



## 48. Olimpiada Chemiczna

### Etap I

### Zadania teoretyczne

#### ZADANIE 1

##### *Roztwory buforowe w analizie*

Systematyczny tok analizy jakościowej kationów polega na wydzieleniu określonych grup tych jonów w postaci trudno rozpuszczalnych osadów, a następnie identyfikacji poszczególnych kationów w ramach grupy. Przy takim sposobie postępowania pierwszy etap analizy mieszaniny kationów:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  polegałby na wydzieleniu trudno rozpuszczalnych węglanów  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{SrCO}_3$ . Wartość pH roztworu powinna być wysoka, jednak możliwość jej zwiększania jest ograniczona. Dlatego takie rozdzielanie przeprowadza się w obecności roztworów buforowych zapewniających optymalną wartość pH roztworu.

1. Dlaczego wartość pH przy wytrącaniu  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{SrCO}_3$  powinna być możliwie wysoka? Jakie zjawisko powoduje, że wartość ta nie może być zbyt duża?
2. Jaki procent początkowej zawartości jonów  $\text{Mg}^{2+}$  (przy początkowym stężeniu tych jonów w mieszaninie równym  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) pozostanie w roztworze przy pH wynoszącym (a) 8; (b) 9 i (c) 9,5?
3. Spośród trzech wymienionych wyżej wartości pH wybierz tę, która będzie najlepsza dla wydzielenia  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{SrCO}_3$  z mieszaniny kationów wymienionych w treści zadania. Jakich ilości (w gramach) stałego  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i stałego  $\text{NaOH}$  należy użyć, aby przygotować  $200 \text{ cm}^3$  roztworu buforowego o takiej wartości pH, przy założeniu, że stężenie formy kwasowej buforu wyniesie  $1 \text{ mol/dm}^3$ ?

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$ .

Stała dysocjacji kwasowej  $\text{NH}_4^+$ ,  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Masy molowe: H: 1, N: 14, O: 16, Na: 23; Cl: 35,5 g/mol

**ZADANIE 2*****Optycznie nieczynny disacharyd***

W wyniku reakcji hydrolizy nieredukującego, nieczynnego optycznie disacharydu **I** otrzymuje się dwie aldoheksozy **II** i **III**, które wykazują takie same właściwości fizykochemiczne z wyjątkiem dokładnie przeciwnych wartości skręcalności właściwej. Po hydrolizie całkowicie zmetylowanego disacharydu uzyskuje się dwie 2,3,4,6-tetra-O-metylowe pochodne **IV** i **V**, które znów różnią się od siebie tylko wartością skręcalności optycznej (wartości równe co do liczby, przeciwne co do znaku). Redukcja **II** oraz **III** prowadzi do uzyskania takiego samego alditolu **VI** (heksano-1,2,3,4,5,6-heksaolu), nieczynnego optycznie (forma mezo). Związek **II** poddany reakcji skrócenia łańcucha węglowego tworzy aldopentozę szeregu D, z której w wyniku redukcji powstaje czynny optycznie alditol **VII** (pentano-1,2,3,4,5-pentaol). Wiedząc, że w disacharydzie konfiguracje przy obu anomerycznych atomach węgla są typu  $\alpha$ , podaj:

- a) wzory łańcuchowe Fischera aldoheksoz **II** i **III**;
- b) wzór łańcuchowy Fischera alditolu **VI**;
- c) wzór łańcuchowy Fischera alditolu **VII**;
- d) wzory perspektywiczne Hawortha produktów hydrolizy zmetylowanego disacharydu **IV** i **V** (w postaci anomerów  $\alpha$ );
- e) wzór perspektywiczny Hawortha disacharydu **I**.

**ZADANIE 3****Obliczenia termochemiczne i energia wiązań**

Specyficzne właściwości aromatycznych związków organicznych wynikają z delokalizacji elektronów wiązań  $\pi$  w obrębie ich cząsteczek. Różnica między energią elektronów dla *teoretycznej* struktury ze zlokalizowanymi wiązaniami podwójnymi i dla *rzeczywistej* struktury elektronowej związku aromatycznego nosi nazwę *energii rezonansu*. Bez wykonywania złożonych obliczeń kwantowo-chemicznych energię tę można wyznaczyć z danych termochemicznych, aby przekonać

się, jak istotny jest efekt rezonansu dla trwałości cząsteczki.

Entalpia spalania ciekłego *o*-ksylenu (*o*-dimetylobenzenu) do gazowego CO<sub>2</sub> i ciekłej wody wynosi -4569 kJ/mol. Entalpia parowania *o*-ksylenu jest równa 37 kJ/mol. Entalpie innych procesów podane są w Tabeli 1.

**Tabela 1**

| Proces  | $\Delta H$ [kJ/mol] |
|---|---------------------|
| Spalanie C <sub>(grafit)</sub> do CO <sub>2(g)</sub>      | -394                |
| Spalanie H <sub>2(g)</sub> do H <sub>2O(c)</sub>          | -286                |
| Dysocjacja H <sub>2(g)</sub> do gazowego atomowego wodoru | 436                 |
| Sublimacja grafitu do gazowego atomowego węgla            | 715                 |

Z kolei na podstawie innych danych termochemicznych można wyznaczyć energie (entalpie) wiązań C-C, C=C oraz C-H, zestawione w Tabeli 2. Są to bezwzględne wartości entalpii uwolnionej przy tworzeniu danego wiązania ze swobodnych, izolowanych atomów w stanie gazowym.

**Tabela 2**

| Wiązanie | Entalpia [kJ/mol] |
|----------|-------------------|
| C-C      | 346               |
| C=C      | 610               |
| C-H      | 413               |

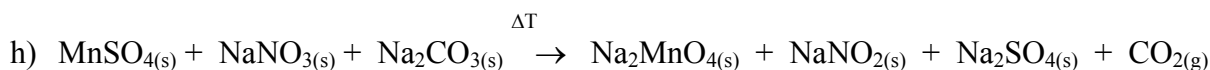
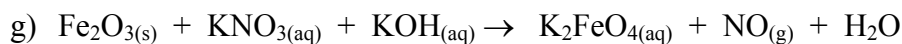
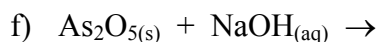
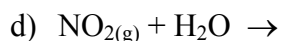
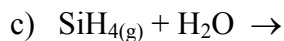
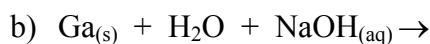
1. Napisz równanie reakcji przejścia hipotetycznej przykładowej struktury Kekulégo *o*-ksylenu w rzeczywistą strukturę aromatyczną.
2. Oblicz molową entalpię powstawania gazowego *o*-ksylenu o rzeczywistej strukturze cząsteczki z gazowego atomowego węgla i gazowego atomowego wodoru (z dokładnością do 1 kJ/mol).
3. Oblicz molową entalpię powstawania hipotetycznego gazowego *o*-ksylenu o strukturze Kekulégo z tych samych substancji, które podane są w p. 2 (z dokładnością do 1 kJ/mol)

4. Oblicz entalpię rezonansu dla *o*-ksylenu i porównaj ją z danymi z Tabeli 1. Oceń, czy stabilizacja cząsteczki aromatycznej przez efekt rezonansowy jest znacząca.

### ZADANIE 4

#### 8 reakcji nieorganicznych

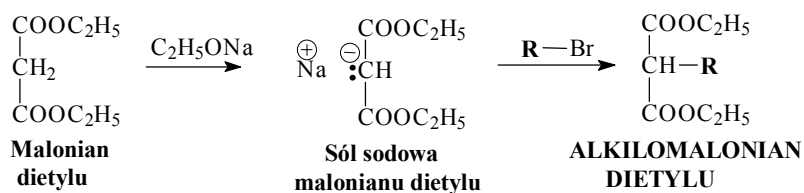
Uzupełnij równania reakcji a) – f) oraz nazwij w nich substraty oraz produkty (wszystkie nie będące substancjami prostymi lub wodą). Reakcje a), b), e), f) zapisz dodatkowo w postaci jonowej. Zbilansuj reakcje g) i h). Podaj odpowiednie równania cząstkowe.



### ZADANIE 5

#### Malonian dietylu - substrat do syntezy kwasów karboksylowych

Alkilowanie estrów kwasu malonowego za pomocą halogenków organicznych:



znajduje ważne zastosowanie w syntezie kwasów karboksylowych, z którą zapoznasz się rozwiązując następujące zadanie.

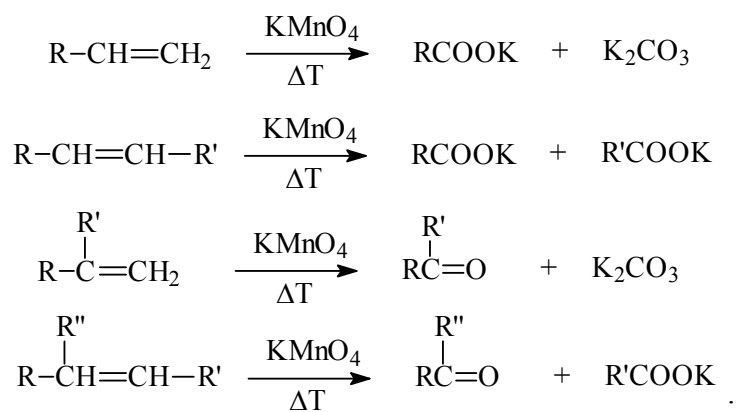
W wyniku alkilowania malonianu dietylu bromkiem allilu ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ) otrzymano związek

**A**, który ogrzewano następnie z wodnym roztworem NaOH, otrzymując – po zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej – związek **B**. Związek **B** pod wpływem ogrzewania ulega rozkładowi na dwa związki: **C** i gazowy związek **D**. Związek **C** reaguje z wodorowęglanem sodu z wydzieleniem CO<sub>2</sub>, zaś jego analiza elementarna wykazuje 60,00% węgla i 8,00% wodoru. Gęstość par związku **C** jest 3,125 razy większa od gęstości tlenu. W wyniku utlenienia związku **C** nadmanganianem potasu na gorąco (jest to reakcja, która przebiega z całkowitym rozerwaniem podwójnego wiązania - patrz: uwagi na końcu tekstu) otrzymuje się - po zakwaszeniu - kwasy butanodiowy.

1. Podaj wzory substancji **A**, **B**, **C** i **D**. Odpowiedź uzasadnij
2. Podaj nazwę systematyczną substancji **C**
3. Wykorzystując podaną wyżej metodę, zaproponuj syntezę kwasu heptanodiowego z wykorzystaniem malonianu dietylu.

#### UWAGI

1. W obliczeniach masy molowe węgla, wodoru i tlenu należy zaokrąglić do liczb całkowitych.
2. Alkeny pod wpływem KMnO<sub>4</sub> na gorąco ulegają następującym reakcjom

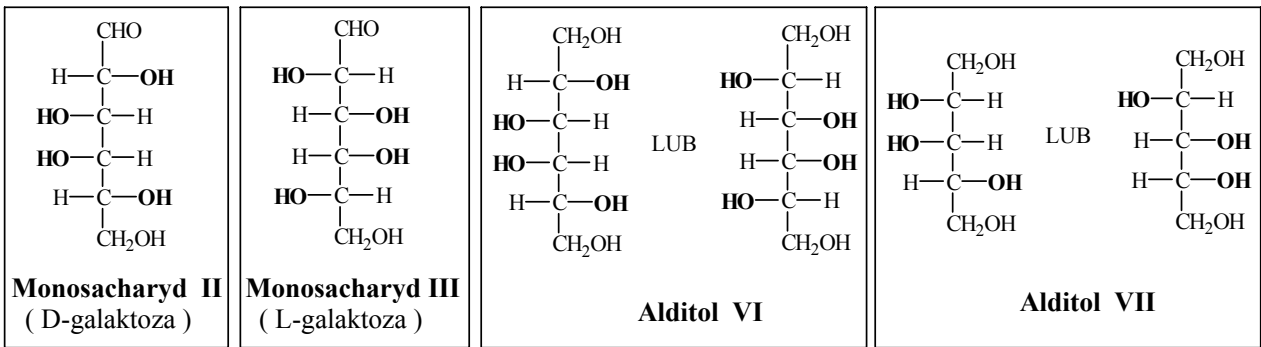


**ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH****ROZWIĄZANIE ZADANIA 1**

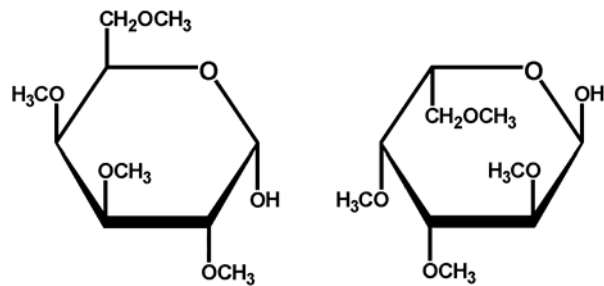
1. Węglany są anionami słabego kwasu, dlatego ze wzrostem pH stężenie nieprotonowanych jonów węglanowych ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) będzie wzrastało. W rezultacie efektywność wytrącania węglanów będzie się zwiększać. Podwyższanie wartości pH roztworu jest ograniczone możliwością wytrącenia osadu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
2. Przy określonym pH stężenie jonów  $\text{OH}^-$  wyniesie:  $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$ , a najwyższe dopuszczalne stężenie wolnych jonów  $\text{Mg}^{2+}$  obliczymy z równania:  $[\text{Mg}^{2+}] = K_{s0}/[\text{OH}^-]^2$ . Dla punktów (a) – (c) obliczone  $[\text{Mg}^{2+}]$  wynoszą odpowiednio: 20; 0,20 i 0,02 mol/dm<sup>3</sup>. Oznacza to, że przy pH=8 oraz 9 nie następuje wytrącanie osadu, a przy pH = 9,5 w roztworze pozostanie  $(0,02/0,1) \cdot 100\% = 20\%$  początkowej zawartości  $\text{Mg}^{2+}$ .
3. Wybieramy pH=9 jako najwyższą wartość, przy której jeszcze nie wytrąca się osad  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Należy więc przygotować bufor amonowy ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) o pH = 9. Wartość pH buforu opisuje równanie:  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+])$ . Przyjmując, że  $\text{pK}_a = 9,2$  i  $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mol/dm}^3$ , można obliczyć  $[\text{NH}_3] = 0,63 \text{ mol/dm}^3$ . Bufor można utworzyć przez zmieszanie NaOH z nadmiarem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Przebiegnie wówczas reakcja:  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3$ , ilość moli powstałego  $\text{NH}_3$  jest równa ilości moli wprowadzonego NaOH. Dlatego potrzebne ilości moli wynoszą dla NaOH:  $0,63 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,20 \text{ dm}^3 = 0,126 \text{ mola}$ ; dla  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $(0,63 + 1) \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,2 \text{ dm}^3 = 0,326 \text{ mola}$ . Ponieważ masy molowe wynoszą 40 i 53,5 g/mol, odpowiednio dla NaOH i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , należy rozpuścić 5,04 g NaOH oraz 17,4 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  w wodzie i dopełnić objętość do 200 cm<sup>3</sup>.

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

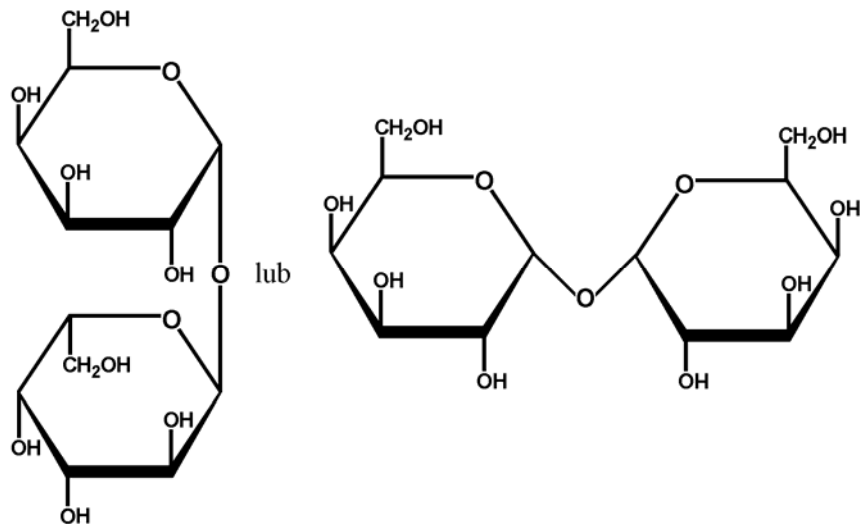
a - c) wzory łańcuchowe Fischera związków: **II**, **III**, **VI** i **VII**:



d) wzory perspektywiczne Hawortha związków: **IV** i **V** (w postaci anomerów  $\alpha$ ):

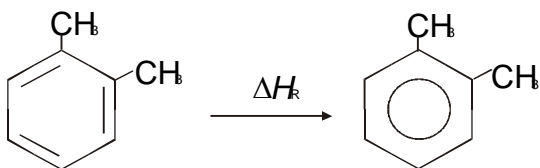


e) wzór perspektywiczny Hawortha disacharydu **I** :

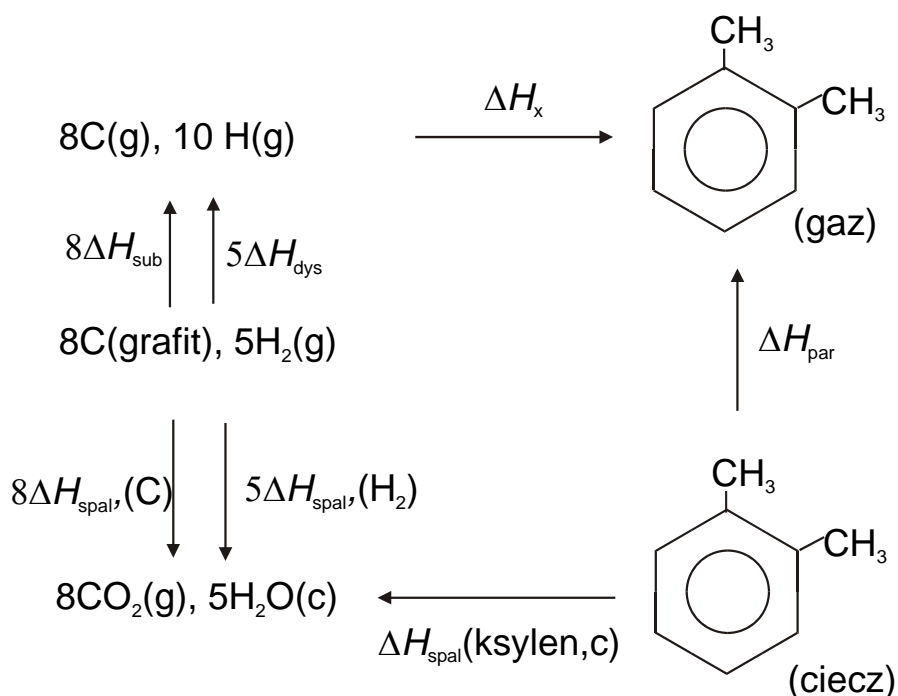


**ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

1. Równanie reakcji:



2. Entalpię powstawania ksylenu o rzeczywistej, aromatycznej strukturze cząsteczki, z gazowych atomów węgla i wodoru można obliczyć z następującego cyklu termodynamicznego:

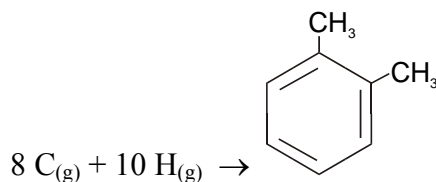


$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{par}}(\text{ksylen}) - \Delta H_{\text{spal}}(\text{ksylen}) + 8 \times (\Delta H_{\text{spal}}(\text{grafit}) - \Delta H_{\text{subl}}(\text{grafit}))$$

$$+ 5 \times (\Delta H_{\text{spal}}(\text{H}_2) - \Delta H_{\text{dys}}(\text{H}_2)) = 37 - (-4569) + 8 \times (-394 - 715) + 5 \times (-286 - 436) =$$

$$= -7876 \text{ kJ/mol.}$$

3. Hipotetyczna cząsteczka o-ksylenu o strukturze Kekulégo zawiera trzy wiązania C=C, pięć wiązań C-C oraz dziesięć wiązań C-H. Entalpie wiązań podane w Tabeli 2 odnoszą się do tych samych substratów, dla których należy obliczyć entalpię powstawania struktury Kekulégo. Stąd szukana molowa entalpia powstawania hipotetycznego o-ksylenu:



jest sumą entalpii wiązań:



$$\Delta H \text{ (Kekulé)} = 3\Delta H(\text{C}=\text{C}) + 5\Delta H(\text{C}-\text{C}) + 10\Delta H(\text{C}-\text{H}) = 3 \times (-610) + 5 \times (-346) + 10 \times (-413) =$$

$$= -7690 \text{ kJ/mol}$$

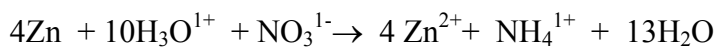
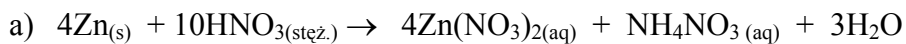
Należy przy tym pamiętać, że w tych obliczeniach wartości entalpii wiązań są ujemne, ponieważ w procesie tworzenia wiązań entalpia (energia) jest uwalniana, co podkreślono w treści zadania.

4. Entalpia rezonansu dana jest różnicą:

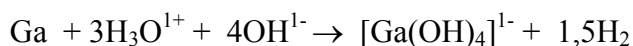
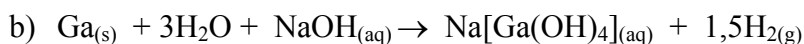
$$\Delta H_R = \Delta H_x - \Delta H \text{ (Kekulé)} = -7876 - (-7690) = -186 \text{ kJ}$$

Otrzymana wartość molowej energii rezonansu jest niewiele niższa (co do wartości bezwzględnej) od molowej entalpii spalania wodoru w tlenie, znanego jako istotne źródło energii. Zatem stabilizacja cząsteczek aromatycznych przez efekt rezonansowy (delokalizacji elektronów) jest związana z istotnym efektem energetycznym.

#### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 4**



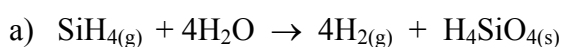
**HNO<sub>3</sub>** – kwas azotowy(V) ; **Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** – azotan(V) cynku ; **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>** – azotan(V) amonu



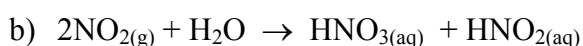
Dopuszcza się również: **NaGaO<sub>2</sub>** lub **Na<sub>3</sub>GaO<sub>3</sub>**

**NaOH** – wodorotlenek sodu ; **Na[Ga(OH)<sub>4</sub>]** – tetrahydroksogalan(III) sodu,

**NaGaO<sub>2</sub>** – dioksygalan(III) sodu, metagalany sodu, **Na<sub>3</sub>GaO<sub>3</sub>** - trioksygalan(III) trisodu, ortogalan sodu

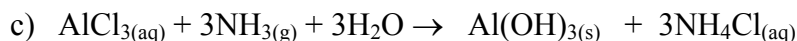


**SiH<sub>4</sub>** – silan, (krzemowodór, wodorek krzemu) ; **H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>** - kwas krzemowy(IV), kwas ortokrzemowy

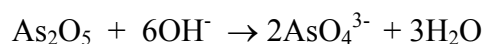
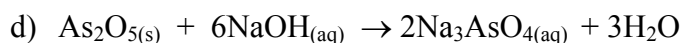


**NO<sub>2</sub>** – ditlenek azotu, dwutlenek azotu, tlenek azotu(IV); **HNO<sub>3</sub>** – kwas azotowy(V);

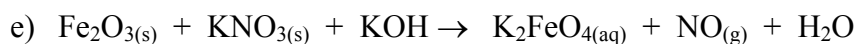
**HNO<sub>2</sub>** – kwas azotowy(III)



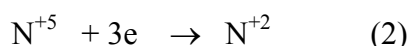
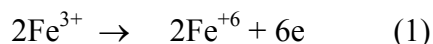
**AlCl<sub>3</sub>** – chlorek glinu(III), trójchlorek glinu, trichlorek glinu ; **NH<sub>3</sub>** – azan, amoniak ; **Al(OH)<sub>3</sub>** – triwodorotlenek glinu, wodorotlenek glinu(III) ; **NH<sub>4</sub>Cl** – chlorek amonu



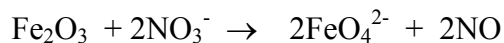
**As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – pentatlenek diarsenu, tlenek arsenu(V), pięciotlenek arsenu; **NaOH** – wodorotlenek sodu; **Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>** – arsenian(V) trisodu, arsenian(V) sodu



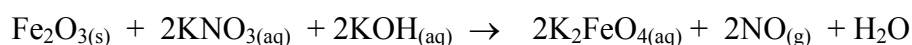
#### Sposób I



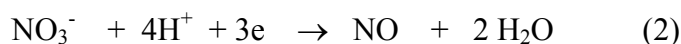
Po wymnożeniu (2) przez 2 i zsumowaniu otrzymujemy



Dobierając współczynniki z uwzględnieniem występowania w równaniu KOH i wody otrzymujemy:



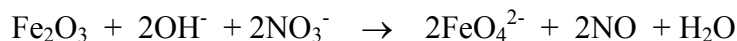
#### Sposób II



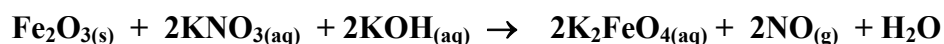
Po wymnożeniu (2) przez 2 i zsumowaniu otrzymujemy



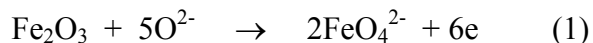
po uproszczeniu



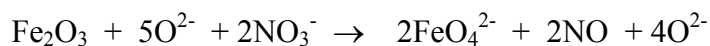
Widać, że reakcja powinna przebiegać w środowisku zasadowym. Ostatecznie więc:



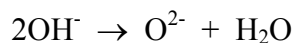
### Sposób III



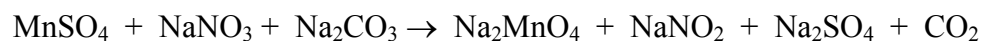
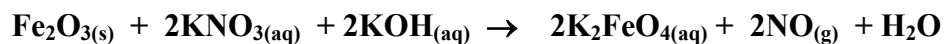
Po wymnożeniu (2) przez 2 i zsumowaniu otrzymujemy



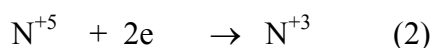
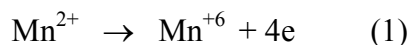
Po uproszczeniu widać, że reakcja powinna przebiegać w środowisku donora  $\text{O}^{2-}$ :



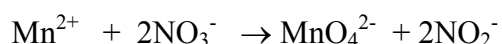
ostatecznie:



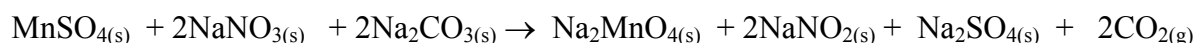
### Sposób I



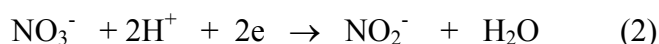
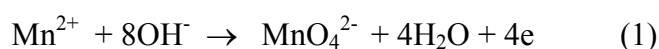
Po wymnożeniu (2) przez 2 i zsumowaniu otrzymujemy



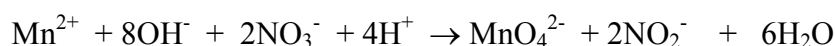
Dobierając współczynniki z uwzględnieniem występowania w równaniu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oraz  $\text{CO}_2$  otrzymujemy:



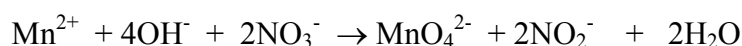
### Sposób II



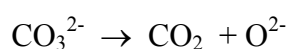
Po wymnożeniu (2) przez 2 i zsumowaniu otrzymujemy



Po uproszczeniu



Widać, że reakcja powinna przebiegać w środowisku zasadowym. Wydzielanie się  $\text{CO}_2$  oraz brak wody po prawej stronie reakcji sugeruje, że zasadą jest jon  $\text{CO}_3^{2-}$  reagujący zgodnie z reakcją:

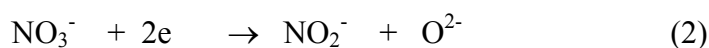


po usunięciu jonów  $\text{OH}^-$ , dobierając współczynniki z uwzględnieniem występowania w równaniu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oraz  $\text{CO}_2$  otrzymujemy:

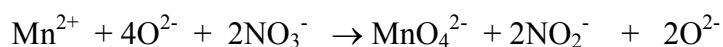


### Sposób III





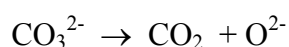
Po wymnożeniu (2) przez 2 i zsumowaniu otrzymujemy



Po uproszczeniu widać, że reakcja powinna przebiegać w środowisku donora  $\text{O}^{2-}$ .

Wydzielanie się  $\text{CO}_2$  po prawej stronie reakcji sugeruje, że donorem tym jest jon  $\text{CO}_3^{2-}$

zgodnie z reakcją:



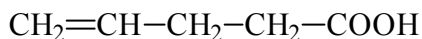
po wymnożeniu tego równania przez 2 uzyskujemy końcowy rezultat



*W rozwiązaniu zadania 4 podane są różne metody uzgadniania równań reakcji redoks. W naszej opinii metody operujące fikcyjnymi formami, takimi jak np.  $\text{Fe}^{+6}$  czy  $\text{Mn}^{+6}$  są mniej godne polecenia niż postępowanie oparte na bardziej realnych połączeniach, np.  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ .*

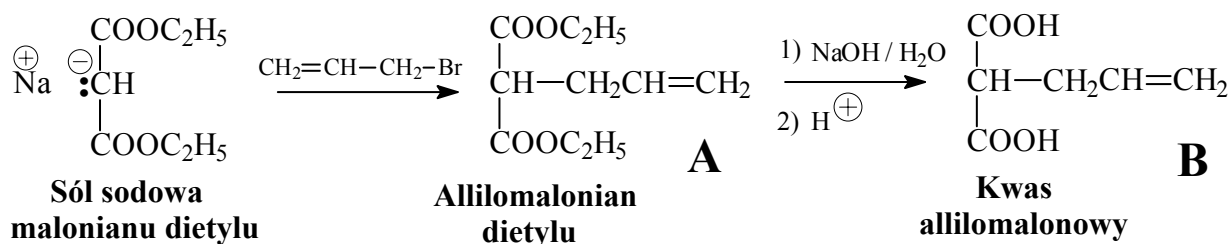
### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

- Obliczamy masę molową związku C:  $M = 3,125 \cdot 32 \text{ g/mol} = 100 \text{ g/mol}$
- Z danych analizy elementarnej otrzymujemy wzór elementarny:  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ . Ponieważ odpowiada mu masa molowa = 100 g/mol zatem jest to jednocześnie wzór sumaryczny związku C.
- Ponieważ związek C reaguje z wodorowęglanem sodu, zatem musi być kwasem karboksylowym. Ze wzoru sumarycznego związku C wynika, że kwas ten musi zawierać wiązanie podwójne lub pierścień, zaś z informacji o produkcie jego utlenienia wnioskujemy, że kwas ten zawiera wiązanie podwójne na końcu nierozgałęzionego łańcucha. Zatem związek C ma następującą budowę:

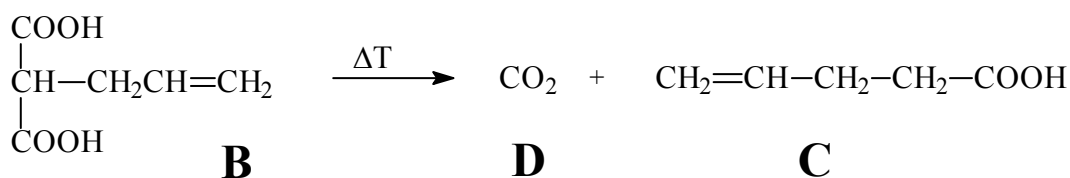


### Kwas 4-pentenowy

- d) Ze schematu podanego we wstępie do zadania wynika, że związek A jest allilomalonianem dietylu. W wyniku jego ogrzewania z roztworem NaOH przebiega hydroliza grup estrowych prowadząc do powstawania soli disodowej kwasu allilomalonowego. Po zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się kwas allilomalonowy.

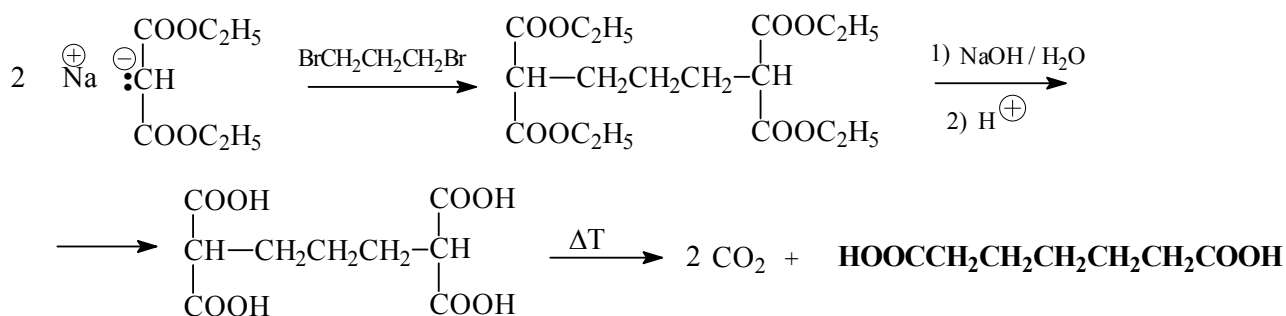


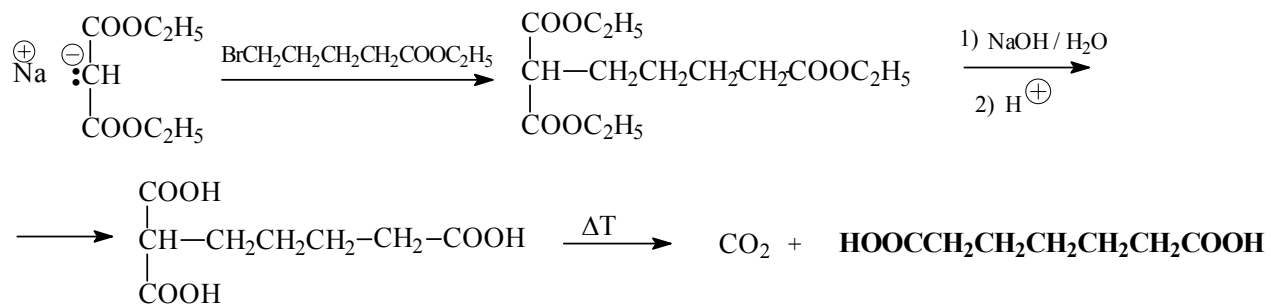
- e) Z porównania budowy związku B i związku C wynika, że gazowy związek D to ditlenek węgla, zaś reakcja rozkładu związku B to reakcja dekarboksylacji.



Do syntezy kwasu heptanodiowego należy użyć 1,3-dibromopropanu lub 5-bromopentanianu etylu.

#### Metoda I:



**Metoda II:**

*Autorami zadań są:* Zadanie 1 - Krzysztof MAKSYMIOUK, zadanie 2 - Janusz STĘPIŃSKI,  
 zadanie 3 - Marek ORLIK, zadanie 4 - Zbigniew BRYLEWICZ, zadanie 5 - Tadeusz Mizerski