

ΘΕΜΑ Α

A1. γ A2. β A3. β A4. γ A5. Λ – Λ – Λ – Λ – Λ

ΘΕΜΑ Β

B1. ΣΩΣΤΟ το (β)

Για την μετάπτωση του ηλεκτρονίου στο άτομο H από τη στιβάδα M (n=3) στη θεμελιώδη κατάσταση, δηλαδή στη στιβάδα K (n=1), ισχύει:

$$h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = E_3 - E_1 = \frac{E_1}{3^2} - E_1 \Rightarrow h \cdot \frac{c}{\lambda} = -\frac{8E_1}{9} \Rightarrow \lambda = -\frac{9hc}{8E_1}$$

B2. ΣΩΣΤΟ το (i)

Για τη μετατροπή 1,5 mol ιόντων $A^+(g)$ σε ιόντα $A^{3+}(g)$ απαιτείται ενέργεια ίση με 6840 kJ. Επομένως, για 1 mol ιόντων $A^+(g)$ απαιτείται ενέργεια ίση με $6840:1,5 = 4560$ kJ.

Η ενέργεια αυτή είναι ίση με το άθροισμα $E_{i2} + E_{i3}$, δηλαδή: $E_{i2} + E_{i3} = 4560$ kJ/mol. Η E_{i3} ενός στοιχείου είναι πάντοτε μεγαλύτερη από την E_{i2} (πιο δύσκολα απομακρύνεται ηλεκτρόνιο από το ιόν A^{2+} σε σχέση με το ιόν A^+).

Επομένως για το A, αφού η $E_{i2} + E_{i3} = 4560$ kJ/mol, θα ισχύει $2E_{i2} < 4560$ kJ/mol, δηλαδή $E_{i2} < 2280$ kJ/mol.

Οπότε, μοναδική δεκτή τιμή είναι η (i): $E_{i2} = 1820$ kJ/mol

B3.α) ΣΩΣΤΟ το (i)

Η σχετική μοριακή μάζα της CH_3CHO είναι: $M_r = \frac{24}{C} + \frac{4}{H} + \frac{16}{O} = 44$

Επομένως: Σε 1 mol ή 44 g αιθανάλης περιέχονται 24 g C
100 g αιθανάλης περιέχονται $\approx 54,5$ g C
Δηλαδή η περιεκτικότητα της αιθανάλης σε C είναι 54,5% w/v.

β) Μπορεί το μόριο της αιθανάλης να είναι πιο πολικό από το μόριο της αιθανόλης (έχει μεγαλύτερη διπολική ροπή μ), όμως μεταξύ των μορίων της αιθανόλης αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, καθώς στο μόριο της αιθανόλης υπάρχει δεσμός H-O: CH_3CH_2-O-H

Αντίθετα, στο μόριο της αιθανάλης το άτομο O είναι ενωμένο με άτομο C, οπότε μεταξύ των μορίων της αιθανάλης ασκούνται δυνάμεις van der Waals (δυνάμεις διπόλου-διπόλου λόγω της πολικότητας των μορίων και δυνάμεις διασποράς λόγω των παροδικών πολώσεων).

Έτσι, αφού οι δύο ενώσεις έχουν παραπλήσιες M_r , οι διαμοριακές δυνάμεις στην αιθανόλη είναι σημαντικά ισχυρότερες.

γ) Όπως αναφέρθηκε, μεταξύ των μορίων της αιθανάλης ασκούνται δυνάμεις Van der Waals.

Κατά τη διάλυση της αιθανάλης στο νερό, αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μορίων της αιθανάλης και μορίων νερού. Συγκεκριμένα, μεταξύ του ατόμου O στο μόριο της αιθανάλης και ατόμου H στο μόριο του νερού, όπου αυτό το άτομο H είναι ενωμένο με άτομο O.

Οι ελκτικές δυνάμεις, λοιπόν, μεταξύ μορίων αιθανάλης και μορίων νερού (δεσμοί υδρογόνου) είναι ισχυρότερες από αυτές που ασκούνται μεταξύ των μορίων της αιθανάλης (δεσμοί Wan der Waals).

B4. ΣΩΣΤΟ το β.

Παρατηρούμε ότι μετά τη μεταβολή που προκαλούμε τη χρονική στιγμή t_1 , οι συγκεντρώσεις των A και B παραμένουν σταθερές, επομένως η Χ.Ι. δεν μετατοπίζεται. Έτσι απορρίπτονται οι επιλογές (α) και (δ), καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας ή η προσθήκη ποσοτήτων A και B θα είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της Χ.Ι. προς τα δεξιά.

Στις επιλογές (β) και (γ), η μεταβολή του όγκου του δοχείου, δηλαδή η μεταβολή της πίεσης, δεν επηρεάζει τη θέση της Χ.Ι. Αν όμως είχαμε αυξήσει τον όγκο του δοχείου (επιλογή γ), θα παρατηρούσαμε τη χρονική στιγμή t_1 απότομη μείωση των δύο συγκεντρώσεων. Επομένως, μειώσαμε τον όγκο του δοχείου, με συνέπεια να αυξηθούν απότομα οι συγκεντρώσεις των A και B, οι οποίες στη συνέχεια παραμένουν σταθερές, εφόσον η Χ.Ι. δεν μετατοπίζεται.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) α_1 . Ζ , α_2 . Γ , α_3 . Δ , α_4 . Θ , α_5 . Ζ

β) ${}_{31}\text{Λ}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

γ) Το άτομο ${}_{13}\text{Ε}$ έχει δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ή $K^2 L^8 M^3$.

Η ενέργεια 4^{ου} ιοντισμού του ${}_{13}\text{Ε}$ αναφέρεται στο σωματίδιο που προκύπτει, όταν αφαιρεθούν τα 3 πρώτα ηλεκτρόνια από το άτομο ${}_{13}\text{Ε}$, δηλαδή στο ιόν Ε^{3+} που έχει δομή: ${}_{13}\text{Ε}^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6$ ή $K^2 L^8$

Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του ${}_{10}\Delta$ αναφέρεται στο άτομο Δ που έχει δομή:

${}_{10}\Delta: 1s^2 2s^2 2p^6$ ή $K^2 L^8$

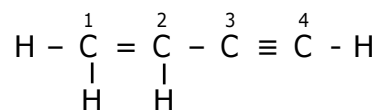
Τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά, οπότε έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K).

Το Ε^{3+} 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 το μέγεθος είναι μικρότερο και απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο ${}_{10}\Delta$.

Συμπέρασμα: Η $E_{i,4}$ του Ε είναι μεγαλύτερη από την $E_{i,1}$ του Δ.

Γ2.α) Χ: $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CO-CH}_3$

β) Ο αναλυτικός συντακτικός τύπος του βινυλακετυλενίου είναι:



Γνωρίζουμε ότι κάθε απλός δεσμός είναι δεσμός σ, ενώ στον διπλό και στον τριπλό δεσμό ο ένας δεσμός είναι σ και οι υπόλοιποι π.

Στο μόριο του βινυλακετυλενίου υπάρχουν 5 απλοί, 1 διπλός και 1 τριπλός δεσμός, επομένως συνολικά: 7 δεσμοί σ και 3 δεσμοί π

γ) Τα τροχιακά που επικαλύπτονται σε καθέναν από τους ζητούμενους δεσμούς είναι:

i. στον δεσμό $\overset{2}{\text{C}} - \overset{3}{\text{C}}: sp^2 - sp$

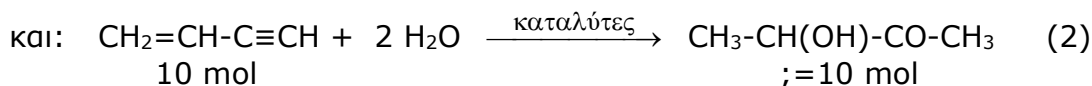
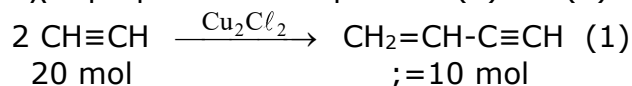
ii. στον δεσμό $\overset{4}{\text{C}} - \text{H}: sp - s$

iii. στον διπλό δεσμό $\overset{1}{\text{C}} = \overset{2}{\text{C}}: sp^2 - sp^2$ ο σ δεσμός
π - π (πλευρική επικάλυψη) ο π δεσμός

δ) ΣΩΣΤΟ το (ii)

ε) Η αρχική ποσότητα του αιθινίου είναι $n = \frac{448}{22,4} = 20 \text{ mol}$

Από τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων (1) και (2) προκύπτει:



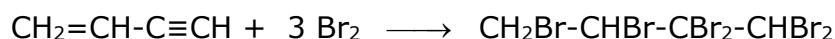
Δηλαδή, αν δεν υπήρχαν απώλειες, θα παράγονταν 10 mol της ένωσης Χ.
Λόγω απωλειών όμως, παραλαμβάνεται το 80% αυτής της ποσότητας, δηλαδή $0,8 \cdot 10 = 8 \text{ mol X}$ ($M_r = 88$).
Οπότε, η ζητούμενη μάζα είναι $8 \cdot 88 = 704 \text{ g}$.

στ) Στο διάλυμα Br_2 16% w/v: 100 mL διαλύματος περιέχουν 16 g Br_2
400 mL διαλύματος περιέχουν ;=64 g Br_2

Αυτή η ποσότητα Br_2 ($M_r = 160$) είναι $n = \frac{64}{160} = 0,4 \text{ mol}$.

Η ποσότητα του $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($M_r = 52$) είναι $n = \frac{10,4}{52} = 0,2 \text{ mol}$

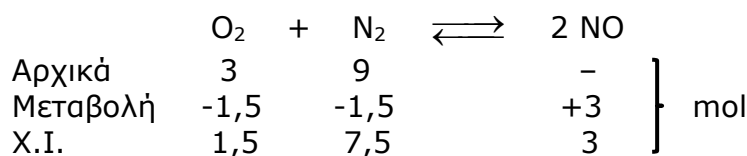
Η πλήρης αντίδραση του $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ με το Br_2 περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



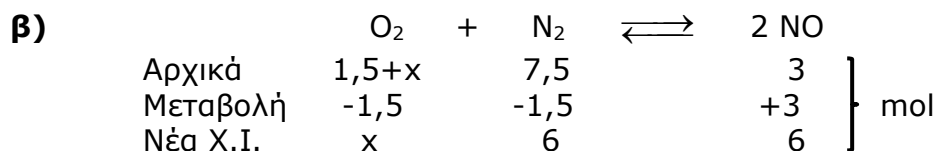
Σύμφωνα με αυτή, τα 0,2 mol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ αντιδρούν πλήρως με 0,6 mol Br_2 , δηλαδή μπορούν να αποχρωματίσουν πλήρως μέχρι 0,6 mol Br_2 .
Επομένως, το διάλυμα που περιέχει 0,4 mol Br_2 , θα αποχρωματιστεί πλήρως.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Το N_2 βρίσκεται σε περίσσεια. Αντιδρούν $0,5 \cdot 3 = 1,5 \text{ mol O}_2$. Οπότε:



Στην ισορροπία: $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2]} = \dots = 0,8$



Στην ισορροπία: $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2]} \Rightarrow 0,8 = \frac{\left(\frac{6}{V}\right)^2}{\frac{x}{V} \cdot \frac{6}{V}} = \frac{6}{x}$ και **τελικά $x = 7,5$**

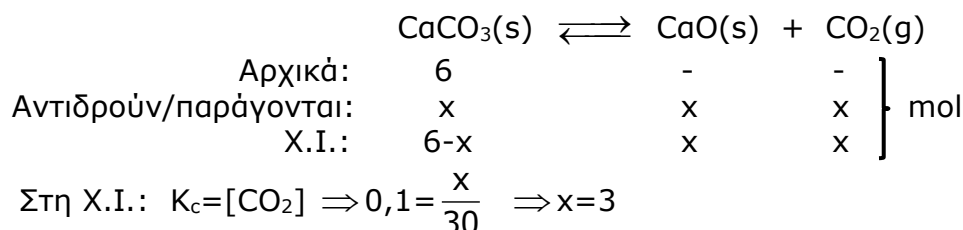
Για τον υπολογισμό της νέας απόδοσης:

Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά, από την αρχική κατάσταση μέχρι τη νέα Χ.Ι., 9 mol N₂ και 3+7,5=10,5 mol O₂.

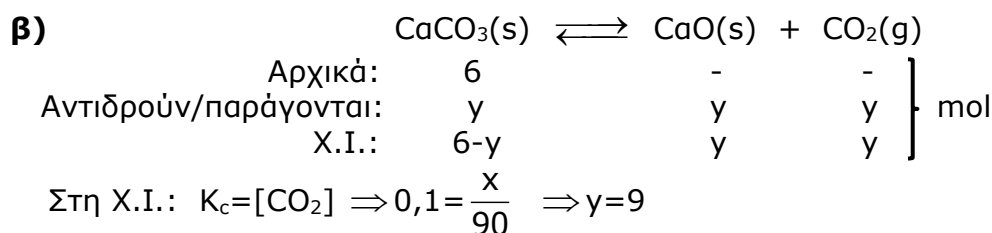
Δηλαδή, αν η αντίδραση ήταν ποσοτική θα παράγονταν 18 mol NO (θεωρητικό ποσό). Παράχθηκαν τελικά 6 mol NO (πρακτικό ποσό), επομένως:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό NO}}{\text{θεωρητικό ποσό NO}} = \frac{6}{18} \approx 0,33 \text{ ή } \mathbf{33\%}$$

Δ2.α) Έστω x mol η ποσότητα του CaCO₃ που διασπάται:



Η πίεση του αερίου στο δοχείο είναι: $P = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 1500}{30} = 12,3 \text{ atm}$



Δηλαδή, για να αποκατασταθεί Χ.Ι. στο δοχείο των 90 L, πρέπει να υπάρχουν 9 mol CO₂, κάτι που δεν μπορεί να συμβεί, εφόσον η αρχική ποσότητα του CaCO₃ ήταν 6 mol.

Επομένως, θα διασπαστεί όλη η ποσότητα του CaCO₃ και το δοχείο θα περιέχει 6 mol CO₂. Δεν θα έχουμε Χ.Ι., αφού δεν θα υπάρχει πλέον CaCO₃ -η αντίδραση έγινε ποσοτική.

Η πίεση του CO₂ στο δοχείο θα είναι τότε: $P = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{6 \cdot 0,082 \cdot 1500}{90} = 8,2 \text{ atm}$

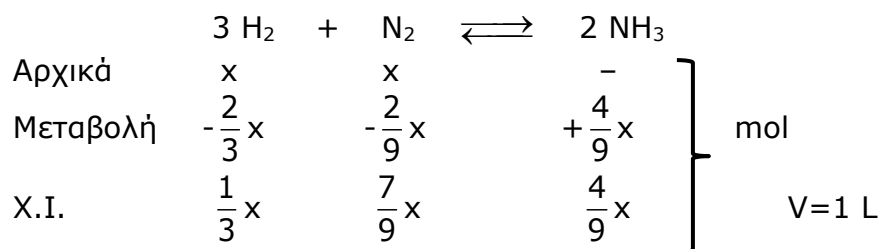
Δ3.α) $3 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$

Η σύνθεση της NH₃ είναι εξώθερμη αντίδραση, επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η απόδοσή της αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Επίσης, κατά την αντίδραση μειώνονται τα mol των αερίων, επομένως με την αύξηση της πίεσης, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η απόδοση αυξάνεται.

Συμπέρασμα: Η σύνθεση της NH₃ ευνοείται σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης.

β) Έστω x mol N_2 και x mol H_2 στο αρχικό μίγμα. Το N_2 βρίσκεται σε περίσσεια, οπότε αντιδρούν τα $\frac{2}{3}$ της αρχικής ποσότητας του H_2 . Δηλαδή:



$$\text{Στην ισορροπία: } K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} \Rightarrow \frac{3}{7} = \frac{\frac{4^2}{9^2} x^2}{\frac{1^3}{3^3} x^3 \cdot \frac{7}{9} x} \Rightarrow \frac{3}{7} = \frac{4^2 \cdot 3^3 \cdot 9}{9^2 \cdot 7 \cdot x^2} \Rightarrow x=4$$