

"כימיאדה"

האולימפיאדה הארצית לתלמידי כיתות י"א-י"ב

שלב הגמר, 19.03.2014

1. אתלפיות שריג:

-635 kJ/mol	אנתלפית התהוות סטנדרטית של CaO
-278 kJ/mol	אנתלפית התהוות סטנדרטית של FeO
+178 kJ/mol	אנתלפית אטומיזציה (פירוק הומוליטי של קשרי Ca-Ca) סטנדרטית של Ca
+416 kJ/mol	אנתלפית אטומיזציה (פירוק הומוליטי של קשרי Fe-Fe) סטנדרטית של Fe
+590 kJ/mol	אנתלפית יינון ראשונה של Ca
+1145 kJ/mol	אנתלפית יינון שנייה של Ca
+759 kJ/mol	אנתלפית יינון ראשונה של Fe
+1561 kJ/mol	אנתלפית יינון שנייה של Fe
+249 kJ/mol	אנתלפית אטומיזציה (פירוק הומוליטי של קשרי O-O) סטנדרטית של חמצן
+657 kJ/mol	זיקה אלקטרונית של אטומי O (חיבור של הראשונה והשנייה)

- א. השתמשו בנתונים כדי לחשב את אנתלפית השריג (kJ/mol) של ברזל(II) אוקסיד וסידן אוקסיד.
- ב. לאיזו תחמוצת שריג חזק יותר?
- ג. חשבו את שינוי האנתלפיה הסטנדרטית של התגובה הבאה:

$$\text{FeO(s)} + \text{Ca(s)} \rightarrow \text{CaO(s)} + \text{Fe(s)}$$

2. **מוליכי-על:** יטריום אוקסיד, בריום קרבונט, ונחושת אוקסיד מגיבים בפאזה מוצקה בטמפרטורה גבוהה (900 °C) ליצירת מוליך-על A אשר מכיל 13.4% Y, 41.2% Ba, ו-28.6% Cu.

- א. בהנחה שהיסוד היחיד בנוסף ל-Y, Ba, ו-Cu ב-A הוא חמצן, קבעו את הנוסחה האמפירית של A.
- ב. ב-A, דרגת החמצון של יטריום היא +3 ושל בריום היא +2. חשבו את דרגת החמצון הממוצעת של נחושת.
- ג. טיפול של A ב-200 °C ע"י מימן מחזר את כל הנחושת(III) לנחושת(II) ויוצר תרכובת B. דרגות החמצון של שאר היסודות אינן משתנות. אם המסה ההתחלתית היתה 84.2 מ"ג, מהי המסה של B לאחר תהליך החיזור? (רמז: התחשבו בשינוי הרכב החמצן כתוצאה מהחיזור.)

3. ניטרטים מתכתיים:

- א. כתוצאה מחימום, ניטרטים של מתכות מקבוצה 1, דוגמת נתרן ניטרט(V), מתפרקים ליצירת ניטריט(III) מתכתי וחמצן. לעומת זאת, ניטרטים של מתכות מקבוצה 2, דוגמת מגנזיום ניטרט(V), מתפרקים ליצירת תחמוצת המתכת, חנקן דו-חמצני וחמצן.
- רשמו משוואת מאוזנת עבור שתי תגובות אלו.

- ב. תערובת של נתרון ניטרט (V) ומגנזיום ניטרט (V) בעלת מסה כוללת של 15.35 גרם עוברת חימום עד שגזים מפסיקים להיווצר. מהחלק המסיס במים של השארית, הכינו תמיסה בנפח 1.00 dm^3 .
 10.00 cm^3 מתמיסה זו הגיבו עם 20.00 cm^3 של תמיסת אשלגן פרמנגנט בעלת ריכוז 0.0200 mol/dm^3 בנוכחות חומצה גופרתית מהולה. חצי התגובה של הניטריט (III) הוא:

$$\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$
כתבו משוואה כוללת עבור התגובה בין יוני הניטריט (III) לבין יוני הפרמנגנט (VII) (MnO_4^-) .
ג. כדי שכל עודף האשלגן פרמנגנט יגיב, נדרשו 10.00 cm^3 תמיסת חומצה אוקסלית בעלת ריכוז של 0.0500 mol/dm^3 . חצי התגובה של החומצה האוקסלית הוא:

$$(\text{COO})_2^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$$
רשמו משוואה כוללת עבור התגובה בין יוני החומצה לבין יוני הפרמנגנט (VII).
ד. חשבו את המסה של אחד מהניטריטים בתערובת המקורית (חלק ב).
ה. חשבו את היחס המולרי בין חמצן לבין חנקן דו-חמצני בגזים שנפלטו כתוצאה מחימום בחלק ב.

4. **זיהוי חומרים אורגנים:** ניתן להשתמש בריאגנט של טולנס $([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$ על מנת לזהות נוכחות של אלדהידים. כאשר אלדהיד עובר חימום עם ריאגנט זה, נוצר כסף מתכתי. זה קורה משום שאלדהידים עוברים חמצון על ידי Ag^+ בנוכחות בסיס. יוני ה- Ag^+ עוברים חיזור למתכת אותה ניתן לראות על הדפנות הפנימיות של המבחנה. קטונים אינם מגיבים בבדיקה זו. לעומת זאת, הריאגנט של בריידי (2,4- DNP (dinitrophenylhydrazine), מגיב עם קרבונילים (גם קטונים וגם אלדהידים) ליצירת משקע אדום-צהוב.

חומר **A** ($\text{C}_5\text{H}_9\text{OCl}$) הוא חומר אליפטי (בלתי-ארומטי) אורגני אשר נותן תוצאה חיובית לבדיקה של בריידי אבל לא גורם לשיקוע של כסף עם הריאגנט של טולנס. חומר **A** לא מחליש את הצבע של תמיסת ברום במים. אין לחומר **A** סטריז-איזומרים.

A מגיב עם נתרן בורוהידריד (NaBH_4) ליצירת חומר **B** ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCl}$).

B עובר תגובה עם חומצה גופרתית מרוכזת ליצירת **C**, **D**, ו-**E** ($\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$). ל-**C** אין סטריז-איזומרים. **D** ו-**E** הם איזומרים גיאומטריים אחד של השני.

B מגיב עם אשלגן ציאניד (KCN) בחימום באתנול ליצירת **F** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$).

F מגיב עם חומצה גופרתית מהולה בחימום ליצירת **G** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$). חימום נוסף של **G** עם חומצה גופרתית מרוכזת גורם ליצירת חומר עם ריח מתוק **H** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$).

תנו מבנים של חומרים **H-A**.

5. **קינטיקה:** יוני ברומט (V) מגיבים עם יוני ברומיד בנוכחות חומצה ליצירת ברום מולקולרי.
א. רשמו משוואה יונית עבור תגובה זו.
ב. ביצעו מספר ניסויים עם נפחים שונים של יוני ברומט (V), ברומיד, וחומצה, ומדדו את הקצב ההתחלתי של התגובה בכל ניסוי. בטבלה מופיעים תוצאות הניסוי עם

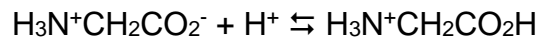
חומצה חזקה מונופרוטית HX. הריכוזים ההתחלתיים (לפני ערבובם) של כל המגיבים הם 1.00 mol/dm^3 .

ניסוי	נפח תמיסת הברומט (V) (cm^3)	נפח תמיסת הברומיד (cm^3)	נפח תמיסת HX (cm^3)	נפח המים (cm^3)	קצב ההתחלתי של התגובה ($\text{mol/dm}^3 \cdot \text{s}$)
1	5.0	25.0	30.0	40.0	$1.68 \cdot 10^{-5}$
2	5.0	25.0	60.0	10.0	$6.70 \cdot 10^{-5}$
3	10.0	25.0	30.0	35.0	$3.37 \cdot 10^{-5}$
4	15.0	25.0	30.0	5.0	$1.00 \cdot 10^{-4}$

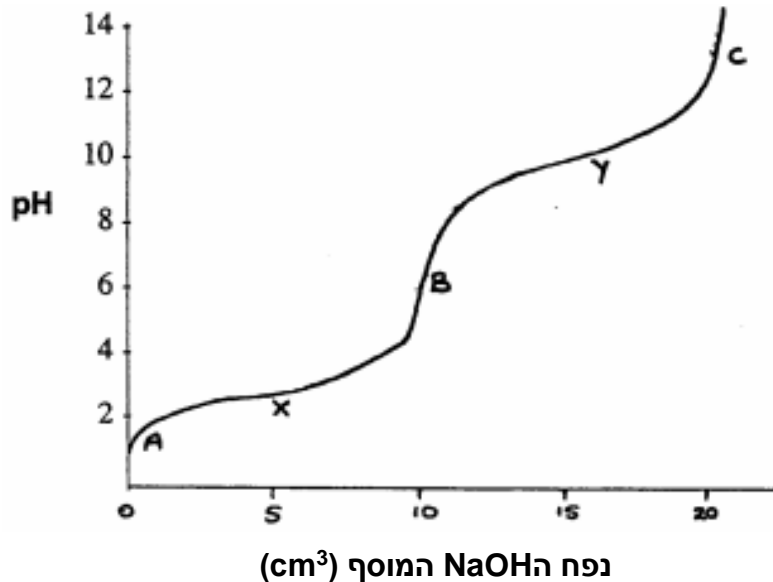
חשבו את סדרי התגובה ביחס ל:

- i. יוני הברומט (V)
 - ii. יוני הברומיד
 - iii. יוני המימן.
- ג. חשבו את ערכו של קבוע הקצב k עבור תגובה זו, כולל יחידות.
 ד. חשבו את הקצב ההתחלתי אם היו משתמשים בתמיסת חומצה אתאנואית (אצטית) בעלת ריכוז 0.100 mol/dm^3 (pK_a 4.76) במקום תמיסת ה-HX בעלת הריכוז 1.00 mol/dm^3 בניסוי מספר 1.

6. **תכונות החומצה-בסיס של גליצין:** לחומצות אמינו תכונות גם של חומצה וגם של בסיס. בתמיסה חומצית, גליצין, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, עובר פרוטונציה מלאה וקיים בתור החומצה המצומדת.



ליון $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ערכי pK_a של 2.35 ו 9.78. להלן עקומת הטיטרציה של גליצין הידרוכלוריד ע"י NaOH. מלח זה מתנהג כחומצה דיפרוטית.



- א. זהו את הצורונים העיקריים בנקודות A, B, C בעקומת הטיטרציה.
- ב. קבעו איזה ערך pK_a מתייחס לאיזה מימן חומצה ביון: $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.
- ג. הסבירו כיצד אנו יודעים שה-pH בנקודה X בעקומה הוא 2.35.

.ד

- i. כתבו משוואות מאוזנות עבור הפירוקים המתאימים לשני ערכי ה- pK_a :
(pK_{a1}) 2.35 ו (pK_{a2}) 9.78.
- ii. רשמו ביטויים של קבועי שיווי המשקל K_{a1} ו- K_{a2} .
- ה. חשבו את היחס $[H_3N^+CH_2CO_2^-]/[H_3N^+CH_2CO_2H]$ ב- $pH=4$.