

ΘΕΜΑ Α

A1. α.

A2. δ.

A3. γ. (στο τροχιακό 1s: Pauli / στην υποστιβάδα 2p: Hund)

A4. β. ($_{12}\text{Mg}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ / με $l=0$ χαρακτηρίζονται τα ηλεκτρόνια s)

A5. Λ - Λ - Λ - Λ - Σ

ΘΕΜΑ Β

B1. Κατά τη μετάπτωση από $n=x$ σε $n=2$ (L) εκπέμπεται φωτόνιο ενέργειας:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda_1} = E_x - E_2 = \frac{E_1}{x^2} - \frac{E_1}{4} \quad \text{ή} \quad h \cdot \frac{c}{\lambda_1} = \frac{(4-x^2)E_1}{4x^2} \quad (1)$$

Κατά τη μετάπτωση από $n=2$ (L) σε $n=1$ (K) εκπέμπεται φωτόνιο ενέργειας:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda_2} = E_2 - E_1 = \frac{E_1}{4} - E_1 \quad \text{ή} \quad h \cdot \frac{c}{\lambda_2} = -\frac{3E_1}{4} \quad (2)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (2) και (1) προκύπτει:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = -\frac{3x^2}{4-x^2} \Rightarrow 4 = -\frac{3x^2}{4-x^2} \Rightarrow 16-4x^2 = -3x^2 \quad \text{και τελικά} \quad x=4$$

B2.α.

$_{3}\text{Li}$: $1s^2 2s^1$	2 ^η περίοδος - ομάδα 1 (IA)
$_{6}\text{C}$: $1s^2 2s^2 2p^2$	2 ^η περίοδος - ομάδα 14 (IVA)
$_{14}\text{Si}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	3 ^η περίοδος - ομάδα 14 (IVA)

Η ατομική ακτίνα μειώνεται σε μια περίοδο του Π.Π. από αριστερά προς τα δεξιά, επομένως $\text{Li} > \text{C}$, αφού το Li βρίσκεται πιο αριστερά από τον C στη 2^η περίοδο.

Η ατομική ακτίνα αυξάνεται σε μια ομάδα του Π.Π. από πάνω προς τα κάτω, επομένως $\text{Si} > \text{C}$, αφού το Si βρίσκεται πιο κάτω από τον C στην ομάδα 14.

Συμπέρασμα: Ο άνθρακας (C) έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα από τα τρία αυτά στοιχεία.

β. Το ιόν $_{3}\text{Li}^{2+}$ έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο (υδρογονοειδές), οπότε δεν υπάρχουν διηλεκτρονιακές απώσεις. Η ενέργεια των τροχιακών καθορίζεται μόνο από την έλξη πυρήνα-ηλεκτρονίου, δηλαδή μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n. Επομένως, τα τροχιακά 2s και 2p_x σ' ένα ιόν $_{3}\text{Li}^{2+}$ έχουν την ίδια ενέργεια.

γ. $(2, 0, 0, \frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$ και $(2, 1, 1, \frac{1}{2})$, $(2, 1, 0, \frac{1}{2})$

δύο πιθανές τετράδες

δ.

$_{3}\text{Li}$: $1s^2 2s^1$	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 Li δομεί τα ηλεκτρόνια του σε 2 ηλεκτρονιακές στιβάδες, ενώ το Ga σε 4.

Όμως, το δραστικό πυρηνικό φορτίο (κατά προσέγγιση το φορτίο των πρωτονίων του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων) είναι $3-2=1$ για το Li και $31-(2+8+18)=3$ για το Ga.

Δηλαδή το Ga έχει μεν περισσότερες ηλεκτρονιακές στιβάδες, έχει όμως και μεγαλύτερο ΔΠΦ από το Li. Προφανώς, στη συγκεκριμένη περίπτωση υπερισχύει ο παράγοντας ΔΠΦ, με συνέπεια το Li να έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Ga.

ε. Σωστό το (ii).

B3. ΣΩΣΤΟ το (δ)**ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ**

Από την καμπύλη (I) για το αρχικό πείραμα φαίνεται ότι:

- η αρχική ποσότητα HCl ήταν $2n$ mol
- περισσεύει HCl, επομένως στο αρχικό πείραμα το Mg αντιδρά πλήρως. Η ποσότητα του HCl που αντέδρασε είναι n mol, επομένως αντέδρασαν $\frac{n}{2}$ mol Mg, δηλαδή $x = \frac{n}{2}$.

Η καμπύλη (II) δείχνει ότι το HCl αντιδρά πλήρως και με μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης.

- Στο πείραμα (α) η ποσότητα του Mg είναι $2x = n$ mol και του HCl είναι $4n$ mol, αφού χρησιμοποιήθηκε διπλάσιος όγκος του διαλύματος Δ σε σχέση με το αρχικό πείραμα. Επομένως, αντιδρούν n mol Mg με $2n$ mol HCl και περισσεύουν $2n$ mol HCl, οπότε η περίπτωση αυτή απορρίπτεται.
- Στα πειράματα (β) και (γ), επίσης περισσεύει HCl, αφού χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες αντιδρώντων όπως και στο αρχικό πείραμα.
- Στο πείραμα (δ) η ποσότητα του Mg είναι $2x = n$ mol και του HCl είναι $2n$ mol, αφού χρησιμοποιήθηκε ίδιος όγκος του διαλύματος Δ σε σχέση με το αρχικό πείραμα. Επομένως, αντιδρούν πλήρως n mol Mg με $2n$ mol HCl και το HCl εξαντλείται. Επίσης, εφόσον το Mg χρησιμοποιήθηκε με τη μορφή σκόνης (μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής) η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη από αυτή στο αρχικό πείραμα, οπότε στην έναρξη της αντίδρασης η καμπύλη έχει πιο απότομη κλίση από την (I).

B3. ΣΩΣΤΟ το (δ)**ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ**

Παρατηρούμε ότι με την προσθήκη της ουσίας αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης. Αυτό μπορεί να συμβαίνει μόνο αν η ουσία είναι δηλητήριο καταλύτη.

Δηλαδή, η αντίδραση ακολουθεί την πορεία (I) με την παρουσία καταλύτη, ο οποίος μειώνει σημαντικά την E_a . Προσθέτοντας δηλητήριο καταλύτη αναστέλλεται η δράση του καταλύτη, με συνέπεια να αυξάνεται η E_a .

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Διάλυμα Β: σε 100 mL διαλύματος περιέχονται 6,3 g HNO₃ ($M_r=63$)

Τα 100 mL διαλύματος έχουν μάζα $m = \rho \cdot V = 1,05 \cdot 100 = 105$ g

Οπότε: σε 105g διαλύματος περιέχονται 6,3 g HNO₃

$$\text{σε } 100 \text{ g διαλύματος περιέχονται } ; = \frac{6,3 \cdot 100}{105} = 6 \text{ g HNO}_3$$

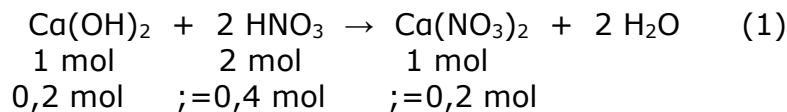
Δηλαδή, περιεκτικότητα 6% w/w.

β) Σε 100 mL ή 0,1 L του Β περιέχονται $n = \frac{6,3}{63} = 0,1$ mol HNO₃.

$$\text{Επομένως } c_B = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 1 \text{ M}$$

Οπότε: $n_{\text{HNO}_3} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,5 \text{ mol}$ / $n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,2 \text{ mol}$

Σε περίσσεια βρίσκεται το HNO_3 , ενώ αντιδρούν πλήρως τα $0,2 \text{ mol Ca(OH)}_2$:



Μετά την αντίδραση το διάλυμα περιέχει τα $0,2 \text{ mol Ca(NO}_3)_2$ που παράχθηκαν και τα $0,5 - 0,4 = 0,1 \text{ mol HNO}_3$ που περίσσεψαν.

Επομένως, οι ζητούμενες συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα Γ, όγκου 1 L , είναι:

$$\text{Για το HNO}_3 \quad c_1 = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{Για τον Ca(NO}_3)_2 \quad c_2 = \frac{0,2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

γ) Όταν αντιδρούν $0,2 \text{ mol Ca(OH)}_2$ εκλύονται $22,8 \text{ kJ}$
όταν αντιδρά 1 mol Ca(OH)_2 εκλύονται $;=114 \text{ kJ}$

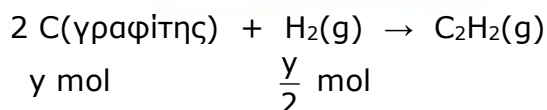
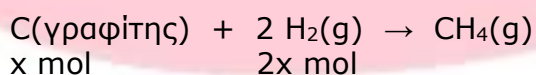
Επομένως η ενθαλπία της αντίδρασης (1) είναι $\Delta H = -114 \text{ kJ}$.

δ) Σε $V_1 \text{ L}$ του διαλύματος Α περιέχονται $n_A = 0,4 \cdot V_1 \text{ mol Ca(OH)}_2$.

Με την προσθήκη $V_2 \text{ L}$ νερού προκύπτει διάλυμα Δ, το οποίο έχει όγκο $(V_1 + V_2) \text{ L}$ και $c = 0,25 \text{ M}$, δηλαδή περιέχει $n_A = 0,25 \cdot (V_1 + V_2) \text{ mol Ca(OH)}_2$.

Κατά την αραίωση του διαλύματος με προσθήκη νερού η ποσότητα του Ca(OH)_2 δεν μεταβάλλεται: $n_A = n_\Delta$ ή $0,4 \cdot V_1 = 0,25 \cdot (V_1 + V_2)$ και τελικά $\frac{V_1}{V_2} = \frac{5}{3}$.

Γ2.α) Έστω $x \text{ mol C}$ μετατράπηκαν σε μεθάνιο και $y \text{ mol C}$ σε αιθίνιο. Θα ισχύει:
 $(x + y) \cdot 12 = 7,2$ ή $x + y = 0,6$ (I)



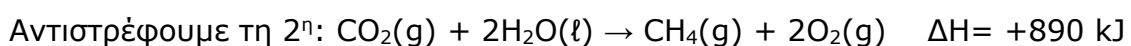
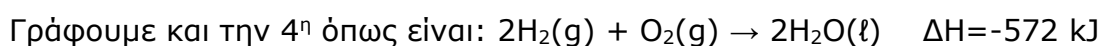
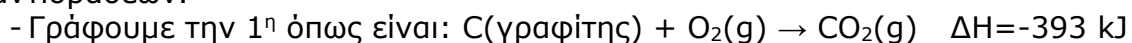
Η ποσότητα του H_2 που αντέδρασε είναι $n = \frac{20,16}{22,4} = 0,9 \text{ mol}$, άρα: $2x + \frac{y}{2} = 0,9$ (2)

Από τις (1) και (2) προκύπτει: $x = 0,4$ και $y = 0,2$

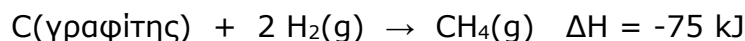
Μετατράπηκαν σε αιθίνιο τα $0,2$ από τα συνολικά $0,6 \text{ mol C}$, δηλαδή ποσοστό:

$$\frac{0,2}{0,6} \cdot 100 \% \approx 33,3 \%$$

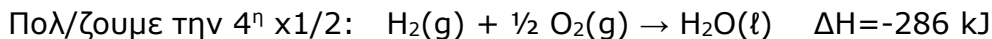
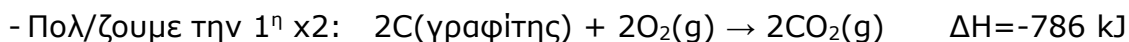
β) Από τις 4 θερμοχημικές εξισώσεις που δίνονται, εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ενθαλπίες των δύο αντιδράσεων.



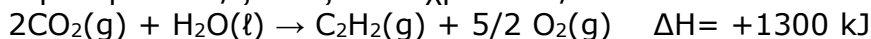
Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



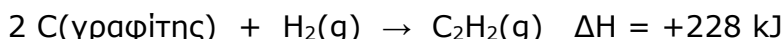
Οπότε, κατά τη μετατροπή 0,4 mol C σε CH₄ εκλύονται 0,4·75=30 kJ



Αντιστρέφουμε τη 3^η πολ/ζοντας ταυτόχρονα x1/2:



Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



Οπότε, κατά τη μετατροπή 0,2 mol C σε C₂H₂ απορροφώνται 0,2·228=45,6 kJ

Συνολικά, λοιπόν, έχουμε έκλυση 30-45,6=-15,6 kJ

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Το X έχει εξωτερική στιβάδα την M (n=3), αφού ένα απ' τα ηλεκτρόνια της είναι το (3,1,0,-1/2), με 2 μονήρη e.

Το Ψ έχει επίσης εξωτερική στιβάδα την M (n=3), αφού ένα απ' τα ηλεκτρόνια της είναι το (3,0,0,1/2), με 2 μονήρη e, αφού $\sum m_s = 1 = 2 \cdot \frac{1}{2}$.

Με 2 μονήρη ηλεκτρόνια και εξωτερική στιβάδα την M οι δυνατές δομές είναι:



Τα στοιχεία X και Ψ ανήκουν στην 3^η περίοδο του Π.Π.

Η ατομική ακτίνα μειώνεται σε μια περίοδο του Π.Π. από αριστερά προς τα δεξιά.

Αφού η ατομική ακτίνα του X είναι μικρότερη από αυτή του Ψ, το X θα βρίσκεται δεξιότερα του Ψ δηλαδή $Z_X > Z_\Psi$. Άρα η δομή (1) αντιστοιχεί στο Ψ και η (2) στο X. Δηλαδή $Z_\Psi = 14$ και $Z_X = 16$.

β) X: περίοδος 3^η - ομάδα 16 - τομέας p
Ψ: περίοδος 3^η - ομάδα 14 - τομέας p

γ) Το 2^ο μονήρες e του X: (3,1,1,-1/2) -μία πιθανή τετράδα

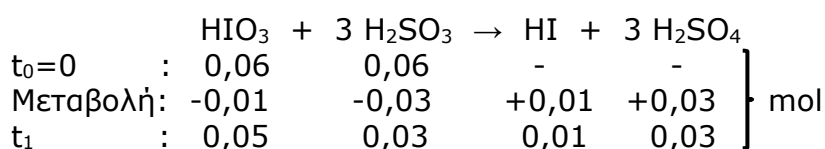
Τα υπόλοιπα e σθένους του Ψ: (3,0,0,-1/2), (3,1,1,1/2), (3,1,-1,1/2)

ένας πιθανός συνδυασμός

Δ2. Οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι:

$$n_{\text{HIO}_3} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,06 \text{ mol}$$

Μέχρι τη χρονική στιγμή t_1 έχει αντιδράσει η μισή ποσότητα του H₂SO₃:



α) Όταν η αντίδραση είναι πολύπλοκη, το βραδύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητά της.

Αν είναι σωστός ο «ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ I», τότε ο νόμος ταχύτητας είναι

$$v = k[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]^2$$

Οπότε: $v_0 = k \cdot \frac{0,06}{0,4} \cdot \left(\frac{0,06}{0,4}\right)^2$ και $v_1 = k \cdot \frac{0,05}{0,4} \cdot \left(\frac{0,03}{0,4}\right)^2$

Διαιρώντας κατά μέλη, προκύπτει:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{0,05 \cdot (0,03)^2}{0,06 \cdot (0,06)^2} = \frac{5}{24} \quad \text{ή} \quad v_1 = \frac{5}{24} v_0 \quad \text{ΑΠΟΡΡΙΠΤΕΤΑΙ}$$

Αν είναι σωστός ο «ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ II», τότε ο νόμος ταχύτητας είναι

$$v = k[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]$$

Οπότε: $v_0 = k \cdot \frac{0,06}{0,4} \cdot \frac{0,06}{0,4}$ και $v_1 = k \cdot \frac{0,05}{0,4} \cdot \frac{0,03}{0,4}$

Διαιρώντας κατά μέλη, προκύπτει:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{0,05 \cdot 0,03}{0,06 \cdot 0,06} = \frac{5}{12} \quad \text{ή} \quad v_1 = \frac{5}{12} v_0 \quad \text{ΔΕΚΤΟ}$$

Επομένως, πιθανός είναι ο «ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ II».

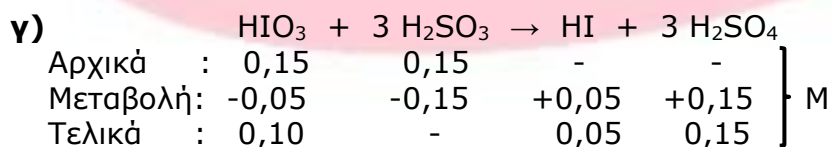
β) Ο νόμος ταχύτητας είναι: $v = k[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]$

Στην έναρξη της αντίδρασης:

$$v = v_0 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{και} \quad [\text{HIO}_3] = [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{0,06 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,15 \text{ M}$$

(ΠΡΟΣΟΧΗ: Ο όγκος του διαλύματος στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση είναι $V = 200 + 200 = 400 \text{ mL}$ ή $0,4 \text{ L}$)

Αντικαθιστώντας στον νόμο ταχύτητας, προκύπτει: $k = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$



Στο τελικό διάλυμα: $[\text{HIO}_3] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{HI}] = 0,05 \text{ M}$ και $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,15 \text{ M}$