

LI OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP I



Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Rozpuszczalność soli w ujęciu termodynamicznym

Rozpuszczaniu wielu soli w wodzie towarzyszy wyraźne pochłanianie energii na sposób ciepła (jest to proces endotermiczny). W taki sposób zachowuje się wiele soli amonowych i potasowych.

Ampułkę zawierającą próbkę bromku potasu o masie $m = 5,00$ g rozbito w izolowanym naczyniu zawierającym 500 g wody. Po osiągnięciu minimalnej temperatury włączono grzałkę (parametry prądu: $I = 0,8$ A, $U = 12$ V) na okres $t = 86$ s, do momentu osiągnięcia pierwotnej temperatury.

1. Na podstawie tych danych oblicz ilość dostarczonego przez grzałkę ciepła, a następnie molową entalpię rozpuszczania KBr (w kJ/mol).
2. Jak można wyjaśnić, że proces rozpuszczania KBr przebiega samorzutnie? Uzasadnij to wykonując odpowiednie obliczenia na podstawie podanych wartości funkcji termodynamicznych standardowej entalpii tworzenia $\Delta_{\text{tw}}H$ i entropii molowej S_{m} .

$$T = 298 \text{ K}$$

	$\Delta_{\text{tw}}H$ [kJ mol ⁻¹]	S_{m} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
K ⁺ _(aq)	-252,4	102,5
Br ⁻ _(aq)	-121,6	82,4

$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	105,6	72,7
$\text{KBr}_{(\text{s})}$	-393,8	95,9
$\text{AgBr}_{(\text{s})}$	-100,4	107,1

3. W analogiczny sposób przedyskutuj problem rozpuszczalności bromku srebra w wodzie.
4. Wykorzystując wynik obliczeń z p.3 oblicz przybliżoną wartość rozpuszczalności AgBr w wodzie.

Uwaga: stałą równowagi rozpuszczania K_s można utożsamić z iloczynem rozpuszczalności I_s .

Stała gazowa: $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

ZADANIE 2

4 zagadnienia z chemii organicznej

- Do roztworu glukozy w wodzie dodano wodorotlenku miedzi(II), po czym roztwór zalkalizowano i ogrzano. Pojawił się czerwony osad. Odpowiedz "tak" lub "nie" na poniższe pytania:
 - Czy glukoza utleniła się ?
 - Czy miedź zmieniła stopień utlenienia z +2 na 0 ?
 - Czy z glukozy utworzył się alkohol wielowodorotlenowy (glucitol) ?
- Ile różnych dipeptydów można utworzyć z dwóch różnych D,L- α -aminokwasów (racemicznych, tzn. stanowiących równomolową mieszaninę enancjomerów D i L)?
Odpowiedź należy uzasadnić.
 - Czy wśród tych dipeptydów występują pary enancjomerów? Jeżeli tak, to ile takich par można wskazać ?
 - Podaj wzór strukturalny (grupowy) dipeptydu utworzonego z dwóch cząsteczek glicyny (kwasu aminooctowego).
- Wykonano eksperyment, w którym nad ogrzanym CuO przepuszczano pary 1-butanolu.

Podaj:

- a) nazwę systematyczną organicznego produktu reakcji.
- b) równanie reakcji.
- c) stopień utlenienia miedzi przed i po reakcji.

4. W wyniku reakcji etanolu z kwasem monokarboksylowym **X** (wobec katalitycznej ilości kwasu mineralnego) tworzy się związek **Y** o następującym składzie pierwiastkowym: 54,53 % C, 9,15 % H i 36,32 % O.

- a) Zidentyfikuj związki X i Y oraz podaj zapis równania reakcji.
- b) Kwasy karboksylowe wykazują stosunkowo wysoką temperaturę wrzenia, co tłumaczy się tworzeniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Podaj wzór strukturalny dimeru kwasu **X** (zaznaczając wiązania wodorowe linią kropkowaną).
- c) Wydajność związku **Y** w reakcji etanolu z kwasem **X** wynosi (w przeliczeniu na etanol) tylko ok. 60%. Podaj równanie reakcji etanolu z bezwodnikiem kwasu X, użytych w proporcjach molowych 1 : 1. Czy w tej reakcji można uzyskać większą wydajność związku **Y** (w przeliczeniu na etanol) ? Odpowiedź uzasadnić.

Uwaga! Masy molowe należy przyjąć z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku

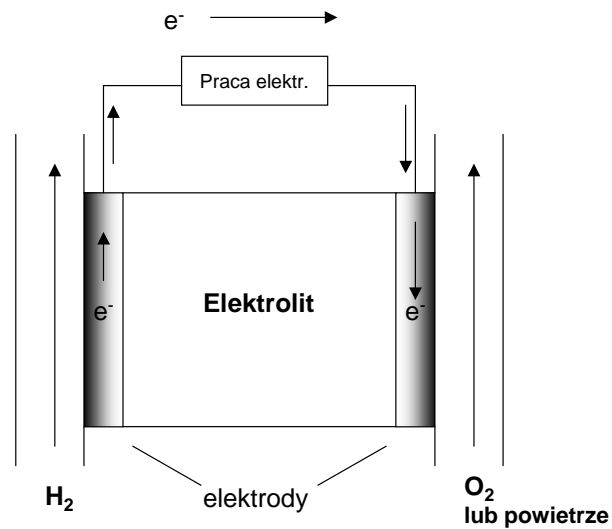
ZADANIE 3

Ogniwo paliwowe

Ogniwa paliwowe są elektrochemicznymi źródłami prądu, które mogą mieć w przyszłości duże znaczenie praktyczne, np. do zasilania silników samochodowych lub jako lokalne źródła energii elektrycznej. Dzięki temu, że nie wytwarzają szkodliwych odpadów, nie stanowią zagrożenia dla środowiska naturalnego.

W porównaniu z typowymi bateriami, reagenty nie są tu zmagazynowane wewnątrz ogniwa, lecz są doprowadzane z zewnątrz, a produkty reakcji odprowadzane. Substancja utleniająca się na anodzie

jest „paliwem”, natomiast substancją redukującą się na katodzie jest zwykle tlen (czysty lub jako składnik powietrza). Najbardziej rozpowszechnionym typem ogniwa paliwowego jest ogniwo wodorowo-tlenowe (zilustrowane na poniższym rysunku), wykorzystujące wodór jako paliwo. Elektrolitem może być np. wodorotlenek potasu lub kwas fosforowy rozpuszczony w wodzie.



1. Zapisz jonowo połówkowe równania reakcji utleniania i redukcji przebiegających na elektrodach, zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Zapisz równania reakcji sumarycznych w tych środowiskach.
2. Jakie jony odpowiedzialne są za przewodzenie prądu wewnątrz ogniwa i w którym kierunku przepływają (od anody do katody czy od katody do anody) ?

Energia uzyskiwana z ogniwa może być obliczona z równania:

$$\text{energia} = q \cdot U$$

gdzie q jest przepływającym ładunkiem, U jest różnicą potencjałów obu elektrod.

3. Przyjmując, że $U = 1 \text{ V}$ (wynika to z różnicy potencjałów redoks obu elektrod i obniżenia napięcia wskutek przepływu prądu) oblicz, jaka objętość wodoru, w warunkach normalnych, jest potrzebna do uzyskania 1 kilowatogodziny energii elektrycznej. Ile gramów ciekłej wody powstanie w tym procesie?

4. Porównaj otrzymaną objętość z ⁵ objętością wodoru (również w warunkach normalnych) potrzebną do uzyskania tej samej ilości energii cieplnej, w wyniku spalania wodoru w tlenie.

Standardowa entalpia tworzenia wody: $-285,83 \text{ kJ/mol}$ wody

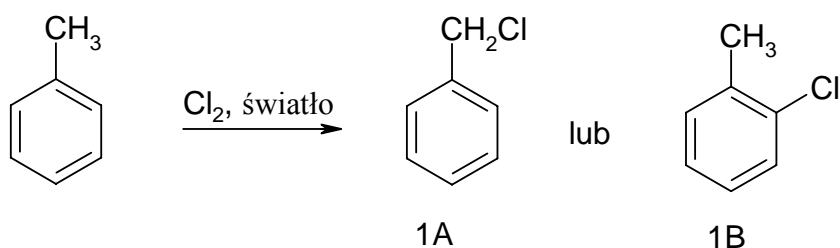
Stała Faraday'a (ładunek 1 mola elektronów) $F = 96484 \text{ C/mol}$

ZADANIE 4

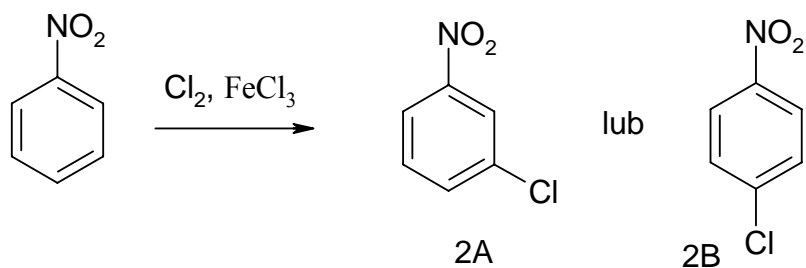
6 reakcji organicznych

Wskaż główne (lub jedyne) produkty w poniższych reakcjach chemicznych. Wybór krótko uzasadnij.

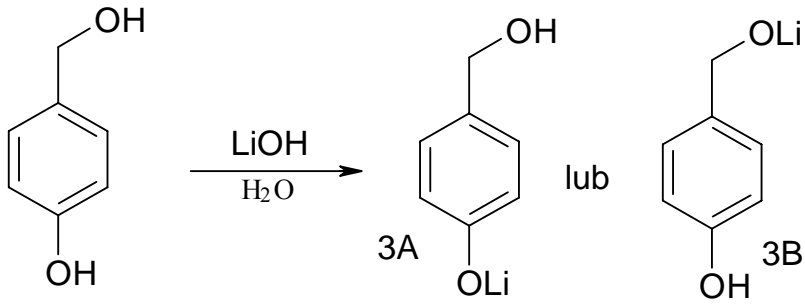
1.



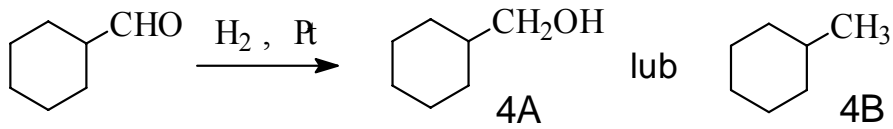
2.



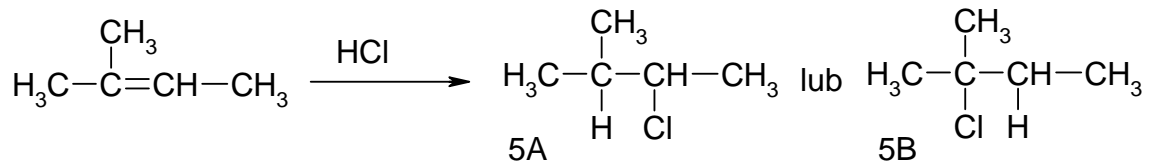
3.



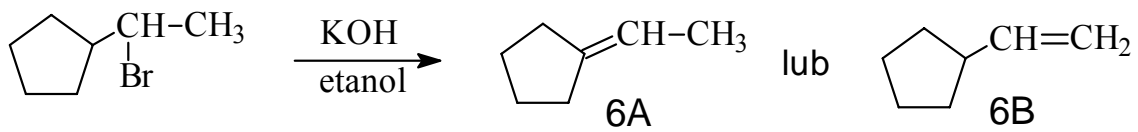
4.



5.



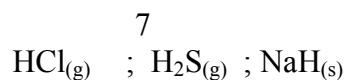
6.



ZADANIE 5

Wodorki i tlenki

1 a. Napisz równania reakcji z wodą oraz stałym NaOH (o ile te reakcje zachodzą) następujących substancji:



Żądaną reakcją może być reakcja dysocjacji (o ile inna reakcja nie przebiega)

Zaznacz w odpowiedzi przypadki, w których wymienione substancje ze sobą nie reagują.

Założ dla przebiegu reakcji warunki normalne (p i T).

1 b. Wymień znane Ci tlenki siarki, azotu oraz węgla, w których:

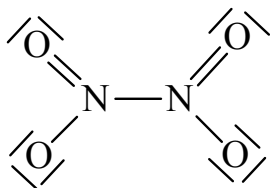
- pierwiastki te znajdują się na maksymalnych stopniach utlenienia, oznaczonym jako G_{ox}
- pierwiastki te znajdują się na stopniu utlenienia $G_{\text{ox}} - 2$

Napisz jonowo równania reakcji powyższych tlenków z wodnym roztworem NaOH (warunki normalne). Zaznacz w odpowiedzi przypadki, w których wymienione substancje ze sobą nie reagują.

Które z produktów reakcji z NaOH będą ulegały hydrolizie ? Napisz jonowo równania reakcji hydrolizy.

Podaj strukturę elektronową poszczególnych tlenków.

Przykładowa struktura elektronowa tetratlenku diazotu:





LI OLIMPIADA CHEMICZNA

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Obliczamy ciepło dostarczone przez grzałkę:

$$q = U \times I \times t = 12 \text{ V} \times 0,8 \text{ A} \times 86 \text{ s} = 825,6 \text{ J}$$

Liczba moli KBr wynosi:

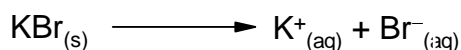
$$n = m/M(\text{KBr}) = 5 \text{ g} / [119 (\text{g} \times \text{mol}^{-1})] = 0,042 \text{ mol}$$

Obliczamy molową entalpię rozpuszczania KBr:

$$\Delta_s H = q/n = 825,6 \text{ J} / (0,042 \text{ mol}) = +19,7 \text{ kJ/mol}$$

2. Kryterium wystąpienia rozpuszczalności (mieszalności) jest ujemna wartość entalpii swobodnej

($\Delta_s G < 0$) procesu rozpuszczania, czyli procesu opisanego poniższym równaniem:



W przypadku kiedy $\Delta_s H > 0$ decyduje wartość składnika $T\Delta_s S$. Musi być spełniony warunek:

$$\Delta_s H < T\Delta_s S.$$

Dzieje się tak dość często dla niezbyt dużych dodatnich wartości entalpii mieszania, ponieważ zwykle także entropia rozpuszczania jest wyraźnie dodatnia tzn $\Delta_s S \gg 0$ (maleje uporządkowanie).

Obliczenia dla KBr:

$$\begin{aligned} \Delta_s G(\text{KBr}) &= \Delta_s H(\text{KBr}) - T\Delta_s S(\text{KBr}) = -252,4 - 121,6 - (-393,8) - 298 \times (102,5 + 82,4 - 95,9) / 1000 \\ &= -6,7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

A zatem KBr rozpuszcza się dobrze w wodzie, mimo że jest to proces endotermiczny.

3. Rozważamy proces:



Przeprowadzamy obliczenia analogicznie jak w p. 2:

$$\begin{aligned} \Delta_s G(\text{AgBr}) &= \Delta_s H(\text{AgBr}) - T \Delta_s S(\text{AgBr}) = 105,6 - 121,6 - (-100,4) - 298 \cdot (72,7 + 82,4 - 107,1) / 1000 \\ &= +70,1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Wartość entalpii swobodnej rozpuszczania jest silnie dodatnia, co oznacza, że AgBr jest solą trudno rozpuszczalną.

4. Na podstawie standardowej wartości $\Delta_s G(\text{AgBr})$ możemy obliczyć stałą równowagi reakcji rozpuszczania $K_s(\text{AgBr})$ (zwaną w skrócie stałą rozpuszczania).

$$\ln K_s(\text{AgBr}) = -\frac{\Delta_s G(\text{AgBr})}{RT} = -28,3$$

$$K_s(\text{AgBr}) = 5,2 \cdot 10^{-13}$$

Dla rozcieńczonego roztworu można przyjąć, że K_s jest równa iloczynowi stężeń odpowiednich jonów I_s . Stała K_s jest bezwymiarowa, więc należy to uwzględnić dzieląc każde ze stężeń występujących w wyrażeniu przez stężenie standardowe $c^\square = 1 \text{ mol/dm}^3$. Po przekształceniu obliczamy rozpuszczalność AgBr, czyli stężenie molowe nasyconego roztworu AgBr pozostającego w równowadze z fazą stałą.

$$K_s(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) / (c^\square)^2 = [c(\text{AgBr})]^2 / (c^\square)^2$$

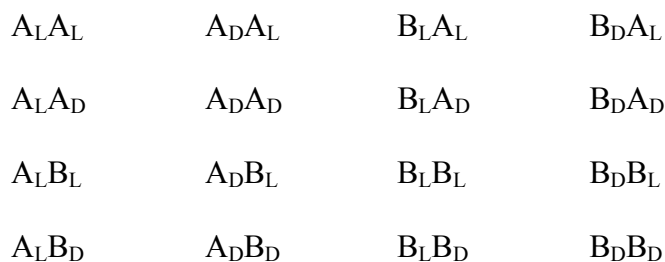
$$c_{\text{nas}}(\text{AgBr}) = [K_s(\text{AgBr})]^{1/2} \cdot c^\square = (5,2 \cdot 10^{-13})^{1/2} \cdot 1 \text{ mol/dm}^3 = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

1. a) tak, b) nie (z +2 na +1), c) nie (kwas glukonowy).

2. a) 16:

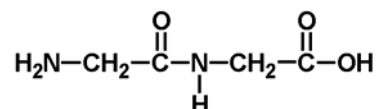
Uzasadnienie: mamy do czynienia z czterema substratami, które możemy sobie oznaczyć np. jako A_L , A_D , B_L , B_D . Możliwe są następujące produkty:



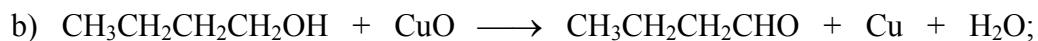
Na gruncie matematycznym byłyby to dwuelementowe wariacje z powtórzeniami ze zbioru czteroelementowego, których liczba jest równa: $4^2 = 16$.

b) Każdy z utworzonych związków ma swój racemiczny odpowiednik (enancjomer), może więc powstać 8 par enancjomerów (np.: $A_L A_L$ i $A_D A_D$).

c) Wzór dipeptydu:



3. a) butanal;



c) przed reakcją: +2, po reakcji: 0;

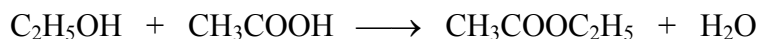
4. a) Z danych analizy elementarnej otrzymujemy

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 54,53 / 12,01 : 9,15 / 1,01 : 36,32 / 16 = 4,54 : 9,06 : 2,27 = 2 : 4 : 1;$$

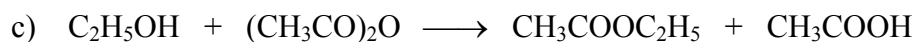
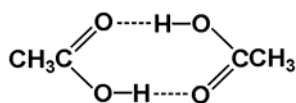
Wzór empiryczny związku **Y**: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; wzór cząsteczkowy: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (związek ten jest estrem etanolu i kwasu monokarboksylowego, więc musi zawierać 2 atomy tlenu).

Zatem: Kwas **X** - kwas etanowy (octowy) zaś **Y** – octan etylu.

Równanie reakcji jest następujące:



b)

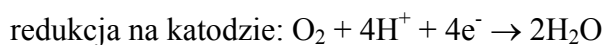


W zwykłych warunkach estryfikacji, tworząca się w miarę postępu reakcji woda powoduje wzrost szybkości reakcji odwrotnej, czyli hydrolizy estru, a na koniec ustala się pewien stan równowagi pomiędzy substratami i produktami. Natomiast w reakcji alkoholu z bezwodnikiem kwasowym w odpowiednich warunkach można osiągnąć całkowite zużycie alkoholu, czyli teoretycznie 100 % wydajności estru (w stosunku do użytego alkoholu).

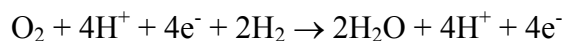
ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

1. Równania półkowe.

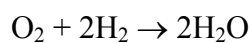
W środowisku kwaśnym:



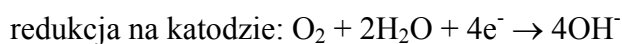
Po pomnożeniu drugiego równania przez 2 i dodaniu stronami:



Po uproszczeniu:



W środowisku zasadowym:

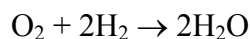


utlenianie na anodzie: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

Po pomnożeniu drugiego równania przez 2 i dodaniu stronami:



Po uproszczeniu:



2. W środowisku kwaśnym przepływ prądu możliwy jest dzięki przemieszczaniu się jonów H^+ , wytwarzanych na anodzie i zużywanych na katodzie. W środowisku zasadowym następuje przepływ jonów OH^- w przeciwnym kierunku (tzn. od katody do anody).

3. 1 kilowatogodzina to 3600 kJ. Dla $U = 1 \text{ V}$ uzyskanie takiej energii wymaga przepływu $q = 3,6 \cdot 10^6 \text{ C}$ ładunku elektrycznego. Biorąc pod uwagę połówkowe równanie utleniania, liczbę moli zużytego wodoru można wyznaczyć z równania: $n = q/2F$. Po podstawieniu otrzymujemy

$$n = 3,6 \cdot 10^6 \text{ C} / (2 \cdot 96484 \text{ C/mol}) = 18,7 \text{ mola.}$$

Ponieważ dla 1 mola objętość wodoru wynosi $22,4 \text{ dm}^3$, zatem dla podanej liczby moli objętość $V = 419 \text{ dm}^3$ wodoru. Z 18,7 mola wodoru powstanie 18,7 mola wody, czyli 337 g.

4. Entalpia tworzenia H_2O określa energię cieplną wydzieloną w reakcji spalania wodoru w tlenie. Ilość wodoru potrzebnego do uzyskania 3600 kJ to $3600 \text{ kJ} / (285,83 \text{ kJ/mol}) = 12,6 \text{ mola}$, czyli 282 dm^3 . Ta objętość jest o prawie 1/3 niższa od potrzebnej do uzyskania takiej samej ilości energii elektrycznej w ogniwie paliwowym.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

1A. W reakcjach chlorowania inicjowanych światłem bez użycia katalizatora typu kwas Lewisa (np.: FeCl_3) podstawieniu ulegają atomy wodoru przy atomie węgla o hybrydyzacji sp^3 , a nie aromatyczne (reakcja biegnie wg. mechanizmu wolnorodnikowego).

2A. Podstawniki związane z pierścieniem aromatycznym wywierają wpływ kierujący na kolejne wprowadzane podstawniki w reakcjach podstawienia elektrofilowego w układach aromatycznych. Grupa nitrowa jest podstawnikiem kierującym w pozycję *meta*.

3A. Fenole są kwasami mocniejszymi od wody, alkohole zaś – słabszymi kwasami niż woda. Dlatego też w reakcji alkoholu p-hydroksybenzylowego z roztworem wodorotlenku tworzy się odpowiedni fenolan, natomiast alkoholan praktycznie nie powstaje.

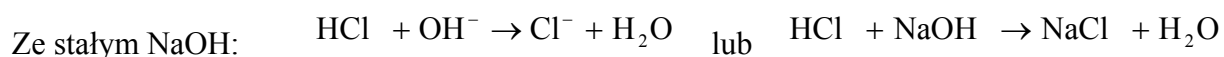
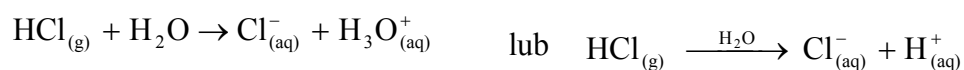
4A. Redukcja aldehydów wodorem w obecności katalizatora platynowego prowadzi do alkoholi pierwszorzędowych. Reakcja jest procesem przyłączenia wodoru do wiązania podwójnego C=O. (Redukcja do węglowodorów jest możliwa, lecz zachodzi w innych warunkach: Zn(Hg)/stęż. HCl – redukcja Clemmensena lub: hydrazyna/mocna zasada – redukcja Wolffa-Kiznera)

5B. Jest to przykład reakcji addycji elektrofilowej do wiązania podwójnego, a powstający w przewadze produkt jest zgodny z regułą Markownikowa. W przypadku, gdy alken jest niesymetryczny tworzy się w przewadze produkt będący wynikiem przyłączenia odczynnika elektrofilowego (kationu) do niżej rzędowego atomu węgla.

6A. Kierunek reakcji eliminacji w tym przypadku jest zgodny z regułą Zajcewa. Głównym produktem jest związek o bardziej podstawionym wiązaniu podwójnym.

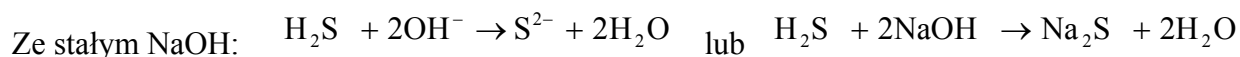
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

1 a. **Reakcje HCl:**

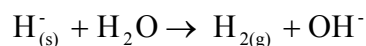


Reakcje H₂S:

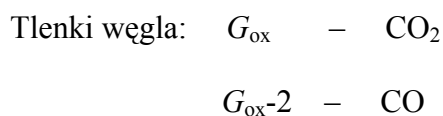
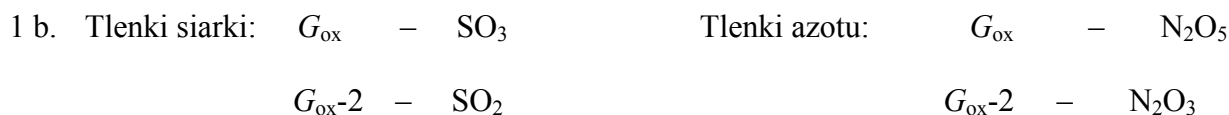




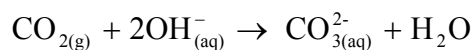
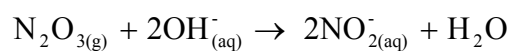
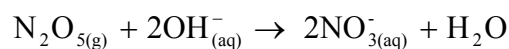
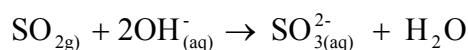
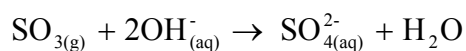
Reakcje NaH:



woderek sodu nie reaguje ze stałym NaOH

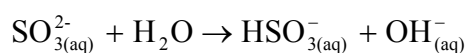


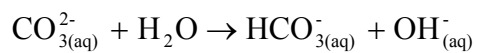
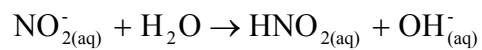
Reakcje tlenków z wodnym roztworem NaOH.



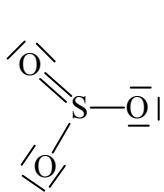
CO w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury nie reaguje z NaOH.

Hydrolizie będą ulegały jony: SO_3^{2-} ; NO_2^- ; CO_3^{2-}

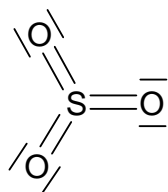




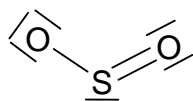
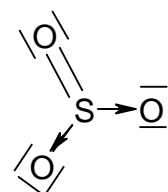
Schematy elektronowe tlenków:



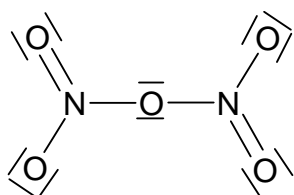
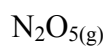
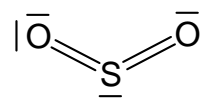
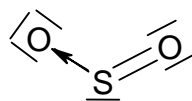
lub



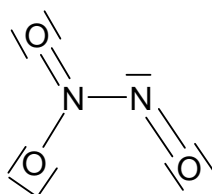
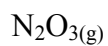
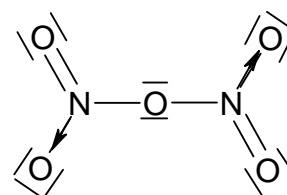
dopuszczalny:



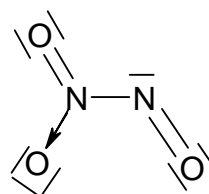
dopuszczalne:

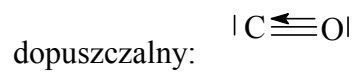
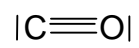
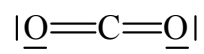
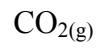


dopuszczalny:



dopuszczalny:





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