

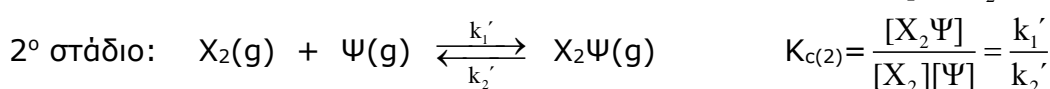
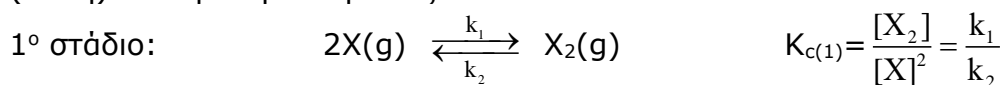
ΘΕΜΑ Α**A1. α****A2. δ****A3. β****A4. γ****A5. γ****ΘΕΜΑ Β****B1.α)** ΣΩΣΤΟ ΤΟ (2)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Σε μια αμφίδρομη αντίδραση η οποία είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις, για τη σταθερά ισορροπίας ισχύει η σχέση $K_c = \frac{k_1}{k_2}$, όπου k_1, k_2 οι

σταθερές ταχύτητας των δυο κατευθύνσεων της αμφίδρομης αντίδρασης.

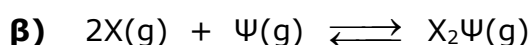
Για την αντίδραση: $2X(g) + \Psi(g) \rightleftharpoons X_2\Psi(g)$

Το κάθε στάδιο του μηχανισμού μιας πολύπλοκης αντίδρασης είναι στοιχειώδης (απλή) αντίδραση. Επομένως:



Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη τις δύο σχέσεις προκύπτει:

$$K_{c(1)} \cdot K_{c(2)} = \frac{[X_2]}{[X]^2} \cdot \frac{[X_2\Psi]}{[X_2][\Psi]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_1'}{k_2'} \quad \text{ή} \quad K_c = \frac{[X_2\Psi]}{[X_2][\Psi]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_1'}{k_2'}$$



i. Αυξάνοντας τον όγκο του δοχείου, πρακτικά μειώνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που παράγονται περισσότερα mol αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά. Έτσι θα παραχθεί Χ(g) και η ποσότητά του θα αυξηθεί.

ii. Προσθέτοντας ποσότητα Ψ, με σταθερό τον όγκο του δοχείου, αυξάνεται η συγκέντρωση του Ψ, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, για να μειωθεί η συγκέντρωση του Ψ. Έτσι, θα αντιδράσει και το Χ(g), με συνέπεια η ποσότητά του να μειωθεί.

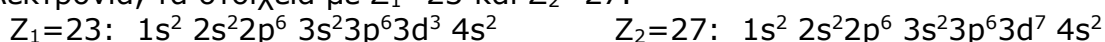
B2.	$_{15}P: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	3 ^η περίοδος – ομάδα 15
	$_{18}Ar: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	3 ^η περίοδος – ομάδα 18
	$_{20}Ca: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	4 ^η περίοδος – ομάδα 2
	$_{33}As: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	4 ^η περίοδος – ομάδα 15

α) Η ατομική ακτίνα μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο, επομένως: $Ar < P$ και $As < Ca$

Η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα, επομένως: $P < As$

Συνολικά, η ζητούμενη διάταξη είναι: $Ar < P < As < Ca$

β) Εκτός από το As, δύο ακόμα στοιχεία της 4^{ης} περιόδου έχουν 3 μονήρη ηλεκτρόνια, τα στοιχεία με $Z_1=23$ και $Z_2=27$.



γ) Η ενέργεια τρίτου ιοντισμού του Ca αναφέρεται στο σωματίδιο που προκύπτει, όταν αφαιρεθούν τα 2 πρώτα ηλεκτρόνια από το άτομο Ca, δηλαδή στο ιόν Ca^{2+} που έχει δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ή $\text{K}^2 \text{L}^8 \text{M}^8$

Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του Ar αναφέρεται στο άτομο Ar που έχει την ίδια δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ή $\text{K}^2 \text{L}^8 \text{M}^8$

Δηλαδή, τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά, οπότε έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων.

Το Ca^{2+} έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη, οπότε απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο Ar.

Συμπέρασμα: Η E_{13} του Ca είναι μεγαλύτερη από την E_{11} του Ar.

δ) ΣΩΣΤΟ το (ii)

Η δομή (ii) αντιστοιχεί σε ανιόν P^{3-} , καθώς έχει 3 επιπλέον ηλεκτρόνια (18e) σε σχέση με το άτομο P (15e). Επίσης, αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση, καθώς υπάρχουν ηλεκτρόνια στη υποστιβάδα 4s, ενώ δεν έχει συμπληρωθεί η χαμηλότερης ενέργειας υποστιβάδα 2p.

Η επιλογή (i) απορρίπτεται, καθώς αντιστοιχεί σε άτομο φωσφόρου (15e).

Η επιλογή (iii) απορρίπτεται, αφού αναφέρεται σε σωματίδιο που βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση.

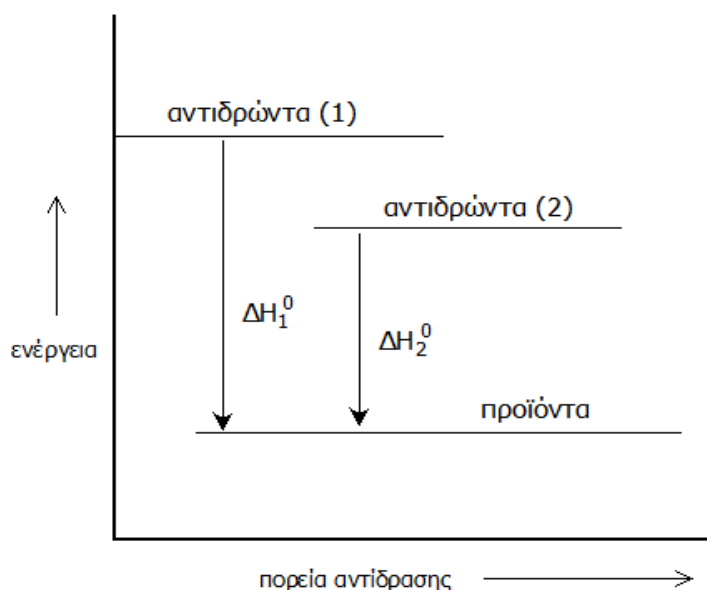
Η επιλογή (iv) απορρίπτεται, καθώς η υποστιβάδα 2p χωράει μέχρι 6e.

ε) ε1. Σε μια εξώθερμη αντίδραση ισχύει $\Delta H < 0$, δηλαδή $H_{\text{προϊόντων}} < H_{\text{αντιδρώντων}}$. Εφόσον η μετατροπή του λευκού φωσφόρου σε ερυθρό είναι εξώθερμη, συμπεραίνουμε ότι η τελική κατάσταση, δηλαδή ο ερυθρός φωσφόρος, έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την αρχική, δηλαδή τον λευκό φωσφόρο. Επομένως, σταθερότερη αλλοτροπική μορφή φωσφόρου είναι ο ερυθρός φωσφόρος.

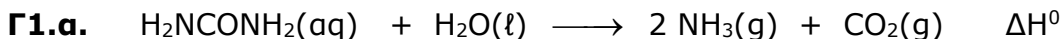
ε2. Η αντίδραση καύσης του φωσφόρου είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$), δηλαδή η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη αυτής των αντιδρώντων.

Το σύστημα καταλήγει και στις δύο αντιδράσεις στην ίδια τελική κατάσταση [2 mol $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$].

Η αρχική κατάσταση, όμως, χαρακτηρίζεται από υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο στην 1^η αντίδραση, καθώς ο ερυθρός φωσφόρος είναι η σταθερότερη αλλοτροπική μορφή φωσφόρου.

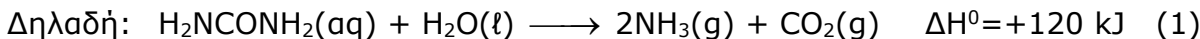


Επομένως θα ισχύει $|\Delta H_1^0| > |\Delta H_2^0|$.

ΘΕΜΑ Γ

Είναι $\Delta H^0 = \Delta H_f^0 (\text{προϊόντων}) - \Delta H_f^0 (\text{αντιδρώντων})$

Άρα: $\Delta H^0 = [2 \cdot \Delta H_f^0 (\text{NH}_3(\text{g})) + \Delta H_f^0 (\text{CO}_2(\text{g}))] - [\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{aq})) + \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}(\ell))] = [2 \cdot (-46) + (-394)] - [(-320) + (-286)] = +120 \text{ kJ}$

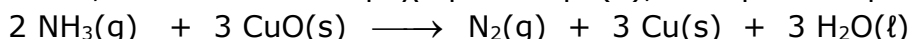


$M_r(\text{ουρίας}) = 60$, οπότε $n_{\text{ουρίας}} = \frac{6}{60} = 0,1 \text{ mol}$

Σύμφωνα με την (1), όταν αντιδρούν 0,1 mol ουρίας, απορροφώνται $0,1 \cdot 120 = 12 \text{ kJ}$.

Παράλληλα, παράγονται και $2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ mol NH}_3$.

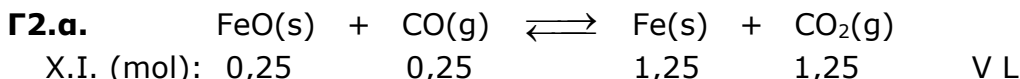
β. Τα 0,2 mol NH_3 που παράχθηκαν στην (1), αντιδρούν στην αντίδραση (2):



Μέχρι τη χρονική στιγμή $t = 10 \text{ s}$ έχουν αντιδράσει $0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ mol NH}_3$.

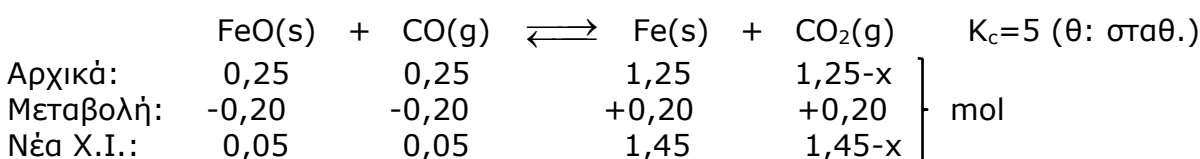
Για το χρονικό διάστημα 0-10 s: $u = -\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{2 \cdot \Delta t} = -\frac{-0,04 \text{ mol}}{2 \cdot 10 \text{ s}} = 0,002 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

Ισχύει $u = \frac{1}{2} u_{\text{NH}_3}$, άρα για το ίδιο διάστημα: $u_{\text{NH}_3} = 2u = 0,004 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$



Στη X.I. ισχύει: $K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = \frac{\frac{1,25}{V}}{\frac{0,25}{V}} = 5$

Με την απομάκρυνση ποσότητας, έστω $x \text{ mol}$, CO_2 η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η ποσότητα του CO τελικά μειώνεται στο $1/5$ της αρχικής, δηλαδή γίνεται 0,05 mol. Επομένως, αντιδρούν 0,2 mol CO :



Στη νέα X.I. ισχύει: $K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} \Rightarrow \dots 5 = \frac{1,45-x}{0,05}$ και τελικά $x = 1,2$.

β. ΣΩΣΤΟ το (2)

Παρατηρούμε ότι με τη μεταβολή που προκαλούμε τη χρονική στιγμή t_1 , οι συγκεντρώσεις των αερίων CO_2 και CO αυξάνονται απότομα και στη συνέχεια παραμένουν σταθερές, δηλαδή η X.I. μετά τη μεταβολή που επιφέραμε δεν μετατοπίζεται.

Με τη μείωση του όγκου του δοχείου, αυξάνονται απότομα οι $[\text{CO}_2]$ και $[\text{CO}]$. Στη συνέχεια, αυτές παραμένουν σταθερές, καθώς η μείωση του όγκου, δηλαδή η αύξηση της πίεσης, δεν επηρεάζει τη συγκεκριμένη ισορροπία.

Στην επιλογή (4), με την προσθήκη ποσοτήτων CO_2 και CO αυξάνονται απότομα τη χρονική στιγμή t_1 οι $[\text{CO}_2]$ και $[\text{CO}]$.

Στη συνέχεια, όμως, επειδή $Q_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = \frac{2,45}{\frac{V}{0,45}} = \frac{49}{9} > K_c$, θα είχαμε μετατόπιση της

Χ.Ι. προς τα αριστερά και σταδιακή μεταβολή των $[\text{CO}_2]$ και $[\text{CO}]$ μετά τη χρονική στιγμή t_1 , κάτι που δεν συμβαίνει σύμφωνα με το διάγραμμα. Έτσι, η επιλογή (4) απορρίπτεται.

Η επιλογή (1) απορρίπτεται, καθώς με την αύξηση της θ θα είχαμε σταδιακή μεταβολή των $[\text{CO}_2]$ και $[\text{CO}]$

Η επιλογή (3) απορρίπτεται, καθώς η αύξηση του V θα προκαλούσε απότομη μείωση των $[\text{CO}_2]$ και $[\text{CO}]$.

γ. ΣΩΣΤΟ το (i) – Με τη μείωση της θ , η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς την εξώθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης, δηλαδή προς τα δεξιά.

Για κάθε x mol FeO(s) που αντιδρούν, παράγονται x mol Fe(s) . Η μάζα των x mol FeO(s) που αντιδρούν, είναι προφανώς μεγαλύτερη από τη μάζα των x mol Fe(s) που παράγονται, αφού $M_{\text{r FeO}} = A_{\text{r Fe}} + A_{\text{r O}} > A_{\text{r Fe}}$.

Έτσι, η συνολική μάζα των στερεών μειώνεται.

Η προσθήκη ποσότητας FeO(s) ή Fe(s) δεν μετατοπίζει την Χ.Ι., οπότε η συνολική μάζα των στερεών αυξάνεται με την ποσότητα που προστέθηκε -οι επιλογές (iii) και (iv) απορρίπτονται.

Η ελάττωση της P δεν επηρεάζει τη Χ.Ι., οπότε δεν μεταβάλλει και τη συνολική μάζα των στερεών.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Έστω ότι στην ποσότητα των 21,2 g του μίγματος (M) περιέχονται x mol A ($\text{C}_v\text{H}_{2v+2}$: $M_{\text{r}}=14v+2$, $v \geq 1$) και y mol B ($\text{C}_k\text{H}_{2k-2}$: $M_{\text{r}}=14k-2$, $k \geq 2$)

Είναι $n_{\text{ολ}} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5$ mol, επομένως θα ισχύει: $x + y = 0,5$ (1)

Υπολογίζουμε την ποσότητα του Br_2 στο διάλυμά του: $n = c \cdot V = 0,4$ mol

Μόνο το αλκίνιο αντιδρά με Br_2 : $\text{C}_k\text{H}_{2k-2} + 2 \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_k\text{H}_{2k-2}\text{Br}_4$
; = 0,2 mol 0,4 mol

Δηλαδή, στην ποσότητα των 21,2 g του μίγματος (M) περιέχονται 0,3 mol A και 0,2 mol B, οπότε η ζητούμενη αναλογία είναι: $\frac{n_A}{n_B} = \frac{0,3}{0,2} = \frac{3}{2}$

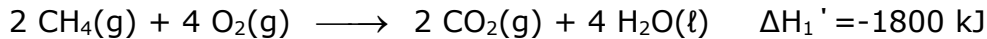
β) Κατά τη διαβίβαση άλλης ποσότητας του (M) και H_2 μέσα από θερμαινόμενο σωλήνα με καταλύτη Ni, αντιδρά μόνο το αλκίνιο B και μετατρέπεται σε αλκάνιο. Εφόσον στην έξοδο του σωλήνα λαμβάνεται μία μόνο οργανική ένωση, συμπεραίνουμε ότι το αλκίνιο B μετατράπηκε στο αλκάνιο A, δηλαδή $k=v$.

Στα 21,2 g της πρώτης ποσότητας του (M) περιέχονται 0,3 mol A ($\text{C}_v\text{H}_{2v+2}$: $M_{\text{r}}=14v+2$) και 0,2 mol B ($\text{C}_v\text{H}_{2v-2}$: $M_{\text{r}}=14v-2$). Επομένως, θα ισχύει:

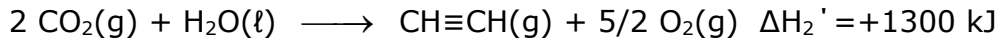
$$m_A + m_B = 21,2 \text{ g} \text{ δηλαδή } 0,3 \cdot (14v+2) + 0,2 \cdot (14v-2) = 21,2 \text{ και τελικά } v=3.$$

Δηλαδή A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ και B: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

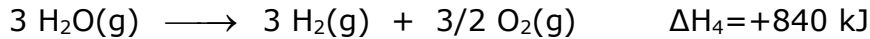
Δ2.α) Αρχικά, θα υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης (I).
Εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess, εργαζόμαστε ως εξής:
- πολλαπλασιάζουμε την 1^η θερμοχημική εξίσωση x2:



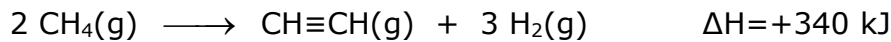
- αντιστρέφουμε την 2^η, πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα x1/2:



- αντιστρέφουμε την 3^η, πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα x3/2:



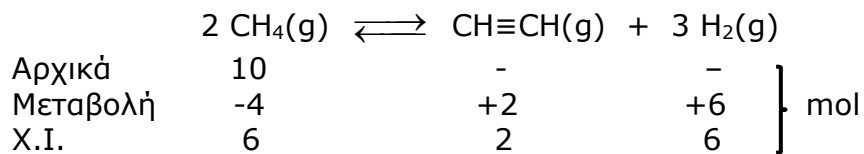
Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



Δηλαδή, όταν αντιδρούν 2 mol CH₄ απορροφώνται 340 kJ, οπότε, αφού είχαμε απορρόφηση 680 kJ, αντέδρασαν 4 mol CH₄.

Έστω x mol η αρχική ποσότητα CH₄.

Αφού η απόδοση είναι 40%, θα ισχύει $0,4 = \frac{4}{x}$ ή x=10. Οπότε:



Στη Χ.Ι.: $K_c = \frac{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{CH}\equiv\text{CH}]}{[\text{CH}_4]^2} = \dots$ προκύπτει $K_c = 0,75$

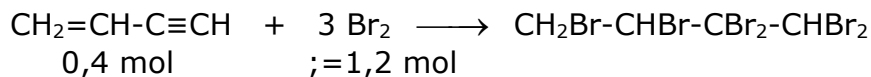
Βινυλακετυλένιο: CH₂=CH-C≡CH (M_r=52)

α) Α: CH₂=CH-CCl=CH₂ Β: (-CH₂-CH=CCl-CH₂-)_v

Γ: CH₃CH(OH)COCH₃

β) Η ποσότητα του βινυλακετυλενίου (M_r=52) είναι: $n = \frac{20,8}{52} = 0,4 \text{ mol}$

Το βινυλακετυλένιο αντιδρά πλήρως με Br₂ σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Επομένως, το διάλυμα του Br₂ (M_r=160) περιείχε 1,2 mol ή 1,2·160=192 g Br₂.

Δηλαδή: σε 480 mL διαλύματος περιέχονται 192 g Br₂
 σε 100 mL διαλύματος περιέχονται ; = 40 g Br₂

Η περιεκτικότητα του διαλύματος σε Br₂ ήταν 40% w/v.