

ΘΕΜΑ Α

A1. α

A2. β

A3. α

A4. δ

A5. Λ – Λ – Σ – Σ – Λ

ΘΕΜΑ Β

B1.α) Για το στοιχείο Β παρατηρούμε ότι $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots < E_{i4}$.

Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του 4^{ου} ηλεκτρονίου σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για το 1^ο, το 2^ο και το 3^ο ηλεκτρόνιο και επομένως τα 3 πρώτα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την εξωτερική στιβάδα του ατόμου ενώ το 4^ο από την αμέσως προηγούμενη, και ενώ το σωματίδιο (ión B^{3+}) έχει αποκτήσει την, ιδιαίτερα σταθερή, δομή ευγενούς αερίου.

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

β) Σε μια περίοδο του Π.Π. η ατομική ακτίνα μειώνεται, κατά κανόνα, από τα αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή μεταβάλλεται ακριβώς αντίστροφα από την E_{i1} . Επομένως, από τα 4 στοιχεία που δίνονται, τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει το Δ, το οποίο έχει τη μικρότερη E_{i1} .

γ) Για τη μετατροπή 1 mol ιόντων A^+ σε ίοντα A^{3+} απαιτείται ενέργεια ίση με:

$$E_{i2}(A) + E_{i3}(A) = 1580 + 3230 = 4810 \text{ kJ}$$

Επομένως, για 1,5 mol ιόντων A^+ απαιτείται ενέργεια ίση με $1,5 \cdot 4810 = 7215 \text{ kJ}$.

B2.α) $_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ και $_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

β) $_{16}\text{S}$: 3^η περίοδος – ομάδα 16 // $_{19}\text{K}$: 4^η περίοδος – ομάδα 1

Σε μια περίοδο του Π.Π. η E_{i1} αυξάνεται, κατά κανόνα, από αριστερά προς τα δεξιά.

Σε μια ομάδα του Π.Π. η E_{i1} αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω.

Συνεπώς, η E_{i1} του S είναι μεγαλύτερη από την E_{i1} του K, αφού το S βρίσκεται πιο πάνω και πιο δεξιά από το K στον Π.Π.

γ) Η ενέργεια τρίτου ιοντισμού του $_{16}\text{S}$ αναφέρεται στο σωματίδιο που προκύπτει, όταν αφαιρεθούν τα 2 πρώτα ηλεκτρόνια από το άτομο $_{16}\text{S}$, δηλαδή στο ίον S^{2+} που έχει δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ή $K^2 L^8 M^4$

Αντίστοιχα, η ενέργεια τρίτου ιοντισμού του $_{19}\text{K}$ αναφέρεται στο ίον K^{2+} που έχει δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ή $K^2 L^8 M^7$

Τα δύο σωματίδια έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (10e στις στιβάδες K και L).

Το K^{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 ίον S^{2+} .

Συμπέρασμα: Η E_{i3} του K είναι μεγαλύτερη από την E_{i3} του S.

B3.α) Η δομή του ατόμου Σ_2 είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Το ουδέτερο άτομο Σ_2 έχει 26e, επομένως έχει και 26p στον πυρήνα του, οπότε ο

ατομικός του αριθμός είναι $Z=26$.

β) $\Sigma_3: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Με $\ell=0$ χαρακτηρίζονται όλα τα e που βρίσκονται σε υποστιβάδες s , επομένως στο άτομο $\Sigma_3: 2e(1s)+2e(2s)+2e(3s)+1e(4s)=7e$

γ) $\Sigma_4: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Με $m_\ell=0$ χαρακτηρίζεται 1 τροχιακό σε κάθε υποστιβάδα. Στις υποστιβάδες $1s, 2s, 2p, 3s$ και $3p$ κάθε τροχιακό είναι συμπληρωμένο με $2e$, επομένως στα τροχιακά αυτά έχουμε συνολικά $10e$ με $m_\ell=0$.

Στην υποστιβάδα $4s$ το μοναδικό τροχιακό ($m_\ell=0$) έχει $1e$.

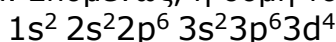
Στην υποστιβάδα $3d$: $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

Κάθε τροχιακό της υποστιβάδας $3d$, άρα και αυτό με $m_\ell=0$, έχει $1e$.

Επομένως, το άτομο Σ_4 έχει συνολικά $12e$ με $m_\ell=0$.

δ) Το ζητούμενο στοιχείο είναι το $\Sigma_1: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

Κατά την μετατροπή του ατόμου Σ_1 σε ιόν Σ_1^{3+} , απομακρύνονται αρχικά τα $2e$ της $4s$ και στη συνέχεια $1e$ της $3d$. Επομένως, η δομή του ιόντος Σ_1^{3+} είναι:



ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Για την αποδιέγερση $X(n=x) \rightarrow L(n=2)$ ισχύει:

$$h \cdot \nu_1 = E_x - E_2 = \frac{E_1}{x^2} - \frac{E_1}{2^2} = \frac{(4-x^2) \cdot E_1}{4x^2} \quad (1)$$

Για την αποδιέγερση $L(n=2) \rightarrow K(n=1)$ ισχύει:

$$h \cdot \nu_2 = E_2 - E_1 = \frac{E_1}{2^2} - E_1 = -\frac{3E_1}{4} \quad (2)$$

Αν διαιρέσουμε κατά μέλη τις εξισώσεις (1) και (2), προκύπτει:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\frac{(4-x^2) \cdot E_1}{4x^2}}{-\frac{3 \cdot E_1}{4}} = \frac{4-x^2}{-3x^2} \Rightarrow \frac{1}{4} = \frac{4-x^2}{-3x^2} \quad \dots \text{ και τελικά } x=4$$

Γ2. A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

B: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Γ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

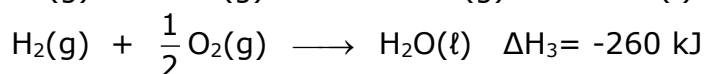
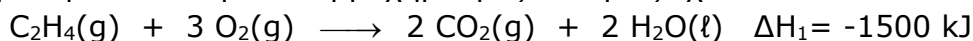
Δ: $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$

E: $\text{CH}\equiv\text{CH}$

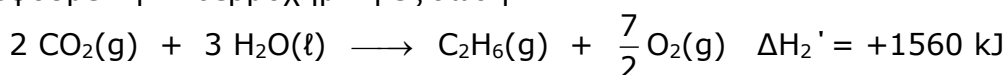
Z: CH_3CHO

Γ3.α) Εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess, εργαζόμαστε ως εξής:

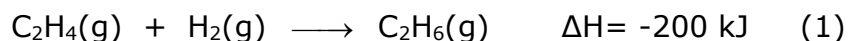
- γράφουμε την 1^η και την 3^η θερμοχημική εξίσωση ως έχουν:



- αντιστρέφουμε τη 2^η θερμοχημική εξίσωση:



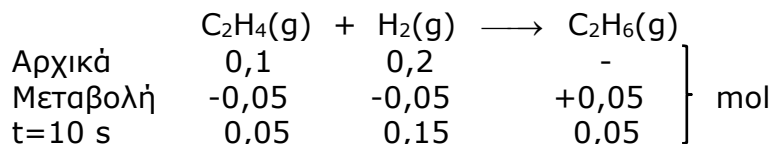
Προσθέτοντας τις 3 αυτές θερμοχημικές εξισώσεις, προκύπτει:



β) i. Αρχικά έχουμε $n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ mol}$ και $n_{\text{H}_2} = \frac{4,48}{22,4} = 0,2 \text{ mol}$

Σύμφωνα με την (1): εκλύονται 200 kJ όταν αντιδρά 1 mol C_2H_4
 εκλύονται 10 kJ όταν αντιδρούν $\frac{1}{20} = 0,05 \text{ mol C}_2\text{H}_4$

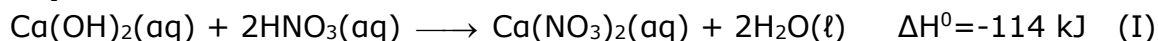
Επομένως, για το χρονικό διάστημα από 0-10 s:



ii. Τη χρονική στιγμή t=0 είναι $[\text{C}_2\text{H}_6]=0$, ενώ τη χρονική στιγμή t=10 s είναι $[\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{0,05 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,025 \text{ M}$. Επομένως, για το χρονικό διάστημα 0-10 s η μέση

ταχύτητα της αντίδρασης ήταν: $v = \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]}{\Delta t} = \frac{0,025 \text{ M}}{10 \text{ s}} = 0,0025 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

Γ4.α)



Εφόσον εκλύονται 1,14 kJ, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι αντέδρασαν 0,01 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με 0,02 mol HNO_3 και παράχθηκαν 0,01 mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Η ποσότητα του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στο διάλυμα Υ1 ήταν $n = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,3 = 0,03 \text{ mol}$

Δηλαδή, περισσεύει ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ίση με 0,02 mol.

Εφόσον η αντίδραση είναι μονόδρομη (ποσοτική), συμπεραίνουμε ότι το HNO_3 αντέδρασε πλήρως (δηλαδή, το διάλυμα Υ2 περιείχε 0,02 mol HNO_3).

Έτσι, το τελικό διάλυμα περιέχει: 0,01 mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ που παράχθηκαν και $0,03 - 0,01 = 0,02 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2$ που περίσσεψαν.

Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι $300 + 200 = 500 \text{ mL}$ ή 0,5 L.

Επομένως, οι ζητούμενες συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα είναι:

$$c_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,02 \text{ M} \quad c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}$$

β) Από τη θερμοχημική εξίσωση (I) προκύπτει ότι κατά την πλήρη εξουδετέρωση 2 mol ιόντων H^+ με 2 mol ιόντων OH^- εκλύονται 114 kJ. Επομένως, όταν εξουδετερώνεται 1 mol ιόντων H^+ με 1 mol ιόντων OH^- εκλύονται 57 kJ, δηλαδή:

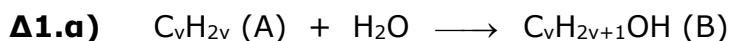


Οι ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι:

$$n_{\text{NaOH}} = cV = 0,1 \cdot 0,2 = 0,02 \text{ mol} \quad \text{και} \quad n_{\text{HCl}} = cV = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ mol}$$

Το HCl βρίσκεται σε περίσσεια. Τα 0,02 mol NaOH αντιδρούν πλήρως με 0,02 mol HCl και εκλύονται $0,02 \cdot 57 = 1,14 \text{ kJ}$, ενώ περισσεύουν 0,02 mol HCl .

ΘΕΜΑ Δ



Για την αλκοόλη B: $M_r = \frac{12n}{C} + \frac{2n+2}{H} + \frac{16}{O} = 14n+18$

Δηλαδή 1 mol ή (14n+18) g της B περιέχουν 12n g C και (2n+2) g H.

Εφόσον σε ορισμένη ποσότητα της B ισχύει $m_C=4m_H$, αυτή η σχέση θα ισχύει σε οποιαδήποτε ποσότητα της B, άρα και σε 1 mol B. Επομένως θα ισχύει:

$$12n=4 \cdot (2n+2) \Rightarrow 12n=8n+8 \Rightarrow n=2$$

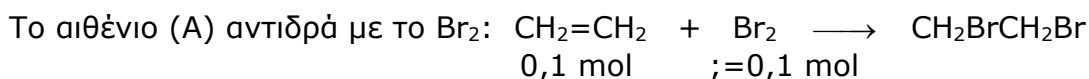
Συνεπώς A: $CH_2=CH_2$ και B: CH_3CH_2OH

β) Ισομοριακό μίγμα: x mol $CH_2=CH_2$ και x mol C_4H_x

Είναι $n_{ολ} = \frac{4,48}{22,4} = 0,2$ mol, άρα $2x=0,2$ ή $x=0,1$.

Διάλυμα Br_2 : 100 mL διαλύματος περιέχουν 16 g Br_2 ($M_r=160$)

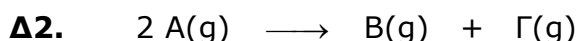
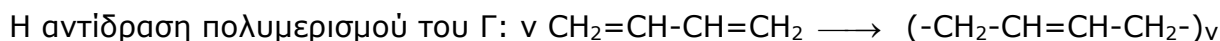
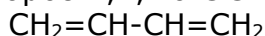
$$300 \text{ mL διαλύματος περιέχουν } ; = 48 \text{ g ή } n = \frac{48}{160} = 0,3 \text{ mol } Br_2$$



Τα 0,1 mol $CH_2=CH_2$ αποχρωματίζουν 0,1 mol Br_2 , επομένως τα υπόλοιπα 0,3-0,1=0,2 mol Br_2 αποχρωματίζονται από τα 0,1 mol του υδρογονάνθρακα Γ, ο οποίος, προφανώς, είναι ακόρεστος.

Δηλαδή τα 0,1 mol Γ αποχρωματίζουν πλήρως 0,2 mol Br_2 (αντιδρούν με αναλογία mol 1:2), επομένως ο Γ είναι αλκίνη ή αλκαδιένιο: C_4H_6

Αν ο Γ δίνει αντίδραση πολυμερισμού 1,4, τότε είναι συζυγές αλκαδιένιο:



Ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή: $u=k \cdot [A]^x \Rightarrow k = \frac{u}{[A]^x}$

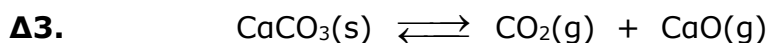
Από την τελευταία σχέση προκύπτει ότι οι μονάδες της k είναι $\frac{M \cdot s^{-1}}{M^x}$ ή $M^{1-x} \cdot s^{-1}$.

Όμως, δίνεται ότι $k=0,2 \text{ s}^{-1}$, άρα θα ισχύει $1-x=0$ δηλαδή $x=1$.

Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι $u=k \cdot [A]$.

Η αρχική ποσότητα του A ήταν 4 mol. Αν μέχρι τη χρονική στιγμή t_1 έχει αντιδράσει η μισή ποσότητα του A, τότε τη χρονική στιγμή t_1 η ποσότητα του A στο δοχείο είναι 2 mol. Από τον νόμο ταχύτητας προκύπτει τότε:

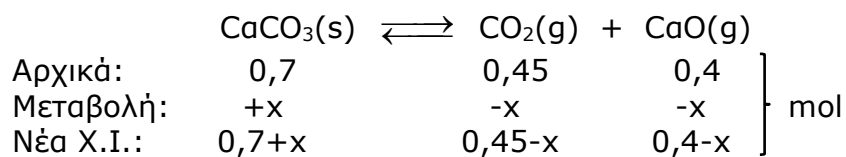
$$u=k \cdot [A] = (0,2 \text{ s}^{-1}) \cdot \left(\frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ L}} \right) = 0,04 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$



X.I.(mol): 0,7 0,3 0,4 Όγκος δοχείου: V L

Στη X.I.: $K_c = [CO_2] = \frac{0,3}{V}$

Με την προσθήκη 0,15 mol CO₂, αυξάνεται η [CO₂], οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς τα αριστερά:



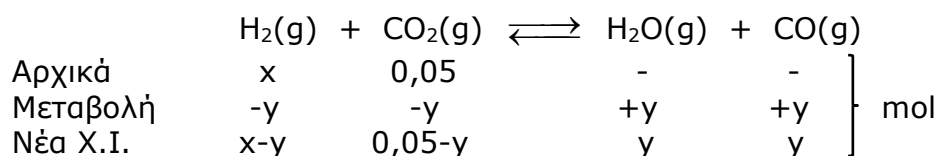
Στη νέα Χ.Ι.: $K_c = [\text{CO}_2] = \frac{0,45-x}{V}$

Εφόσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, η τιμή της σταθεράς K_c δεν μεταβάλλεται, οπότε θα ισχύει: $\frac{0,3}{V} = \frac{0,45-x}{V} \Rightarrow 0,3=0,45-x$ ή $x=0,15$

Έτσι, στη νέα Χ.Ι. οι ποσότητες των τριών συστατικών είναι:

$$n_{\text{CaCO}_3}=0,85 \text{ mol}, \quad n_{\text{CO}_2}=0,3 \text{ mol}, \quad n_{\text{CaO}}=0,25 \text{ mol}$$

Δ4. Έστω x mol η αρχική ποσότητα H₂ και y mol η ποσότητα που αντέδρασε:



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

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

$$\text{Οπότε: } K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \Rightarrow 4 = \frac{\frac{y}{V} \cdot \frac{y}{V}}{\frac{0,05-y}{V} \cdot \frac{0,05-y}{V}} \Rightarrow 2 = \frac{y}{0,05-y} \Rightarrow y = \frac{0,1}{3}$$

$$\text{Απόδοση: } \alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό CO}}{\text{θεωρητικό ποσό CO}} = \frac{\frac{0,1}{3}}{0,05} = \frac{0,1}{0,15} = \frac{2}{3}$$