

# L OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

## ETAP I

### Zadania teoretyczne

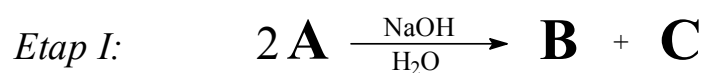


### ZADANIE 1

#### Synteza leku



Związek **E**, lek stosowany zewnętrznie przeciwko świerzbowi, można otrzymać ze związku **A** w trzyetapowej syntezie według następującego schematu:



Związek **A** zawiera pierścień benzenowy i reaguje pozytywnie w próbie Trommera. *Etap I* jest przykładem reakcji dysproporcjonowania w chemii organicznej, czyli reakcji utleniania i redukcji, w której zarówno utleniaczem jak i reduktorem jest ten sam związek. W wyniku analizy spaleniowej ze 100 mg związku **E** otrzymano 290,4 mg  $\text{CO}_2$  i 50,9 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . Ponadto wiadomo, że w skład związków **A**, **B**, **D** i **E** wchodzi - oprócz węgla i wodoru - tylko tlen, masa molowa każdego ze związków **A**, **B** i **D** nie przekracza 125 g/mol, oraz że masa molowa związku **E** stanowi dwukrotność masy molowej związku **A**.

1. Podać wzory strukturalne związków **A** - **E**. Odpowiedzi należy uzasadnić, wyprowadzając

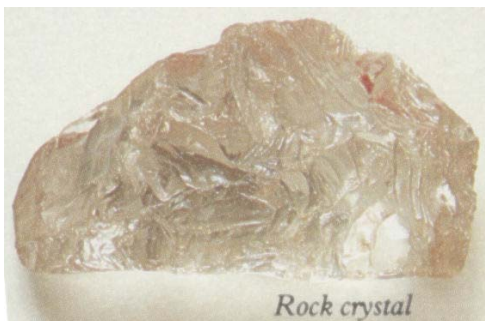
przy tym wzór sumaryczny związku **E**.

2. Wskazać, który ze związków: **B** czy **C** powstał w wyniku redukcji, a który w wyniku utleniania związku **A**.

**Uwaga!** Masy molowe należy w obliczeniach zaokrąglić do drugiego miejsca po przecinku.

## ZADANIE 2

### *Minerały krzemianowe*



Krzemiany występują powszechnie na Ziemi tworząc wiele różnorodnych minerałów. Badając jeden z takich minerałów stwierdzono, że jest on jednorodnym związkiem **A** o następującym składzie: 48,9 % Fe, 3,8 % Mg, 14,5 % Si i 32,8 % O.

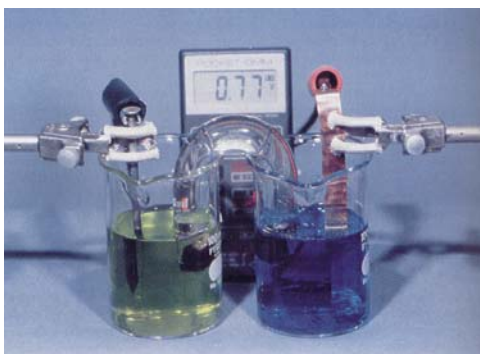
#### ***kryształ górski***

- (a) Ustal wzór sumaryczny tego krzemianu. (b) Jakie jony (rodzaj i ładunek) wchodzi w skład tej soli? (c) Jak można wyjaśnić nietypowy stosunek zawartości Fe i Mg w tym związku? *Istnieje wiele analogów związku A, w których stosunek liczby moli Fe do Mg może być praktycznie dowolny, przy tym samej zawartości Si i O wyrażonej w % molowych (atomowych).* (d) Jakie cechy atomów (jonów) Fe i Mg decydują o możliwości wystąpienia tego zjawiska?
- Zapisz wzór związku **B**, analogu związku **A**, w którym atomy Fe są zastąpione atomami Mg (taki minerał również występuje w przyrodzie).
- Minerały krzemianowe ulegają procesom wietrzenia (rozkładu) pod wpływem wody i  $\text{CO}_2$ . Zapisz jonowo zbilansowane równanie reakcji takiego rozkładu dla związku **B**, wiedząc, że jedynym nierozpuszczalnym w wodzie produktem jest  $\text{SiO}_2$ .
- Dlaczego wśród ditlenków grupy węglowców,  $\text{SiO}_2$  jest substancją stałą, natomiast  $\text{CO}_2$  jest gazem?

**Uwaga!** Masy molowe należy w obliczeniach przyjąć z dokładnością podaną w dostępnej tabeli układu okresowego.

### ZADANIE 3

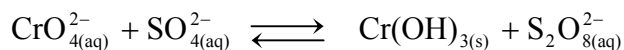
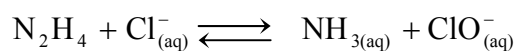
#### *Równowagi chemiczne*



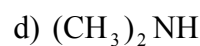
I. Dysponując następującymi normalnymi potencjałami standardowymi:



- Określ, w którą stronę będą przesunięte równowagi poniższych reakcji. Odpowiedzi uzasadnij.
- Uzgodnij współczynniki stechiometryczne tych reakcji. Podaj odpowiednie równania półokowe.



II. Napisz reakcje następujących kwasów i zasad Brönsteda z wodą. Wskaż sprzężone ze sobą pary kwas- zasada.

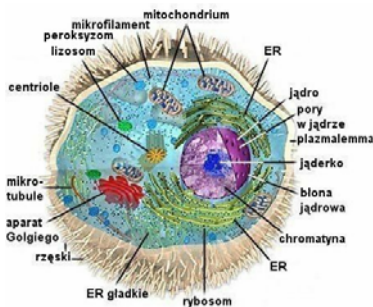


III. Żółty, nierozpuszczalny w wodzie, jodek srebra(I) reaguje z wodnym roztworem cyjanku potasu, tworząc rozpuszczalny w wodzie dicyjanosrebrzan(I) potasu oraz sól **A** złożoną z dwóch pierwiastków.

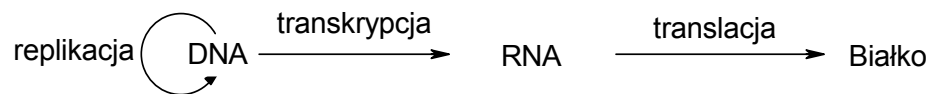
- Zidentyfikuj sól **A**
- Napisz równanie powyższej reakcji
- 1,0 mol jodku srebra zmieszano z roztworem wodnym zawierającym 0,5 mola cyjanku potasu. Po pewnym czasie stwierdzono, że mieszanina zawiera 0,15 mola soli **A**. Jakie składniki (oprócz wody) i w jakiej ilości występują w tym momencie w tej mieszaninie?
- Podaj budowę elektronową lub wzór kreskowy jonu cyjankowego

## ZADANIE 4

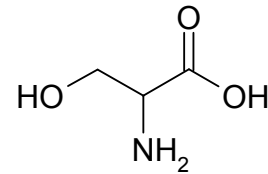
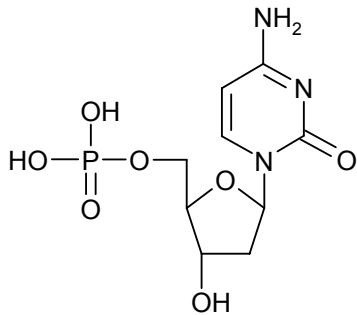
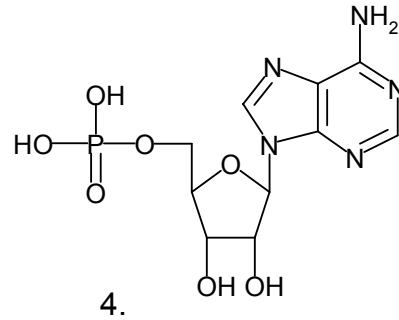
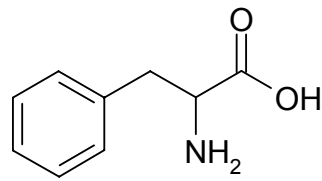
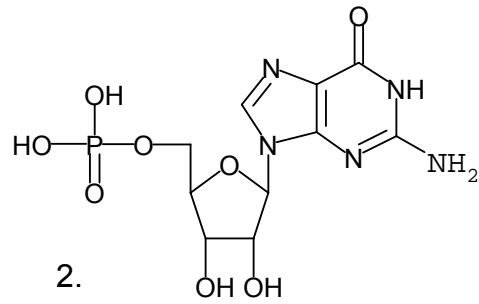
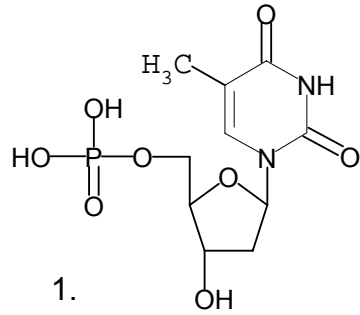
### *Biomolekuły zaangażowane w przekazywanie informacji genetycznych*



W procesach genetycznych najważniejszą rolę odgrywają trzy rodzaje cząsteczek chemicznych: DNA, RNA i białka. Poniższy schemat przedstawia przepływ informacji genetycznej zachodzący w większości komórek.



- związki, należące do tych trzech grup nazywane są biopolimerami. Poniżej przedstawiono monomery wchodzące w skład tych makrocząsteczek. Przyporządkuj monomery do odpowiednich grup (DNA, RNA, białka).



5.

6.

b) przyporządkuj poniższe hasła do odpowiednich trzech wymienionych wyżej grup (Uwaga! niektóre hasła mogą się wiązać z więcej niż jedną grupą)

- |                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| - koniec 5'              | - enzym               |
| - deoksyryboza           | - beta-harmonijka     |
| - zasada purynowa        | - podwójna helisa     |
| - grupa 2'hydroksylowa   | - C-koniec            |
| - wiązanie N-glikozydowe | - węgiel asymetryczny |
| - wiązanie amidowe       |                       |

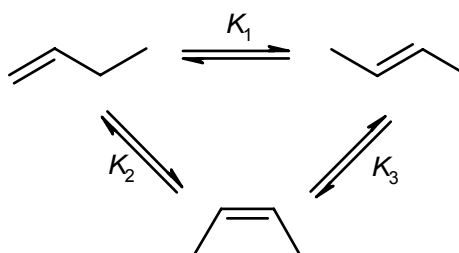
c) narysuj struktury następujących dimerów: 5'-GA-3' oraz Ser-Phe (monomery znajdują się na schemacie powyżej)

d) na narysowanych dimerach zaznacz wiązania: peptydowe i fosfodiesterowe

Uwaga! W podpunktach a) i b) każde nieprawidłowe przyporządkowanie hasła do grupy będzie obniżało ocenę tych podpunktów.

## ZADANIE 5

*Wpływ struktury izomerycznych alkenów na ich trwałość na przykładzie butenów.*



Na podstawie poniższych danych termodynamicznych: wartości standardowych ( $T = 298 \text{ K}$ ) entalpii spalania  $\Delta H_{\text{sp}}^{\circ}$  i entropii molowych  $S^{\circ}$  substancji, zestawionych dla temperatury  $T = 298 \text{ K}$ :

- Oszacuj entalpie izomeryzacji 1-butenu do *cis*- i *trans*-2-butenu. Naskicuj cykl termochemiczny dla jednego z tych izomerów.
- Wskaż, który z izomerów jest termodynamicznie najtrwalszy w temperaturze 298 K. Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.
- Oblicz wartości stałych równowagi  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ .
- Zakładając niezależność entalpii i entropii reakcji od temperatury oszacuj, w jakiej temperaturze *cis*- i *trans*-2-buten stają się jednakowo trwałe.

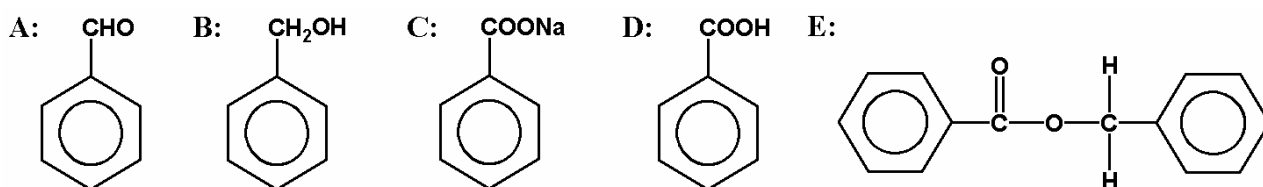
l.p.	alken	$\Delta H_{\text{sp}}^{\circ} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^{\circ} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	1-buten	-2717	306
2	<i>cis</i> -2-buten	-2710	301
3	<i>trans</i> -2-buten	-2707	297

Stała gazowa  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

**Rozwiązanie zadania 1.**

1. Ustalamy wzór sumaryczny związku **E**. W 290,4 mg CO<sub>2</sub> jest zawarte:  $290,4 \times 12,01 / 44,01 = 79,25$  mg węgla; w 50,9 mg H<sub>2</sub>O znajduje się:  $50,9 \times 2,02 / 18,02 = 5,71$  mg wodoru. Reszta przypada na tlen:  $100 - 79,25 - 5,71 = 15,04$  mg. Skład procentowy związku **E**: C – 79,25 %, H – 5,7 %, O – 15,05 %. A więc:  $79,25 / 12,01 : 5,71 / 1,01 : 15,04 / 16 = 6,60 : 5,65 : 0,94 = 7,02 : 6,01 : 1 \cong 7 : 6 : 1$ . Wzór empiryczny związku **E** to: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O. Ponieważ związek **A** zawiera pierścień benzenowy, więc wyciągamy wniosek, że w całym ciągu **A** → **E** mamy do czynienia ze związkami aromatycznymi. Związki **A**, **B** i **D** mogą zawierać tylko jeden pierścień benzenowy, aby miały masę molowa mniejszą od 125 g/mol. Wyprowadzony wzór: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O wskazuje na masę molową 106,12, a zatem aby masa molowa związku **E** była dwa razy większa od masy molowej związku **A**, związek **E** musi zawierać dwa pierścienie aromatyczne. Wzór sumaryczny związku **E**: C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.

2. Wzór C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, spełniający warunek połowy masy cząsteczkowej związku **E**, trzeba przyporządkować związkowi **A**. Temu wzorowi odpowiada aldehyd benzoesowy. Znaną reakcją dysproporcjonowania, której ulegają aldehydy aromatyczne jest reakcja Cannizzaro (podanie tej nazwy **nie jest** od zawodników wymagane), w wyniku czego tworzy się alkohol i sól kwasu karboksylowego. Związek **C** – jak wynika z dalszych etapów procesu - musi być solą kwasu benzoesowego, zaś związek **B** – alkoholem benzylovym. Ostatni etap ciągu syntezy to reakcja estryfikacji alkoholu benzylovego z kwasem benzoesowym. Wzory strukturalne związków **A** - **E** przedstawiają się zatem następująco:



3. Związek **B** to alkohol benzylovym, czyli produkt *redukcji* aldehydu benzoesowego. Produktem *utleniania* aldehydu jest sól kwasu benzoesowego, a więc związek **C**.

## Rozwiązanie zadania 2.

1. (a) Stosunek molowy pierwiastków wynosi:

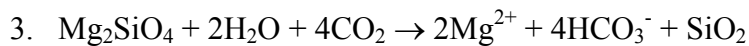
$\text{Fe} : \text{Mg} : \text{Si} : \text{O} = (48,9/55,845) : (3,8/24,305) : (14,5/28,0855) : (32,8/15,9994) \approx 0,88 : 0,16 : 0,52 : 2,05 \approx \mathbf{1,7 : 0,3 : 1 : 4}$ , czyli związek **A** jest opisywany wzorem  $\text{Fe}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{SiO}_4$ . Minerale ten nosi nazwę oliwinu. (Uwaga: dopuszczalny jest dowolny wzór wyrażający prawidłowo stosunek liczby moli, np.  $\text{Fe}_{17}\text{Mg}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{40}$ ).

(b) W skład soli wchodzi jony:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

(c) Nietypowy i dowolny stosunek zawartości jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  można wyjaśnić tym, że jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  mogą się wzajemnie zastępować w sieci krystalicznej. Związek ten można traktować jak „stały roztwór”  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  i  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Zjawisko takie nazywamy *izomorfizmem*, a jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  stanowią parę izomorficzną (**Uwaga!** nie jest wymagana znajomość pojęcia *izomorfizmu i pary izomorficznej*).

(d) Parę izomorficzną tworzą jony o tym samym ładunku i podobnych promieniach.

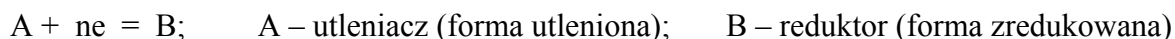
2. Związek pozbawiony Fe byłby opisywany wzorem  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (związek **B**). W przyrodzie występuje jako minerał forsteryt (Uwaga: nie jest wymagana znajomość nazw minerałów: oliwin, forsteryt).



4. Krzem ze względu na duży promień atomowy nie może tworzyć wiązań  $\pi$  i w rezultacie - wiązań podwójnych. W przypadku  $\text{CO}_2$ , wskutek obecności wiązań podwójnych, wszystkie wiązania są wysyczone. Dzięki temu mogą istnieć trwałe oddzielne cząsteczki tego związku. Takiej możliwości wysycenia nie ma w przypadku  $\text{SiO}_2$  i atom tlenu musi łączyć się z dwoma atomami Si. W wyniku tego tworzy się rozbudowana struktura ciała stałego o wzorze sumarycznym  $\text{SiO}_2$ .

## Rozwiązanie zadania 3



**Pytanie I.**

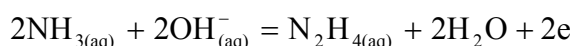
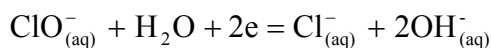
Ze znajomości wartości potencjałów standardowych i kolejności ich ułożenia wypływa szereg praktycznych wniosków:

- 1) gdy potencjał standardowy jest niski, to forma zredukowana danego układu jest silnym reduktorem, natomiast gdy potencjał standardowy jest wysoki, to forma utleniona danego układu jest silnym utleniaczem
- 2) im układ ma niższy potencjał standardowy, tym jest on silniejszym reduktorem, łatwiej jest zatem przeprowadzić go w formę utlenioną, zaś trudniej z tej postaci przeprowadzić do formy zredukowanej
- 3) układ o niższej wartości potencjału standardowego może być reduktorem w stosunku do układu o wyższym potencjale.
- 4) im większa jest różnica pomiędzy wartościami potencjałów standardowych dwóch wybranych układów, tym bardziej prawdopodobne jest, że po ich zmieszaniu ze sobą ten o niższym potencjale ulegnie utlenieniu, a ten o wyższym potencjale - redukcji.

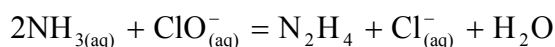
Opierając się na powyższych wnioskach można stwierdzić, że:

- a) Równowaga ta jest przesunięta w stronę lewą (  $\text{ClO}^-$  - utleniacz ;  $\text{NH}_3$  – reduktor )

*Równania reakcji półwkowych:*

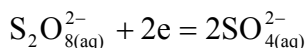
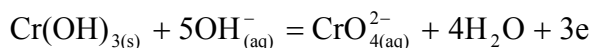


*Równanie reakcji sumarycznej:*

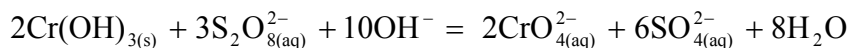


- b) Równowaga ta jest przesunięta w stronę lewą (  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  - utleniacz ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  - reduktor )

*Równania półwkowe:*

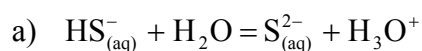


*Równanie sumaryczne:*



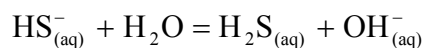
## Pytanie II.

Zgodnie z definicją Brønsteda kwasem jest związek chemiczny będący donorem protonu, zaś zasadą - związek będący akceptorem protonu. Ponieważ w trakcie każdej reakcji kwas-zasada, kwas - oddając proton - przekształca się w potencjalną zasadę, zaś zasada - przyjmując proton - przekształca się w potencjalny kwas, wprowadzono pojęcia kwasu i sprzężonej z nim zasady oraz zasady i sprzężonego z nią kwasu.



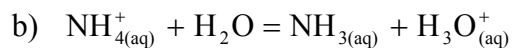
$\text{HS}^{-}$  (kwas) -  $\text{S}^{2-}$  (sprzężona zasada)

$\text{H}_2\text{O}$  (zasada) -  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  (sprzężony kwas)



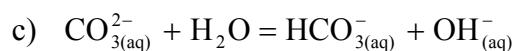
$\text{HS}^{-}$  (zasada) -  $\text{H}_2\text{S}$  (sprzężony kwas)

$\text{H}_2\text{O}$  (kwas) -  $\text{OH}^{-}$  (sprzężona zasada)



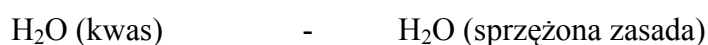
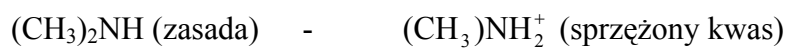
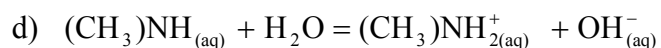
$\text{NH}_4^{+}$  (zasada) -  $\text{NH}_3$  (sprzężona zasada)

$\text{H}_2\text{O}$  (zasada) -  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  (sprzężony kwas)



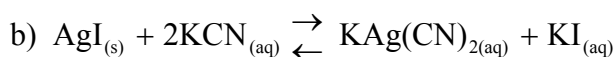
$\text{CO}_3^{2-}$  (zasada)-  $\text{HCO}_3^{-}$  (sprzężony kwas)

$\text{H}_2\text{O}$  (kwas) -  $\text{OH}^{-}$  (sprzężona zasada)



### Pytanie III.

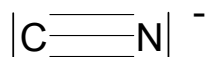
a) Solą A jest jodek potasowy KI



c) Jeżeli w mieszaninie znajduje się w danym momencie 0,15 mola KI, to taka sama ilość AgI uległa reakcji. Przereagowało również 0,30 mola KCN. W związku z tym skład mieszaniny jest następujący:



d) Wzór kreskowy jonu  $\text{CN}^-$



### Rozwiązanie zadania 4

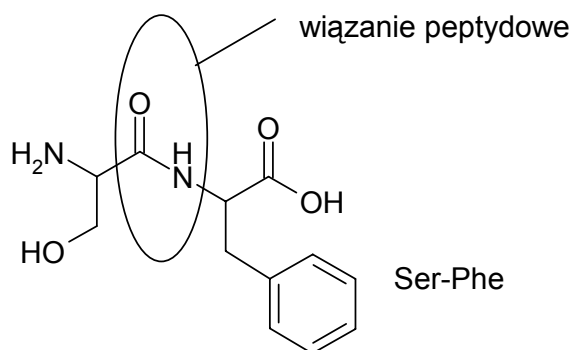
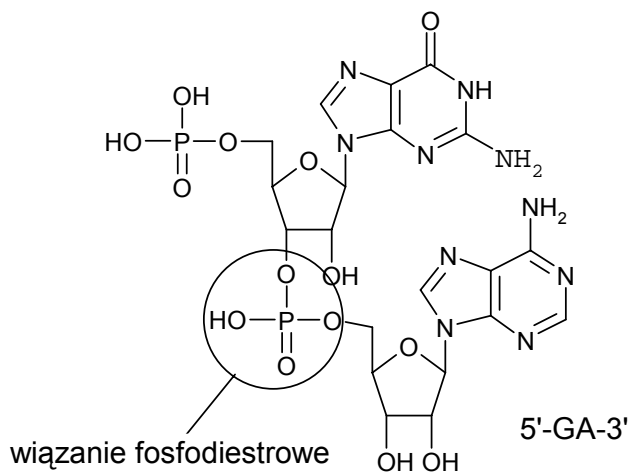
a) składniki DNA: **1, 5**      składniki RNA: **2, 4**      składniki białek: **3, 6**

b) **hasła związane z DNA:** koniec 5', deoksyryboza, zasada purynowa, podwójna helisa, wiązanie N-glikozydowe, węgiel asymetryczny

**hasła związane z RNA:** koniec 5', zasada purynowa, grupa 2'-hydroksylowa, wiązanie N-glikozydowe, węgiel asymetryczny, enzym

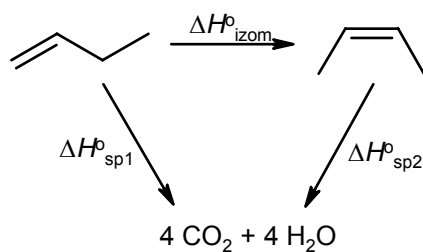
**hasła związane z białkami:** enzym, beta-harmonijka, C-koniec, wiązanie amidowe, węgiel asymetryczny

c) i d):



### Rozwiązanie zadania 5.

1.



$$\Delta H^\circ_{\text{sp1}} = \Delta H^\circ_{\text{izom}} + \Delta H^\circ_{\text{sp2}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{izom}} = \Delta H^\circ_{\text{sp1}} - \Delta H^\circ_{\text{sp2}} = -2717 - (-2710) = -7 \text{ kJ/mol}$$

Analogicznie dla *trans*-2-butenu  $\Delta H^\circ_{\text{izom}} = -2717 - (-2707) = -10 \text{ kJ/mol}$

2. Należy obliczyć wartości standardowej entalpii swobodnej reakcji izomeryzacji:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{izom}} = \Delta H^{\circ}_{\text{izom}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{izom}}$$

a) 1-buten  $\rightarrow$  *cis*-2-buten:  $\Delta G^{\circ}_{\text{izom}} = -7 - 298 \times (301 - 306) / 1000 = -5,5$  kJ/mol

b) 1-buten  $\rightarrow$  *trans*-2-buten:  $\Delta G^{\circ}_{\text{izom}} = -10 - 298 \times (297 - 306) / 1000 = -7,3$  kJ/mol

c) *cis*-2-buten  $\rightarrow$  *trans*-2-buten:  $\Delta G^{\circ}_{\text{izom}} = -7,3 - (-5,5) = -1,8$  kJ/mol

Zatem szereg trwałości jest następujący: *trans*-2-buten > *cis*-2-buten > 1-buten

3. Wartości stałych równowagi można obliczyć na podstawie równania izotermy van't Hoffa:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{izom}} = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\Delta G^{\circ}_{\text{izom}} / RT$$

$$K_1 = \exp[-(-7300) / (8,314 \times 298)] = 19,0; \quad K_2 = 9,2; \quad K_3 = 2,1$$

4. Musi być spełniony warunek:

$$\Delta G_{\text{izom}} \approx \Delta H^{\circ}_{\text{izom}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{izom}} = 0$$

Podstawiając wartości standardowej entalpii i entropii izomeryzacji *cis* $\rightarrow$ *trans* wyznaczamy

szukaną temperaturę:

$$-3000 - T(297 - 301) = 0$$

$$T = 3000/4$$

$$T \approx 750 \text{ K}$$

W wyższych temperaturach trwalszy staje się izomer *cis*.

**Autorami zadań są: zadanie 1 - Janusz Stępiński, zadanie 2 - Krzysztof Maksymiuk, zadanie 3 - Zbigniew Brylewicz, zadanie 4 - Jacek Jemielity, zadanie 5 - Sergiusz Luliński**