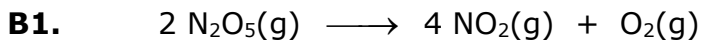


**ΘΕΜΑ Α****A1. β****A2. γ****A3. α****A4. β****A5. δ****ΘΕΜΑ Β**

Ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή:  $u = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^x$  οπότε  $k = \frac{u}{[\text{N}_2\text{O}_5]^x}$

Οι μονάδες της σταθεράς  $k$  είναι επομένως  $\frac{\text{M} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{M}^x} = \text{M}^{1-x} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Όμως, δίνεται ότι  $k = 0,08 \text{ s}^{-1}$ , άρα  $x = 1$ .

Δηλαδή, ο νόμος ταχύτητας είναι:  $u = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$ .

**α.** Εφόσον ο εκθέτης της συγκέντρωσης  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  στον νόμο ταχύτητας δεν συμπίπτει με τον στοιχειομετρικό συντελεστή του  $\text{N}_2\text{O}_5$  στη χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση, η αντίδραση δεν είναι απλή. Η πρόταση είναι ΣΩΣΤΗ.

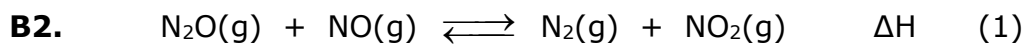
**β.** Όταν χρησιμοποιηθούν αρχικά  $n \text{ mol N}_2\text{O}_5$ :  $u_0 = k \cdot \frac{n}{V}$

Όταν χρησιμοποιηθούν αρχικά  $2n \text{ mol N}_2\text{O}_5$ :  $u_0' = k \cdot \frac{2n}{V}$

Δηλαδή  $u_0' = 2u_0$ , επομένως η πρόταση είναι ΣΩΣΤΗ.

**γ.** Όταν χρησιμοποιηθούν αρχικά  $n \text{ mol N}_2\text{O}_5$  σε δοχείο όγκου  $2V$ :  $u_0'' = k \cdot \frac{n}{2V}$

Δηλαδή  $u_0'' = \frac{u_0}{2}$ , επομένως η πρόταση είναι ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ.

**α)** ΣΩΣΤΟ το (iv)

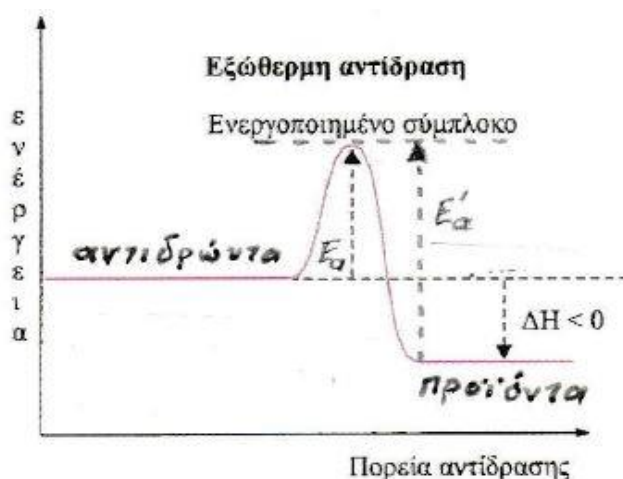
**β)** Εφόσον  $E_a < E_a'$ , από το διάγραμμα «Ενθαλπία - πορεία αντίδρασης» προκύπτει ότι η (1) είναι εξώθερμη αντίδραση (προς τα δεξιά).

Στο δοχείο Δ1 η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους  $\theta^\circ\text{C}$  και η τελική συγκέντρωση του Γ είναι, έστω,  $x \text{ M}$ .

Στο δοχείο Δ2, με τα θερμομονωτικά τοιχώματα, η θερμότητα που παράγεται από την εξώθερμη αντίδραση δεν απομακρύνεται, με συνέπεια να θερμαίνει το αντιδρών σύστημα.

Έτσι, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά -προς την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης- και η  $[\text{N}_2]$  μειώνεται, δηλαδή, η τελική  $[\text{N}_2]$  είναι μικρότερη από  $x \text{ M}$ .

Τελικά, η  $[\text{N}_2]$  είναι μεγαλύτερη στο δοχείο Δ1.



**B3.** Τα ζητούμενα στοιχεία είναι 4, με δομές:

A:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	3 <sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 14
B:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	3 <sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 16
Γ:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	4 <sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 4
Δ:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	4 <sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 10

Η ατομική ακτίνα μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο και αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Επομένως, τη μικρότερη ατομική ακτίνα από τα 4 στοιχεία έχει το Β, το οποίο βρίσκεται πιο δεξιά από το Α στην 3<sup>η</sup> περίοδο, ενώ βρίσκεται πιο δεξιά και πιο πάνω από τα στοιχεία Γ και Δ.

**B4.a)**  ${}_{31}\text{Ga}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

Κάθε υποστιβάδα s ( $\ell=0$ ) έχει 1 μόνο τροχιακό με  $m_\ell=0$ , κάθε υποστιβάδα p ( $\ell=1$ ) έχει 3 τροχιακά με  $m_\ell=-1,0,+1$  και κάθε υποστιβάδα d ( $\ell=2$ ) έχει 5 τροχιακά με  $m_\ell=-2,-1,0,+1,+2$ .

Επομένως, στο άτομο του Ga υπάρχει μόνο ένα τροχιακό με  $m_\ell=-2$  στην υποστιβάδα 3d. Επειδή δε, η 3d είναι συμπληρωμένη, οπότε κάθε τροχιακό της περιέχει 2e, συμπεραίνουμε ότι 2e στο άτομο αυτό χαρακτηρίζονται με  $m_\ell=-2$ .

**β)**  ${}_{3}\text{Li}: 1s^2 2s^1$  ή  $K^2 L^1$   
 ${}_{31}\text{Ga}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$  ή  $K^2 L^8 M^{18} N^3$

Το άτομο του Li έχει, σε θεμελιώδη κατάσταση, 2 ηλεκτρονιακές στιβάδες ενώ το δραστικό πυρηνικό φορτίο του (κατά προσέγγιση το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων) είναι  $3-1=2$ .

Το άτομο του Ga έχει, σε θεμελιώδη κατάσταση, 4 ηλεκτρονιακές στιβάδες ενώ το δραστικό πυρηνικό φορτίο του είναι  $31-28=3$ .

Προφανώς, στο συγκεκριμένο ζεύγος στοιχείων ο παράγοντας ΔΠΦ είναι επιδραστικότερος στη διαμόρφωση της τιμής της ατομικής ακτίνας και έτσι το Li έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Ga, παρότι έχει μικρότερο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων από αυτό.

## ΘΕΜΑ Γ

**Γ1.a)** Έστω N το πλήθος των φωτονίων που απαιτήθηκαν για τη θέρμανση του φαγητού. Η ενέργεια κάθε φωτονίου είναι  $h \cdot \frac{c}{\lambda}$ , οπότε η συνολική ενέργεια των N

φωτονίων είναι  $E_{\text{ολ}} = N \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda}$ , άρα  $N = \frac{E_{\text{ολ}} \cdot \lambda}{h \cdot c}$ .

Η  $E_{\text{ολ}}$  είναι ίση με τη θερμότητα που απορρόφησε το φαγητό στον φούρνο, οπότε αντικαθιστώντας:

$$E_{\text{ολ}} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ J}, \quad \lambda = 6,63 \cdot 10^{-3} \text{ m}, \quad h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \text{ και } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

προκύπτει  $N = 5 \cdot 10^{27}$ .

**β)** Για να ιοντιστεί 1 άτομο Η απαιτείται ενέργεια  $E_{\infty} - E_1 = 0 - E_1 = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ .

Πρέπει, δηλαδή, η ενέργεια του φωτονίου να είναι  $\geq 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ , ώστε να προκαλέσει ιοντισμό.

Η ενέργεια του φωτονίου είναι:

$$E = hf = h \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{4 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \approx 5 \cdot 10^{-19} \text{ J} < 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Επομένως, η συγκεκριμένη ακτινοβολία δεν μπορεί να προκαλέσει τον παραπάνω ιοντισμό.

**Γ2.** Ισομοριακό μίγμα:  $x$  mol A ( $C_kH_{2k}$ :  $M_r=14k$ ,  $k \geq 2$ ) και  $x$  mol B ( $C_vH_{2v+2}$ :  $M_r=14v+2$ ,  $v \geq 1$ )

Είναι  $m_{ολ} = 11,6$  g, επομένως θα ισχύει:  $x \cdot 14k + x \cdot (14v+2) = 11,6$  (1)

**α)** Υπολογίζουμε την ποσότητα του  $Br_2$  ( $M_r=160$ ) στο διάλυμά του:

Σε 100 mL δ/τος περιέχονται 4g  $Br_2$

Σε 800 mL » » ; = 32g  $Br_2$  δηλαδή  $n = \frac{32}{160} = 0,2$  mol  $Br_2$

Μόνο το αλκένιο αντιδρά με  $Br_2$ :  $C_kH_{2k} + Br_2 \rightarrow C_kH_{2k}Br_2$   
; = 0,2 mol      0,2 mol

Επομένως, το μίγμα περιείχε 0,2 mol A ( $C_kH_{2k}$ ) και 0,2 mol B ( $C_vH_{2v+2}$ ).

**β)** Αντικαθιστώντας στην (1)  $x=0,2$  προκύπτει  $k+v=4$ .

Εφόσον  $k \geq 2$  και  $v \geq 1$ , οι πιθανοί συνδυασμοί είναι:

(i)  $k=2$ ,  $v=2$  οπότε A:  $CH_2=CH_2$  και B:  $CH_3CH_3$

(ii)  $k=3$ ,  $v=1$  οπότε A:  $CH_3CH=CH_2$  και B:  $CH_4$

Επειδή το αλκένιο A με προσθήκη νερού δίνει κύριο και δευτερεύον προϊόν, δεν μπορεί να είναι το αιθένιο. Επομένως:

A:  $CH_3CH=CH_2$ , B:  $CH_4$ , Γ:  $CH_3CH(OH)CH_3$

**Γ3.**  $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2 HCl(g)$        $\Delta H = -180$  KJ      (1)

$I_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2 HI(g)$        $\Delta H = 50$  kJ      (2)

**α)** Μίγμα M1:  $x$  mol  $Cl_2$  και  $y$  mol  $I_2$

Σύμφωνα με την (1) παράγονται  $2x$  mol  $HCl$  και εκλύονται  $180x$  kJ.

Σύμφωνα με τη (2) παράγονται  $2y$  mol  $HI$  και απορροφώνται  $50y$  kJ.

Συνολικά εκλύονται 88 kJ, οπότε θα ισχύει:  $180x - 50y = 88$  (I)

Τα  $2x$  mol  $HCl$  και τα  $2y$  mol  $HI$  αντιδρούν πλήρως με αιθένιο:

$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2Cl$   
; = 2x mol      2x mol

$CH_2=CH_2 + HI \rightarrow CH_3-CH_2I$   
; = 2y mol      2y mol

Η ποσότητα αιθενίου που αντέδρασε ήταν  $n = \frac{44,8}{22,4} = 2$  mol, άρα  $2x + 2y = 2$  ή

$x + y = 1$  (II)

Από τις (I) και (II) προκύπτει  $x = 0,6$  και  $y = 0,4$ .

Δηλαδή, το μίγμα M1 περιείχε 0,6 mol  $Cl_2$  και 0,4 mol  $I_2$

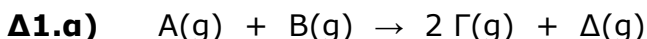
**β)** Μίγμα M2:  $\omega$  mol  $Cl_2$  και  $\phi$  mol  $I_2$

Σύμφωνα με την (1) όταν αντιδρούν  $\omega$  mol  $Cl_2$ , εκλύονται  $180\omega$  kJ.

Σύμφωνα με τη (2) όταν αντιδρούν  $\phi$  mol  $I_2$ , απορροφώνται  $50\phi$  kJ.

Εφόσον δεν παρατηρείται θερμική μεταβολή, θα ισχύει  $180\omega - 50\phi = 0$  ή  $\frac{\omega}{\phi} = \frac{5}{18}$ .

## ΘΕΜΑ Δ



Εφόσον η αντίδραση είναι απλή, οι εκθέτες των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων στον νόμο της ταχύτητας θα συμπίπτουν με τους στοιχειομετρικούς τους συντελεστές στη χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση.

Δηλαδή, ο νόμος της ταχύτητας είναι:  $u = k[A][B]$

Είναι γνωστή η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης. Μπορούμε, λοιπόν, να υπολογίσουμε την τιμή της σταθεράς ταχύτητας  $k$  από τον νόμο ταχύτητας, αν υπολογίσουμε πρώτα τις συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων στην έναρξη της αντίδρασης. (ΠΡΟΣΟΧΗ: Οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται με την ανάμιξη!)

Το διάλυμα της ουσίας Α περιέχει  $n_A = c_A V_A = 0,06 \text{ mol A}$ .

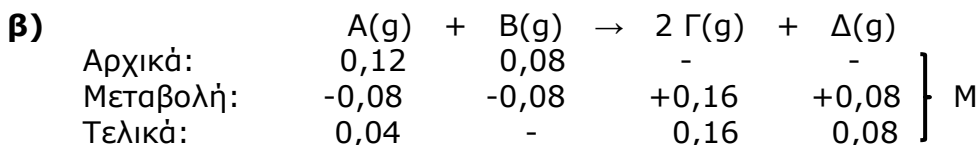
Το διάλυμα της ουσίας Β περιέχει  $n_B = c_B V_B = 0,04 \text{ mol B}$ .

Ακριβώς μετά την ανάμιξη, δηλαδή στην έναρξη της αντίδρασης, το διάλυμα έχει όγκο  $V = V_A + V_B = 0,5 \text{ L}$  και περιέχει  $0,06 \text{ mol A}$  και  $0,04 \text{ mol B}$ . Επομένως, οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων (για τις οποίες  $u = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) είναι

$$[A] = \frac{0,06 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,12 \text{ M} \quad \text{και} \quad [B] = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,08 \text{ M}.$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω τιμές στον νόμο ταχύτητας, προκύπτει:

$$k = \frac{u}{[A][B]} = \frac{9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,12 \text{ mol/L}) \cdot (0,08 \text{ mol/L})} = \mathbf{0,01 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}}$$



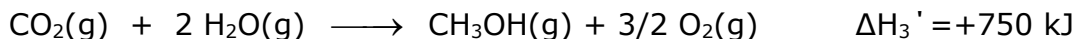
Επομένως, μετά το τέλος της αντίδρασης το διάλυμα περιέχει τις ουσίες Α, Γ και Δ με συγκεντρώσεις:  $[A]=0,04 \text{ M}$ ,  $[\Gamma]=0,16 \text{ M}$  και  $[\Delta]=0,08 \text{ M}$

**Δ2.α)** Από τις τρεις θερμοχημικές εξισώσεις που δίνονται, με εφαρμογή των νόμων Lavoisier-Laplace και Hess, προκύπτουν τα εξής:

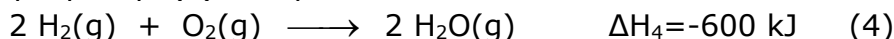
- πολλαπλασιάζουμε την (2)  $\times 1/2$ :



- αντιστρέφουμε την (3) πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα  $\times 1/2$ :



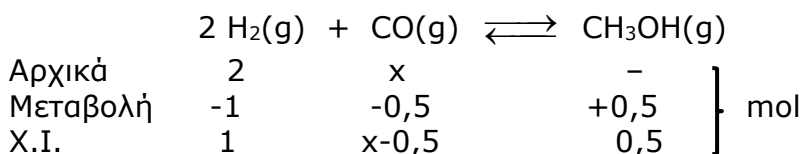
- γράφουμε την (4) όπως είναι:



Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



Εφόσον, λοιπόν, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εκλύθηκαν  $65 \text{ kJ}$ , συμπεραίνουμε ότι αντέδρασαν  $0,5 \text{ mol CO}$ . Οπότε:



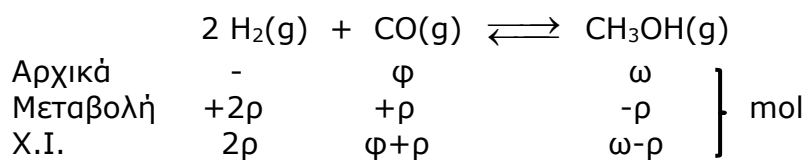
Στη Χ.Ι.:  $K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = 1$ , με αντικατάσταση προκύπτει . . .  $x=5$

Το CO βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως η απόδοση  $\alpha = \alpha_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} = 0,5$  ή 50%.

**β)** Είναι  $Q_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = \frac{0,01}{(0,1)^2 \cdot 1} = 1$ , δηλαδή  $Q_c = K_c$ , οπότε το μίγμα βρίσκεται

σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Επομένως, η ποσότητα του της  $\text{CH}_3\text{OH}$  δεν θα μεταβληθεί, αφού δεν θα πραγματοποιηθεί αντίδραση.

**γ)** Έστω  $\varphi$  mol CO και  $\omega$  mol  $\text{CH}_3\text{OH}$  στο αρχικό μίγμα. Εφόσον δεν υπάρχει ποσότητα  $\text{H}_2$  στο μίγμα αυτό, θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά:



Το τελικό μίγμα είναι ισομοριακό, οπότε:  $2\rho = \varphi + \rho$  δηλαδή  $\varphi = \rho$   
και  $2\rho = \omega - \rho$  δηλαδή  $\omega = 3\rho$

Στη Χ.Ι. είναι:  $n_{\text{H}_2} = n_{\text{CO}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2\rho$  mol σε όγκο  $V = 4$  L.

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = 1 \text{ \acute{a}ρα } \frac{\frac{2\rho}{4}}{\left(\frac{2\rho}{4}\right)^2 \cdot \frac{2\rho}{4}} = 1 \text{ . . . και τελικά } \rho = 2.$$

Επομένως, το αρχικό μίγμα περιείχε 2 mol CO και 6 mol  $\text{CH}_3\text{OH}$ .