

# Etap I

21.11.1998

## Zadania teoretyczne

### ZADANIE 1

#### **zmiana pH roztworów**

Jak zmieni się stężenie jonów wodorotlenowych przy przejściu od roztworu **A** do roztworu **B**:

- (a) wzrośnie,
- (b) zmniejszy się,
- (c) nie zmieni się w istotny sposób (zmiana będzie mniejsza od 1 %) ?

Wybierz odpowiedź (a), (b) lub (c). Podawanie uzasadnienia nie jest wymagane. W obliczeniach nie należy uwzględniać współczynników aktywności

1. Do 70 cm<sup>3</sup> 10 % roztworu kwasu siarkowego (roztwór **A**) dodano wody do objętości 200 cm<sup>3</sup> (powstał roztwór **B**).
2. Do 40 cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>Cl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano 25 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Powstał roztwór **A**. Roztwór ten rozcieńczono dwukrotnie i otrzymano roztwór **B**.
3. Do 40 cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>Cl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano tym razem 50 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Powstał roztwór **A**. Dodano następnie 160 cm<sup>3</sup> wody otrzymując roztwór **B**.
4. Do 100 cm<sup>3</sup> czystej wody (roztwór **A**) wprowadzono 10 mg Fe(OH)<sub>3</sub> (otrzymano roztwór **B**); iloczyn rozpuszczalności Fe(OH)<sub>3</sub> wynosi 2,5 × 10<sup>-39</sup>.
5. 100 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (roztwór **A**) poddano elektrolizie z użyciem elektrod platynowych, przepuszczając prąd 10 mA w ciągu 3 minut. Po elektrolizie i wymieszaniu powstał roztwór **B**.

### ZADANIE 2

#### **Stosowalność pomiarów kalorymetrycznych w termodynamice**

Efekty cieplne reakcji chemicznych można wyznaczać eksperymentalnie (kalorymetrycznie) lub obliczać z dostępnych, stabilizowanych danych termodynamicznych (zwykle - entalpii tworzenia lub spalania reagentów). Aby pomiar kalorymetryczny prowadził do wartościowych wyników, muszą być spełnione pewne warunki, odnoszące się do przebiegu badanej reakcji.

Rozwiązując poniższy problem sprawdzisz, czy pomiar kalorymetryczny istotnie doprowadzi do wyznaczenia oczekiwanej wartości entalpii reakcji dla następującego procesu tworzenia acetalu:



1. Po zmieszaniu w kalorymetrze czystych bezwodnych substratów w stosunku: 30.67 g etanolu i 14.66 g aldehydu octowego i dodaniu odpowiedniej bezwodnej substancji zapewniającej obecność katalizujących reakcję (1) jonów wodorowych, zaobserwowano powolny wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej. Po skorygowaniu tej obserwacji na dodatkowe efekty cieplne związane z ciągłym mieszaniem roztworu i nieznacznym kontaktem termicznym układu kalorymetrycznego z otoczeniem okazało się, że maksymalny wzrost temperatury jaki można przypisać przebiegowi reakcji (1) wynosi 1,4 K. Pojemność cieplna układu kalorymetrycznego (kalorymetr + roztwór) wynosiła  $C = 600 \text{ J/K}$ . Na podstawie powyższych informacji oblicz entalpię reakcji przebiegającej w kalorymetrze.

2. W tabeli poniżej zestawiono wartości standardowych entalpii tworzenia reagentów ( $\Delta H_f^0$ ) dla takich warunków (temperatury), aby wszystkie reagenty znajdowały się w fazie ciekłej, tak jak w eksperymencie:

Na podstawie tych danych oblicz standardową entalpię reakcji przedstawionej równaniem (1).

Substancja	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]
$C_2H_5OH_{(c)}$	-278
$CH_3CHO_{(c)}$	-194
$CH_3CH(OC_2H_5)_2_{(c)}$	-503
$H_2O_{(c)}$	-286

3. Oblicz teoretyczną zmianę temperatury mieszaniny reakcyjnej o składzie podanym w p.1, ale odpowiadającą entalpii reakcji obliczonej w p. 2.

4. Porównaj eksperymentalną wartość zmiany temperatury układu z p.1 z obliczoną teoretycznie w p.3. Jeśli różnią się one o więcej niż 0.5 K, wymień wszystkie możliwe przyczyny tej różnicy.

Masy molowe: C - 12, O - 16, H - 1 g/mol.

### ZADANIE 3

#### Identyfikacja związku organicznego

Masa molowa związku organicznego **A**, nie wykazującego izomerii optycznej, ani geometrycznej oraz nie zawierającego czwartorzędowego atomu węgla, wynosi 100. W wyniku całkowitego spalania 100 mg tego związku powstaje 372 mg mieszaniny złożonej tylko z dwutlenku węgla i wody. Produktem reakcji utleniania związku **A** za pomocą  $K_2Cr_2O_7$  w łagodnych warunkach jest związek **B** o masie molowej 98. Związek **A** nie reaguje z roztworem bromu w tetrachlorku węgla. Podać:

- wzór sumaryczny związku **A**;
- grupy funkcyjne występujące w związkach **A** i **B**;
- wzory strukturalne związków **A** i **B**.

Masy molowe w g/mol: H - 1, C - 12, O - 16.

### ZADANIE 4

#### Oznaczanie grup aminowych w aminokwasach

Reakcja pierwszorzędowych amin alifatycznych z kwasem azotawym prowadzi do otrzymania gazowego azotu z wydajnością ilościową i stanowi podstawę oznaczania azotu grup aminowych metodą Van Slyke'a. Jaka objętość gazowego azotu będzie uwalniana w warunkach normalnych ze 100mg : a) fenyloalaniny, b) lizyny, c) proliny, d) metioniny. Podać wzory Fishera (lub wzory przestrzenne) wszystkich powyższych aminokwasów.

Masy molowe w g/mol: C - 12, O - 16, S - 32, H - 1, N - 14

### ZADANIE 5

#### Reakcje redoks

Uzupełnić poniższe równania. Nazwać substraty i produkty reakcji.

- $Cu + HNO_3$  (rozcieńczony)  $\rightarrow$  (reakcja w roztworze wodnym)
- $Cu + HNO_3$  (stężony)  $\rightarrow$  (reakcja w roztworze wodnym)
- $NH_3 + O_2$  (bez katalizatora)  $\rightarrow$
- $NH_4NO_3$  (temp ok. 200 °C)  $\rightarrow$
- $(NH_4)_2Cr_2O_7$  (rozkład termiczny)  $\rightarrow$
- $I_2 + Na_2S_2O_3$   $\rightarrow$  (reakcja w roztworze wodnym)
- $Zn + NaOH$   $\rightarrow$  (reakcja w roztworze wodnym)
- $Zn + HNO_3$   $\rightarrow$  (reakcja w roztworze wodnym)
- $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4$   $\rightarrow$  (reakcja w roztworze wodnym)
- $Cr(OH)_3 + H_2O_2 + NaOH$   $\rightarrow$  (reakcja w roztworze wodnym)

PUNKTACJA: Każde z zadań punktowane jest po 10 pkt. Łącznie: 50 pkt

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 240 minut



## Etap I

21.11.1998

# ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

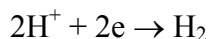
1a. Rozcieńczanie roztworu kwasu prowadzi do zmniejszenia stężenia jonów wodorowych. Ponieważ iloczyn stężeń jonów wodorowych i wodorotlenowych jest wielkością stałą, stężenie jonów wodorotlenowych wzrośnie.

2c. Roztwór A to bufor  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ . Rozcieńczanie buforu nie powoduje istotnych zmian stężenia jonów wodorowych (wodorotlenowych).

3b. W roztworze A występuje nadmiar mocnej zasady. Rozcieńczenie roztworu prowadzi więc do obniżenia stężenia jonów wodorotlenowych.

4c. Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  jest bardzo niski. W rezultacie udział jonów wodorotlenowych pochodzących z rozpuszczenia wodorotlenku (stężenie tych jonów jest rzędu  $10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ ) jest zdecydowanie mniejszy niż pochodzących z dysocjacji wody ( $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ ).

5c. Elektroliza roztworu kwasu siarkowego prowadzi do wydzielenia wodoru i tlenu:



czyli łącznie  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$  (przepływ 2 elektronów prowadzi do rozkładu 1 cząsteczki wody) i w trakcie procesu nie następuje zmiana ilości jonów wodorowych lub wodorotlenowych.

Ładunek ( $10 \text{ mA} \times 180 \text{ s} = 1,8 \text{ C}$ ) prowadzi do rozkładu  $9 \times 10^{-6}$  mola wody, czyli ilości znikomo małej w porównaniu z całkowitą ilością wody w elektrolizerze ( $100 \text{ cm}^3$ , czyli 5,5 mola).

### Punktacja

Za każdą prawidłową odpowiedź (uzasadnienie nie jest punktowane): 2 punkty  
RAZEM: **10 punktów**

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

1. W reakcji brały udział wyłącznie reagenty w fazach skondensowanych, stąd efekt cieplny jest praktycznie równy zmianie entalpii lub energii wewnętrznej układu. Efekt ten:

$$Q \equiv \Delta H = C\Delta T = 600 \text{ J/K} \cdot 1,4 \text{ K} = 0,840 \text{ kJ}$$

2. Teoretyczny efekt cieplny reakcji wynika z prawa Hessa, prowadzącego do zależności:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^M \Delta H_{f,i}(\text{prod.}) - \sum_{i=1}^N \Delta H_{f,i}(\text{substr.}) = -286 - 503 + 2x(278) + 194 = -39 \text{ kJ/mol aldehydu}$$

3. Podane w p. 1 masy reagentów, po podzieleniu przez odpowiednie masy molowe:  $M(\text{etanol}) = 46 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{aldehyd octowy}) = 44 \text{ g/mol}$  pokazują, że zmieszano 2/3 mola alkoholu z 1/3 mola aldehydu, a zatem w stosunku stechiometrycznym. Dla takich ilości reagentów teoretyczny efekt cieplny (przy założeniu, że reakcja przebiega praktycznie całkowicie z lewa na prawo!) powinien wynosić  $1/3 \times (-39 \text{ kJ}) = -13 \text{ kJ}$ . Dla danej pojemności cieplnej układu powinno to oznaczać wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej o  $13 \text{ kJ}/(0,6 \text{ kJ/K}) = +21,7 \text{ K}$ , a więc o 20,3 K więcej niż w eksperymencie! Różnicy tej nie można wytłumaczyć błędem eksperymentalnym.

4. (a) Zasadniczym powodem rozbieżności między eksperymentalną i teoretyczną entalpią reakcji jest to, iż obliczenie teoretyczne zakłada 100% przebieg reakcji z lewa na prawo, a więc całkowity zanik substratów reakcji. W praktyce badana reakcja przebiega nie do końca lecz ustala się pewien stan równowagi, stanowiący mieszaninę substratów i produktów. Efekt cieplny jest wtedy odpowiednio mniejszy, ale bez znajomości końcowego składu mieszaniny reakcyjnej (lub stałej równowagi reakcji) niemożliwy do przewidzenia.

Pozostałe powody rozbieżności między eksperymentem i wynikami obliczeń, które wystąpiłyby nawet dla całkowitego przebiegu reakcji z lewa na prawo:

(b) obliczenia dotyczą fikcyjnych, wyidealizowanych stanów standardowych, a nie realnych mieszanin reakcyjnych (pominięte efekty cieplne mieszania reagentów);

(c) obliczone efekty cieplne dotyczą stałej temperatury, a pomiar nie był prowadzony w warunkach izotermicznych. Ponadto ograniczona dokładność pomiaru temperatury może wpływać na wartość  $\Delta T$ .

### **Punktacja:**

1. a) Za wzór na obliczenie entalpii reakcji w kalorymetrze	<b>1 pkt</b>
b) za prawidłową wartość entalpii	<b>1 pkt</b>
2. a) za zależność na obliczanie entalpii dowolnej reakcji z entalpii tworzenia reagentów	<b>1,5 pkt</b>
b) za prawidłową wartość liczbową entalpii reakcji	<b>1 pkt</b>
3. za obliczenie teoretycznej zmiany temperatury - łącznie do max.	<b>2,5 pkt</b>
4. a) za uznanie iż główną przyczyną rozbieżności między teoretyczną i eksperymentalną wartością $\Delta T$ jest niecałkowite przereagowanie substratów i powstanie stanu równowagi	<b>2 pkt</b>
b) za uznanie iż warunki realnego procesu odbiegają od warunków standardowych	<b>0.5 pkt</b>
c) za pozostałe przyczyny	<b>0,5 pkt</b>
<b>RAZEM:</b>	<b>10.0 pkt</b>

### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

1. Ustalamy wzór sumaryczny związku A.

Związek A może być węglowodorem, albo pochodną zawierającą tlen. Spośród węglowodorów masa molowa 100 odpowiada wzorowi  $C_7H_{16}$  (heptan lub jego izomer). Możliwość tę wykluczamy, ponieważ węglowodory nasycone nie ulegają utlenianiu w łagodnych warunkach. Poza tym otrzymalibyśmy ze 100 mg substratu  $7 \times 44 + 8 \times 18 = 452$  mg produktów spalania. Rozpatrujemy związki zawierające w cząsteczce jeden atom tlenu. Dla reszty węglowodorowej o masie 84 ( $100 - 16 = 84$ ) można przypisać tylko wzór  $C_6H_{12}$ . W wyniku całkowitego spalania próbki 100 mg związku o wzorze  $C_6H_{12}O$  otrzymalibyśmy 372 mg ( $6 \times 44 + 6 \times 18 = 372$ ) produktów. Wynik ten jest zgodny z warunkami zadania. Rozpatrujemy z kolei związki zawierające w cząsteczce dwa atomy tlenu. Dla reszty węglowodorowej o masie 68 ( $100 - 2 \times 16 = 68$ ) można przypisać tylko wzór  $C_5H_8$ . W wyniku całkowitego spalania próbki 100 mg związku o wzorze  $C_5H_8O_2$  otrzymalibyśmy 292 mg ( $5 \times 44 + 4 \times 18 = 292$ ) produktów. Wartość ta wyklucza z rozważań związki zawierające dwa atomy tlenu w cząsteczce, oraz jako logiczne następstwo związki zawierające jeszcze więcej atomów tlenu w cząsteczce.

Wniosek: wzór sumaryczny związku A wynosi  $C_6H_{12}O$ .

2. Ustalamy grupy funkcyjne w związkach A i B.

Wzór  $C_6H_{12}O$  wskazuje na obecność jednego stopnia nienasycenia wynikającego bądź z obecności wiązania podwójnego ( $C=C$  lub  $C=O$ ), bądź z obecności układu cyklicznego.

Niereaktywność związku **A** wobec bromu w  $\text{CCl}_4$  wyklucza z rozważań związki z podwójnym wiązaniem  $\text{C}=\text{C}$ . Spośród związków karbonylowych utlenianiu ulegają tylko aldehydy, ale tworzą w jego wyniku kwasy karboksylowe, które wykazują wyższą masę molową od substratów. Rozpatrujemy więc układy cykliczne. Etery wykluczamy jako związki nie ulegające utlenianiu. Spośród alkoholi z kolei rozpatrujemy tylko alkohole drugorzędowe, które w wyniku utleniania tworzą ketony (o masie molowej mniejszej o 2 w przypadku obecności jednej grupy hydroksylowej). Alkohole trzeciorzędowe nie ulegają utlenianiu w łagodnych warunkach, a pierwszorzędowe są utleniane do kwasów karboksylowych.

Wniosek: związek **A** jest alkoholem drugorzędowym, a związek **B** ketonem, przy czym oba związki zawierają układ cykliczny.

3. Ustalamy wzory strukturalne związków **A** i **B**.

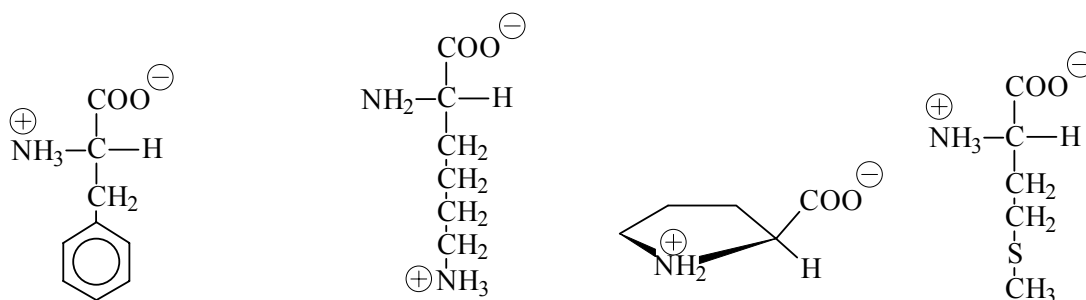
Rozpatrujemy układy cykliczne o sześciu i mniej atomach węgla w pierścieniu. Warunki zadania spełnia cykloheksanol. Pochodne metylowe cyklopentanolu wykazują czynność optyczną. Pochodne dimetylowe lub etylowe cyklobutanolu wykazywałyby izomerię geometryczną lub optyczną, względnie zawierałyby czwartorzędowe atomy węgla (3,3-dimetylocyklobutanol). Podobnie spośród izomerów z pierścieniem triwęglowym nie można wskazać żadnego związku, który spełniałby wszystkie warunki zadania.

Wniosek: związek **A** to cykloheksanol, a związek **B** to cykloheksanon.

### Punktacja:

- |                                                                                                                                              |               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| a) prawidłowe wyprowadzenie wzoru sumarycznego związku <b>A</b>                                                                              | <b>3 pkt</b>  |
| b) ustalenie, że związek <b>A</b> jest drugorzędowym alkoholem zawierającym układ cykliczny, i że związek <b>B</b> zawiera grupę karbonylową | <b>3 pkt</b>  |
| c) poprawne wzory strukturalne cykloheksanolu i cykloheksanonu                                                                               | <b>4 pkt</b>  |
| <b>RAZEM</b>                                                                                                                                 | <b>10 pkt</b> |

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 4



**Fenyloalanina** Mcz = 165

**Lizyna** Mcz = 146

**Prolina** Mcz = 115

**Metionina** Mcz = 149

Reakcja amin alifatycznych z kwasem azotawym:



W reakcji 1 mola aminokwasu posiadającego pierwszorzędową grupę aminową z kwasem azotawym wydziel się 1 mol  $\text{N}_2$  ( $22,4 \text{ dm}^3$ )

- a) z 1 mola Phe uwalnia się  $22,4 \text{ dm}^3 \text{ N}_2$ ,  
z  $0,1 \text{ g} / (165 \text{ g/mol})$  (ilość moli Phe z zadania) uwalnia się  $x \text{ dm}^3 \text{ N}_2$   
 $x = (0,1 \text{ g} \times 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}) / (165 \text{ g/mol}) = 0,0135 \text{ dm}^3 = 13,5 \text{ cm}^3$
- b) lizyna posiada dwie grupy aminowe, a więc z 1 mola wydziel się  $44,8 \text{ dm}^3 \text{ N}_2$ :  
 $x = (0,1 \text{ g} \times 44,8 \text{ dm}^3/\text{mol}) / (146 \text{ g/mol}) = 0,0306 \text{ dm}^3 = 30,6 \text{ cm}^3$
- c) prolina nie posiada pierwszorzędowej grupy aminowej, więc nie ulegnie tej reakcji.

$$d) x = (0,1g \times 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}) / (149 \text{ g/mol}) = 0,0150 \text{ dm}^3 = 15,0 \text{ cm}^3$$

**Punktacja:**

po 1 pkt za prawidłowe podanie wzoru Fischera lub wzoru przestrzennego aminokwasu 4x1=4 pkt  
 po 1,5 pkt za każde prawidłowe obliczenie wydzielanej objętości azotu 4x1,5=6 pkt  
RAZEM: **10 pkt**

**ZADANIE 5**

- 1)  $3 \text{ Cu} + 8 \text{ HNO}_3 \rightarrow 3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$   
 miedź kwas azotowy(V) azotan(V) miedzi(II) tlenek azotu(II) woda
- 2)  $\text{Cu} + 4 \text{ HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + 2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$   
 miedź kwas azotowy(V) azotan(V) miedzi(II) tlenek azotu(IV) woda
- 3)  $4 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ N}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$   
 amoniak tlen azot woda
- 4)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (temp. ok. } 200 \text{ }^\circ\text{C)} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2\text{O}$   
 azotan(V) amonu tlenek azotu(I) woda
- 5)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (rozkład termiczny)} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$   
 dichromian(VI) amonu tlenek chromu(III) azot woda
- 6)  $\text{I}_2 + 2 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{ NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$   
 jod tiosiarczan sodu jodek sodu tetrationsian sodu
- 7)  $\text{Zn} + 2 \text{ NaOH} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Zn(OH)}_4 + \text{H}_2$   
 cynk wodorotlenek sodu woda tetrahydroksocynkan sodu wodór
- 8)  $4 \text{ Zn} + 10 \text{ HNO}_3 \rightarrow 4 \text{ Zn(NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$   
 cynk kwas azotowy(V) azotan(V) cynku azotan(V) amonu woda
- 9)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 4 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ O}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$   
 dichromian(VI) potasu nadtlenek wodoru kwas siarkowy(VI) siarczan(VI) chromu(III) siarczan(VI) potasu  
 tlen woda
- 10)  $\text{Cr(OH)}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 4 \text{ NaOH} \rightarrow 2 \text{ Na}_2\text{CrO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}$   
 wodorotlenek chromu(III) nadtlenek wodoru wodorotlenek sodu chromian(VI) sodu woda

UWAGA! Należy uznać za poprawną każdą inną nazwę (niż podane wyżej) zgodną z aktualnie obowiązującymi podręcznikami do szkół średnich, podręcznikami akademickimi (np. „Chemia Nieprzanieczna” Bielańskiego) lub monografiami dot. nomenklatury związków nieorganicznych

**Punktacja**

po 0,5 pkt za prawidłowe podanie produktów i współczynników reakcji 10x0,5=5 pkt  
 po 0,5 pkt za podanie nazw substratów i produktów 10x0,5=5 pkt  
RAZEM: **10 pkt**