

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΟΣ ΑΣΕΠ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΘΕΜΑΤΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ ΑΣΕΠ

Οι ερωτήσεις προέρχονται από την τράπεζα των χιλιάδων θεμάτων του συνεξεταζόμενου γνωστικού αντικείμενου Χημείας ΠΕ 04 που επιμελήθηκε η εξειδικευμένη ομάδα εισηγητών των Πανεπιστημιακών Φροντιστηρίων ΚΟΛΛΙΝΤΖΑ και που ανοίγουν το δρόμο για το διορισμό των υποψηφίων μας στο Δημόσιο.

1ο Θέμα:

Επειδή οι φυσικές διεργασίες απαιτούν ελαχιστοποίηση της ενέργειας με ταυτόχρονη μεγιστοποίηση της εντροπίας (S) (σημ. η εντροπία αποτελεί μέτρο της αταξίας του συστήματος), ο Gibbs όρισε τη συνάρτηση G , την οποίαν ονόμασε ελεύθερη ενέργεια, ως:

$$G = H - T S$$

η μεταβολή της οποίας, υπό σταθερή θερμοκρασία, παρέχεται από τη σχέση:

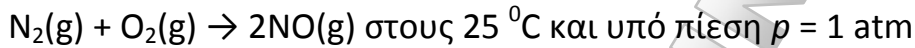
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

όπου H είναι η ενθαλπία και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Η χρησιμότητα της ποσότητας ΔG για μια αντίδραση είναι σημαντική για μια χημική αντίδραση στο γεγονός ότι,

- αν $\Delta G < 0$ η αντίδραση είναι «φυσικώς» συμφέρουσα και γίνεται αυθόρμητως
- ενώ αντιθέτως αν $\Delta G > 0$ η αντίδραση δεν είναι συμφέρουσα και για να πραγματοποιηθεί χρειάζεται «εξωτερική» βοήθεια.
- Αν $\Delta G = 0$ τότε η αντίδραση ισορροπεί (βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας).

A) Για την αντίδραση:



δίνονται: $\Delta H^\circ = +180,5 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = 24,9 \text{ J/K}$

Να ελέγξετε αν η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα στους 25°C .

B) Για τη μετατροπή:



δίνονται: $\Delta H^\circ = +30,9 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = 93,2 \text{ J/K}$

Γνωρίζουμε εξ ορισμού ότι το κανονικό σημείο ζέσεως ενός υγρού είναι πρακτικά η θερμοκρασία στην οποία το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του. Να βρεθεί το κανονικό σημείο ζέσεως του βρωμίου, υποθέτοντας ότι οι ποσότητες ΔH° και ΔS° είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας.

2ο Θέμα:

Αλκένιο Θ αντιδρά με HI και δίνει κύριο προϊόν την ένωση A. Η ένωση A αντιδρά με τόση ποσότητα μαγνησίου σε ξηρό αιθέρα και σχηματίζει την οργανική ένωση B, όση ποσότητα μαγνησίου απαιτείται για να μετατρέψει 200 ml διαλύματος οξικού οξέος 0,1 M ($K_a = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) σε ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 5$. Ένα μέρος του προϊόντος B, που προκύπτει από την αντίδραση του A με το μαγνήσιο, αντιδρά με κορεσμένη καρβονυλική ένωση Γ ορισμένης μάζας. Μετά την υδρόλυση του προϊόντος προκύπτει οργανική ένωση Δ, που έχει αυξημένη μάζα κατά 10,56 g σε σχέση με την οργανική ένωση Γ. Διπλάσια μάζα από την καρβονυλική ένωση Γ αντιδρά με υδροκυάνιο, οπότε προκύπτει κυανυδρίνη E με αυξημένη μάζα ως προς τη Γ κατά 12,96 g. Η Δ με όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου μπορεί να δώσει ένα μόνο προϊόν οξειδωσης Z, του οποίου η σχετική μοριακή μάζα είναι μικρότερη 100. (Δίνεται $\log 2 = 0,3$) Υπολογίστε:

A) το pH του διαλύματος οξικού οξέος που αντιδρά με το μαγνήσιο.

Β) τα mol του μαγνησίου που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση του Α

Γ) να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των Β και Γ, του Γ με υδροκυάνιο και την αντίδραση του Δ με το όξινο διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου.

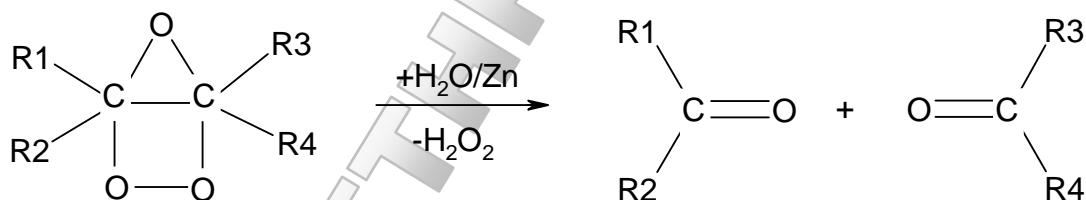
Δ) τους συντακτικούς τύπους των Α, Β, Γ, Δ, Ε, Θ και Ζ.

13

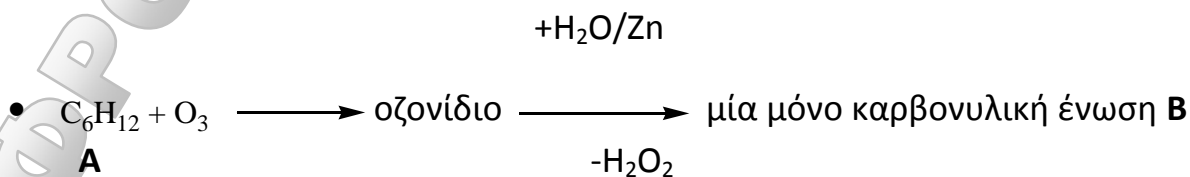
Οζονίδια ονομάζονται τα προϊόντα της προσθήκης όζοντος στα αλκένια και παρασκευάζονται σύμφωνα με την αντίδραση:

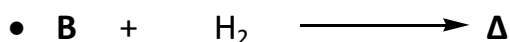
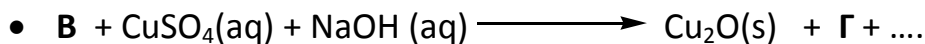


Το οζονίδιο υδρολύεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Α) Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ με βάση τις πληροφορίες:





B) 11,8 g ισομοριακού μίγματος **B** και **Δ** οξειδώνεται πλήρως παρουσία όξινου με θειικό οξύ υδατικού διαλύματος $KMnO_4$. Ποιος είναι ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος διαλύματος 0,2 M $KMnO_4$ για την οξείδωση των 11,8 g αυτού του μίγματος;

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ

1. A) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 180,5 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 24,9 \text{ J K}^{-1} = 180,5 \text{ kJ} - 7,4 \text{ kJ} = 173,1 \text{ kJ} > 0$

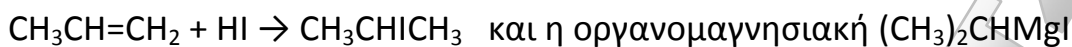
άρα δεν γίνεται αυθόρμητα. Η οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου από το οξυγόνο.

B) Στην ισορροπία έχουμε ότι $\Delta G^\circ = 0$, άρα $\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0$, οπότε $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ =$

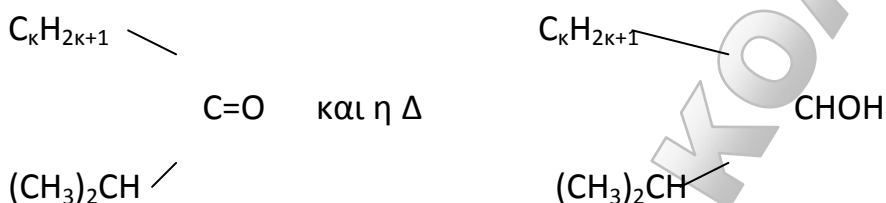
$= 30,91 \text{ kJ} / 93,2 \text{ J K}^{-1} = 30910 \text{ J} / 93,2 \text{ J K}^{-1} = 331,7 \text{ K}$

2.

προπένιο $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ και το προϊόν προσθήκης, ακολουθώντας τον κανόνα Markovnikov σχηματίζει το ισοπροπυλοϊωδίδιο

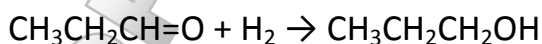


Η ένωση Δ για να οξειδώνεται σε κετόνη είναι δευτεροταγή αλκοόλη, άρα η Γ είναι αλδεΐδη του τύπου $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}\text{CH}=\text{O}$ και η ένωση Ζ της μορφής



Η αλκοόλη Δ έχει σχετική μοριακή μάζα $14k + 1 + 43 + 30 < 100$ $14k < 28$ άρα $k < 2$, οπότε $k=1$ και το $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$ είναι μεθύλιο (CH_3).

3. A) Η ένωση Β αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling, οπότε είναι αλδεΐδη. Επειδή με την οζονόλυση του αλκενίου C_6H_{12} παράγει 2 μόρια της ίδιας ένωσης Β, κάθε μία τέτοια ένωση θα περιέχει 3 άτομα άνθρακα, είναι αλδεΐδη, άρα πρόκειται περί της προπανάλης. $\text{B} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$. Η ένωση Α $\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$



B

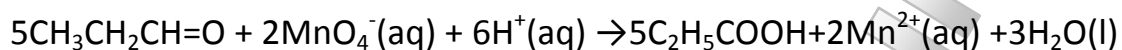
Δ



B

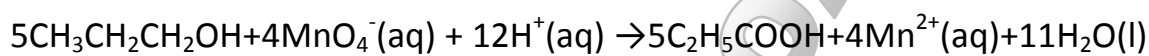
Γ

B) Από τις αντιδράσεις διαπιστώνουμε ότι x mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ παράγουν x mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, άρα $11,8 \text{ g} = (60x+58x) \text{ g} \rightarrow x = 0,1 \text{ mol}$



0,10 mol

0,04 mol



0,10 mol

0,08 mol

Συνολικά απαιτήθηκαν: $0,04 + 0,08 = 0,12 \text{ mol KMnO}_4$ ή $0,12 \cdot 1000 / 0,20 = 600 \text{ ml}$