



# Etap I

18.11.2000

## Zadania teoretyczne

### ZADANIE 1

#### **Wpływ siarki na środowisko naturalne**

Jednym z ważniejszych minerałów zawierających siarkę jest piryt,  $\text{FeS}_2$ . W wyniku utleniania  $\text{FeS}_2$  za pomocą tlenu w obecności wody powstają rozpuszczalne formy żelaza i siarki (jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ), co przyczynia się do migracji tych pierwiastków w środowisku.

1. Zapisz jonowo zbilansowane równanie wymienionej wyżej reakcji utleniania  $\text{FeS}_2$ . Jaki jest wpływ tej reakcji na odczyn środowiska wodnego, w którym przebiega (zakwaszanie, alkalizowanie)?
2. Reakcja utleniania żelaza ( $\text{Fe}^{2+}$ ) przebiega dalej, z wytworzeniem trudno rozpuszczalnego  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Zapisz jonowo zbilansowane równanie tej reakcji.

Piryt stanowi też jeden z dodatkowych składników węgla kamiennego. Podczas spalania takiego węgla piryt utlenia się do gazowego  $\text{SO}_2$ .

3. Zapisz równanie przebiegającej reakcji.

Obecność gazowego  $\text{SO}_2$  w atmosferze przyczynia się do zakwaszenia wód naturalnych.

4. Jaka zawartość  $\text{SO}_2$  w atmosferze (w % obj.) przy ciśnieniu atmosferycznym 1013 hPa jest wystarczająca, aby wartość pH wody zakwaszonej wyłącznie w wyniku obecności  $\text{SO}_2$  wynosiła 4 (pominąć wpływ  $\text{CO}_2$ )?

Stała dysocjacji  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :  $K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$

Stała równowagi (K) reakcji:  $\text{SO}_2(\text{gaz.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$  (niezdysocjowany) wynosi  $2 \cdot 10^{-5}$  (gdy ciśnienie  $\text{SO}_2$  jest wyrażone w Pa, a stężenie  $\text{H}_2\text{SO}_3$  w  $\text{mol/dm}^3$ ).

### ZADANIE 2

#### **Enzymatyczna degradacja aminokwasu**

Naturalny aminokwas A pod wpływem działania pewnego enzymu ulega rozkładowi do związku B, wykazującego silne działanie biologicznie. Opisana reakcja enzymatyczna nie narusza łańcucha bocznego aminokwasu A.

Na podstawie poniższych danych zidentyfikuj aminokwas A i związek B.

- Z próbki 31,0 mg (0,2 mmola) aminokwasu poddanej całkowitemu spalaniu otrzymano 52,8 mg  $\text{CO}_2$  i 16,2 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (podczas spalania nie stwierdzono zawartości tlenków siarki)
- Oznaczenie azotu w 1mmolu (111mg) substancji B prowadzi do otrzymania 33,6  $\text{cm}^3$  tego gazu (pomiar w warunkach normalnych)
- Z 1mmola substancji B podczas całkowitego spalania otrzymuje się 220 mg  $\text{CO}_2$  i 81mg  $\text{H}_2\text{O}$

1. Podaj wzór sumaryczny związku B. Odpowiedź uzasadnić

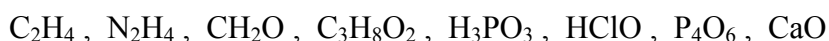
- Podaj wzór sumaryczny aminokwasu A. Odpowiedź uzasadnić
- Narysuj wzór strukturalny aminokwasu A. Odpowiedź uzasadnić
- Narysuj wzór strukturalny związku B. Odpowiedź uzasadnić
- Dla substancji posiadającej węgiel asymetryczny narysuj w rzucie Fischera oba stereoizomery, zaznacz izomer występujący w przyrodzie.
- Napisz reakcję zachodzącą pod wpływem enzymu.

Masy molowe [g/mol]: C - 12, H - 1, O - 16, N - 14

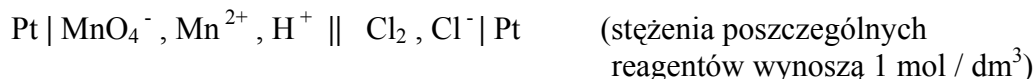
### ZADANIE 3

#### **Chemia ogólna**

- Wśród poniższych cząsteczek wskazać te, w których występują wiązania kowalencyjne inne niż pojedyncze. Podać budowę wskazanych związków



- Podać sumaryczne równanie reakcji przebiegającej w następującym ogniwie: Podać, która elektroda będzie anodą, a która katodą. Która elektroda będzie dodatnia, a która ujemna?



- Który z podanych niżej związków będzie reagował z wodą. Napisać równania reakcji.



- W wyniku dodania  $100 \text{ cm}^3$  roztworu NaOH o stężeniu  $0,50 \text{ mol/dm}^3$  do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu  $0,48 \text{ mol/dm}^3$  otrzymamy roztwór, którego pH wynosi:

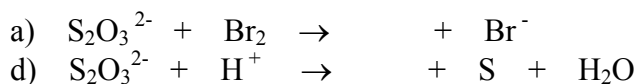
- a) 2,301    b)  $-\log 2$     c)  $\log 12$     d) 2    e) -2    f) 5    g) 12    h) 9

Odpowiedź uzasadnić obliczeniami. Zaniedbać wpływ mocy jonowej.

- Które substancje rozpuszczają się w wodnym roztworze amoniaku? Podać równania reakcji:



- Jakich reagentów brakuje w poniższych równaniach reakcji? Uzupełnić brakujące wzory i dobrać współczynniki. (uwaga! w każdym równaniu brak jest tylko jednego reagenta)

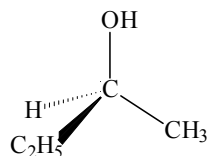


### ZADANIE 4

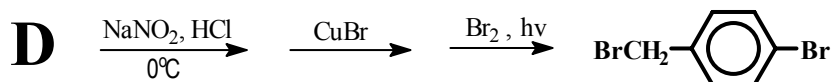
#### **Identyfikacja substancji organicznych**

Zidentyfikować poniższe związki na podstawie podanych informacji. Podać ich wzory (tam, gdzie jest to niezbędne - wzory przestrzenne). Odpowiedzi uzasadnić.

- Związek **A** o wzorze  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  nie zawierający wiązań wielokrotnych i ulegający reakcji z sodem z wydzieleniem wodoru.
- Chloropochodna **B**, która w wyniku reakcji z wodnym roztworem NaOH tworzy produkt o wzorze:



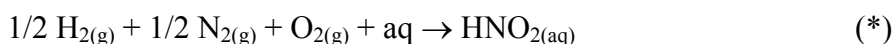
- c) Ester **C** o wzorze  $C_5H_8O_2$ , który w wyniku hydrolizy pod wpływem wodnego roztworu NaOH tworzy octan sodu i aceton. Ester **C** odbarwia wodę bromową.
- d) Związek **D**, który można przeprowadzić w bromek 4-bromobenzylu w następującej sekwencji reakcji:



### ZADANIE 5

#### Wyznaczanie danych termodynamicznych

Kwas azotowy(III) istnieje tylko w nietrwałym roztworze wodnym, a zatem trudno jest bezpośrednio mierzyć jego właściwości termodynamiczne, pomocne w przewidywaniu przebiegu różnych reakcji z udziałem tej substancji. Dane takie wyznacza się wtedy na podstawie znanych efektów cieplnych innych reakcji. Przykładowo ilustruje to opisany niżej problem, polegający na wyznaczeniu entalpii tworzenia roztworu kwasu azotowego(III) z substancji termodynamicznie prostych (zwanymi także w niektórych nowych podręcznikach “pierwiastkami w stanie podstawowym), zgodnie z równaniem reakcji:



W równaniu tym “aq” oznacza wodę wziętą w dużym nadmiarze w stosunku do pozostałych reagentów, a zatem obliczenia dotyczyć będą rozcieńczonego roztworu  $\text{HNO}_2$ , takiego jak praktycznie możliwe do otrzymania w laboratorium.

Poniżej zestawione są dane termochemiczne, m. in. dla procesów biegnących z udziałem substancji rozpuszczanej w dużym nadmiarze wody (jak w powyższym równaniu):

- a) entalpia rozkładu stałego  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  do gazowego azotu i ciekłej wody  $\Delta H_1 = -301 \text{ kJ/mol}$
- b) entalpia tworzenia ciekłej wody (z substancji termodynamicznie prostych)  $\Delta H_2 = -286 \text{ kJ/mol}$
- c) entalpia tworzenia wodnego roztworu amoniaku  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  z substancji termodynamicznie prostych i nadmiaru wody:  $\Delta H_3 = -85 \text{ kJ/mol}$
- d) entalpia zobojętniania roztworu amoniaku  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  roztworem kwasu azotowego(III),  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ , z wytworzeniem roztworu azotanu(III) amonu  $\text{NH}_4\text{NO}_{2(\text{aq})}$ :  $\Delta H_4 = -34 \text{ kJ/mol}$  soli
- e) entalpia rozpuszczania stałego azotanu(III) amonu w nadmiarze wody  $\Delta H_5 = + 20 \text{ kJ/mol}$  soli.

#### Polecenia:

- 1) Napisz równania reakcji chemicznych, których dotyczą efekty cieplne podane w punktach a) - e)
- 2) Wyznacz molową entalpię reakcji tworzenia  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$  zgodnie z powyższym równaniem (\*), pokazując tok postępowania.
- 3) Reakcja (\*), dla której prowadziłeś(aś) obliczenia, nie jest jednak wykorzystywana w laboratorium do otrzymywania  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ . Napisz równanie reakcji **praktycznego** sposobu otrzymywania wodnego roztworu kwasu azotowego(III) jako *jedynej rozpuszczonej* substancji.

PUNKTACJA: Wszystkie zadania po 12 pkt, ŁĄCZNIE: 60 pkt

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 240 minut



## Etap I

18.11.2000

## ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$   
Reakcja ta prowadzi do zakwaszenia środowiska
- $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$
- $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
- Ponieważ  $K_{a1} = [\text{H}^+]^2/[\text{H}_2\text{SO}_3]$ , a  $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$   
 $[\text{H}_2\text{SO}_3] = (10^{-4})^2/0,013 = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

Stężenie  $\text{H}^+$  dużo wyższe od stężenia niezdisocjowanej formy  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oznacza, że kwas przy małym stężeniu w roztworze ulega prawie całkowitej dysocjacji.

Ciśnienie cząstkowe  $\text{SO}_2$  wynosi  $7,7 \cdot 10^{-7}/(2 \cdot 10^{-5}) = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$

Zawartość %  $\text{SO}_2$  wynosi  $(3,9 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}/1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa})100\% = 3,8 \cdot 10^{-5} \%$

Wynik ten można uzyskać też od razu z zależności:

$$\text{zawartość \% SO}_2 = \{[\text{H}^+]^2/(K_{a1}K \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa})\} 100 \% = (10^{-4})^2/(0,013 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 1,013 \cdot 10^5) = 3,8 \cdot 10^{-5} \% \text{ obj.}$$

### **Punktacja**

Zapisanie równania reakcji 1	3 punkty
Wyciągnięcie wniosku o zakwaszeniu środowiska wodnego	1 punkt
Zapisanie równania reakcji 2	3 punkty
Zapisanie równania reakcji 3	2 punkty
Obliczenie zawartości $\text{SO}_2$	3 punkty

RAZEM ZA ZADANIE

12 punktów

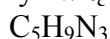
### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- Ustalenie wzoru sumarycznego związku **B**

W 220 mg  $\text{CO}_2$  zawarte jest  $220 \times 12/44 = 60$  mg węgla; w 81 mg  $\text{H}_2\text{O}$  znajduje się  $81 \times 2/18 = 9$  mg wodoru; 33,6  $\text{cm}^3$  azotu to:  $33,6 \times 28/22,4 = 42$  mg azotu. Ponieważ 111 mg związku **B** odpowiada 1 mmolowi więc w cząsteczce znajduje się  $60/12 = 5$  atomów węgla

$9/1 = 9$  atomów wodoru i  $42/14 = 3$  atomy azotu

Wzór sumaryczny związku **B** (masa molowa wynosi 111 g/mol):



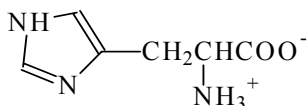
2. Ustalenie wzoru sumarycznego aminokwasu **A**

W 52,8 mg CO<sub>2</sub> zawarte jest 52,8x12/44=14,4 mg węgla; w 16,2 mg H<sub>2</sub>O znajduje się 16,2x2/18=1,8 mg wodoru. W 1 mmolu aminokwasu zawarte jest 14,4/0,2=72 mg węgla i

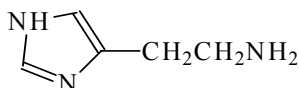
1,8/0,2=9 mg wodoru, z czego wynika, że w cząsteczce obecnych jest 72/12= 6 atomów węgla i 9/1=9 atomów wodoru. Ponieważ wyjściowy aminokwas nie zawiera siarki, więc pozostałą zawartość stanowią azot i tlen. Każdy aminokwas posiada, co najmniej 2 atomy tlenu, a aminokwas **A** posiada, co najmniej 3 atomy azotu. Z porównania mas molowych można ustalić następujący wzór sumaryczny:



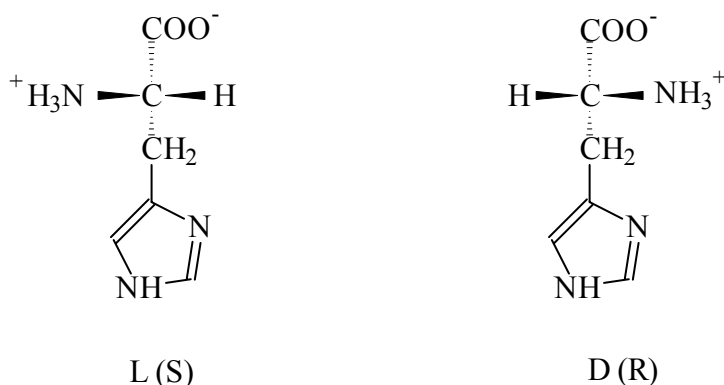
3. Jedynym aminokwasem posiadającym 3 atomy azotu jest histydyna o poniższym wzorze strukturalnym.



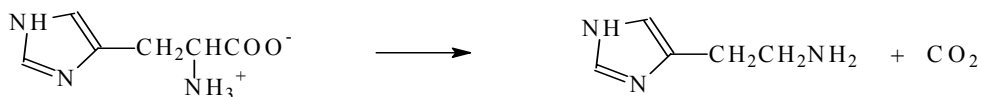
4. Związek **B** różni się tylko od aminokwasu **A** o cząsteczkę CO<sub>2</sub>, więc budowa związku **B** (biorąc pod uwagę fakt, że łańcuch boczny aminokwasu **A** nie ulega zmianie) jest następująca.



5. Związkiem posiadającym węgiel asymetryczny jest aminokwas **A**. W przyrodzie występuje głównie jako izomer L (lub zgodnie z regułami Cahna, Ingolda, Preloga - S). Poniżej przedstawione są wzory rzutowe Fischera obu stereoizomerów



6. Reakcja zachodząca pod wpływem enzymu opisanego w zadaniu to dekarboksylacja

**Punktacja:**

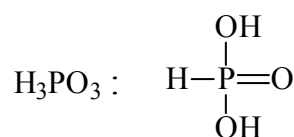
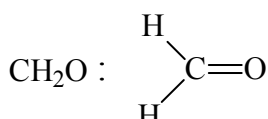
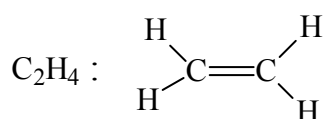
- |   |                |
|---|----------------|
| 1. za wzór sumaryczny związku <b>B</b> - 0,5 pkt, uzasadnienie - 1,5 pkt                                    | 2 pkt          |
| 2. za wzór sumaryczny aminokwasu <b>A</b> - 0,5 pkt, uzasadnienie - 1,5 pkt                                 | 2 pkt          |
| 3. za wzór strukturalny aminokwasu <b>A</b> - 1 pkt, uzasadnienie - 1 pkt                                   | 2 pkt          |
| 4. za wzór strukturalny związku <b>B</b> - 1 pkt, uzasadnienie - 1 pkt                                      | 2 pkt          |
| 5. za narysowanie stereoizomerów histydyny po 1 pkt,<br>za wskazanie występującego w przyrodzie enancjomeru | 2 pkt<br>1 pkt |
| 6. za schemat reakcji   | <u>1 pkt</u>   |

RAZEM ZA ZADANIE

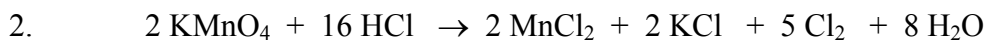
**12 punktów**

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

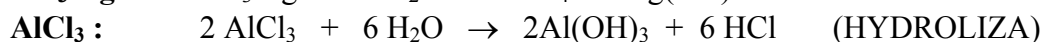
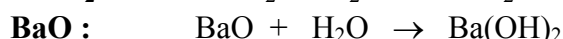
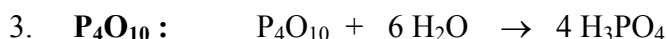
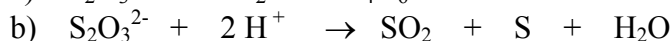
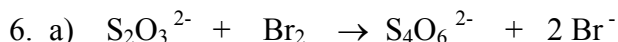
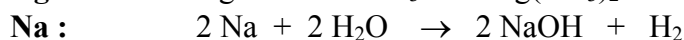
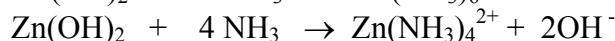
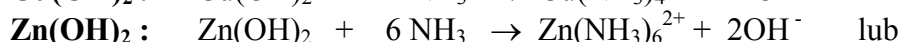
1.



budowa rezonansow:



Elektroda prawa jest ANODĄ (znak ujemny) zaś lewa - KATODĄ (znak dodatni).

4. Pozostanie 0,002 mola nieprzereagowanego NaOH w objętości 200 cm<sup>3</sup> (stęż.: 0,01 mol/dcm<sup>3</sup>). Stężenie jonów H<sup>+</sup> wynosi więc: 10<sup>-12</sup> mol/dcm<sup>3</sup>    Zatem pH wyniesie:  $-\log_{10}(10^{-12}) = 12$ **Punktacja:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Za wzór każdego z trzech właściwych związków po 0,5 pkt.<br>(za każdy niewłaściwy wzór po -0,5 pkt o ile suma jest $\geq 0$ *<br>za wskazanie związku bez podania wzoru strukturalnego: 0 pkt.) | 1,5 pkt      |
| 2. Za równanie reakcji 1 pkt. Za określenie nazw elektrod 0,5 pkt; znaki: 0,5 pkt  | 2 pkt        |
| 3. Za poprawne równanie każdej z reakcji po 0,5 pkt<br>(za każdy niewłaściwy związek po -0,5 pkt o ile suma jest $\geq 0$ *<br>za wskazanie związku bez podania równania reakcji: 0 pkt.)          | 3 pkt        |
| 4. Za poprawną wartość pH 0,5 pkt. Za poprawne obliczenia 2 pkt  | 2,5 pkt      |
| 5. Za poprawne równanie każdej z reakcji po 0,5 pkt<br>(za każdą niewłaściwą substancję po -0,5 pkt o ile suma jest $\geq 0$ *<br>za wskazanie substancji bez podania równania reakcji: 0 pkt.)    | 2 pkt        |
| 6. Za poprawne równanie każdej z reakcji po 0,5 pkt  | <u>1 pkt</u> |

RAZEM ZA ZADANIE

**12 punktów**

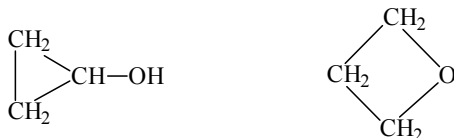
\* Sumaryczna nota w danym podpunkcie nie może być ujemna! Gdy suma wypada ujemna, sumaryczna nota za dany podpunkt wynosi 0. Przykłady:

za trzy odpowiedzi prawidłowe i dwie nieprawidłowe (w podp. 1) - sumaryczna ocena: 0,5 pkt

za jedną odpowiedź prawidłową i trzy nieprawidłowe (w podp. 1) - sumaryczna ocena: 0 pkt

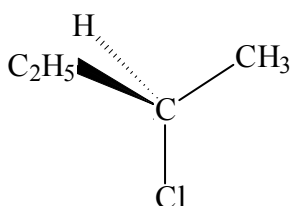
**ROZWIĄZANIE ZADANIA 4**

a) Wzór związku świadczy o obecności w cząsteczce bądź wiązania podwójnego bądź pierścienia. Wobec braku wiązań wielokrotnych stwierdzamy, że badany związek ma budowę cykliczną. Mogą być to jedynie następujące związki:

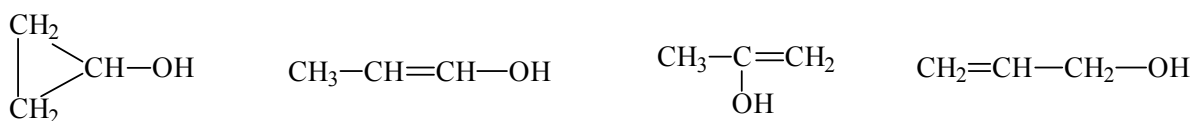


Z faktu, że związek ulega reakcji z sodem z wydzieleniem wodoru wynika, że odpowiada mu struktura pierwsza. Zatem związek A to cyklopropanol.

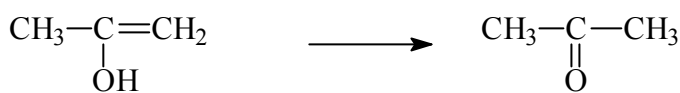
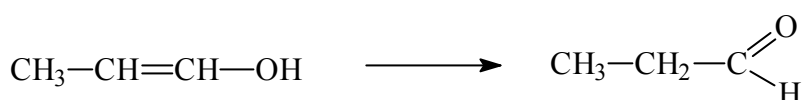
b) Chloropochodne pierwszo- i drugorzędowe w reakcji z wodnym roztworem NaOH tworzą alkohole. Jest to reakcja S<sub>N</sub>2, która przebiega z inwersją konfiguracji. Zatem związek B musi mieć budowę:



c) Z faktu, że w reakcji hydrolizy tworzy się octan sodu wynika, że badany ester musi być octanem. Ester musi mieć zatem wzór CH<sub>3</sub>COOR zaś grupa R musi mieć wzór C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Może to być cyklopropyl, 1-propenyl, izopropenyl lub allil, którym odpowiadają następujące alkohole:

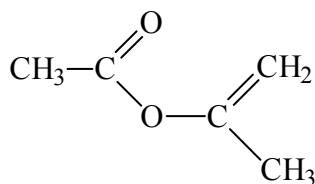


drugi i trzeci z nich są enolami i ulegają tautomeryzacji do odpowiednich związków karbonylowych:

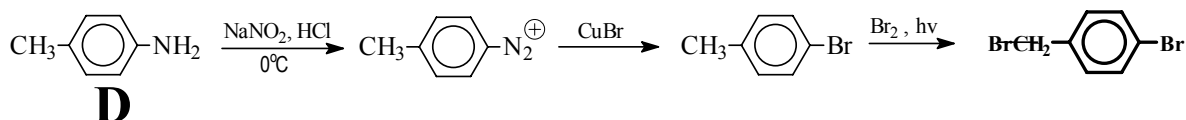


aceton

Wynika stąd, że szukany ester to octan izopropenyłu:



d) Szukany związek to p-toluidyna, która ulega tu następującym reakcjom:



**Punktacja:**

Za prawidłową odpowiedź w każdym z podpunktów bez uzasadnienia po 1 pkt

4 pkt

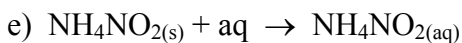
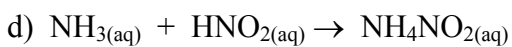
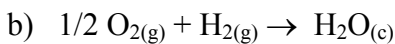
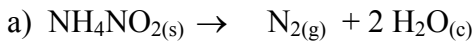
Za uzasadnienie w każdym z podpunktów po 2 pkt

8 pkt

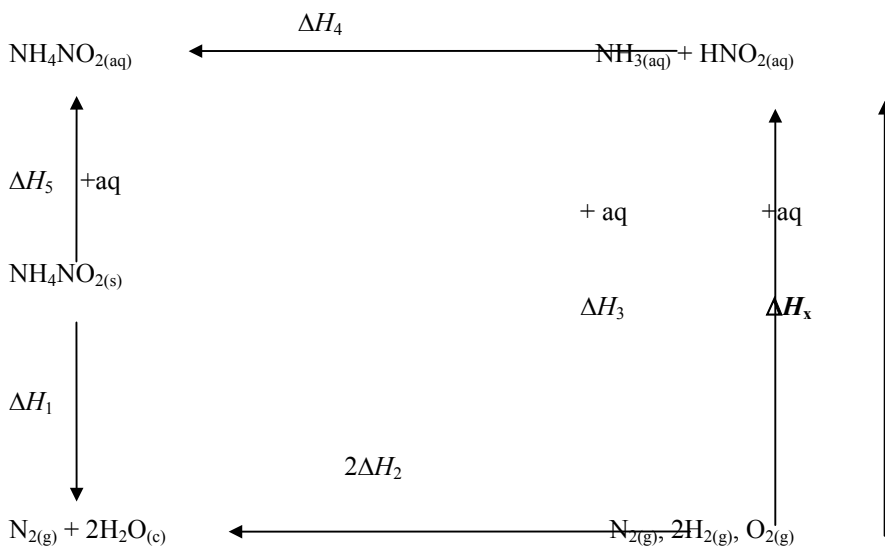
RAZEM ZA ZADANIE

**12 punktów****ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

1. Równania reakcji:

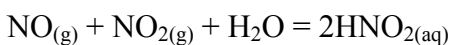
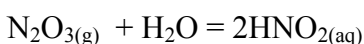


2. Na podstawie cyklu termodynamicznego:



otrzymujemy następujące wyrażenie na poszukiwaną entalpię reakcji (\*):

$$\Delta H_x = \Delta H_5 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_1$$

3. Po podstawieniu danych z zadania otrzymujemy  $\Delta H_x = -132 \text{ kJ/mol}$ .4. W praktyce laboratoryjnej wodny roztwór  $\text{HNO}_2$  otrzymuje się przez jednoczesne wprowadzanie do wody mieszaniny gazowych tlenków  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ :Ponieważ bezpośrednia reakcja polega na oddziaływaniu z wodą tlenku  $\text{N}_2\text{O}_3$  (powstającego w ustalającej się równowadze z  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ ) za prawidłowy można też uznać zapis:



Ponadto, ze względu na duży nadmiar wody i konwencję przyjętą w zapisie równania (\*) dopuszczalne jest w powyższych równaniach użycie symbolu (aq) zamiast  $H_2O$ .

**Punktacja:**

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1. za równania reakcji: 5 x 1,0 pkt za reakcję  | 5 pkt.            |
| 2. za wyznaczenie wzoru na entalpię reakcji z pkt. 2 (metodą cyklu termodynamicznego <b>lub przez dodawanie i odejmowanie równań reakcji a-e)</b> | 3 pkt.            |
| 3. za prawidłową wartość entalpii tworzenia roztworu $HNO_2$  | 2 pkt.            |
| 4. za prawidłowe równanie otrzymywania $HNO_2$ w praktyce (patrz komentarze w rozwiązaniu !!!)  | 2 pkt             |
| <b>RAZEM ZA ZADANIE</b>   | <b>12 punktów</b> |