

ΘΕΜΑ 56

α. Το οξυγόνο (O) είναι το τρίτο σε αφθονία χημικό στοιχείο, ενώ το άζωτο (N) είναι το πέμπτο πιο διαδεδομένο στοιχείο στο σύμπαν. Τα ηλεκτρόνια των δύο στοιχείων είναι κατανομημένα σε δύο στοιβάδες και το άθροισμα των μονήρων ηλεκτρονίων των ατόμων των δύο στοιχείων στη θεμελιώδη κατάσταση είναι πέντε (5). Το άτομο του αζώτου έχει ένα επιπλέον μονήρες ηλεκτρόνιο σε σχέση με το άτομο του οξυγόνου στη θεμελιώδη κατάσταση και μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από αυτό.

i. Να βρεθούν οι ατομικοί αριθμοί των δύο στοιχείων.

ii. Γενικά η ενέργεια του πρώτου ιοντισμού (E_{i1}) αυξάνει με την αύξηση του ατομικού αριθμού κατά μήκος μιας περιόδου. Από αυτή τη γενική τάση υπάρχουν ορισμένες αποκλίσεις. Για παράδειγμα ορισμένα στοιχεία της IIIA ομάδας έχουν μικρότερη E_{i1} από τα προηγούμενα τους στοιχεία της IIA ομάδας και ορισμένα στοιχεία της VIA ομάδας έχουν μικρότερη E_{i1} από τα προηγούμενα τους στοιχεία της VA. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα np ηλεκτρόνιο αποσπάται ευκολότερα από ένα ns αφού δέχεται μικρότερη έλξη από τον πυρήνα, λόγω καλύτερης προάσπισης από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Επίσης αυτό μπορεί να αποδοθεί στη αυξημένη σταθερότητα των ημισυμπληρωμένων υποστιβάδων. Έχοντας υπόψιν τα παραπάνω να δώσετε μία σύντομη εξήγηση για τις τιμές των E_{i1} του αζώτου και του οξυγόνου που είναι 1402 kJ/mol και 1314 kJ/mol αντίστοιχα. (Το άζωτο έχει ημισυμπληρωμένη την 2p υποστιβάδα)

iii. Να συγκρίνετε:

1. τις διπολικές ροπές των μορίων N_2 και O_2 .

2. τα σημεία βρασμού τους. Δίνονται $M_r(N_2) = 28$ και $M_r(O_2) = 32$.

iv. Το εισπνεόμενο από τον άνθρωπο άζωτο κανονικά διαλύεται ελάχιστα στο αίμα. Σε αυξημένη πίεση όπως συμβαίνει στα μεγάλα βάθη της θάλασσας η διαλυτότητα του αυξάνει σημαντικά. Έτσι κατά τη γρήγορη επάνοδο ενός δύτη στην επιφάνεια δημιουργούνται φυσαλίδες αζώτου μέσα στο αίμα οι οποίες ευθύνονται για μία θανατηφόρο πολλές φορές νόσο, που είναι γνωστή ως νόσος των δυτών. Να δοθεί μία σύντομη εξήγηση του φαινομένου και αναφερθεί το είδος των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του νερού (H_2O) και του αζώτου (N_2). (Απ. Μείωση διαλυτότητας N_2 , διπόλου – στιγμιαίου διπόλου)

β. Το άζωτο και το οξυγόνο μεταξύ των άλλων σχηματίζουν και τα οξειδία, διοξείδιο του αζώτου (NO_2) και τετροξείδιο του διαζώτου (N_2O_4). Το διοξείδιο του αζώτου είναι ενδιάμεσο προϊόν στη βιομηχανική παρασκευή του νιτρικού οξέος, ενώ το τετροξείδιο του διαζώτου χρησιμοποιείται ως υγρό καύσιμο των πυραύλων.

Τα δύο οξειδία βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



i. Σε κλειστό δοχείο όγκου V εφοδιασμένο με έμβολο υπάρχουν σε χημική ισορροπία (X.I.₁) σε θερμοκρασία θ 2 mol N_2O_4 και 2 mol NO_2 σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (I). Η ολική πίεση στη X.I.₁ είναι ίση με p_1 . Αν τριπλασιάσουμε στιγμιαία τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία η πίεση αυτή τη στιγμή γίνεται p'_1 και όταν αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία (X.I.₂) η πίεση γίνεται p_2 .

1. Να υπολογίσετε τη σύσταση των αερίων στη X.I.₂ σε mol.

2. Να υπολογίσετε τον λόγο των πιέσεων $\frac{p_1}{p_2}$ στις δύο ισορροπίες.

3. Να υπολογίσετε τον λόγο των πιέσεων $\frac{p_1}{p'_1}$ στην αρχική χημική ισορροπία (X.I.1) και τη στιγμή της μεταβολής του όγκου. Να δοθεί σύντομη εξήγηση για τις σχέσεις των πιέσεων p_1, p_2, p'_1 .

ii. Μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία στη (X.I.2) από θ σε θ' και μέχρι την αποκατάσταση της νέας χημικής ισορροπίας (X.I.3) εκλύονται 17,1 kJ.

1. Να εξετάσετε αν η θερμοκρασία αυξήθηκε ή μειώθηκε.

2. Να υπολογίσετε τη σύσταση του αερίου μίγματος σε mol στη X.I.3.

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:



γ. i. Εισάγουμε στην αρχική χημική ισορροπία (X.I.1) 2 mol αδρανούς αερίου (π.χ. He), διατηρώντας τον όγκο και τη θερμοκρασία του δοχείου σταθερή. Ποιος είναι ο αριθμός mol των ουσιών μετά από αρκετό χρονικό διάστημα. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

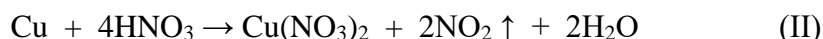
ii. Αν στο προηγούμενο ερώτημα διατηρούνται σταθερές η συνολική πίεση και η θερμοκρασία (και όχι ο όγκος του δοχείου) και εισάγουμε 27 mol (αντί 2 mol) του αδρανούς αερίου τότε:

1. Να εξηγήσετε την επίδραση της προσθήκης του αδρανούς αερίου στην ισορροπία.

2. Να υπολογίσετε τη σύσταση σε mol του αερίου μίγματος στο δοχείο μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας (X.I.4) αν ισχύει στην ισορροπία: $\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4}{1}$

3. Να υπολογίσετε τον λόγο των όγκων $\frac{V_1}{V_4}$ του δοχείου στις χημικές ισορροπίες X.I.1 και X.I.4 αντίστοιχα.

δ. Το NO_2 μπορεί να παρασκευαστεί και με την αναγωγή πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3) από μέταλλα. Κράμα χαλκού (Cu) και αργύρου (Ag) μάζας 38,75 g αντιδρά πλήρως με πυκνό διάλυμα που περιέχει 1,2 mol HNO_3 , σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:



Το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται με νερό μέχρι όγκου 2 L, οπότε σχηματίζεται διάλυμα (Y1) που έχει $\text{pH} = 1$ και θερμοκρασία 25 °C.

i. Να υπολογίσετε τη σύσταση του κράματος σε mol. Δίνονται $A_r(\text{Cu}) = 63,5$ και $A_r(\text{Ag}) = 108$.

ii. Τον όγκο του αερίου NO_2 που εκλύεται σε stp. συνθήκες.

ε. Υδατικό διάλυμα (Y2) περιέχει το διπρωτικό οξύ H_2A και έχει pH ίσο με το pH του διαλύματος Y1. Να υπολογίσετε:

1. Τη συγκέντρωση c_2 στο διάλυμα Y2 και τον βαθμό ιοντισμού α_2 του οξέος H_2A σ' αυτό. Το διπρωτικό οξύ H_2A είναι ισχυρό στο πρώτο στάδιο ιοντισμού και ασθενές στο δεύτερο, για το οποίο ισχύει: $K_{a,2} = 10^{-4}$.

2. Τον αριθμό mol στερεού NaOH που πρέπει να προσθέσουμε (χωρίς μεταβολή όγκου), σε 2 L του διαλύματος Y2, ώστε να προκύψει διάλυμα (Y3) που έχει pH :

i. 4

ii. 8,5

iii. 13.

Τα διαλύματα Y_2 και Y_3 βρίσκονται σε θερμοκρασία $25\text{ }^\circ\text{C}$ όπου $K_w = 10^{-14}$.

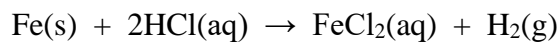
στ. i. Το άτομο του αργύρου (Ag) έχει στη θεμελιώδη κατάσταση τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σε τροχιακά με $m_l = 2$. Όλα τα τροχιακά της $(n-1)d$ υποστιβάδας (όπου $n =$ κύριος κβαντικός αριθμός της εξωτερικής στιβάδας) είναι πλήρως συμπληρωμένα. Επίσης ο ατομικός αριθμός του αργύρου είναι ο ελάχιστος από τους ατομικούς αριθμούς όλων των στοιχείων που έχουν αυτή την ιδιότητα.

• Ο χαλκός (Cu) βρίσκεται στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα με τον άργυρο και έχει μικρότερη ατομική ακτίνα απ' αυτόν.

• Ο σίδηρος (Fe) βρίσκεται στην ίδια περίοδο με τον χαλκό και έχει άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin (m_s) όλων των ηλεκτρονίων του στη θεμελιώδη κατάσταση ίσο με δύο (2).

Να βρεθούν οι ατομικοί αριθμοί των τριών στοιχείων και η θέση τους στον περιοδικό πίνακα.

ii. Ποσότητα Fe ($A_r = 56$) ίση με 16,8 g σε μορφή κόκκων προστίθεται σε 500ml διαλύματος HCl συγκέντρωσης 1 M, οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση που περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση.



1. Αν η σταθερά ταχύτητας k έχει μονάδες $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, να γράψετε το νόμο της ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης.

2. Σε χρόνο $t = 100\text{ s}$ από την έναρξη της αντίδρασης η ωσμωτική πίεση του διαλύματος που υπάρχει στο δοχείο είναι ίση με το 80% της ωσμωτικής πίεσης του διαλύματος HCl 1 M στην ίδια θερμοκρασία. Να υπολογίσετε τον όγκο του αερίου H_2 που εκλύεται σε stp συνθήκες στο χρονικό διάστημα $(0 - 100)\text{ s}$. Η υδρόλυση των ιόντων Fe^{2+} να θεωρηθεί αμελητέα.

3. Να εξετάσετε αν σε κάποια χρονική στιγμή t μετά την έναρξη της αντίδρασης είναι δυνατόν να ισχύει:

$$\frac{\Pi_{\text{αρχ}}}{\Pi_t} = \frac{10}{7} \text{ όπου } \Pi_{\text{αρχ}} \text{ η ωσμωτική πίεση του αρχικού διαλύματος HCl 1 M και } \Pi_t \text{ η ωσμωτική πίεση του}$$

διαλύματος του δοχείου τη χρονική στιγμή t στην ίδια θερμοκρασία.

4. Να εξετάσετε αν στο χρονικό διάστημα $(0 - 50)\text{ s}$ είναι δυνατόν η μέση ταχύτητα της αντίδρασης να είναι ίση με $2\cdot 10^{-3}\text{ M/s}$.

5. Σε κοινό σύστημα αξόνων να σχεδιάσετε τα διαγράμματα $n(\text{H}_2) - t$, όταν η ποσότητα του Fe (16,8 g) που προστίθεται στα 500 ml του διαλύματος HCl συγκέντρωσης 1 M, είναι σε μορφή κόκκων και όταν είναι σε μορφή σύρματος.

Σύντομες απαντήσεις

α. i. ${}^7\text{N}$, ${}^8\text{O}$.

ii. Το άζωτο έχει ημισυμπληρωμένη την 2p υποστιβάδα.

iii. 1. Μη πολικά μόρια. **2.** Το O_2 έχει ψηλότερο σημείο βρασμού (ζέσης).

iii. Μείωση διαλυτότητας N_2 . Διπόλου – στιγμιαίου διπόλου.

β. i. 1. 1,5 mol N_2O_4 3 mol NO_2 . **2.** $\frac{p_1}{p_2} = \frac{8}{3}$ **3.** $\frac{p_1}{p'_1} = \frac{3}{1}$

ii. 1. $\theta' < \theta$, **2.** 1,8 mol N_2O_4 , 2,4 mol NO_2 .

γ. i. 2 mol N_2O_4 , 2 mol NO_2 , 2 mol του αδρανούς αερίου.

ii. 1. Μετατόπιση δεξιά. **2.** 1 mol N_2O_4 , 4 mol NO_2 . 27 mol του αδρανούς αερίου. **3.** $\frac{V_1}{V_4} = \frac{1}{8}$.

δ. i. 0,1 mol Cu 0,3 και mol Ag, **ii.** 11,2 L.

ε. 1. $c_2 = 0,1 \text{ M}$ και $\alpha_2 = 10^{-3}$ **2. i.** 0,3 mol, **ii.** 0,4 mol, **iii.** 0,6 mol.

στ. i. ${}_{47}\text{Ag}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{26}\text{Fe}$.

ii. 1. $v = k[\text{HCl}]^2$ **2.** 4,48 L H_2

3. Όχι αφού πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του Fe

4. Όχι αφού στο χρονικό διάστημα (0 – 100) s η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι $4 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$.

5. Και στις δύο περιπτώσεις παράγονται 0,25 mol H_2 . Στην περίπτωση των κόκκων η αντίδραση ολοκληρώνεται πιο γρήγορα.