιητικά την καταλυτική δράση των **στερεών**, και ιδιαίτερα των μετάλλων σε λεπτό διαμερισμό ή σε σπογγώδη μορφή, σε αντιδράσεις μεταξύ υγρών ή, κυρίως, αερίων.

Αφού λοιπόν, η συγκεκριμένη καταλυτική δράση ερμηνεύεται με τη θεωρία της προσρόφησης, συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης K είναι στερεό σώμα.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Έστω x mol η ζητούμενη ποσότητα του Α. Δηλαδή, το αρχικό μίγμα αποτελείται από x mol Α και 2 mol Β.

Η απόδοση 80% εκφράζει το ποσοστό που αντιδρά για εκείνο το αντιδρών που δεν βρίσκεται σε περίσσεια. Επειδή όμως αυτό δεν είναι γνωστό, θα διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- Αν $x > 2$, δηλαδή το Α βρίσκεται σε περίσσεια, τότε αντιδρά το 80% του Β δηλαδή αντιδρούν $0,8 \cdot 2 \text{ mol} = 1,6 \text{ mol}$ Β.

Έτσι:

	$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$			
Αρχικά (mol)	x	2	-	-
Μεταβολή (mol)	-1,6	-1,6	+1,6	+1,6
Ισορροπία (mol)	$x-1,6$	0,4	1,6	1,6

Αν ο όγκος του δοχείου είναι V L, οι συγκεντρώσεις των σωμάτων στην ισορροπία είναι: $[A] = \frac{x-1,6}{V} \text{ M}$, $[B] = \frac{0,4}{V} \text{ M}$ και $[\Gamma] = [\Delta] = \frac{1,6}{V} \text{ M}$

οπότε η $K_c = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]}$ γράφεται $4 = \frac{1,6 \cdot 1,6}{(x-1,6) \cdot 0,4}$ και τελικά $x = 3,2$.

- Αν $x \leq 2$, τότε αντιδρά το 80% του Α δηλαδή αντιδρούν $0,8x$ mol Α.

Έτσι:

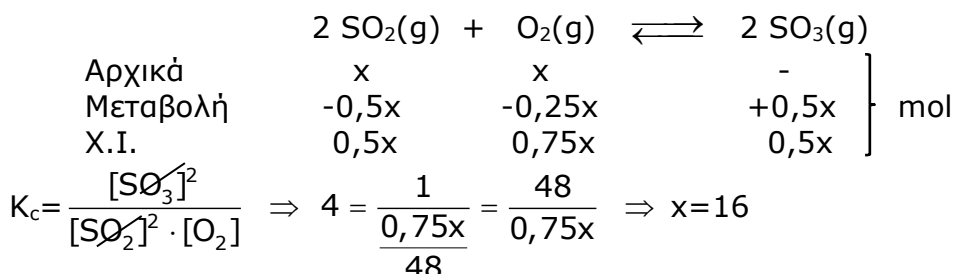
	$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$			
Αρχικά (mol)	x	2	-	-
Μεταβολή (mol)	-0,8x	-0,8x	+0,8x	+0,8x
Ισορροπία (mol)	0,2x	2-0,8x	0,8x	0,8x

Αν ο όγκος του δοχείου είναι V L, οι συγκεντρώσεις των σωμάτων στην ισορροπία είναι: $[A] = \frac{0,2x}{V} \text{ M}$, $[B] = \frac{2-0,8x}{V} \text{ M}$ και $[\Gamma] = [\Delta] = \frac{0,8x}{V} \text{ M}$

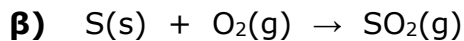
οπότε η $K_c = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]}$ γράφεται $4 = \frac{0,8x \cdot 0,8x}{0,2x \cdot (2-0,8x)}$ και τελικά $x = 1,25$.

Επομένως, το πρόβλημα έχει δύο λύσεις: Για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση με απόδοση 80%, πρέπει να αναμιξουμε τα 2 mol Β ή με 3,2 mol Α ή με 1,25 mol Α.

Δ2.α) Έστω αρχικά x mol O_2 και x mol SO_2 . Το O_2 βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως αντιδρά το 50% του SO_2 , δηλαδή αντιδρούν $0,5x$ mol SO_2 :

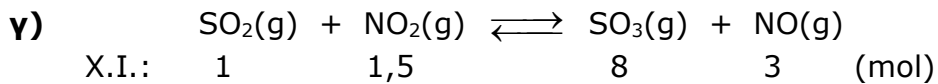


Άρα, στη Χ.Ι.: 8 mol SO_2 , 12 mol O_2 και 8 mol SO_3



Σύμφωνα με τη χημική εξίσωση για την καύση του θείου, για να παραχθούν 16 mol SO_2 αντέδρασαν 16 mol S ($A_r=32$) ή $16 \cdot 32=512$ g S.

Η ποσότητα του μη καθαρού θείου ήταν 640 g, οπότε η ζητούμενη περιεκτικότητα σε καθαρό θείο ήταν $\frac{512}{640} \cdot 100\%=80\%$ w/w.

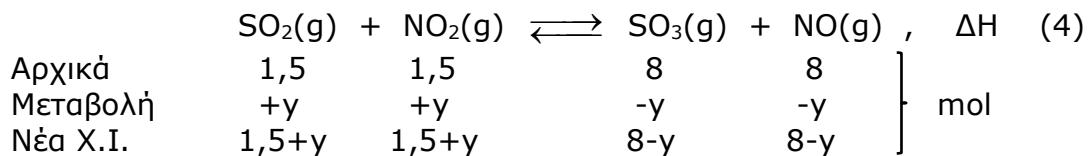


$$K_c = \frac{[SO_3] \cdot [NO]}{[SO_2] \cdot [NO_2]} = \frac{\frac{8}{V} \cdot \frac{3}{V}}{\frac{1}{V} \cdot \frac{1,5}{V}} = 16$$

δ) Μετά την προσθήκη 0,5 mol SO_2 και 5 mol NO, η τιμή του πηλίκου Q_c είναι:

$$Q_c = \frac{[SO_3] \cdot [NO]}{[SO_2] \cdot [NO_2]} = \frac{\frac{8}{V} \cdot \frac{8}{V}}{\frac{1,5}{V} \cdot \frac{1,5}{V}} = \frac{64}{2,25} > K_c$$

Επομένως, θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά, ώστε να μειωθεί η τιμή του Q_c και να γίνει τελικά ίση με K_c στη νέα Χ.Ι.



$$K_c = \frac{[SO_3] \cdot [NO]}{[SO_2] \cdot [NO_2]} \Rightarrow 16 = \frac{\frac{8-y}{V} \cdot \frac{8-y}{V}}{\frac{1,5+y}{V} \cdot \frac{1,5+y}{V}} \Rightarrow 4 = \frac{8-y}{1,5+y} \text{ και τελικά } y=0,4$$

Άρα στη νέα Χ.Ι.: 1,9 mol SO_2 , 1,9 mol NO_2 , 7,6 mol SO_3 και 7,6 mol NO

ε) Από τη στιγμή που προσθέσαμε τις επιπλέον ποσότητες SO_2 και NO μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας αντέδρασαν 0,4 mol NO και απορροφήθηκαν 10 kJ:

Όταν αντιδρούν 0,4 mol NO απορροφώνται 10 kJ

Όταν αντιδρά 1 mol NO απορροφώνται ;=25 kJ

Δηλαδή, η προς τα αριστερά αντίδραση είναι ενδόθερμη με $\Delta H=+25$ kJ, οπότε η αντίδραση (4) θα είναι εξώθερμη με $\Delta H= -25$ kJ.