

ΘΕΜΑ Α**A1. δ A2. δ A3. α A4. γ A5. Λ – Σ – Σ – Λ – Λ****ΘΕΜΑ Β**

B1. α) $\overset{1}{\text{C}} - \text{Cl}: sp^2 - p$ **β)** $\overset{2}{\text{C}} - \overset{3}{\text{C}}: sp^2 - sp$
γ) $\overset{4}{\text{C}} - \text{H}: sp - s$ **δ)** $\overset{3}{\text{C}} - \overset{4}{\text{C}}: sp - sp$
ε) π δεσμός μεταξύ $\overset{1}{\text{C}} - \overset{2}{\text{C}}: p - p$ (πλευρική επικάλυψη)

B2.α) Όταν δύο άτομα H πλησιάζουν και τα ατομικά τροχιακά τους (1s) αρχίζουν να επικαλύπτονται, ο κάθε πυρήνας ασκεί, πλέον, ελκτική δύναμη και στο ηλεκτρόνιο του άλλου ατόμου. Έτσι, προστίθεται αρνητική δυναμική ενέργεια στο σύστημα, με συνέπεια η συνολική του ενέργεια να ελαττώνεται.

β) Μήκος δεσμού

γ) Στο μόριο H₂, τα δύο άτομα H συνδέονται με ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων: Επειδή, όμως, τα δύο άτομα H έχουν την ίδια ηλεκτραρνητικότητα (όμοια άτομα) το κοινό ζεύγος δεν μπορεί να αποδοθεί, κατά τη φαινομενική φόρτιση σύμφωνα με τον ορισμό του Α.Ο., σε κάποιο απ' τα δύο. Έτσι, αποδίδεται από ένα ηλεκτρόνιο του κοινού ζεύγους σε καθένα απ' τα δύο άτομα, με συνέπεια να μη φορτίζεται κανένα απ' αυτά -φαινομενικό φορτίο μηδέν. Δηλαδή κάθε άτομο H στο μόριο H₂ έχει Α.Ο.=0.

B3.α) i. Ζ Ιι. Θ ΙΙΙ. Ε ΙV. Δ
v. Λ vi. Γ vii. Α

β) β₁. ${}_{30}\text{Π}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Όπως φαίνεται από την ηλεκτρονιακή δομή του Π σε θεμελιώδη κατάσταση, αυτό δεν διαθέτει μονήρη ηλεκτρόνια, επομένως δεν είναι παραμαγνητικό στοιχείο. Η πρόταση είναι ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ.

β₂. ${}_{24}\text{Ξ}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (και όχι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ / η 4s χάνει ένα ηλεκτρόνιο και μένει με ένα μονήρες, καθώς η δομή με ημισυμπληρωμένη την 3d εμφανίζει μέγιστη σταθερότητα)

Σύμφωνα με την παραπάνω δομή, το άτομο Ξ σε θεμελιώδη κατάσταση έχει 6 μονήρη ηλεκτρόνια, 5 στην 3d και 1 στην 4s.

Η πρόταση είναι ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ.

γ) Παρατηρούμε ότι ισχύει: $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} \ll E_{i4}$

Δηλαδή, απαιτείται πολύ μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση του 4^{ου} ηλεκτρονίου, σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για την απομάκρυνση των τριών πρώτων ηλεκτρονίων.

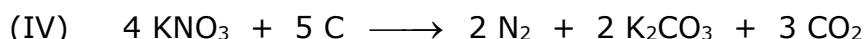
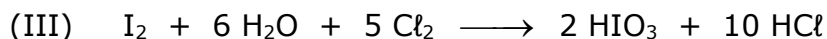
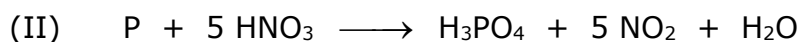
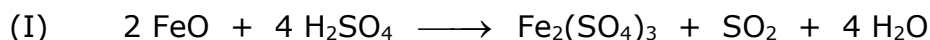
Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι τα 3 πρώτα ηλεκτρόνια απομακρύνθηκαν από την εξωτερική στιβάδα του ατόμου ενώ το 4^ο από την αμέσως προηγούμενη, όταν πλέον το σωματίδιο (ión Σ³⁺) είχε αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου.

Επομένως, το άτομο του στοιχείου έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, οπότε ανήκει στην ομάδα 13 (IIIA) του περιοδικού πίνακα.

Το ζητούμενο στοιχείο είναι το Δ με δομή: $1s^2 2s^2 2p^1$

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α.



β. Για κάθε 4 μόρια H_2SO_4 που αντιδρούν στην (I), το ένα μόνο δρα οξειδωτικά και ανάγεται προς SO_2 -τα υπόλοιπα 3 δρουν βοηθητικά, παρέχοντας ανιόντα SO_4^{2-} . Επομένως το $1/4$, δηλαδή το 25%, της ποσότητας του H_2SO_4 δρα οξειδωτικά.

γ. Η ποσότητα του παραγόμενου SO_2 είναι $n = \frac{5,6}{22,4} = 0,25 \text{ mol}$.

Σύμφωνα με την (I), για να παραχθούν 0,25 mol SO_2 , αντέδρασαν $2 \cdot 0,25 = 0,5$ mol FeO ($M_r = 72$), δηλαδή $0,5 \cdot 72 = 36 \text{ g FeO}$.

Αυτή η ποσότητα καθαρού FeO περιέχεται στα 40 g του δείγματος, οπότε η περιεκτικότητα σε καθαρό FeO είναι $\frac{36}{40} \cdot 100\% = 90\%$.

Γ2.α. CO_2 ($M_r = 44$): $\sigma.\beta. = -78^\circ\text{C}$ // H_2 ($M_r = 2$): $\sigma.\beta. = -253^\circ\text{C}$ // H_2O ($M_r = 18$): $\sigma.\beta. = 100^\circ\text{C}$

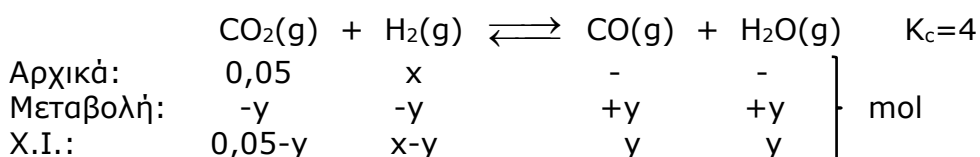
Τα μόρια του H_2 και τα μόρια του CO_2 είναι μη πολικά, οπότε σε καθεμιά από τις ουσίες αυτές αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς (London), οι οποίες είναι ισχυρότερες, όσο μεγαλύτερη είναι η M_r . Επομένως, οι διαμοριακές δυνάμεις στο CO_2 είναι ισχυρότερες από αυτές στο H_2 , με συνέπεια το $\sigma.\beta.(\text{CO}_2) > \sigma.\beta.(\text{H}_2)$. Τα μόρια του νερού (H_2O) είναι πολικά και μάλιστα, επειδή στο μόριο του νερού υπάρχει δεσμός H-O, μεταξύ των μορίων του αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου (και δυνάμεις διασποράς λόγω παροδικών πολώσεων των μορίων), πολύ ισχυρότεροι από της δυνάμεις διασποράς στις άλλες δύο ουσίες.

Έτσι, τελικά: $\sigma.\beta.(\text{H}_2\text{O}) > \sigma.\beta.(\text{CO}_2) > \sigma.\beta.(\text{H}_2)$

β. Σύμφωνα με τον κανόνα «τα όμοια διαλύουν όμοια», στο νερό που τα μόριά του είναι πολικά διαλύονται εύκολα ουσίες των οποίων τα μόρια είναι επίσης πολικά, ενώ δύσκολα διαλύονται ουσίες με μη πολικά μόρια.

Τα μόρια του HCl είναι πολικά, ενώ του CO_2 μη πολικά. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι η διαλυτότητα του HCl στο νερό είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του CO_2 .

γ. Έστω x mol η αρχική ποσότητα H_2 στο δοχείο.



Στη Χ.Ι.: $n_{\text{ολ}(\text{g})} = 0,1 \text{ mol}$ άρα $0,05 - y + x - y + y + y = 0,1 \Rightarrow 0,05 + x = 0,1 \Rightarrow x = 0,05$

Δηλαδή, στο μίγμα της Χ.Ι.: $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = (0,05 - y) \text{ mol}$ και $n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = y \text{ mol}$

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{y}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,05 - y}{V}\right)^2} \Rightarrow 4 = \left(\frac{y}{0,05 - y}\right)^2 \Rightarrow 2 = \frac{y}{0,05 - y} \Rightarrow y = \frac{1}{30}$$

Απόδοση: $\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό CO}}{\text{θεωρητικό ποσό CO}} = \frac{1/30}{0,05} = \frac{2}{3}$ ή $\frac{2}{3} \cdot 100\% \approx 67\%$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Fe_3O_4 : $3x + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x = +\frac{8}{3}$

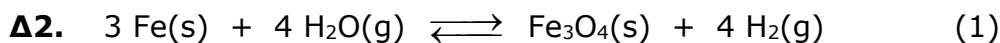
Ο Α.Ο. δείχνει την κατάσταση φόρτισης του στοιχείου σε μια συγκεκριμένη ουσία, δηλαδή πόσα ηλεκτρόνια έχει προσλάβει ή αποβάλει, πραγματικά ή φαινομενικά, το άτομο του στοιχείου. Επομένως, αφού εκφράζει αριθμό ηλεκτρονίων, πρέπει να είναι ακέραιος αριθμός.

Η κλασματική τιμή που βρήκαμε, οφείλεται στο ότι δεν έχουν και τα 3 άτομα Fe τον ίδιο αριθμό οξειδωσης στο οξείδιο αυτό.

Ο αναλυτικότερος τύπος του οξειδίου ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τον Α.Ο. κάθε ατόμου Fe:

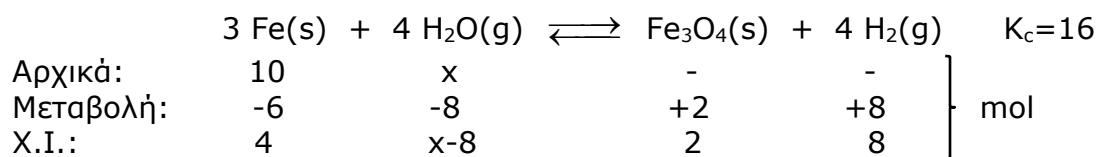
FeO : $x_1 - 2 = 0 \Rightarrow x_1 = +2$ // Fe_2O_3 : $2x_2 + 3 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x_2 = +3$

Δηλαδή, σ' ένα «τυπικό μόριο» Fe_3O_4 το ένα άτομο Fe έχει Α.Ο.=+2 και τα άλλα δύο έχουν Α.Ο.=+3. (Η κλασματική τιμή που υπολογίσαμε, είναι ο μέσος όρος των Α.Ο. των τριών ατόμων Fe)



Στην αντίδραση (1) οξειδωτικό σώμα είναι το H_2O , καθώς το υδρογόνο (H) που περιέχεται σ' αυτό με Α.Ο.=+1, ανάγεται σε Α.Ο.=0 στο προϊόν H_2 .

Δ3. Έστω x mol η απαιτούμενη ποσότητα $\text{H}_2\text{O}(g)$. Αντιδρούν $0,6 \cdot 10 = 6$ mol Fe, επομένως:



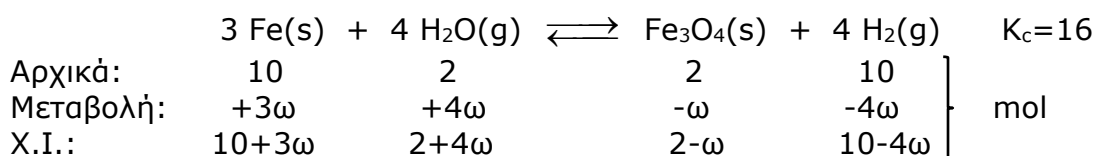
$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\left(\frac{8}{V}\right)^4}{\left(\frac{x-8}{V}\right)^4} \Rightarrow 16 = \left(\frac{8}{x-8}\right)^4 \Rightarrow 2 = \frac{8}{x-8} \Rightarrow x = 12$$

Δηλαδή, απαιτούνται 12 mol $\text{H}_2\text{O}(g)$.

Απόδοση: $\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό H}_2}{\text{θεωρητικό ποσό H}_2} = \frac{8}{12} = \frac{2}{3}$ ή $\frac{2}{3} \cdot 100\% \approx 67\%$

$$\Delta 4. \text{ Είναι } Q_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\left(\frac{10}{V}\right)^4}{\left(\frac{2}{V}\right)^4} = \frac{10000}{16} = 625 > K_c$$

Επομένως, θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά, ώστε να μειωθεί η τιμή του Q_c και να γίνει τελικά ίση με την K_c στη Χ.Ι.

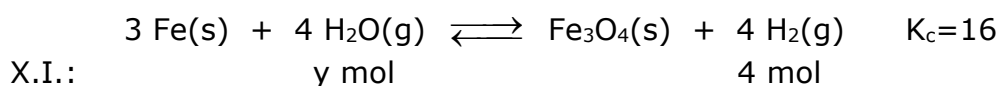


$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\left(\frac{10-4\omega}{V}\right)^4}{\left(\frac{2+4\omega}{V}\right)^4} \Rightarrow 16 = \left(\frac{10-4\omega}{2+4\omega}\right)^4 \Rightarrow 2 = \frac{10-4\omega}{2+4\omega} \Rightarrow \omega = 0,5$$

Δηλαδή, στη Χ.Ι. το δοχείο περιέχει:

11,5 mol Fe(s), 4 mol H₂O(g), 1,5 mol Fe₃O₄(s) και 8 mol H₂(g)

Δ5. Έστω y mol η ποσότητα H₂O(g) στο μίγμα ισορροπίας του δοχείου (B):



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\left(\frac{4}{V}\right)^4}{\left(\frac{y}{V}\right)^4} \Rightarrow 16 = \left(\frac{4}{y}\right)^4 \Rightarrow 2 = \frac{4}{y} \Rightarrow y = 2$$

Με τον διπλασιασμό του όγκου του δοχείου (από 5 L σε 10 L) πρακτικά μειώνουμε την πίεση. Η συγκεκριμένη Χ.Ι., όμως, δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, αφού δεν παρατηρείται μεταβολή στον συνολικό αριθμό mol των αερίων κατά την αντίδραση.

Έτσι, οι ποσότητες των δύο αερίων θα παραμείνουν σταθερές: 2 mol H₂O(g), και 4 mol H₂(g)

Ο όγκος του δοχείου είναι, πλέον, ίσος με 10 L, οπότε οι ζητούμενες συγκεντρώσεις είναι: $[\text{H}_2\text{O(g)}] = \frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$ και $[\text{H}_2\text{(g)}] = \frac{4 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}$

Δ6. Η πίεση των αερίων στο δοχείο υπολογίζεται από τη σχέση $P = \frac{n_{\text{ολ}}RT}{V}$ (I),

όπου $n_{\text{ολ}}$ ο συνολικός αριθμός mol των H₂O(g) και H₂(g).

Με την αύξηση της θερμοκρασίας η Χ.Ι. μετατοπίζεται, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, προς την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Όπως αναφέρθηκε στο Δ5, δεν παρατηρείται μεταβολή στον συνολικό αριθμό mol των αερίων κατά την αντίδραση. Δηλαδή, δεν μεταβάλλεται το $n_{\text{ολ}}$ στη σχέση (I).

Ο όγκος του δοχείου παραμένει σταθερός, η θερμοκρασία T , όμως, έχει αυξηθεί, επομένως, σύμφωνα με την (I), θα αυξηθεί και η πίεση των αερίων στο δοχείο.