



---

---

# ETAP I

## 18.12.2020

### *Zadania teoretyczne (II)*

---

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 12:30 – 14:30**

#### ZADANIE 3

##### *Ocena trwałości związku chemicznego jako problem termodynamiczno-kinetyczny*

Jednym z kryteriów oceny stabilności związku chemicznego jest określenie znaku i wartości standardowej molowej entalpii swobodnej jego tworzenia

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T\Delta_f S^\ominus$$

gdzie  $\Delta_f H^\ominus$  i  $\Delta_f S^\ominus$  to odpowiednio standardowa molowa entalpia i entropia tworzenia związku w temperaturze  $T$ . Związek chemiczny jest tym trwalszy termodynamicznie, im wartość standardowej molowej entalpii swobodnej jego tworzenia jest bardziej ujemna. Entalpia tworzenia NaH z pierwiastków jest trudna do wyznaczenia w sposób bezpośredni, dlatego, aby określić jego trwałość, przeprowadzono serię eksperymentów:

- I. stały sól przeprowadzono w postaci pary,
- II. parę sodu zjonizowano otrzymując jony  $\text{Na}^+$ ,
- III. z gazowego wodoru utworzono jony wodorkowe,
- IV. z jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{H}^-$  utworzono kryształ wodoru sodu.

Dla każdego eksperymentu określono efekt energetyczny przebiegającego procesu. Analogiczne eksperymenty przeprowadzono dla neonku cezu i azydku sodu. Uzyskane wyniki przedstawione są w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Wartości standardowych entalpii otrzymane w eksperymentach I, II, III i IV dla CsNe, NaH i  $\text{NaN}_3$ . Wyniki podano w kJ na 1 mol substratu,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ )

badany układ eksperyment	CsNe	NaH	$\text{NaN}_3$
I	78	108	
II	376	496	
III	110	290	95
IV	-483	-802	-725

### Polecenia:

- a. (6 m.) Zapisz równania procesów zachodzących w serii eksperymentów I, II, III i IV dla NaH oraz  $\text{NaN}_3$ . Uwzględnij stany skupienia reagentów.
- b. (4 m.) Zapisz równania procesów zachodzących w serii eksperymentów I, II, III i IV dla CsNe. Uwzględnij stany skupienia reagentów.
- c. (9 m.) Korzystając z danych z Tabeli 1 oblicz standardowe entalpie tworzenia 1 mola stałego CsNe, NaH i  $\text{NaN}_3$ . Wynik podaj w kilodżulach z dokładnością do 1 kJ.

**Tabela 2.** Wartości standardowych entropii tworzenia CsNe, NaH i  $\text{NaN}_3$ .

$$T = 298 \text{ K}, p = 1 \text{ bar}$$

związek chemiczny	$\Delta_f S^\ominus / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
CsNe	-135
NaH	-76
$\text{NaN}_3$	-263

- d. (6 m.) Korzystając z danych z Tabeli 2, oblicz standardową entalpię swobodną tworzenia 1 mola stałego CsNe, NaH i  $\text{NaN}_3$  z pierwiastków w temperaturze  $T = 298 \text{ K}$ . Wynik podaj w kilodżulach z dokładności do 1 kJ.
- e. (5 m.) Na podstawie wyników uzyskanych w podpunkcie d. oceń względną trwałość termodynamiczną neonku cezu, wodoru sodu i azydku sodu. Następnie, porównując wyniki dla NaH i  $\text{NaN}_3$  wyjaśnij, czy na podstawie znaku  $\Delta_f G^\ominus$  można jednoznacznie ocenić, czy dana substancja będzie trwała w danych warunkach. Odpowiedź uzasadnij.

### ZADANIE 4

#### *Izomeria i sześcioczłonowe związki organiczne*

*Struktury cykliczne, a w szczególności pierścienie sześcioczłonowe występują powszechnie w wielu związkach organicznych. Są wśród nich pochodne cykloheksanu, benzenu oraz wiele związków heterocyklicznych.*

**I.** Węglowodory **A**, **B**, **C** i **D** zawierają pierścień sześcioczłonowy a ich masa molowa wynosi  $106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Wszystkie cząsteczki są achiralne i tylko **D** reaguje z HBr. Natomiast związki **A**, **B** i **C** reagują z mieszaniną stężonych kwasów azotowego i siarkowego. W przypadku nitrowania **A** powstaje tylko jeden produkt zawierający  $9,27\%_{\text{mas}}$  azotu, z **B** tworzą się dwa związki z taką samą zawartością azotu, natomiast dla **C** możliwe są trzy izomery, ale jeden powstaje w niewielkich ilościach.

Wyczerpująca redukcja związków **A**, **B**, **C** i **D** wodorem na katalizatorze platynowym ( $\text{PtO}_2$ ) prowadzi do produktów zawierających 85,71%<sub>mas</sub> węgla, przy czym w przypadku uwodornienia **C** i **D** powstaje ten sam produkt **E**, którego cząsteczki są achiralne. Spośród wymienionych związków najłatwiej zdeprotonować **D**, jednak wymaga to użycia mocnej zasady (np. amidku sodu). Dodanie jodku metylu do tak wygenerowanego odczynnika prowadzi do produktu **F** o masie molowej  $120 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**II.** Związki **G**, **H**, **I** i **J** to węglowodory pochodne cykloheksanu o masie molowej  $110 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , które zawierają jedną grupę metylową ( $\text{CH}_3$ ) i tylko związek **J** jest chiralny. Wszystkie reagują z bromem ( $\text{Br}_2$ ) ale tylko z **G** powstają achiralne produkty **K**. W wyniku ozonolizy tych węglowodorów, produkty o takiej samej masie molowej uzyskano z **G** i **J**, natomiast produkt o najwyższej masie molowej **L**, wynoszącej  $142 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , powstał z **I**. Wiadomo również że uwodornienie związku **J** daje ten sam produkt/produkty, który uzyskano w wyniku redukcji ( $\text{H}_2$ ,  $\text{PtO}_2$ ) węglowodoru **B**.

**III.** Związek **M** jest pochodną cykloheksanu o masie molowej  $98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Analiza elementarna wykazała że zawiera 73,47%<sub>mas</sub> węgla, a jedyne produkty spalania są  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Związek **M** reaguje z  $\text{OsO}_4$  (reakcja *syn*-dihydroksylacji) w wyniku czego powstaje mieszanina dwóch diastereoizomerów **N** i **O** o masie molowej  $132 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , z których tylko **N** jest chiralny.

Informacje pomocnicze: W wyniku ozonolizy but-2-enu w typowych warunkach (np. reakcja zakończona dodatkiem cynku lub siarczku dimetylu) powstaje aldehyd octowy. Natomiast w reakcji (*E*)-but-2-enu z  $\text{OsO}_4$  powstaje wyłącznie chiralny (racemiczny) produkt o masie molowej  $90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  zawierający dwie grupy hydroksylowe.

### **Polecenia:**

- a.** (10 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **F**.
- b.** (11 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **G** – **L**. W przypadku **K** podaj wszystkie możliwe izomery.
- c.** (7 m.) Podaj wzór sumaryczny związku **M** oraz narysuj odpowiadające mu wszystkie możliwe wzory strukturalne zawierające sześcioczłonowy pierścień zbudowany z atomów węgla (bez uwzględniania stereoizomerów oraz niezależnie od tego czy reagują z  $\text{OsO}_4$ ).
- d.** (5 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **M**, **N** i **O** uwzględniając również wszystkie możliwe enancjomery.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C: 12,0, H: 1,0, O: 16,0.