

ΘΕΜΑ Α

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

ΘΕΜΑ Β

B1.α. Σειρά συμπλήρωσης τροχιακών: $4d < 5p < 4f$

Τα τροχιακά συμπληρώνονται κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, δηλαδή τα τροχιακά μικρότερης ενέργειας συμπληρώνονται πρώτα.

Για τη σύγκριση της ενέργειας των τροχιακών, πρέπει να συγκρίνουμε τις τιμές του αθροίσματος $n+l$ των τριών τροχιακών:

$$4d: n+l=4+2=6 \quad // \quad 4f: n+l=4+3=7 \quad // \quad 5p: n+l=5+1=6$$

Δηλαδή, το τροχιακό $4f$ θα συμπληρωθεί τελευταίο, αφού χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη ενέργεια.

Μεταξύ των τροχιακών $4d$ και $5p$, που έχουν το ίδιο άθροισμα $n+l$, υψηλότερης ενέργειας είναι το τροχιακό $5p$, που έχει μεγαλύτερη τιμή του n .

Συνεπώς, η σειρά αυξανόμενης ενέργειας των τριών αυτών τροχιακών, άρα και η σειρά συμπλήρωσής τους, είναι: $4d < 5p < 4f$

β. ΣΩΣΤΟ το i.

γ. Οι συχνότητες είναι ίσες.

Το ιόν ${}^2\text{He}^+$ περιέχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο (υδρογονοειδές), οπότε δεν υπάρχουν διηλεκτρονιακές απώσεις. Έτσι, η ενέργεια του ηλεκτρονίου καθορίζεται μόνο από την έλξη πυρήνα-ηλεκτρονίου, δηλαδή μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n .

Επομένως, οι υποστιβάδες $3s$ και $3d$, που ανήκουν στη στιβάδα $n=3$ (M), έχουν την ίδια ενέργεια. Έτσι, η διαφορά ενέργειας και στις δύο μεταπτώσεις είναι η ίδια, με συνέπεια να εκπέμπονται φωτόνια της ίδιας συχνότητας.

B2. A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Γ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Δ: $1s^2 2s^2 2p^6$

E: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Z: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Θ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$

Λ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Το οξείδιο του στοιχείου Γ είναι βασικό.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Το στοιχείο Γ ανήκει στην ομάδα 2 του Π.Π. (αλκαλική γαία), είναι δηλαδή δραστικό μέταλλο. Τα οξείδια των μετάλλων είναι, γενικά, βασικά οξείδια, επομένως το οξείδιο του Γ είναι βασικό οξείδιο.

B3.α. $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)} \quad (1)$

i. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, πρακτικά μειώνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθούν τα συνολικά mol των αερίων, άρα και η πίεση.

ii. Η συγκέντρωση του CO υπολογίζεται από τον τύπο: $[CO] = \frac{n_{CO}}{V}$

Με τη μετατόπιση της Χ.Ι. προς τα δεξιά, η ποσότητα του CO αυξήθηκε, όμως έχει αυξηθεί και ο όγκος του δοχείου. Εφόσον, λοιπόν, δεν έχουμε αριθμητικά δεδομένα, δεν μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα για το πρόσημο της μεταβολής της [CO].

Μπορούμε όμως να βγάλουμε συμπέρασμα για τη συγκέντρωση $[CO_2] = \frac{n_{CO_2}}{V}$.

Συγκεκριμένα, με τη μετατόπιση της Χ.Ι. προς τα δεξιά η ποσότητα του CO_2 μειώθηκε. Αφετέρου, ο όγκος του δοχείου έχει αυξηθεί, οπότε στη νέα ισορροπία η $[CO_2]$ θα είναι μικρότερη από την αρχική ισορροπία.

Είναι $K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$ σταθερή, εφόσον η θερμοκρασία δεν μεταβλήθηκε. Επομένως,

αφού η $[CO_2]$ είναι μειωμένη σε σχέση με την αρχική ισορροπία, συμπεραίνουμε ότι και η $[CO]$ τελικά μειώθηκε.

β. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \quad (2)$

Στη Χ.Ι. είναι $K_c = [CO_2]$

Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, πρακτικά αυξάνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθούν τα συνολικά mol των αερίων, άρα και η πίεση.

Όμως, εφόσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, η τιμή της K_c δεν μεταβάλλεται, συνεπώς δεν μεταβάλλεται και η συγκέντρωση $[CO_2]$.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ: $_{10}Ne < _4Be < _{12}Mg < _{11}Na$

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ Από τις ηλεκτρονιακές δομές, βρίσκουμε τη θέση των τεσσάρων στοιχείων στον περιοδικό πίνακα:

$_4Be: 1s^2 2s^2 \rightarrow 2^{\eta} \text{ ΠΕΡΙΟΔΟΣ} - \text{ΟΜΑΔΑ } 2 \text{ (IIA)}$

$_{10}Ne: 1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow 2^{\eta} \text{ ΠΕΡΙΟΔΟΣ} - \text{ΟΜΑΔΑ } 18 \text{ (VIIIA)}$

$_{11}Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \rightarrow 3^{\eta} \text{ ΠΕΡΙΟΔΟΣ} - \text{ΟΜΑΔΑ } 1 \text{ (IA)}$

$_{12}Mg: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \rightarrow 3^{\eta} \text{ ΠΕΡΙΟΔΟΣ} - \text{ΟΜΑΔΑ } 2 \text{ (IIA)}$

Σε μια περίοδο του Π.Π. η ατομική ακτίνα μειώνεται, κατά κανόνα, από τα αριστερά προς τα δεξιά, οπότε: $_{10}Ne < _4Be$ και $_{12}Mg < _{11}Na$

Σε μια ομάδα του Π.Π. η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, οπότε: $_4Be < _{12}Mg$

Γ2. A: CH_3CH_2OH

B: $CH_2=CH_2$

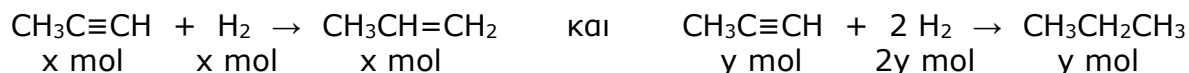
Γ: CH_2ClCH_2Cl

Δ: $CH \equiv CH$

E: CH_3CHO

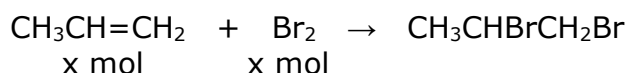
Γ3. Από τα δεδομένα της εκφώνησης προκύπτει ότι κατά την προσθήκη H_2 στο $CH_3C\equiv CH$, ένα μέρος του μετατράπηκε σε $CH_3CH=CH_2$ -η ένωση Α που αποχρωματίζει το Br_2 - και το υπόλοιπο σε $CH_3CH_2CH_3$ -η ένωση Β.

Έστω x mol η ποσότητα του $CH_3C\equiv CH$ που μετατράπηκε σε $CH_3CH=CH_2$ και y mol η ποσότητα του $CH_3C\equiv CH$ που μετατράπηκε σε $CH_3CH_2CH_3$:



Δηλαδή, αντέδρασαν με το προπίνιο συνολικά $(x+2y)$ mol H_2 .

Το προπένιο αντιδρά με (αποχρωματίζει) το Br_2 :



Υπολογίζουμε την ποσότητα Br_2 ($M_r=2\cdot 80=160$) στο διάλυμά του:

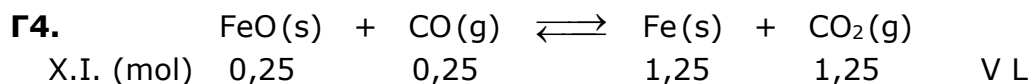
Σε 100 mL δ/τος περιέχονται 8 g Br_2

Σε 200 mL » » ; = 16 g Br_2 οπότε $n = \frac{16}{160} = 0,1$ mol, άρα $x=0,1$.

Το προπάνιο καίγεται πλήρως: $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$
 $y \text{ mol} \quad 5y \text{ mol}$

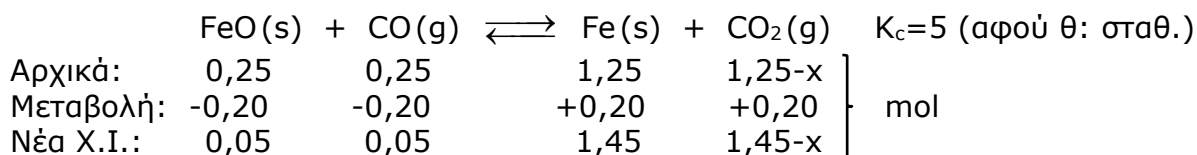
Η ποσότητα του O_2 είναι: $n = \frac{22,4}{22,4} = 1$ mol, άρα $5y=1$ ή $y=0,2$.

Επομένως, η ποσότητα H_2 που αντέδρασε με το προπίνιο ήταν $x+2y = 0,5$ mol.



Στη X.I. ισχύει: $K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{\frac{1,25}{V}}{\frac{0,25}{V}} = 5$

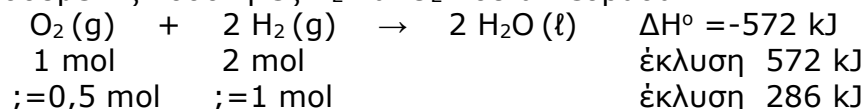
Με την απομάκρυνση ποσότητας, έστω x mol, CO_2 η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η ποσότητα του CO τελικά μειώνεται στο $1/5$ της αρχικής, δηλαδή γίνεται 0,05 mol. Επομένως, αντιδρούν 0,2 mol CO :



Στη νέα X.I. ισχύει: $K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} \Rightarrow \dots 5 = \frac{1,45-x}{0,05}$ και τελικά $x=1,2$.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Από το ποσό θερμότητας που ελευθερώθηκε κατά την αντίδραση μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες H_2 και O_2 που αντέδρασαν:

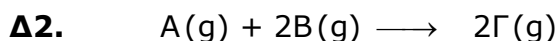


Το αρχικό μίγμα είχε σε STP όγκο 44,8 L, άρα περιείχε συνολικά $n_{\text{ολ}}=2$ mol αερίων.

Από αυτά αντέδρασαν 0,5 mol O_2 και 1 mol H_2 , δηλαδή συνολικά 1,5 mol αερίων. Τα υπόλοιπα 0,5 mol που περιόσσεψαν, θα είναι ή όλα H_2 ή όλα O_2 .

Έτσι, για τη σύσταση του μίγματος έχουμε **δύο πιθανές λύσεις**:

- αν περισσεύει H_2 , τότε το μίγμα περιείχε $1+0,5=1,5$ mol H_2 και 0,5 mol O_2
- αν περισσεύει O_2 , τότε το μίγμα περιείχε 1 mol H_2 και $0,5+0,5=1$ mol O_2



Για το χρονικό διάστημα από $t_1=10$ s μέχρι $t_2=40$ s ($\Delta t=30$ s), η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι $u=0,01 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ισχύει $u=-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$, άρα $\Delta[A]=-u\cdot\Delta t=-0,01\cdot30=-0,3 \text{ M}$.

Έτσι, η ποσοτική εξέλιξη της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα t_1-t_2 περιγράφεται, για τα δύο αντιδρώντα, στον πίνακα:

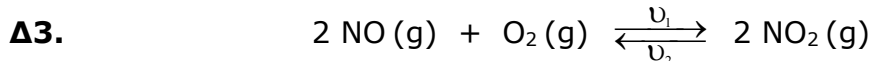
	$A(g)$	$+ 2B(g)$	$\longrightarrow$	$2\Gamma(g)$	
t_1	0,5	2			
Μεταβολή	-0,3	-0,6			} mol/L
t_2	0,2	1,4			

Η αντίδραση είναι απλή, οπότε ο νόμος ταχύτητας είναι: $u=k\cdot[A]\cdot[B]^2$

Έτσι, τη χρονική στιγμή t_1 : $u_1=k\cdot0,5\cdot2^2=2\cdot k$

Ενώ, τη χρονική στιγμή t_2 : $u_2=k\cdot0,2\cdot(1,4)^2=0,392\cdot k$

$$\text{Επομένως: } \frac{u_1}{u_2} = \frac{2}{0,392} = \frac{2000}{392} = \frac{250}{49}$$



Αρχικά:	x	y	—	} mol	V=10 L
Μεταβολή:	-2ω	-ω	+2ω		
Χ.Ι.:	x-2ω	y-ω	2ω		

Στη Χ.Ι.: $n_{O_2}=4$ mol άρα $y-\omega=4$ (1)

Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{πρ}) - \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{αντ}) = 2\cdot\Delta H^\circ_f(\text{NO}_2) - 2\cdot\Delta H^\circ_f(\text{NO}) - \Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = \\ &= 2\cdot(+33) - 2\cdot(+69) - 0 \Rightarrow \Delta H^\circ = -72 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Δηλαδή, όταν αντιδρά 1 mol O_2 , εκλύονται 72 kJ.

Αφού, λοιπόν, εκλύθηκαν 144 kJ, συμπεραίνουμε ότι αντέδρασαν 2 mol O₂: ω=2

Από την (1) προκύπτει τότε γ=6.

Συνεπώς, ο βαθμός μετατροπής του O₂ είναι $\alpha_{O_2} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$.

Δηλαδή, ο βαθμός μετατροπής του O₂ είναι μικρότερος από την απόδοση της αντίδρασης, κάτι που σημαίνει ότι το O₂ βρίσκεται αρχικά σε περίσσεια.

Έτσι, η απόδοση α=0,5 της αντίδρασης συμπίπτει με τον βαθμό μετατροπής του

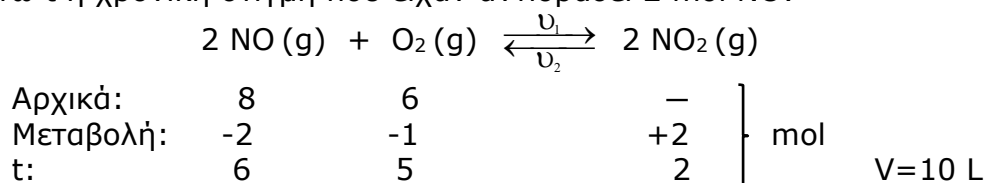
$$NO: \alpha = \frac{2\omega}{x} \Rightarrow 0,5 = \frac{4}{x} \Rightarrow x=8$$

α) Αρχικές ποσότητες: 8 mol NO και 6 mol O₂

Στη Χ.Ι.: x-2ω=4 mol NO, γ-ω=4 mol O₂ και 2ω=4 mol NO₂ σε όγκο V=10 L

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} \Rightarrow \dots K_c = 2,5$$

β) Έστω t η χρονική στιγμή που είχαν αντιδράσει 2 mol NO:



Ο νόμος ταχύτητας της προς τα αριστερά αντίδρασης (απλής) είναι: $u_2 = k_2 \cdot [NO_2]^2$
Εφόσον η αμφίδρομη αντίδραση είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις, ισχύει

$$K_c = \frac{k_1}{K_2} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{K_c} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2,5} = 0,02 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Τη χρονική στιγμή t είναι $[NO_2] = \frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$, οπότε η ζητούμενη ταχύτητα είναι:

$$u_2 = k_2 \cdot [NO_2]^2 = 0,02 \cdot (0,2)^2 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$