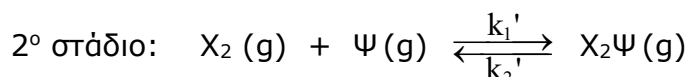
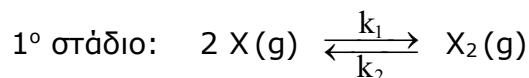
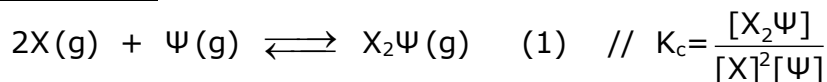


ΘΕΜΑ Α**A1. α****A2. γ****A3. γ****A4. δ****A5. Λ – Λ – Σ – Σ – Λ****ΘΕΜΑ Β****B1.** Σωστό το ii) $K_c = \frac{k_1 \cdot k_1'}{k_2 \cdot k_2'}$ ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ:

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

- Για το 1^ο στάδιο ισχύει $K_{c(1)} = \frac{[X_2]}{[X]^2} = \frac{k_1}{k_2}$

- Για το 2^ο στάδιο ισχύει $K_{c(2)} = \frac{[X_2\Psi]}{[X_2][\Psi]} = \frac{k_1'}{k_2'}$

Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη τις δύο σχέσεις προκύπτει:

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

B2. Τα μήκη κύματος De Broglie των δύο κινούμενων σωματιδίων είναι:

$$\lambda_p = \frac{h}{m_p \cdot u_1} \quad \text{και} \quad \lambda_e = \frac{h}{m_e \cdot u_2}$$

Διαιρώντας κατά μέλη προκύπτει: $\frac{\lambda_p}{\lambda_e} = \frac{m_e \cdot u_2}{m_p \cdot u_1}$

Είναι $m_p = 1840m_e$ και $u_2 = 46u_1$, οπότε τελικά: $\frac{\lambda_p}{\lambda_e} = \frac{m_e \cdot 46 \cdot u_1}{1840 \cdot m_e \cdot u_1} = \frac{46}{1840} = \frac{1}{40}$

B3.α) Σε κάθε άτομο H, το ηλεκτρόνιο μεταπηδά από τη στιβάδα M (2^η διεγερμένη κατάσταση) στη στιβάδα K (θεμελιώδης κατάσταση). Το φωτόνιο που εκπέμπεται έχει ενέργεια $E = E_M - E_K \Rightarrow h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{E_1}{9} - E_1 = -\frac{8E_1}{9} \Rightarrow \lambda = -\frac{9hc}{8E_1}$

β) Η ποσότητα ενέργειας που αποδίδεται κατά την αποδιέγερση $M \rightarrow K$ ενός ατόμου H, είναι $E = E_M - E_K = -\frac{8E_1}{9}$.

Η ποσότητα ατόμων H ($A_r = 1$) που αποδιεγείρεται είναι 6 g, δηλαδή $n_H = \frac{6}{1} = 6 \text{ mol}$

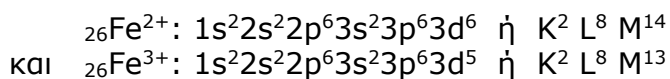
ή $6N_A$ άτομα H. Επομένως, συνολικά αποδίδεται ενέργεια:

$$E_{\text{ολ}} = 6 \cdot N_A \cdot \left(-\frac{8E_1}{9}\right) = -\frac{6 \cdot N_A \cdot 8 \cdot E_1}{9} = \frac{6 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 8 \cdot 2 \cdot 10^{-18}}{9} = 6,4 \cdot 10^6 \text{ J}$$

B4.α) ${}_{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

4^η Περίοδος – Ομάδα 8

γ) Οι ηλεκτρονιακές δομές των 2 ιόντων σε θεμελιώδη κατάσταση είναι:



Τα δύο ιόντα έχουν ηλεκτρόνια στις τρεις πρώτες ηλεκτρονιακές στιβάδες.

Το πυρηνικό τους φορτίο είναι το ίδιο (26), όπως και τα εσωτερικά ηλεκτρόνια (2+8), επομένως και το δραστικό πυρηνικό φορτίο τους είναι, επίσης, το ίδιο.

Το ιόν Fe^{2+} έχει, όμως, ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω στην εξωτερική στιβάδα. Έτσι, οι διηλεκτρονιακές απώσεις είναι ισχυρότερες, με συνέπεια τα ηλεκτρονιακά νέφη να είναι περισσότερο διογκωμένα. Μεγαλύτερο μέγεθος, λοιπόν, έχει το ιόν Fe^{2+} .

γ) i. Οι ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μελών καθενός από τα ζεύγη $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ και $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, ονομάζονται «δυνάμεις ιόντος-διπόλου».

ii. Οι δυνάμεις ιόντος-διπόλου είναι ισχυρότερες:

- όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο και όσο μικρότερο το μέγεθος του ιόντος,
- όσο μεγαλύτερη είναι η διπολική ροπή και όσο μικρότερο το μέγεθος του πολικού μορίου.

Στα ζεύγη $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$, το δίπολο μόριο είναι το ίδιο (H_2O), επομένως οι δυνάμεις είναι ισχυρότερες στο ζεύγος $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$, καθώς το ιόν Fe^{3+} έχει μικρότερο μέγεθος και μεγαλύτερο φορτίο από το ιόν Fe^{2+} .

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Σωστό το (iii) $x=2,91$

Η προπανόνη έχει υψηλότερο σ.β. από την προπανάλη, επομένως στην προπανόνη οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ισχυρότερες.

Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων καθορίζεται από την M_r και την πολικότητα των μορίων, καθώς με την αύξηση της M_r αυξάνεται η ισχύς των δυνάμεων London, ενώ με την αύξηση της πολικότητας αυξάνεται η ισχύς των δυνάμεων διπόλου-διπόλου.

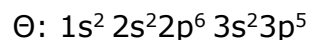
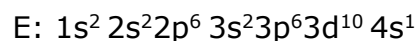
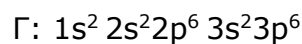
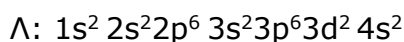
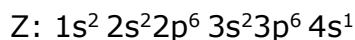
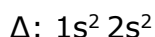
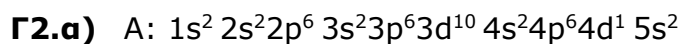
Οι δύο ενώσεις έχουν την ίδια M_r , οπότε, αφού το σ.β. της προπανόνης είναι υψηλότερο, συμπεραίνουμε ότι η διπολική ροπή του μορίου της προπανόνης είναι μεγαλύτερη από αυτή του μορίου της προπανάλης.

β) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$: Δυνάμεις διπόλου-διπόλου και δυνάμεις London (διασποράς)
 CH_3COCH_3 : Δυνάμεις διπόλου-διπόλου και δυνάμεις London (διασποράς)

γ) Στο μόριο της 1-προπανόλης υπάρχει δεσμός H-O, επομένως μεταξύ των μορίων της ασκούνται οι ιδιαίτερα ισχυροί δεσμοί υδρογόνου, σημαντικά ισχυρότεροι από τους δεσμούς διπόλου-διπόλου μεταξύ των μορίων των καρβονυλικών ενώσεων.

Εφόσον, λοιπόν, οι 3 ενώσεις έχουν παραπλήσιες M_r , το σ.β. της 1-προπανόλης είναι αρκετά υψηλότερο.

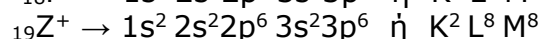
δ) Οι προτάσεις (1) και (3) ισχύουν και για το μόριο της προπανάλης και για το μόριο της προπανόνης.



β) Το στοιχείο Γ έχει ατομικό αριθμό $Z_{\Gamma}=18$, ενώ το Z έχει $Z_Z=19$. Για τις ενέργειες ιοντισμού που ζητούνται, οι σχετικές εξισώσεις είναι:



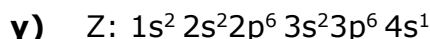
Οι δομές των δύο σωματιδίων είναι: $_{18}\Gamma \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ή $K^2 L^8 M^8$



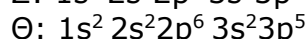
Τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά, οπότε έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (συνολικά 10e στις στιβάδες K και L).

Το ιόν Z^+ έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη και το μέγεθος μικρότερο. Έτσι, στο ιόν Z^+ απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου, δηλαδή θα ισχύει:

$$E_{i2}(Z) > E_{i1}(\Gamma)$$



4^η Περίοδος – Ομάδα 1 (IA)



3^η Περίοδος – Ομάδα 17 (VIIA)

Δηλαδή, το στοιχείο Z είναι αλκάλιο (ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο), ενώ το Θ είναι αλογόνο (δραστικό αμέταλλο).

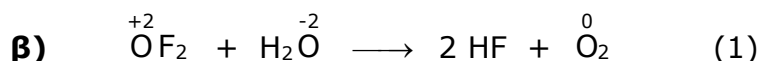
Επομένως η ένωση ZΘ είναι ιοντική, οπότε αναμένουμε να είναι ευδιάλυτη στο νερό.

ΘΕΜΑ Δ



Το φθόριο έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το οξυγόνο. Επομένως, καθένα από τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων μεταξύ του ατόμου O και των δύο ατόμων F αποδίδονται φαινομενικά στα άτομα του F, που τα έλκουν ισχυρότερα. Έτσι:

- το άτομο O αποκτά φαινομενικό φορτίο (2+), οπότε ο Α.Ο. του O είναι +2
- κάθε άτομο F αποκτά φαινομενικό φορτίο (-), οπότε ο Α.Ο. του F είναι -1.

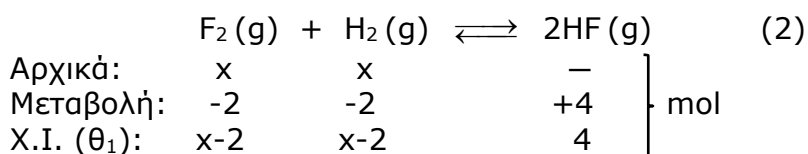


Στην αντίδραση (1):

- οξειδωτικό σώμα είναι το OF_2 , καθώς το O που περιέχει ανάγεται από Α.Ο.=+2 σε Α.Ο.=0 στο O_2 .
- αναγωγικό σώμα είναι το H_2O , καθώς το O που περιέχει οξειδώνεται από Α.Ο.=-2 σε Α.Ο.=0 στο O_2 .

γ) Αρχικό μίγμα (ισομοριακό): x mol F_2 και x mol H_2

Εφόσον παράχθηκαν 4 mol HF, αντέδρασαν 2 mol F_2 και 2 mol H_2 :



$$\text{Στη Χ.Ι.: } K_c^{\theta_1} = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{F}_2] \cdot [\text{H}_2]} \Rightarrow 16 = \frac{\frac{4^2}{V^2}}{\frac{(x-2)^2}{V^2}} \Rightarrow \dots x=3$$

Αρχικές ποσότητες: 3 mol F_2 και 3 mol H_2

$$\text{Απόδοση αντίδρασης: } \alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό HF}}{\text{θωρητικό ποσό HF}} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3} \text{ ή } \approx 67\%$$

δ) Η αντίδραση (2) είναι εξώθερμη προς τα δεξιά ($\Delta H < 0$), οπότε προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη.

Έτσι, με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, αφού, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ανδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Συνεπώς, με την αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή της K_c μειώνεται.

Αντίστοιχα, η μείωση της θερμοκρασίας θα έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά και την αύξηση της τιμής της K_c .

Δίνεται ότι $K_c^{\theta_1} = 16 < K_c^{\theta_2} = 36$, οπότε συμπεραίνουμε ότι $\theta_1 > \theta_2 \rightarrow$ Σωστό το ii)

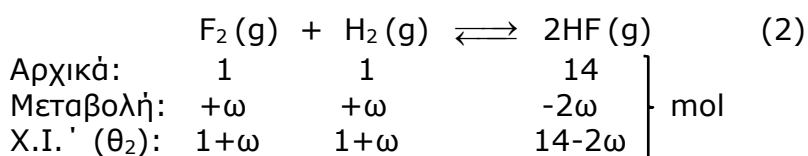
ε) Ακριβώς μετά την προσθήκη των 10 mol HF, η σύσταση του μίγματος είναι:

$$x-2=1 \text{ mol F}_2, \quad 1 \text{ mol H}_2 \text{ και } 4+10=14 \text{ mol HF}$$

Η θερμοκρασία είναι τώρα θ_2 , με $K_c^{\theta_2} = 36$.

$$\text{Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου } Q_c = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{F}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\frac{14^2}{V^2}}{\frac{1^2}{V^2}} = 196.$$

Είναι $Q_c > K_c^{\theta_2}$, επομένως θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά:



$$\text{Στη Χ.Ι. ': } K_c^{\theta_2} = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{F}_2] \cdot [\text{H}_2]} \Rightarrow 36 = \frac{\frac{(14-2\omega)^2}{V^2}}{\frac{(1+\omega)^2}{V^2}} \Rightarrow 6 = \frac{14-2\omega}{1+\omega} \Rightarrow \dots \omega=1$$

Σύσταση μίγματος στη Χ.Ι. ': 2 mol F_2 , 2 mol H_2 και 12 mol HF

στ) Η ενθαλπία της αντίδρασης (2) προς τα δεξιά είναι $\Delta H = -500 \text{ kJ}$, δηλαδή όταν αντιδρά 1 mol F_2 , εκλύονται 500 kJ.

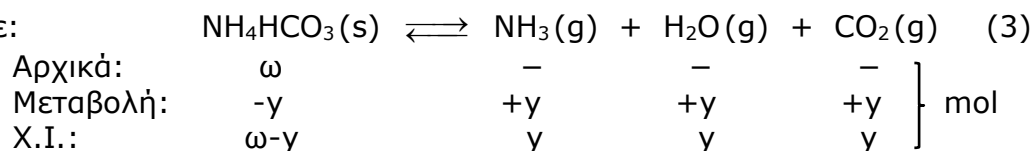
Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της πρώτης Χ.Ι. σε θερμοκρασία θ_1 , αντέδρασαν 2 mol F_2 , επομένως εκλύθηκαν 1000 kJ.

Η ενθαλπία της αντίδρασης (2) προς τα αριστερά είναι $\Delta H' = +500 \text{ kJ}$, δηλαδή όταν παράγεται 1 mol F_2 , απορροφώνται 500 kJ.

Από την πρώτη Χ.Ι. (θ_1) μέχρι την αποκατάσταση της νέας Χ.Ι. (θ_2) παράχθηκε 1 mol F_2 , επομένως απορροφήθηκαν 500 kJ.

Συνολικά, λοιπόν, εκλύθηκαν $1000-500=500$ kJ.

Δ2.α) Έστω ω mol η αρχική ποσότητα NH_4HCO_3 και γ mol η ποσότητα που διασπάστηκε:

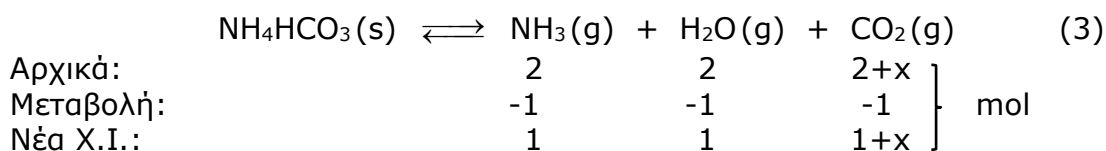


Στη Χ.Ι. είναι $n_{CO_2}=2$ mol, άρα $\gamma=2$. Οπότε: $[NH_3]=[H_2O]=[CO_2]=\frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ L}}=0,2 \text{ M}$

Σταθερά ισορροπίας: $K_c=[NH_3] \cdot [H_2O] \cdot [CO_2]=0,008$ ή $K_c=8 \cdot 10^{-3}$

β) Με την προσθήκη ποσότητας CO_2 , αυξάνεται η συγκέντρωση $[CO_2]$, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, ώστε να μειωθεί η $[CO_2]$.

Στη νέα Χ.Ι. είναι $n_{NH_3}=1$ mol, επομένως αντέδρασε 1 mol NH_3 :



Στη νέα Χ.Ι.: $K_c=[NH_3] \cdot [H_2O] \cdot [CO_2] \Rightarrow 0,008=\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1+x}{10} \Rightarrow \dots x=7$

Δηλαδή, εισάχθηκε στο δοχείο ποσότητα 7 mol CO_2 .