

**ΘΕΜΑ Α**

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

**ΘΕΜΑ Β**

**B1. Α - β - i    και    Β - α - ii**

Στο trans ισομερές, οι διπολικές ροπές των δύο δεσμών C-Cl είναι αντίθετες και δίνουν συνισταμένη ίση με το 0. Το ίδιο συμβαίνει και με τους δύο δεσμούς C-H. Έτσι το trans ισομερές έχει διπολική ροπή  $\mu_{ολ}=0$ .

Αντίθετα, στο cis ισομερές η διάταξη των δύο δεσμών C-Cl και των δύο δεσμών C-H είναι τέτοια, που να προκύπτει διπολική ροπή  $\mu_{ολ}\neq 0$ .

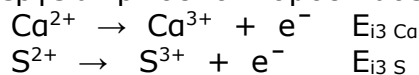
Εφόσον τα δύο ισομερή έχουν την ίδια  $M_r$ , ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις ασκούνται στο ισομερές cis, που τα μόριά του είναι πολικά -και στα δύο ισομερή έχουμε δυνάμεις διασποράς, αλλά στο cis έχουμε και δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Επομένως, το cis ισομερές θα παρουσιάζει το υψηλότερο σημείο βρασμού.

**B2.α)**  ${}_{20}\text{Ca}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$     4<sup>η</sup> περίοδος - ομάδα 2  
 ${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$                     3<sup>η</sup> περίοδος - ομάδα 16

**β)** 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 έχει το S, το οποίο βρίσκεται πιο δεξιά πιο πάνω από τα Ca στον περιοδικό πίνακα.

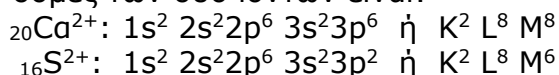
**γ)** Είναι  $E_{i3\text{Ca}} > E_{i3\text{S}}$ .

Η ενέργεια τρίτου ιοντισμού κάθε στοιχείου αναφέρεται στη μεταβολή:



Δηλαδή, στην απομάκρυνση ηλεκτρονίου από ιόν  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{S}^{2+}$  αντίστοιχα.

Οι δομές των δύο ιόντων είναι:



Τα δύο σωματίδια έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων (τρεις) και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2 στην K και 8 στην L). Το ιόν  ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$  όμως έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), οπότε η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι ισχυρότερη. Έτσι, το ιόν  ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$  έχει μικρότερο μέγεθος και απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το ιόν  ${}_{16}\text{S}^{2+}$ . Δηλαδή  $E_{i3\text{Ca}} > E_{i3\text{S}}$ .

**B3.** Κατά την αποδιέγερση  $L \rightarrow K$  εκπέμπεται φωτόνιο ενέργειας:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda_1} = E_2 - E_1 = \frac{E_1}{4} - E_1 = -\frac{3E_1}{4}, \text{ δηλαδή μήκους κύματος } \lambda_1 = -\frac{4hc}{3E_1} \quad (1)$$

Κατά την αποδιέγερση  $M \rightarrow L$  εκπέμπεται φωτόνιο ενέργειας:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda_2} = E_3 - E_2 = \frac{E_1}{9} - \frac{E_1}{4} = \frac{-5E_1}{36}, \text{ δηλαδή μήκους κύματος } \lambda_2 = -\frac{36hc}{5E_1} \quad (2)$$

Τέλος, κατά την αποδιέγερση  $M \rightarrow K$  εκπέμπεται φωτόνιο ενέργειας:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda_3} = E_3 - E_1 = \frac{E_1}{9} - E_1 = \frac{-8E_1}{9}, \text{ δηλαδή μήκους κύματος } \lambda_3 = -\frac{9hc}{8E_1} \quad (3)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (1) και (2) προκύπτει:  $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{5}{27}$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (1) και (3) προκύπτει:  $\frac{\lambda_1}{\lambda_3} = \frac{32}{27}$

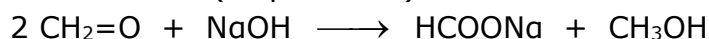
**B4.a)** Ο αναλυτικός συντακτικός τύπος της μεθανάλης είναι: 
$$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων μεταξύ του ατόμου C και των δύο ατόμων H αποδίδονται φαινομενικά στο άτομο C, το οποίο έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από αυτό του H.

Τα 2 κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων στον διπλό δεσμό μεταξύ του ατόμου C και του ατόμου O αποδίδονται φαινομενικά στο άτομο O, το οποίο έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από αυτό του C.

Έτσι, το φαινομενικό φορτίο του ατόμου C είναι 0 - «παίρνει 2 ηλεκτρόνια από τα άτομα H και «χάνει» 2 ηλεκτρόνια από το άτομο O- οπότε έχει **A.O.=0**.

**β)** Ο άνθρακας βρίσκεται αρχικά σε A.O.=0 στην ένωση CH<sub>2</sub>O. Κατά την αντίδραση, ένα μέρος του οξειδώνεται σε A.O.=+2 (στο HCOONa) και το υπόλοιπο ανάγεται σε A.O.=-2 (στην CH<sub>3</sub>OH).



## ΘΕΜΑ Γ

**Γ1.a)** **a**<sub>1</sub>. Rb                      **a**<sub>2</sub>. F                      **a**<sub>3</sub>. He

**a**<sub>4</sub>. H                      **a**<sub>5</sub>. Al                      **a**<sub>6</sub>. Mg

**a**<sub>7</sub>. Ni<sup>2+</sup>: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>8</sup>

**β)** <sub>13</sub>Al: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>                      <sub>30</sub>Zn: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>

Για να είναι παραμαγνητικό ένα στοιχείο, πρέπει τα άτομά του να περιέχουν ένα ή περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια. Επομένως το Al είναι παραμαγνητικό στοιχείο, καθώς διαθέτει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στην υποστιβάδα 3p.

Αντίθετα, ο Zn δεν είναι παραμαγνητικό στοιχείο, παρότι στοιχείο μετάπτωσης, αφού όλες οι υποστιβάδες του είναι συμπληρωμένες, με συνέπεια να μην διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο.

**γ)** σ.β.: HCl < HBr < HI < HF (δεσμός υδρογόνου!)

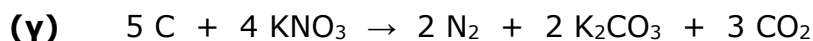
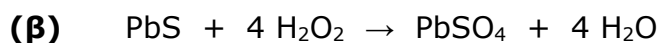
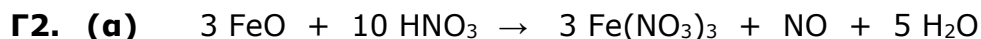
**δ)** H<sub>2</sub>: μη πολικά μόρια – δυνάμεις διασποράς  
HCl: πολικά μόρια – δυνάμεις διπόλου-διπόλου και διασποράς (M<sub>rHCl</sub>>M<sub>rH2</sub>)  
MgH<sub>2</sub>: ιοντική ένωση

σ.β.: H<sub>2</sub> < HCl < MgH<sub>2</sub>

Το MgH<sub>2</sub> παρουσιάζει το υψηλότερο σ.β. ως ιοντική ένωση.

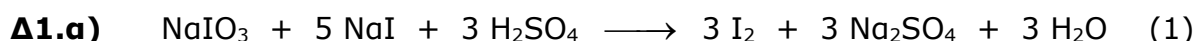
Το HCl παρουσιάζει υψηλότερο σ.β. από το H<sub>2</sub>, καθώς τα μόριά του είναι πολικά ενώ του H<sub>2</sub> όχι, ενώ και η M<sub>r</sub> του είναι μεγαλύτερη αυτής του H<sub>2</sub>. Έτσι οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου και διασποράς που ασκούνται μεταξύ των μορίων του HCl είναι πολύ ισχυρότερες των δυνάμεων διασποράς μεταξύ των μορίων του H<sub>2</sub>.

**ε) 1 - i , 2 - iii , 3 - ii**



Στην αντίδραση (α), από τα 10 μόρια  $\text{HNO}_3$  που αντιδρούν, τα ένα μόνο έχει οξειδωτική δράση αναγόμενο προς  $\text{NO}$ , ενώ τα υπόλοιπα 9 μόρια  $\text{HNO}_3$  δρουν βοηθητικά παρέχοντας ανιόντα  $\text{NO}_3^-$  στα κατιόντα σιδήρου. Δηλαδή, το 10% της συνολικής ποσότητας  $\text{HNO}_3$  που αντέδρασε είχε οξειδωτική δράση.

### ΘΕΜΑ Δ

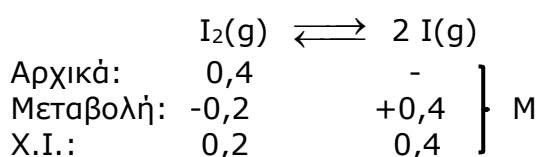


Στην αντίδραση (1):

- Το  $\text{NaIO}_3$  είναι το οξειδωτικό σώμα, καθώς το ιώδιο (I) που περιέχει ανάγεται από A.O.=+5 σε A.O.=0 (στο  $\text{I}_2$ ).
- Το  $\text{NaI}$  είναι το αναγωγικό σώμα, καθώς το ιώδιο (I) που περιέχει οξειδώνεται από A.O.=-1 σε A.O.=0 (στο  $\text{I}_2$ ).

**β)** Στο διάγραμμα η κλίση της καμπύλης  $c_{\text{I}_2}$ -t είναι μεγαλύτερη στη θερμοκρασία  $\theta_2^\circ\text{C}$ . Δηλαδή, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη στη θερμοκρασία  $\theta_2^\circ\text{C}$ . Γνωρίζουμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η μέση κινητική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων, με συνέπεια να αυξάνεται ο ρυθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης. Επομένως, η θερμοκρασία  $\theta_2^\circ\text{C}$  είναι μεγαλύτερη της  $\theta_1^\circ\text{C}$ .

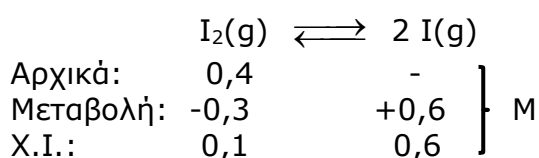
**γ)** Στη θερμοκρασία  $\theta_1^\circ\text{C}$ :



$$K_{c(1)} = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{(0,4)^2}{0,2} = 0,8 \quad / \quad \text{Διασπάστηκαν } 0,2 \text{ M από τα αρχικά } 0,4 \text{ M του } \text{I}_2,$$

$$\text{επομένως η απόδοση } a_1 = \frac{0,2}{0,4} = 0,5 \text{ ή } 50\%.$$

Στη θερμοκρασία  $\theta_2^\circ\text{C}$ :



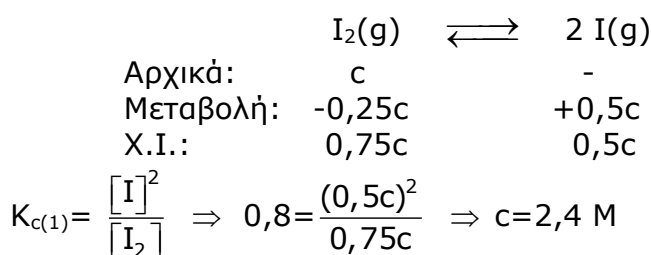
$$K_{c(2)} = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{(0,6)^2}{0,1} = 3,6 \quad / \text{ Διασπάστηκαν } 0,3 \text{ M από τα αρχικά } 0,4 \text{ M του } I_2,$$

επομένως η απόδοση  $a_2 = \frac{0,3}{0,4} = 0,75$  ή 75%.

Η αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, ευνοεί την ενδόθερμη κατεύθυνση μιας αντίδρασης, δηλαδή αυξάνει την απόδοση της ενδόθερμης αντίδρασης. Στη συγκεκριμένη αντίδραση η απόδοση αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, επομένως η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

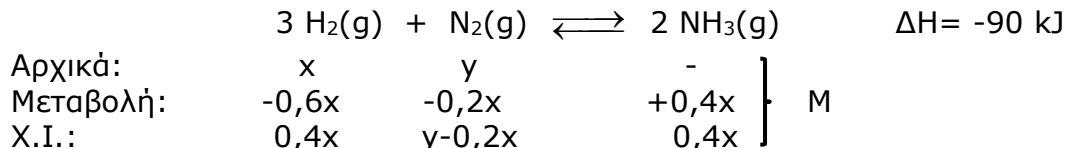
**δ)** Στη θερμοκρασία  $\theta_1^\circ\text{C}$ :  $K_{c(1)} = 0,8$

Έστω  $c$  η αρχική συγκέντρωση του  $I_2$ , ώστε η απόδοση να είναι ίση με 25%. Αντιδρά τότε συγκέντρωση  $I_2$  ίση με  $0,25c$ :



**Δ2.** Διακρίνουμε περιπτώσεις, ανάλογα με ποιο αντιδρών βρίσκεται σε περίσσεια.

**α)** Αν το  $N_2$  βρίσκεται σε περίσσεια, αντιδρά το 60% της ποσότητας του  $H_2$ , δηλαδή αντιδρούν  $0,6x$  mol  $H_2$ :

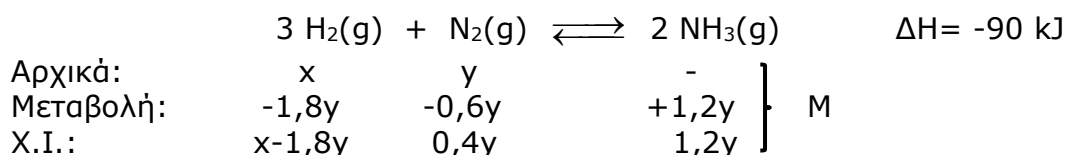


Όταν αντιδρούν  $3 \text{ mol } H_2$  εκλύονται  $90 \text{ kJ}$   
 Όταν αντιδρούν  $0,6x \text{ mol } H_2$  εκλύονται  $540 \text{ kJ}$  } . . . προκύπτει  **$x=30$**

Στη Χ.Ι.:  $n_{H_2} = 12 \text{ mol}$ ,  $n_{N_2} = (y-6) \text{ mol}$  και  $n_{NH_3} = 12 \text{ mol}$  σε όγκο  $V = 18 \text{ L}$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]} = 2 \quad \text{άρα} \quad \frac{\frac{12^2}{18^2}}{\frac{12^3}{18^3} \cdot \frac{y-6}{18}} = 2 \quad \text{και τελικά} \quad \mathbf{y=19,5}$$

**β)** Αν το  $H_2$  βρίσκεται σε περίσσεια, αντιδρά το 60% της ποσότητας του  $N_2$ , δηλαδή αντιδρούν  $0,6y$  mol  $N_2$ :



Όταν αντιδρά  $1 \text{ mol } N_2$  εκλύονται  $90 \text{ kJ}$   
 Όταν αντιδρούν  $0,6y \text{ mol } N_2$  εκλύονται  $540 \text{ kJ}$  } . . . προκύπτει  **$y=10$**

Στη Χ.Ι.:  $n_{\text{H}_2}=(x-18)$  mol ,  $n_{\text{N}_2}=4$  mol και  $n_{\text{NH}_3}=12$  mol σε όγκο  $V=18$  L

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} = 2 \quad \text{άρα} \quad \frac{\frac{12^2}{18^2}}{\frac{(x-18)^3}{18^3} \cdot \frac{4}{18}} = 2 \Rightarrow \dots (x-18)^3 = 18^3 \quad \text{και τελικά} \quad \mathbf{x=36}$$

Άρα οι δυνατές τιμές των  $x, y$  είναι:  $\{x=30, y=19,5\}$  και  $\{x=36, y=10\}$