

ΘΕΜΑ Α

A1. δ A2. β A3. δ A4. α A5. Λ – Σ – Λ – Λ – Λ

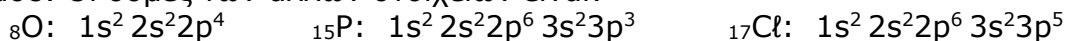
ΘΕΜΑ Β

B1.α) ΣΩΣΤΟ το (iii)

Τα ιόντα ${}_2\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{2+}$ και ${}_6\text{C}^{5+}$ είναι υδρογονοειδή, δηλαδή περιέχουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο, με συνέπεια να μην υπάρχουν διηλεκτρονιακές απώσεις και η ενέργεια των τροχιακών να καθορίζεται μόνο από την έλξη πυρήνα-ηλεκτρονίου, δηλαδή μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n . Έτσι, η ενέργεια κάθε τροχιακού $2p$ και η ενέργεια του τροχιακού $2s$ είναι ίσες, κάτι που δεν ισχύει στο διάγραμμα του σχήματος. Το διάγραμμα, λοιπόν, αντιστοιχεί στο σωματίδιο ${}_5\text{B}^{3+}$, το οποίο έχει 2 ηλεκτρόνια και επομένως δεν είναι υδρογονοειδές.

β) ΣΩΣΤΟ το (iii)

Αρχικά, απορρίπτουμε την επιλογή (i), καθώς το ${}_7\text{N}$ έχει μόνο 7 ενέργειες ιοντισμού. Οι δομές των άλλων στοιχείων είναι:



Παρατηρούμε ότι $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < E_{i4} < E_{i5} \ll E_{i6} < E_{i7} < E_{i8}$.

Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του 6ου ηλεκτρονίου σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για τα 5 πρώτα ηλεκτρόνια και επομένως τα 5 πρώτα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την εξωτερική στιβάδα του ατόμου ενώ το 6ο από την αμέσως προηγούμενη, και ενώ το σωματίδιο (ión X^{5+}) έχει αποκτήσει την, ιδιαίτερα σταθερή, δομή ευγενούς αερίου.

Δηλαδή, το άτομο X έχει 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, οπότε είναι ο φωσφόρος (${}_{15}\text{P}$).

B2. Τα μόρια Cl_2 είναι μη πολικά (παροδικά δίπολα), αφού αποτελούνται από όμοια άτομα. Επομένως, μεταξύ τους ασκούνται δυνάμεις διασποράς.

Τα μόρια HCl είναι πολικά, ως διατομικά μόρια που αποτελούνται από άτομα διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Επομένως, μεταξύ τους ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου καθώς και δυνάμεις διασποράς (λόγω παροδικών πολώσεων).

Τα μόρια HF είναι πολικά, λόγω όμως της ισχυρής πόλωσης του δεσμού H-F και του μικρού μεγέθους του ατόμου F , μεταξύ τους ασκούνται δεσμοί υδρογόνου καθώς και δυνάμεις διασποράς (λόγω παροδικών πολώσεων).

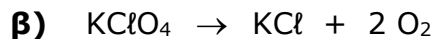
Το υδροφθόριο (HF) παρουσιάζει πολύ υψηλότερο σ.β. από τις άλλες δύο ουσίες, καθώς εμφανίζει πολύ ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις (δεσμός υδρογόνου).

Το χλώριο (Cl_2) έχει υψηλότερο σ.β. από το υδροχλώριο (HCl), καθώς έχει σχεδόν διπλάσια M_r από αυτό, με συνέπεια οι δυνάμεις διασποράς μεταξύ των μορίων του να είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου και διασποράς που ασκούνται μεταξύ των μορίων του HCl .

B3.α) Ο αναλυτικός συντακτικός τύπος είναι: $\text{H} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{H}$

Το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων μεταξύ του ατόμου C και του ατόμου H αποδίδεται 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 , όπως και το 1 κοινό ζεύγος στον απλό δεσμό μεταξύ του ατόμου C και του ατόμου O αποδίδονται φαινομενικά στα άτομα O , αφού το O έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από τον C .

Έτσι το άτομο C αποκτά φαινομενικό φορτίο +2 -«παίρνει» 1 ηλεκτρόνιο από το άτομο H και «χάνει» συνολικά 3 ηλεκτρόνια από τα άτομα O- οπότε έχει Α.Ο.=+2.



Οι Α.Ο. στο αντιδρών KClO_4 είναι Κ: +1, Cl: +7 και Ο: -2.

Οι Α.Ο. στα προϊόντα είναι Κ: +1, Cl: -1 (στο KCl) και Ο: 0 (στο O_2)

Επομένως:

- Οξειδώνεται το οξυγόνο, καθώς ο Α.Ο. αυξάνεται από -2 σε 0.
- Ανάγεται το χλώριο, καθώς ο Α.Ο. μειώνεται από +7 σε -1.

γ) η ιοντική ένωση NH_4NO_3 αποτελείται από κατιόντα NH_4^+ και ανιόντα NO_3^- .

Στο ιόν NH_4^+ , αν είναι x ο Α.Ο. του αζώτου, τότε θα ισχύει: $x+4 = 1$ άρα $x=-3$.

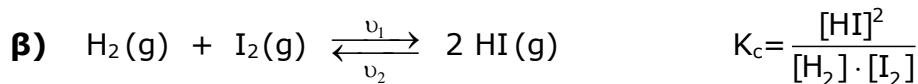
Στο ιόν NO_3^- , αν είναι y ο Α.Ο. του αζώτου, τότε θα ισχύει: $y-6 = -1$ άρα $y=+5$.

B4.a) Παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή t_2 έχουμε απότομη αύξηση και των δύο ταχυτήτων. Επίσης, η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη στην u_1 , με συνέπεια μετά τη χρονική στιγμή t_2 η Χ.Ι. να μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

Η μεταβολή της πίεσης, δηλαδή του όγκου του δοχείου, δεν επηρεάζει τη θέση της συγκεκριμένης Χ.Ι., αφού κατά την αντίδραση δεν μεταβάλλεται το $n_{\text{ολ}}$ των αερίων. Επομένως, δεν πρόκειται για μεταβολή πίεσης.

Η αύξηση της συγκέντρωσης αντιδρώντος και προϊόντος αυξάνει και τις δύο ταχύτητες, η περίπτωση αυτή όμως απορρίπτεται, επειδή με τη μεταβολή των συγκεντρώσεων δεν μεταβάλλεται η τιμή της K_c .

Επομένως, ο παράγοντας που μεταβλήθηκε είναι η θερμοκρασία. Συγκεκριμένα αυξήθηκε η θ , αφού η αύξηση της θ αυξάνει την ταχύτητα όλων των αντιδράσεων.



Όπως δείξαμε στο (α), τη χρονική στιγμή t_2 αυξήθηκε η θερμοκρασία.

Επίσης, εξηγήσαμε ότι επειδή η u_1 αυξήθηκε περισσότερο από τη u_2 , η Χ.Ι. μετατοπίστηκε προς τα δεξιά.

Αυτό σημαίνει ότι αυξάνεται η συγκέντρωση $[\text{HI}]$ και μειώνονται οι συγκεντρώσεις $[\text{H}_2]$ και $[\text{I}_2]$, με συνέπεια να αυξάνεται και η τιμή της K_c , δηλαδή $K_{c(1)} < K_{c(2)}$.

ΘΕΜΑ Γ

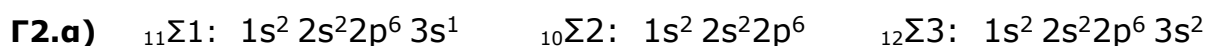
Γ1.α) ΣΩΣΤΟ το (iii)

β) Για τη μετατροπή 1 mol ατόμων Mg, που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση, σε ιόντα Mg^{2+} απαιτείται ενέργεια ίση με το άθροισμα $E_{i1}+E_{i2}$.

Η E_{i2} ενός στοιχείου είναι πάντοτε μεγαλύτερη από την E_{i1} , επομένως για το Mg, αφού η $E_{i1}=738 \text{ kJ/mol}$, θα ισχύει: $E_{i2}=(738+x) \text{ kJ/mol}$

Έτσι, για τη μετατροπή 1 mol ατόμων Mg σε ιόντα Mg^{2+} απαιτείται ενέργεια ίση με το άθροισμα $738+738+x=(1476+x) \text{ kJ}$, οπότε μοναδική δεκτή τιμή είναι η (iii).

γ) Είναι $E_{i1}+E_{i2}=2189 \text{ kJ/mol}$, άρα θα ισχύει: $738+E_{i2}=2189 \Rightarrow E_{i2}=1451 \text{ kJ/mol}$



β) - Εφόσον $E_{i1} \ll E_{i2}$, απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του 2ου ηλεκτρονίου σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για το 1ο και

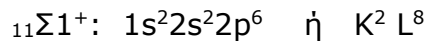
επομένως το πρώτο ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από την εξωτερική στιβάδα του ατόμου ενώ το 2^ο από την αμέσως προηγούμενη, και ενώ το σωματίδιο (ión Σ1⁺) έχει αποκτήσει την, ιδιαίτερα σταθερή, δομή ευγενούς αερίου.

Δηλαδή, το άτομο Σ1 έχει 1 ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στιβάδα, η οποία είναι η M (n=3), αφού ανήκει στην 3^η περίοδο του Π.Π.

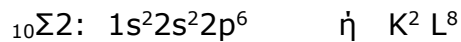
- Η ατομική ακτίνα μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο του Π.Π., επομένως τη μικρότερη ακτίνα από όλα τα στοιχεία μιας περιόδου την έχει το ευγενές αέριο. Συνεπώς, το Σ2 είναι το ευγενές αέριο της 2^{ης} περιόδου του Π.Π.

- Το Σ3 ανήκει στον τομέα s της 3^{ης} περιόδου του Π.Π., επομένως η δομή της εξωτερικής στιβάδας του ατόμου Σ3 μπορεί να είναι 3s¹ (\uparrow) ή 3s² ($\uparrow\downarrow$). Εφόσον, όμως, το Σ3 δεν είναι παραμαγνητικό, δεν διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο, επομένως δεκτή είναι η δεύτερη δομή (3s²).

Υ) Η E_{i2} του Σ1 αναφέρεται στο σωματίδιο που προκύπτει όταν αφαιρεθεί το πρώτο ηλεκτρόνιο από το άτομο Σ1, δηλαδή στο ίόν Σ1⁺ που έχει δομή:



Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του Σ2 αναφέρεται στο άτομο Σ2 που έχει δομή:



Τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά, οπότε έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K).

Το Σ1⁺ έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη και το μέγεθος μικρότερο. Οπότε, απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο ${}_{10}\Sigma 2$.

Συμπέρασμα: Η E_{i2} του Σ1 είναι μεγαλύτερη από την E_{i1} του Σ2.

Γ3. ΣΩΣΤΟ το (i)

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

$$\text{είναι } E_{\text{ολ}} = N \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda}, \text{ άρα } N = \frac{E_{\text{ολ}} \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (1).$$

Η ενέργεια των φωτονίων μετατράπηκε ποσοτικά σε θερμότητα, δηλαδή E_{ολ}=q=9·10³ J.

Αντικαθιστώντας στην (1) E_{ολ}=9·10³ J, λ=6,63·10⁻² m, h=6,63·10⁻³⁴ J·s και c=3·10⁸ m·s⁻¹, προκύπτει: N=3·10²⁷.

$$\mathbf{\Gamma 4.} \text{ Αποδιέγερση } N \rightarrow K: E_N - E_K = h \cdot \frac{c}{\lambda_1} \quad (1)$$

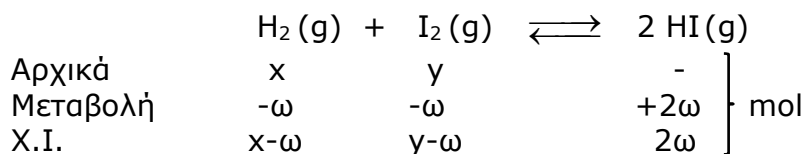
$$\text{Αποδιέγερση } N \rightarrow M: E_N - E_M = h \cdot \frac{c}{\lambda_2} \quad (2) \quad / \quad \text{Αποδιέγερση } M \rightarrow K: E_M - E_K = h \cdot \frac{c}{\lambda_3} \quad (3)$$

$$\text{Προσθέτοντας τις (2) και (3) κατά μέλη προκύπτει: } E_N - E_K = h \cdot \frac{c}{\lambda_2} + h \cdot \frac{c}{\lambda_3} \quad (4)$$

$$\text{Οπότε, από τις (1) και (4) } \Rightarrow h \cdot \frac{c}{\lambda_1} = h \cdot \frac{c}{\lambda_2} + h \cdot \frac{c}{\lambda_3} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Έστω x mol H_2 και y mol I_2 οι αρχικές ποσότητες και ω mol η ποσότητα H_2 που αντιδρά:



Στη Χ.Ι. περιέχονται 1 mol H_2 , 4 mol I_2 και 4 mol HI , επομένως:

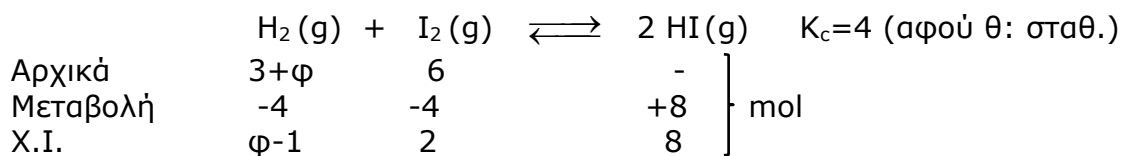
$$x-\omega=1, \quad y-\omega=4 \quad \text{και} \quad 2\omega=4$$

Από τις τρεις αυτές εξισώσεις προκύπτει: $\omega=2$, $x=3$ και $y=6$

α) Οι συγκεντρώσεις των σωμάτων στη Χ.Ι. είναι ($V=2$ L) $[H_2]=0,5$ M, $[I_2]=2$ M και $[HI]=2$ M, οπότε η $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = 4$.

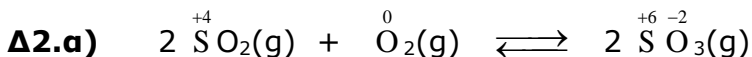
β) Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, θα αντιδρούσαν πλήρως τα 3 mol H_2 και θα παράγονταν 6 mol HI , οπότε: $\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό HI}}{\text{θεωρητικό ποσό HI}} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$.

γ) Έστω φ mol H_2 πρέπει να προστεθούν στο αρχικό μίγμα. Το H_2 βρίσκεται πλέον σε περίσσεια, οπότε ο συντελεστής απόδοσης $\alpha = \frac{2}{3}$ συμπίπτει με τον βαθμό μετατροπής του I_2 . Δηλαδή, αντιδρούν $\frac{2}{3} \cdot 6 = 4$ mol I_2 :



$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow 4 = \frac{64}{(\varphi-1) \cdot 2} \Rightarrow \varphi=9.$$

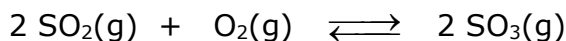
δ) Με τον υποδιπλασιασμό του όγκου του δοχείου, πρακτικά διπλασιάζουμε την πίεση. Η συγκεκριμένη, όμως, Χ.Ι. δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, αφού κατά την αντίδραση δεν μεταβάλλεται το $n_{ολ}$ των αερίων. Έτσι, οι ποσότητες των τριών ουσιών θα παραμείνουν αμετάβλητες: 1 mol H_2 , 4 mol I_2 και 4 mol HI . Ο όγκος, όμως, είναι πλέον $V'=1$ L, οπότε οι νέες συγκεντρώσεις είναι:
 $[H_2]=1$ M, $[I_2]=4$ M και $[HI]=4$ M



Οξειδωτικό σώμα είναι το O_2 , καθώς το οξυγόνο ανάγεται από A.O.=0 σε A.O.=-2 (στο προϊόν SO_3).

Αναγωγικό σώμα είναι το SO_2 , καθώς το θείο που περιέχει οξειδώνεται από A.O.=+4 σε A.O.=+6 (στο προϊόν SO_3).

β) Έστω αρχικά x mol O_2 και x mol SO_2 , ενώ αντιδρούν y mol O_2 :



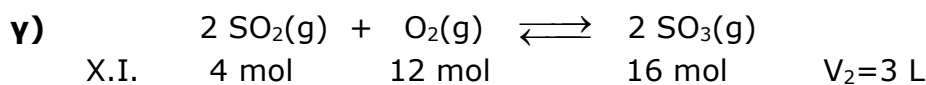
Αρχικά	x	x	-	} mol
Μεταβολή	-2y	-y	+2y	
Χ.Ι.	x-2y	x-y	2y	

Αρχικά η πίεση του μίγματος είναι P, ο όγκος V₁, η θερμοκρασία T και τα συνολικά mol n_{ολ}=2x mol. Θα ισχύει: P·V₁=2x·R·T (1)

Στη Χ.Ι. η πίεση του μίγματος είναι P' = 0,8·P, ο όγκος V₁, η θερμοκρασία T και τα συνολικά mol n_{ολ}' = (2x-y) mol. Θα ισχύει: 0,8·P·V₁=(2x-y)·R·T (2)

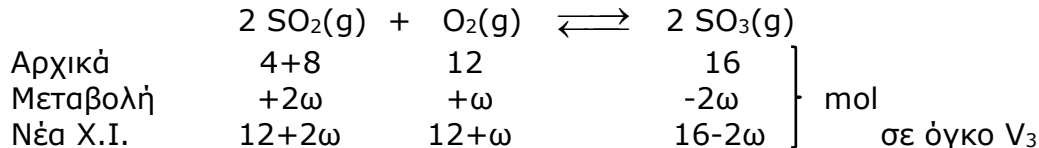
Διαιρώντας τις (1), (2) κατά μέλη προκύπτει: $\frac{1}{0,8} = \frac{2x}{2x-y} \Rightarrow \dots y=0,4x$

Το O₂ βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως η απόδοση υπολογίζεται από το κλάσμα του SO₂ που αντιδρά: $a = a_{SO_2} = \frac{2y}{x} = \frac{0,8x}{x} = 0,8$ ή 80%.



$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{\left(\frac{16}{3}\right)^2}{\left(\frac{4}{3}\right)^2 \cdot \left(\frac{12}{3}\right)} = 4$$

Μετά την προσθήκη 8 mol SO₂ και την ταυτόχρονη μεταβολή του όγκου, πραγματοποιείται αντίδραση προς τα αριστερά, αφού στη νέα Χ.Ι. η ποσότητα του O₂ είναι αυξημένη σε σχέση με την αρχική Χ.Ι. Έστω ότι αντέδρασαν 2ω mol SO₃:



Στη νέα Χ.Ι. είναι n_{O2}=13 mol, άρα 12+ω=13 ή ω=1.

Δηλαδή, στη νέα Χ.Ι. έχουμε : 14 mol SO₂ , 13 mol O₂ και 14 mol SO₃

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} \Rightarrow 4 = \frac{1}{\frac{13}{V_3}} \text{ και τελικά: } V_3 = 52 \text{ L}$$