

Θεμα 56: - Λύση

(1)

α) x_1 : μόνη ηλεκτρονία αζώτου και x_2 : μόνη οξυγόνου
 $x_1 + x_2 = 5$ και $x_1 = x_2 + 1$. Άρα $x_1 = 3$ και $x_2 = 2$

$N: 1s^2 2s^2 2p^3$
 $O: 1s^2 2s^2 2p^2$ ή $2p^4$ } Επειδή το O έχει μικρότερη ατμική από
 το N βρίσκεται δεξιά του N στον
 ή δομή των είναι: $1s^2 2s^2 2p^4$.

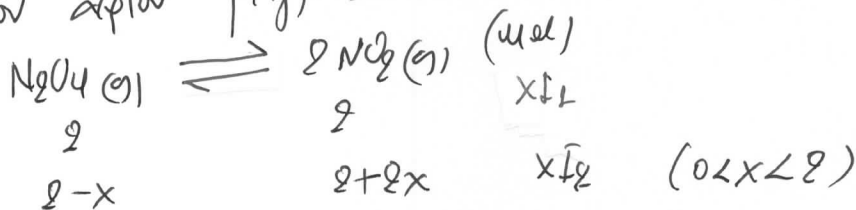
Τελικά: $7N, 8O$

ii) Το άτομο του N έχει ημιόμοιωμα των $2p$ υποβιβάδα (αυξημένη σταθερότητα). Είναι ευκολότερο να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα συμπληρωμένο ατομικό τροχιακό λόγω των ηλεκτρονικών απώσεων (ατομό O) παρά από ένα ημιόμοιωμα ατομικό τροχιακό (ατομό N).

iii) 1) N_2, O_2 : Μη πόλικα μόρια ομοζα $\mu = 0$
 2) οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του N_2 όπως και μεταξύ των μορίων O_2 είναι δυνάμεις London. Επειδή $M_r(O_2) > M_r(N_2)$ είναι ισχυρότερο στο O_2 ομοζα εμφανίζει ψηφότερο σημείο βρασμού.

iv) Κοζα των επανοδο των δυν δυν επιφανεία έχουμε μείωση της πίεσης εισόδου μείωση της διαλυτότητας του N_2 στο αμα. Έτσι δημιουργείται φούσκωμα που μπορεί να προκαλέσει βλάβη ή παραμόρφωση των, απορραξη αερίων κ/λ. Αναπνεύονται δυνάμει δυν του (H_2O) - βιγμιαίου δυνδου (N_2).

β) i) Αυξανοντας τον ογκο του δυνδου (αμα ελαττωνοντας την ογκο πίεση του μαιγματος ισορροπίας) η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά ώστε να αυθδου ζα ογκο μελ του αριου μαιγματος και αρα η δυνδου πίεση.



$x/2: K_c = \frac{(2/V)^2}{2/V} = 2/V$

$x/2: K_c = \frac{(2+2x/3V)^2}{(2-x/3V)} = \frac{(2+2x)^2}{(2-x) \cdot 3V}$

} $\Rightarrow x = 0,5$ ή $x = -4$ ακορρ.

1) Η σύσταση των μίγματος X_{I_1} είναι:
1,5 mol N_2O_4 και 3 mol NO_2

$$\left. \begin{array}{l} X_{I_1}: P_1 \cdot V = n_1 RT \\ X_{I_2}: P_2 \cdot 3V = n_2 RT \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_1}{3P_2} = \frac{n_1}{n_2} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{4}{15}$$

Αρα προκύπτει: $\frac{P_1}{P_2} = \frac{12}{45}$ ή $\frac{P_1}{P_2} = \frac{4}{15}$ (1)

$$\left. \begin{array}{l} X_{I_1}: P_1 \cdot V = n_1 RT \\ V'_1 = 3V: P'_1 \cdot 3V = n_1 RT \end{array} \right\} \Rightarrow P_1 \cdot V = P'_1 \cdot 3V \Rightarrow \frac{P_1}{P'_1} = \frac{3}{1} \text{ (2)}$$

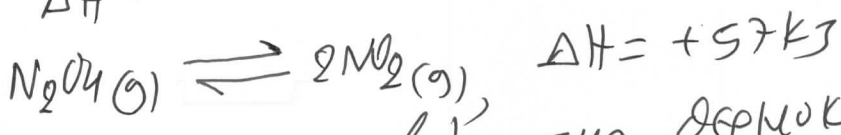
Από τη σχέση (1) προκύπτει $P_2 = \frac{3}{8} P_1 = 0,375 P_1$

και από τη σχέση (2) προκύπτει $P'_1 = \frac{1}{3} P_1 = 0,333 P_1$

Αν λάβει ισχύει: $P_1 > P_2 > P'_1$ αφού τα βήματα των επιβαρύνσεων του όγκου ή της υπόπλησης είναι $(P'_1 = \frac{P_1}{3})$ και έτσι συνεχώς το σύστημα τείνει να αντιστρέψει τη μεταβολή αλλά δεν συν-αντιστρέφει ($P_2 = 0,375 P_1$)

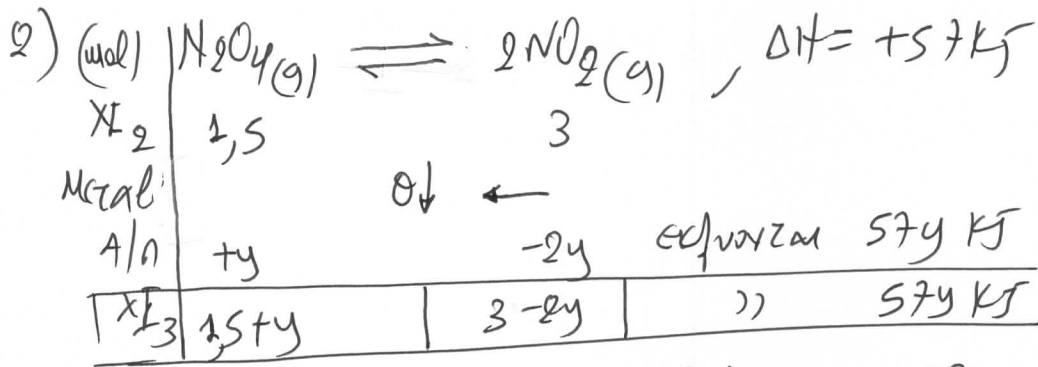
ii) Υπολογίστε τη ΔH της αντίδρασης (I) από τις ΔH_1 και ΔH_2 .

Γίνεται: $\Delta H = -\Delta H_1 + 2\Delta H_2 = -9 + 66 = +57 \text{ kJ}$



1) Αφού με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και μέχρι των αντιστάσεων της θερμότητας αυξάνεται η ΔH (από την εξίσωση) όπως είναι η σχέση με την ΔH της αντίδρασης. Άρα $\theta' < \theta$

(3)



Επιπλέον δοχών: $57y = 17,1$ ή $y = 0,3$. Άρα η σύσταση των μεταβών XI_3 είναι:
 1,8 mol N_2O_4 και 2,4 mol NO_2

δ) i) Με την προσθήκη των αδρανών αερίων αυξάνουν τα mol των αερίων του συστήματος. Άρα ο όγκος και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερά έχουμε αύξηση της $P_{ολ}$ η οποία όμως δεν συμπεριλαμβάνει τα XI άρα δεν μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις των N_2O_4 και των NO_2 (σταθερός όγκος και δεν αντιδρούν με το αδρανές αέριο). Άρα δεν έχουμε μεταβολή της K_c ούτε των ταχυτήτων των δύο αντιδρώντων αντιδράσεων. Άρα η ταχύτητα παραμένει ή ισορροπία και το δοχείο κλειστό: 2 mol N_2O_4 - 2 mol NO_2 και 2 mol των αδρανών αερίων.

ii) 1) Με την προσθήκη των αδρανών αερίων αυξάνουν τα mol των αερίων του συστήματος. Η πίεση παραμένει σταθερή οπότε αυξάνεται ο όγκος του δοχείου. Στη συνέχεια αυξάνεται η όγκη πίεση των δύο αερίων της ισορροπίας (N_2O_4 , NO_2) εξαιτίας των αερίων της πίεσης είναι ίση με την όγκη πίεση των αερίων του δοχείου (N_2O_4 , NO_2 , αδρανές αέριο). Επιπλέον η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά.

(4)

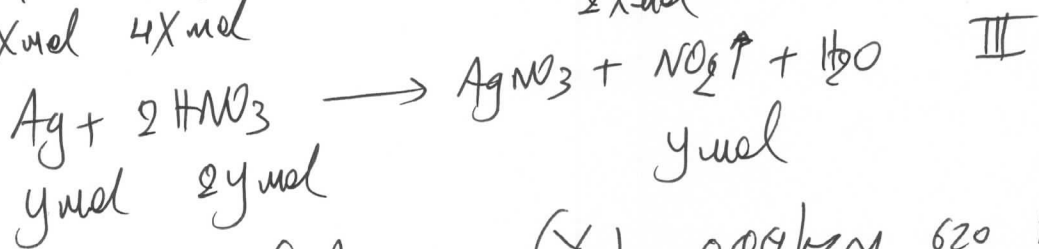
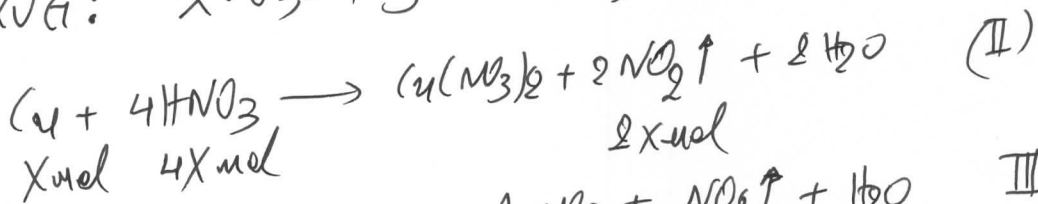
2)	mol	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2$
	XI _L	2 2
	Μεταβ.	↑
	ΑΠ	-λ +2λ
	XI ₄	2-λ 2+2λ

Ισχύει: $\frac{n_{NO_2}}{n_{N_2O_4}} = \frac{4}{1}$ ή $\frac{2+2\lambda}{2-\lambda} = 4$ ή $\lambda = 1$

Επομένως το δοχείο συμ XI₄ περιέχει:
 1 mol N₂O₄ - 4 mol NO₂ και 2 mol αέρα ως αέριο.

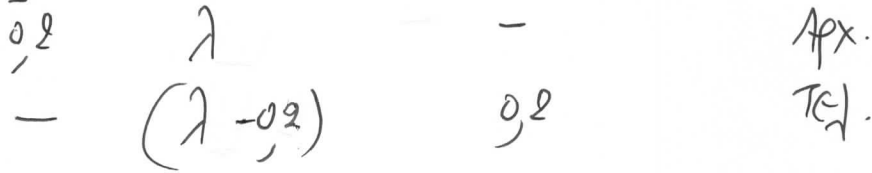
3) XI_L: $P \cdot V_L = n_L R T$
 XI₄: $P \cdot V_4 = n_4 R T$ } $\Rightarrow \frac{V_L}{V_4} = \frac{n_L}{n_4}$ ή $\frac{V_L}{V_4} = \frac{4}{5+27} = \frac{4}{32}$
 Επομένως ισχύει επίσης: $\frac{V_L}{V_4} = \frac{1}{8}$

δ) i) Έστω x mol και y mol οι ποσότητες Cu και Ag που περιέχονταν στα 38,75g του κράτους αβυθόβουρα.
 Ισχύει: $x \cdot 63,5 + y \cdot 108 = 38,75$ (1)



Το pH του διαλύματος (II) οφείλεται στα 620 HNO₃ που έχει περιεχθεί.

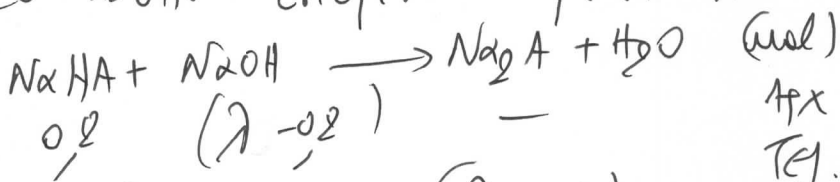
(7)



Η περιεκσία του NaOH αχέδρα με το παραγόμενο NaHA.



- Αν $\lambda - 0,2 = 0,2$ ή $\lambda = 0,4$ προκύπτει διάλυμα Na_2A που είναι βασικό ($\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$) οπότε αλκαλινεύεται. Το ίδιο φαινόμενο ισχύει αν περιελάβει το NaOH. Επομένως πρέπει να περιελάβει το NaHA



Διότι προκύπτει ουδέτερο διάλυμα $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ με συγκέντρωση: $[\text{HA}^-] = \frac{0,4 - \lambda}{2} \text{ M} = C_{\text{αξέδρα}}$ και

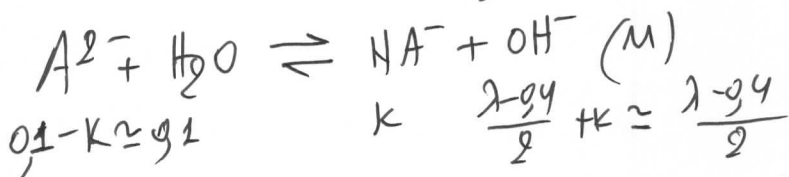
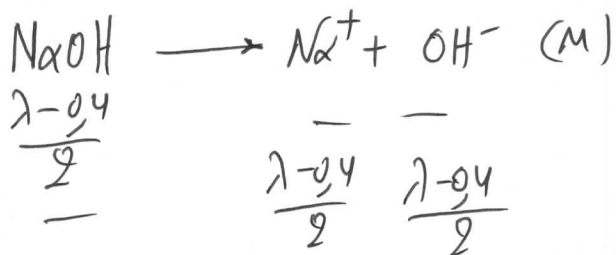
$$[\text{A}^{2-}] = \frac{\lambda - 0,2}{2} \text{ M} = C_{\text{βασύς}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} \frac{C_{\text{αξέδρα}}}{C_{\text{βασύς}}} \quad \text{ή} \quad 10^{-4} = 10^{-4} \frac{C_{\text{αξέδρα}}}{C_{\text{βασύς}}} \quad \text{ή}$$

ή $C_{\text{αξέδρα}} = C_{\text{βασύς}}$. Τελικά προκύπτει $\lambda = 0,3$ δηλαδή πρέπει να προστεθούν 0,3 mol στο διάλυμα (12) για να προκύψει διάλυμα με $\text{pH} = 4$

(9)

με συγκέντρωση $\frac{\lambda - 0,4}{2} M$ και $\frac{0,2}{2} = 0,1 M$ αντίστοιχα.



Έχουμε: $pH = 13$ ή $pOH = 1$ ή $[OH^-] = 0,1 M$

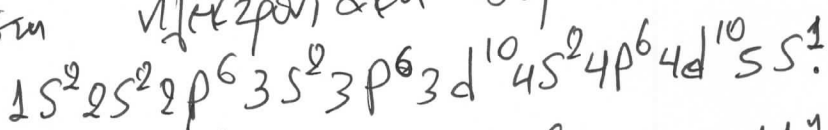
$$K_b(A^{2-}) = 10^{-10} = \frac{K \cdot 0,1}{0,1} \text{ ή } K = 10^{-10} (K < 0,1)$$

Διψάσει η $[OH^-]$ του διαλύματος καθορίζεται από την ισχύουσα βάση $NaOH$ (αλλάξιμο) οπότε

$$\text{ισχύει: } \frac{\lambda - 0,4}{2} = 0,1 \text{ ή } \lambda - 0,4 = 0,2 \text{ ή } \lambda = 0,6.$$

Επομένως απαιτούνται 0,6 mol $NaOH$ να προστεθούν στα 2L του διαλύματος (1/2) ώστε να προκύψει διάλυμα με $pH = 13$.

62) ii. Για να ισχύει $nl = 2$ πρέπει $l \geq 2$. Επομένως $nl = 2$ μπορούν να έχουν τροχιακά d, f, \dots υποβιβάδων. Αφού το άτομο του Ag έχει 46 βιβάδα ηλεκτρονία με $nl = 2$ θα έχουμε δύο βιβάδα υποβιβάδα $3d$ και δύο βιβάδα υποβιβάδα $4d$ η οποία θα είναι η ύψως συμπληρωμένη σύμφωνα με την ερμηνεία επομένως ο ελάχιστος ατομικός αριθμός αντιστοιχεί βιβάδα ηλεκτρονική δομή:



Άρα $47Ag$, $51Sb$ περίοδοι και 11^{\pm} ομάδα.

(10)

• Ο χαλκός βρίσκεται στην ίδια ομάδα του Π.Π με τον Ag δηλαδή στην 11^η ομάδα οπότε έχει εξωτερική δομή $(n-1)d^{10}ns^1$. Εφ' όσον έχει μικρότερη ατομική ακτίνα από τον Ag βρίσκεται στην 4^η περίοδο (τα στοιχεία του τόπου d ξεκινάνε από την 4^η περίοδο) οπότε $n=4$. Έτσι η ηλεκτρονιακή του δομή είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

Άρα εφόσον, 4^η περίοδος και 11^η ομάδα.

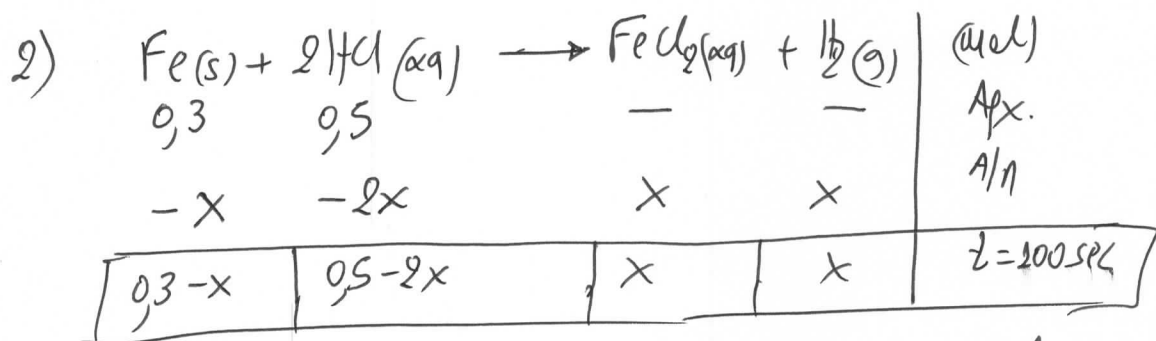
• Ο Fe βρίσκεται στην ίδια περίοδο με τον Cu δηλαδή βρίσκεται στην 4^η περίοδο. ($n_{εξ}=4$). Εφ' όσον έχει $\Sigma m_s = 2$ το άτομο του Fe στην θεμελιώδη κατάσταση έχει τέσσερα (4) μονήρη ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στην 3d υποστιβάδα.

Η περιζωσμένη $3d^4 4s^2$ που προβλέπεται από την αρχή δομής έχει διατιθέσιμα παραπάνω από την αρχή $3d^5 4s^1$ λόγω της αυξημένης σταθερότητας της ημιδουλειμμένης $3d$ υποστιβάδας. Επομένως η περιζωσμένη αυτή εμφανίζεται επί (6) μονήρη ηλεκτρόνια δηλαδή $\Sigma m_s = 3$ οπότε απορρίπτεται.

Η περιζωσμένη $3d^6 4s^2$ είναι δίκαιη οπότε η ηλεκτρονιακή δομή του Fe στην θεμελιώδη κατάσταση είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Άρα εφόσον, 4^η περίοδος, 8^η ομάδα.

ii) 1) Οι μοριακές του βεβαίως ταχυμυίας & είναι $M^{1-2} \cdot s^{-1}$ ονοζε αφο του μοριακά $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ η $M^{-1} \cdot s^{-1}$ προκλινζα οζι η αβζιδραβι είναι 2^η τάξμ. βιαδι ο Fe είναι βεβαίως ο ζυ-ζωφκός νόμος ταχυμυίας είναι: $v = k [HCl]^2$



Το αρχικό διάλυμα HCl περιέχει 0,5 mol HCl ονοζε εχμ $2 \cdot 0,5 = 1 \text{ mol}$ βωπαζι βιω (H_3O^+, Cl^-) βε οζκο 500 mL. Το διάλυμα ζυ χροβικμ βζυζμ $t = 200 \text{ sec}$ περιεχμ ($0,5 - 2x$) mol HCl η $2(0,5 - 2x) = (1 - 4x)$ mol ιορζωμ H_3O^+, Cl^- και x mol $FeCl_2$ η $3x$ mol ιορζωμ Fe^{2+} και e^- . Συνοζιμα ζο διάλυμα ζυ χροβικμ βζυζμ $t = 100 \text{ sec}$ περιεχμ $1 - 4x + 3x = (1 - x)$ mol βωπαζι βιω βε οζκο 500 mL. Δυζαβι ιβζωμ οι βζεβας:

$$\Pi_{\text{αρχ}} = \frac{1 \cdot RT}{0,5} \quad \text{και} \quad \Pi_{(t=100)} = \frac{(1-x)RT}{0,5}$$

Ομω $\Pi_{(t=100)} = 0,8 \Pi_{\text{αρχ}}$ η $\frac{(1-x)RT}{0,5} = 0,8 \frac{1 \cdot RT}{0,5}$.

Προκλινζα $x = 0,2$. βνοζομωσ ποραζομζα 0,2 mol H_2 βνζαβι 4,48 L (STP) ζυ χροβικμ βζυζμ $t = 100 \text{ sec}$

(12)

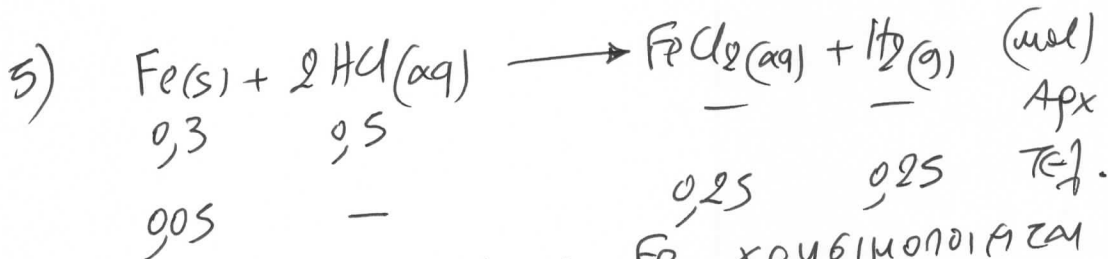
3) Ανο zu έχου $\frac{\mu_{\text{αρχ}}}{\mu_{\text{t}}} = \frac{10}{7}$ και με zuν 181α διαδινασία zuν ερωzuμαzu (2) προκuνzu $x=0,3$.

Αυzu ομuς έu είναι έuα zuν αρου $0,5-2x < 0$.

Εuαδu ο Fe έuοκuε zu σε ηερίoθuα u ανzuέuα u ελoκuέuε zu όταν ανzuέuα u ηέuου zu $0,5 \text{ mol}$ ΗCl έuαδu u ηερίoθu zu u x είναι $0,25$.

4) Η μεu zuν zuν ανzuέuα u 6zu xροuκο έuαδu $(0-100) \text{ sec}$ είναι: $v = \frac{\Delta[\text{FeCl}_2]}{\Delta t} = \frac{0,4}{100} \text{ M/s}$

έuαδu $v = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$. Εuαδu u zuν zuν ανzuέuα u είναι ηερίoθu 6zu αρχu και έuαδu u προoδuзу u μεu zuν zuν 6zu xροuκο έuαδu $(0-50) \text{ sec}$ θα είναι ηερίoθu από $2 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$.



zu ηερίoθu ηου ο Fe χρuεuοuοuα zu με ηορρu κοκκu έuα ηερίoθu έuαδu u αρχu zuν zuν έuαδu ηερίoθu και u ανzuέuα u ελoκuέuε zu σε ηερίoθu xροuκο έuαδu

