



ETAP II

1.02.2019

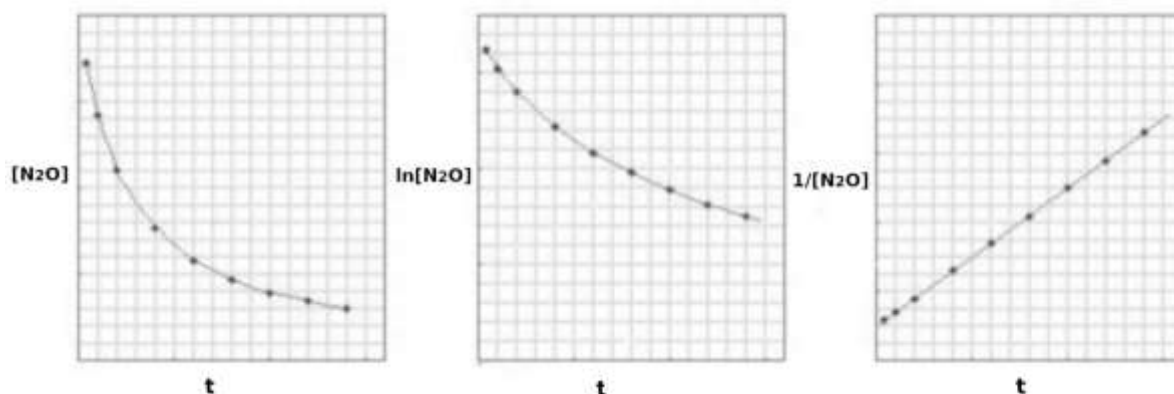
Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

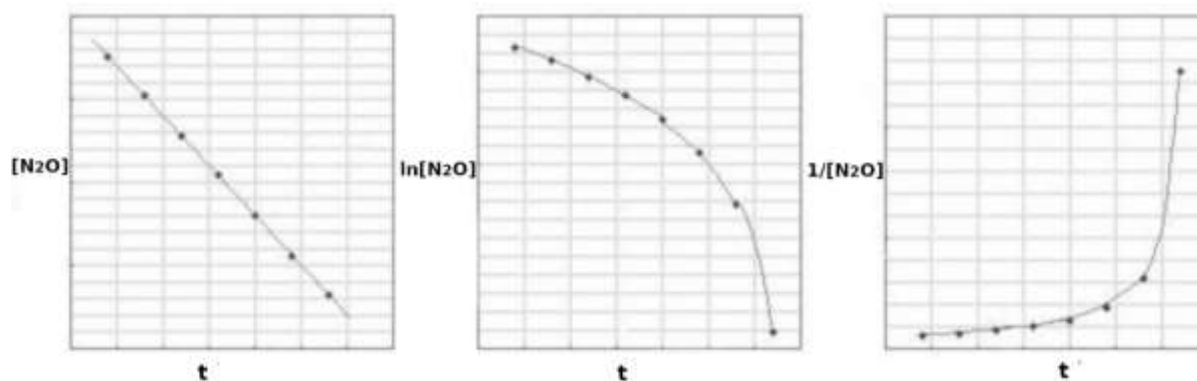
Kinetyki ciąg dalszy

(Uwaga: wszystkie rozważane w tym zadaniu reakcje mają całkowite rzędy reakcji nie większe niż 3.)

Reakcję rozkładu tlenku diazotu do tlenu i azotu w temperaturze 575°C charakteryzuje stała szybkości reakcji $k_1 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Wykresy zależności stężenia N_2O , logarytmu stężenia N_2O oraz odwrotności stężenia N_2O od czasu przedstawiono poniżej:



W niskich temperaturach rozpad tlenku diazotu wymaga kontaktu z powierzchnią stałego katalizatora – platyny. Rząd tej reakcji jest jednak wtedy inny, a stała szybkości wynosi $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Wykresy zależności stężenia N_2O , logarytmu stężenia N_2O oraz odwrotności stężenia N_2O od czasu dla reakcji z katalizatorem przedstawiają poniższe rysunki:



Polecenia:

- a. (1 m.) Zapisz równanie reakcji rozpadu tlenku diazotu.
- b. (5 m.) Dla reakcji *bez udziału katalizatora* określ jej rząd kinetyczny i zapisz równanie kinetyczne. Odpowiedzi uzasadnij na podstawie odpowiedniej zależności chwilowego stężenia ($[\text{N}_2\text{O}]$) od stężenia początkowego ($[\text{N}_2\text{O}]_0$) i czasu t .
- c. (3 m.) Dla reakcji rozkładu tlenku diazotu *bez udziału katalizatora* wyprowadź wzór na czas połowicznej przemiany substratu.
- d. (5 m.) Dla reakcji rozkładu tlenku diazotu przebiegającej w *kontakcie z katalizatorem platynowym* określ jej kinetyczny rząd. Odpowiedź uzasadnij na podstawie odpowiedniej zależności chwilowego stężenia ($[\text{N}_2\text{O}]$) od stężenia początkowego ($[\text{N}_2\text{O}]_0$) i czasu t .
- e. (3 m.) Dla reakcji w *kontakcie z katalizatorem platynowym* wyprowadź wzór na czas połowicznej przemiany tlenku diazotu.
- f. (2 m.) Załóżmy, że przeprowadzamy niezależnie obydwie reakcje (*bez i z katalizatorem*) dla identycznych stężeń początkowych N_2O równych $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Dla obu reakcji (*bez katalizatora i z katalizatorem*) oblicz stężenia nieprzereagowanego N_2O po czasie $t_1 = 10 \text{ s}$ i $t_2 = 1 \text{ h}$.

ZADANIE 2

Zmienna koordynacja boru w związkach

Mieszaninę składającą się z 2,66 g tetraboranu disodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 2,75 g wodorku magnezu oraz 1,36 g bezwodnego węglanu sodu umieszczono w młynku kulowym i ucierano przez 60 minut. W wyniku mechanochemicznej reakcji, której towarzyszył kilkuprocentowy ubytek masy, otrzymano mieszaninę stałych produktów. Na dyfraktogramie proszkowym mieszaniny poreakcyjnej zaobserwowano refleksy pochodzące od tlenku magnezu oraz krystalicznej soli **A**, a także refleksy o niewielkiej intensywności pochodzące od nieprzereagowanych substratów. W zakresie kątów 2θ do 70° na obrazie dyfrakcyjnym widoczne były refleksy pochodzące od fazy **A** (krystalizującej w układzie regularnym) przy kątach $29,14^\circ$, $33,77^\circ$, $48,50^\circ$, $57,59^\circ$ i $60,41^\circ$, o wskaźnikach Millera wynoszących odpowiednio (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) i (2 2 2). W wyniku długotrwałego przepuszczania pary wodnej nad związkiem **A** jako jedyny stały produkt powstaje sól **B**, w której anionie bor posiada koordynację czworościenną (LK=4). Związek ten ogrzewany w temperaturze 450°C zmniejsza swoją masę o 52,3%, co odpowiada jego całkowitej dehydratacji. W wyniku reakcji kondensacji powstaje związek **C**, w którym aniony mają budowę pierścieniową, a atom boru ma liczbę koordynacyjną (LK) równą 3.

W wyniku reakcji metatezy pomiędzy związkiem **A** a fluorkiem boru(III) powstaje związek **D** o budowie jonowej bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie. Z mieszaniny składającej się z soli **D**,

chlorku litu (obniżającego temperaturę topnienia mieszaniny reakcyjnej) oraz cyjanku sodu wygrzewanej w temperaturze 300°C otrzymuje się związek **E**, który z acetonitrylu można wydzielić w postaci bezbarwnych kryształów. Związek **E** krystalizuje w układzie regularnym tworząc sieć typu *F*. W komórce elementarnej tego związku znajduje się 8 jonów sodu, a jego gęstość wynosi 1,15 g·cm⁻³. W strukturze krystalicznej tego związku kationy sodu i atomy boru mają otoczenie tetraedryczne, co w przypadku jonów Na⁺ jest bardzo rzadko spotykaną koordynacją.

Sól **E** w reakcji z metalicznym sodem w roztworze ciekłego amoniaku prowadzonej w temperaturze -40°C tworzy żółty, krystaliczny osad związku **F**, zawierający w swoim składzie 34,1 % sodu. Aniony związku **F** mają płaską budowę i wykazują symetrię osi trójkrotnej. Analiza widm IR oraz Ramana obu związków wskazuje, że w przypadku anionu w związku **F** pomiędzy centrum koordynacji a ligandami występuje znaczny udział wiązania π , czego nie obserwuje się w anionie związku **E**. W widmach NMR ¹¹B oraz ¹³C związków **E** i **F** obserwuje się inne wartości przesunięć chemicznych pików pochodzących od tych jąder dla poszczególnych związków.

Polecenia:

- a.* (2 m.) Podaj równanie reakcji zachodzącej podczas mielenia mieszaniny tetraboranu disodu, wodoru magnezu oraz bezwodnego węgla sodu prowadzące do powstania związku **A**.
- b.* (3 m.) Jakiego typu centrowanie występuje w komórce elementarnej soli **A**? Odpowiedź uzasadnij.
- c.* (4 m.) Ustal wzory związków **B** i **C**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- d.* (2 m.) Naszkicuj oraz krótko omów budowę przestrzenną anionu w soli **C**.
- e.* (3 m.) Ustal wzór związków **E** i **F**. Odpowiedź krótko uzasadnij.
- f.* (1 m.) Podaj równanie reakcji pomiędzy związkiem **E** a metalicznym sodem prowadzącej do powstania soli **F**.
- g.* (3 m.) Podaj wzór elektronowy anionu wchodzącego w skład soli **E** oraz naszkicuj i krótko opisz jego budowę przestrzenną.
- h.* (4 m.) Wyznacz objętość oraz parametr *a* komórki elementarnej związku **E**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

H – 1,008; B – 10,81; C – 12,01; N – 14,01; O – 16,00; Na – 22,99; Mg – 24,31

oraz stałą Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ZADANIE 3

Ebuliometria i kriometria

Ebuliometria i kriometria to metody wyznaczania masy cząsteczkowej nielotnej substancji na podstawie pomiaru odpowiednio temperatur wrzenia oraz krzepnięcia jej roztworów. Zależność pomiędzy temperaturą wrzenia czystego rozpuszczalnika (T^0) oraz roztworu (T^*), który powstał poprzez rozpuszczenie n_A moli substancji A w m_B kilogramów rozpuszczalnika B, przyjmuje postać:

$$T^* - T^0 = K_e \frac{n_A}{m_B} \quad (1)$$

gdzie K_e to stała ebulioskopowa. Stałą K_e można powiązać z entalpią parowania czystego rozpuszczalnika B, ΔH_{par} , jeżeli spełnione są warunki: (i) ciśnienie cząstkowe rozpuszczalnika p^* jest równe ciśnieniu pary nasyconej czystego rozpuszczalnika pomnożonemu przez ułamek molowy rozpuszczalnika w roztworze (prawo Raoult'a):

$$p_B^* = x_B \cdot p_B^0 \quad (2)$$

gdzie x_B to ułamek molowy rozpuszczalnika B w roztworze, oraz (ii) można zastosowywać przybliżone równanie Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p}{T^2} \frac{\Delta H_{par}}{R} \quad (3)$$

gdzie $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ to stała gazowa.

W przypadku kriometrii, wyrażenie na stałą K_k ma tę samą postać co w przypadku ebuliometrii, z tym, że entalpię parowania należy zastąpić entalpią krzepnięcia roztworu. Stałe ebulioskopowe opisują wzrost temperatury wrzenia, a stałe krioskopowe obniżenie temperatury krzepnięcia (topnienia).

Polecenia:

- a. (4 m.) Korzystając z prawa Raoult'a i przybliżonego równania Clausiusa-Clapeyrona wyprowadź wyrażenie na stałą ebulioskopową (K_e) oraz krioskopową (K_k). Przyjmij, że roztwór jest rozcieńczony tj. $\frac{n_A}{n_B} \ll 1$.
- b. (6 m.) Na podstawie danych z Tabeli 1 oblicz temperatury wrzenia i krzepnięcia roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie 1 g chlorku sodu w 100 g 1) wody, 2) kwasu mrówkowego oraz 3) metanolu. Przyjmij, że chlorek sodu ulega pełnej dysocjacji. Wynik podaj w stopniach Celsjusza.

Tabela 1. Temperatury przemian fazowych pod ciśnieniem 1 atm oraz stałe ebulioskopowe (K_e) i krioskopowe (K_k) wody, kwasu mrówkowego i metanolu.

	Rozpuszczalnik	Temperatura wrzenia (°C)	Temperatura topnienia (°C)	K_e (K kg/mol)	K_k (K kg/mol)
1.	woda	100,0	0,0	0,51	1,86
2.	kwas mrówkowy	100,8	8,4	2,31	2,39
3.	metanol	64,7	-97,6	0,79	2,56

- c. (1 m.) Dlaczego stała krioskopowa jest zazwyczaj większa niż stała ebullioskopowa? W odpowiedzi wykorzystaj wnioski wyciągnięte z analizy danych z Tabeli 2.

Tabela 2. Entalpie przemian fazowych wody, kwasu mrówkowego i metanolu.

	Rozpuszczalnik	Entalpia parowania (kJ/mol)	Entalpia topnienia (kJ/mol)
1.	woda	40,7	6,0
2.	kwas mrówkowy	23,1	12,7
3.	metanol	38,3	3,2

- d. (2 m.) Podziałka termometru wyskalowana jest co $0,1^{\circ}\text{C}$. Jaką najmniejszą ilość substancji (w gramach) należy rozpuścić w 100 g wody, aby móc rozróżnić NaBr od NaI za pomocą metody ebulliometrycznej oraz kriometrycznej? Przyjmij, że bromek i jodek sodu ulegają pełnej dysocjacji.
- e. (1 m.) Czy za pomocą metody kriometrycznej można rozróżnić Na^{35}Cl od Na^{37}Cl używając termometru, którego dokładność wynosi $0,1^{\circ}\text{C}$? Przyjmij, że 36 g NaCl rozpuszcza się w 100 g wody w temperaturze 20°C .

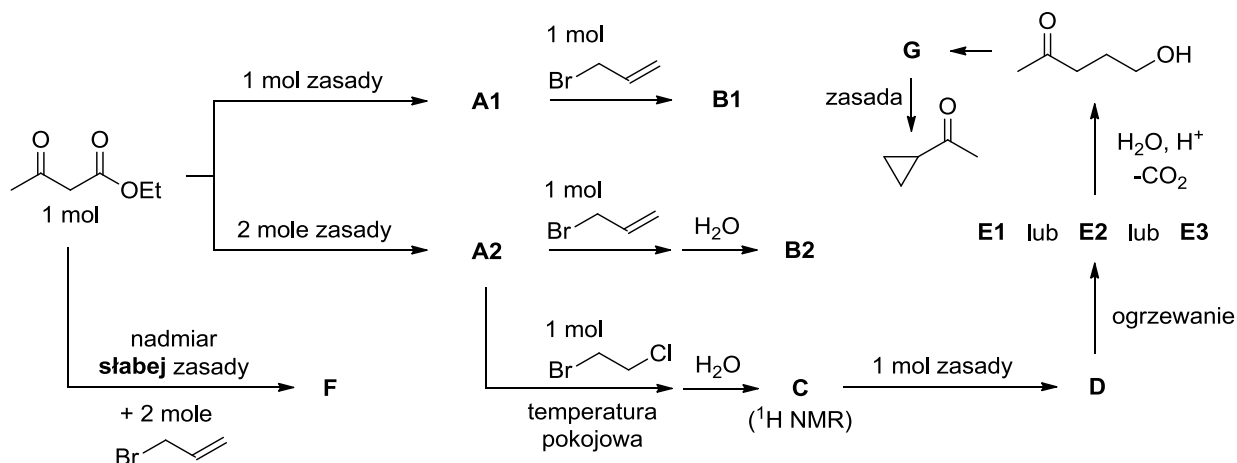
ZADANIE 4

Synteza ketonów według Abackiego

Student Abacki miał otrzymać dwa preparaty: heks-5-en-2-on oraz acetylocyklopropan. W tym celu przestudiował podręcznik, w którym opisano syntezę ketonów z wykorzystaniem acetylooctanu etylu. Kiedy na podstawie procedury z podręcznika przygotował czynniki alkilujące, odpowiednio: bromek allilu i 1-bromo-2-chloroetan, okazało się, że jedyną dostępną w laboratorium zasadą jest diizopropylamid litu, $\text{LiN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$. Abacki zdecydował się go użyć, odmierzając do obu reakcji jego dwukrotny nadmiar. Po hydrolizie i dekarboksylacji w pierwszej reakcji wydzielił pożądany heks-5-en-2-on, natomiast w drugiej nieoczekiwanie powstał 5-hydroksypentan-2-on. Zaskoczony Abacki udał się do swojego opiekuna, nie mogąc zrozumieć, dlaczego przebieg drugiej reakcji był niezgodny z oczekiwaniami.

- Kiedy poznasz mechanizm, wszystko będzie jasne... – mruknął opiekun – ...a tymczasem 5-hydroksypentan-2-on, który wydzieliłeś, możesz łatwo przekształcić w acetylocyklopropan. Wystarczy do tego dwie proste reakcje...

Przedstawiona historia to jedynie anegdota, ale jak każda anegdota niesie w sobie ważny morał. Poniżej przedstawiony jest schemat elementarnych przekształceń acetylooctanu etylu, opisanych w pytaniach i poleceniach. Zarówno **schemat jak i polecenia nie odnoszą się bezpośrednio do treści historyjki**, ale pozwolą Ci poznać szczegółowy mechanizm poszczególnych reakcji. Kiedy je rozwiązesz, z pewnością zrozumiesz także, na czym polegał błąd Abackiego.



Polecenia:

- a. (4 m.) Narysuj struktury rezonansowe anionów **A1** i **A2** powstałych w wyniku działania na acetylooctan etylu jednym molem zasady (anion **A1**) oraz dwoma molami zasady (dianion **A2**).

Wskazówka: należy założyć, że proces deprotonowania nie przebiega na atomie węgla obdarzonym ładunkiem ujemnym oraz pominąć geometrię wiązań podwójnych w strukturach rezonansowych.

- b. (2 m.) Narysuj wzór produktu reakcji anionu **A1** z jednym molem bromku allilu (związek **B1**).
- c. (2 m.) W reakcji dianionu **A2** z jednym molem bromku allilu, zakończonej poprzez dodanie wody, mogą teoretycznie powstać dwa organiczne produkty C-alkilowania: **B1** oraz **B2**. Podaj wzór związku **B2**.
- d. (4 m.) Podaj wzór produktu pośredniego **C**, który powstanie w wyniku reakcji dianionu **A2** z jednym molem 1-bromo-2-chloroetanu prowadzonej w temperaturze pokojowej i zakończonej poprzez dodanie wody. Widmo ^1H NMR związku **C** zawiera sygnały: 1.35 (t, 3H), 1.90-2.30 (m, 2H), 2.81 (t, 2 H), 3.50 (s, 2H), 3.62 (t, 2H), 4.24 (q, 2H), a jego profil izotopowy na widmie masowym wskazuje na obecność atomu chloru.
- e. (5 m.) W wyniku działania na **C** jednym molem zasady powstaje anion **D**. Podaj wzory trzech teoretycznie możliwych produktów wewnątrzcząsteczkowej reakcji anionu **D** prowadzonej w podwyższonej temperaturze (związki **E1**, **E2** i **E3**). Który ze związków **E** w wyniku hydrolizy i dekarboksylacji prowadzi do 5-hydroksypentan-2-onu?

Wskazówka: geometrię wiązań podwójnych w związkach **E** należy pominąć.

- f. (2 m.) Podaj wzór produktu **F**, który powstanie w reakcji acetylooctanu etylu z dwoma molami bromku allilu prowadzonej wobec nadmiaru (ponad dwa mole) **słabej** zasady (np. węglanu potasu).

Wskazówka: wspomnianą reakcję można prowadzić w acetonie jako rozpuszczalniku.

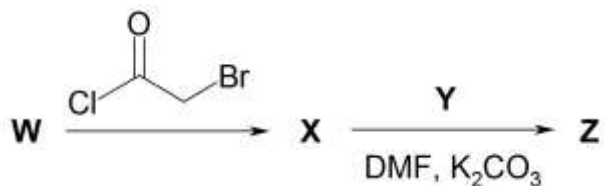
- g. (2 m.) Stosując odpowiednie reagenty, 5-hydroksypentan-2-on można łatwo przekształcić w dwóch etapach w acetylocyklopropan. Podaj wzór produktu pośredniego **G** takiej dwuetapowej syntezy (po pierwszym etapie), o którym wiadomo, że w warunkach zasadowych przekształca się do oczekiwanej pochodnej cyklopropanu.

ZADANIE 5

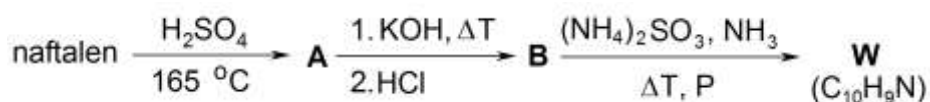
Inhibitor enzymu

Związek **Z** jest silnym inhibitorem jednego z istotnych enzymów występujących w organizmach niektórych pasożytów przewodu pokarmowego. Jego odkrycie daje nadzieję na opracowanie nowej generacji antybiotyków, które byłyby nieszkodliwe dla naturalnej flory bakteryjnej przewodu pokarmowego.

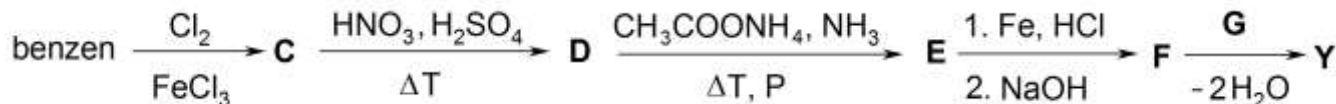
Związek **Z** o wzorze sumarycznym $C_{24}H_{18}N_4O$ można zsyntetyzować z podstawowych substratów aromatycznych według niżej podanych schematów:



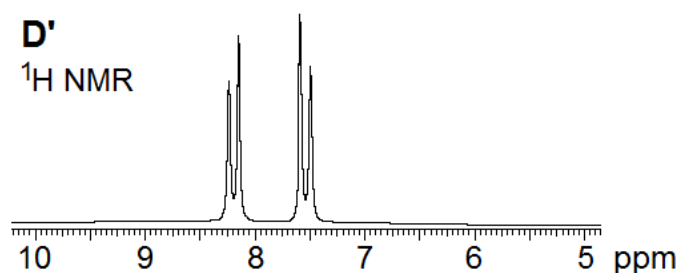
Związek **W** otrzymuje się z naftalenu w następującym ciągu syntetycznym *:



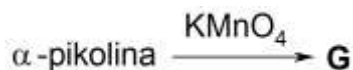
Z kolei poniższy schemat pokazuje drogę syntezy związku **Y** z benzenu:



W etapie **C**→**D** tworzy się mieszanina produktów, głównie dwu izomerów **D** i **D'**, przy czym związku **D'** tworzy się około dwa razy więcej niż związku **D**, ale można je stosunkowo łatwo od siebie oddzielić. Widmo ^1H NMR związku **D'** (rysunek poniżej) wykazuje sygnały tylko w zakresie 7-8,5 ppm.



Związek **G** tworzy się z α -pikoliny (2-metylopirydyny) w wyniku następującej reakcji:



* ΔT – oznacza ogrzewanie do wysokiej temperatury; $\Delta T, P$ – oznacza ogrzewanie pod ciśnieniem.

Polecenia:

- a.* (8 m.) Przedstaw wzory strukturalne (szkieletowe) związków **A**, **B**, **W** i **X**.
- b.* (10 m.) Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **C**, **D**, **D'**, **E** i **F**.
- c.* (4 m.) Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **G** i **Y**.
- d.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny (szkieletowy) końcowego produktu **Z**.
- e.* Jeżeli reakcję naftalenu z kwasem siarkowym przeprowadza się w niższej temperaturze (ok. 80 °C), to tworzy się izomer **A'**.
 - e1.* (2 m) Narysuj wzór związku **A'**.
 - e2.* (2 m) Podaj przyczyny tych różnic w wynikach obu reakcji.
- f.* (4 m.) Etap **D**→**E** jest trudny do wykonania w warunkach laboratoryjnych (wysokie ciśnienie, wysoka temperatura). Jaki alternatywny sposób postępowania można zastosować, aby uzyskać związek **E** z benzenu?

Uwaga! Odpowiedź należy ograniczyć tylko do ciągu syntetycznego zaczynającego się od nitrowania benzenu oraz w odpowiednim dalszym etapie polegającego na wprowadzeniu pomocniczej grupy sulfonowej, którą później można usunąć. Rysowanie wzorów nie jest konieczne. Syntezę opisać skrótowo podając nazwy związków pośrednich.

Ocenianie zadań:

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

$$\text{Liczba Punktów} = \frac{\text{liczba zdobytych "marek"}}{\text{liczba maksymalna "marek"}} \times 20 \text{ pkt.}$$

PUNKTACJA KOŃCOWA: wszystkie zadania po **20 pkt.**, łącznie **100 pkt.**

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP II

1.02.2019

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



b. Reakcja bez katalizatora jest reakcją drugiego rzędu, a jej równanie kinetyczne to:

$$v = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}]^2$$

Rząd reakcji można odczytać z prostoliniowego wykresu zależności odwrotności stężenia N_2O od czasu. Zapiszmy ogólnie:

$$v = \text{szybkość reakcji} = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}]^n$$

Ścisłą definicję chwilowej szybkości reakcji możemy zapisać jako:

$$v = \text{szybkość zużycia } \text{N}_2\text{O} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt}$$

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}]^n} = -k_1 dt$$

Pamiętając, że ogólnym rozwiązaniem równania:

$$[A]^n d[A] = -k dt$$

w granicach od $t=0$ gdy stężenie substratu wynosi $[A]_0$ do interesującego nas czasu t , gdy stężenie substratu wynosi $[A]$ jest równanie:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

lub

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad (n = -1)$$

gdzie $\ln$ to logarytm naturalny, a współczynnik n przyjmuje ujemną wartość rzędu reakcji względem substratu A , możemy rozważyć poszczególne przypadki, tzn. $n = 0, -1, -2$ lub -3 . Ponieważ prostoliniowy wykres dla tej reakcji otrzymujemy dla $1/[\text{N}_2\text{O}]$ to w rozwiązaniu muszą być człony $1/[\text{N}_2\text{O}]$. Takie rozwiązanie równań otrzymamy gdy $n = -2$, bo wtedy otrzymujemy:

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}]^{-2+1}}{-2+1} - \frac{[\text{N}_2\text{O}]_0^{-2+1}}{-2+1} = -k_1 t$$

$$-\frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]} + \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]_0} = -k_1 t$$

$$\frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]} = \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]_0} + k_1 t$$

Z ostatniego równania wynika, że odwrotność stężenia N_2O rośnie liniowo w czasie, tak jak na załączonym wykresie.

- c. Czas połowicznej przemiany możemy wyprowadzić podstawiając za $[\text{N}_2\text{O}] = 1/2 \cdot [\text{N}_2\text{O}]_0$:

$$\frac{1}{\frac{1}{2} \cdot [\text{N}_2\text{O}]_0} = \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]_0} + k_1 t$$

$$\frac{2}{[\text{N}_2\text{O}]_0} - \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]_0} = k_1 t$$

$$t = \frac{1}{k_1 [\text{N}_2\text{O}]_0}$$

- d. Reakcja z katalizatorem jest reakcją zerowego rzędu, a jej równanie kinetyczne to:

$$v = k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}]^0 = k_2$$

Rząd reakcji można odczytać z prostoliniowego wykresu zależności stężenia N_2O od czasu. Zastosujmy identyczne rozumowanie jak powyżej w podpunkcie c. aby dostać ogólny wzór:

$$[\text{A}]^n d[\text{A}] = -k dt$$

w granicach od $t=0$ gdy stężenie substratu wynosi $[\text{A}]_0$ do interesującego nas czasu t , gdy stężenie substratu wynosi $[\text{A}]$ jest równanie:

$$\frac{[\text{A}]^{n+1}}{n+1} - \frac{[\text{A}]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

lub

$$\ln[\text{A}] - \ln[\text{A}]_0 = -kt \quad (n = -1)$$

gdzie $\ln$ to logarytm naturalny, a współczynnik n przyjmuje ujemną wartość rzędu reakcji względem substratu A, możemy rozważyć poszczególne przypadki, tzn. $n = 0, -1, -2$ lub -3 . Wiemy też z podpunktu c) że na pewno nie jest to rząd reakcji równy 2 oraz wiemy, że nie jest to rząd reakcji równy 1, ponieważ mamy wtedy prostoliniową zależność logarytmu naturalnego stężenia od czasu. Załóżmy, że rząd reakcji jest równy zero. Wtedy:

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}]^{0+1}}{0+1} - \frac{[\text{N}_2\text{O}]_0^{0+1}}{0+1} = -k_2 t$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = [\text{N}_2\text{O}]_0 - k_2 t$$

czyli istotnie otrzymujemy liniową zależność stężenia N_2O od czasu. Jest to więc reakcja zerowego rzędu, a jej równanie kinetyczne to:

$$v = k_2$$

e. Wzór wyprowadzamy analogicznie do podpunktu c., czyli:

$$\frac{1}{2} \cdot [\text{N}_2\text{O}]_0 = [\text{N}_2\text{O}]_0 - k_2 t$$

$$-\frac{1}{2} \cdot [\text{N}_2\text{O}]_0 = -k_2 t$$

$$t = \frac{[\text{N}_2\text{O}]_0}{2k_2}$$

f. Dla reakcji bez katalizatora (2 rzędu) obliczamy:

Stężenie N_2O po 10 s:

$$\frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]} = \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]_0} + k_1 t$$

$$1/[\text{N}_2\text{O}] = 1/1 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 1 + 1,1 \cdot 10^{-2} = 1,011$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = 0,99 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stężenie N_2O po 1h:

$$1/[\text{N}_2\text{O}] = 1/1 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = 4,96$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Dla reakcji z katalizatorem (0 rzędu) obliczamy:

Stężenie N_2O po 10 s:

$$[\text{N}_2\text{O}] = [\text{N}_2\text{O}]_0 - k_2 t$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = 1 - 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10 = 1 - 1,5 \cdot 10^{-1} = 0,85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stężenie N_2O po 1h:

$$[\text{N}_2\text{O}] = 1 - 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 3600 = -53 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

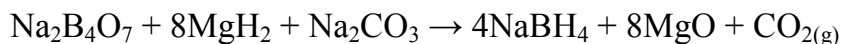
Wynik ten nie ma sensu fizycznego; po czasie $t_2 = 1\text{h}$ wszystkie molekuły N_2O przereagowały, dlatego stężenie N_2O jest równe $0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Punktacja:

a. Za podanie poprawnego równania reakcji.	1 – 0 m.
b. Za podanie rzędu reakcji.	1 – 0 m.
Za poprawne uzasadnienie.	3 – 1,5 – 0 m.
Za podanie poprawnego równania kinetycznego.	1 – 0 m.
c. Za poprawne wyprowadzenie.	3 – 0 m.
d. Za podanie rzędu reakcji.	1 – 0 m.
Za poprawne uzasadnienie	3 – 1,5 – 0 m.
Za podanie równania kinetycznego.	1 – 0 m.
e. Za poprawne wyprowadzenie.	3 – 0 m.
f. Za poprawne obliczenia.	2 – 1,5 – 1 – 0,5 – 0 m.
RAZEM	19 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. W wyniku reakcji tetraboranu sodu z wodorkiem magnezu (w obecności bezwodnego węglanu sodu) następuje wymiana ligandów tlenkowych na wodorkowe w otoczeniu boru, skutkiem czego jest powstawanie tlenku magnezu i tetrahydroboranu sodu (związek **A**). Obserwowany ubytek masy świadczy o wydzielaniu się produktu gazowego, którym jest dwutlenek węgla. Reakcję tą przedstawia równanie:

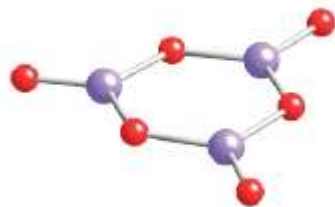


- b. Dla układu regularnego możliwe są trzy typy sieci Bravais’go – prymitywna (*P*), o centrowanych wszystkich ścianach (*F*) oraz przestrzennie centrowana (*I*). W przypadku sieci prymitywnej na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są refleksy o dowolnych wartościach wskaźników *h*, *k*, *l*, w przypadku sieci typu *F* na obrazie dyfrakcyjnym występują tylko refleksy posiadające wskaźniki Millera *h*, *k*, *l* albo wszystkie parzyste albo wszystkie nieparzyste, natomiast przy centrowaniu *I* komórki elementarnej dopuszczalne są wartości wskaźników *h*, *k*, *l* dla których ich suma jest wielkością parzystą. Brak na obrazie dyfrakcyjnym refleksu (1 1 0) dyskwalifikuje zarówno sieć prymitywną, jak i komórkę elementarną przestrzennie centrowaną. Analiza pozostałych refleksów jednoznacznie potwierdza, że otrzymany związek **A** krystalizuje w sieci *F*.
- c. Z treści zadania wiadomo, że w wyniku hydrolizy **NaBH₄** powstaje uwodniona sól **B**, którą w tych warunkach może być jedynie oksoboran. W wyniku ogrzewania soli **B** następuje całkowite uwolnienie wody prowadzące do powstania bezwodnego oksoboranu o stechiometrii NaBO₂ (sól **C**). Związkiem **B** jest zatem NaBO₂·*x*H₂O, a jego stopień uwodnienia można wyznaczyć na podstawie obserwowanego ubytku masy:

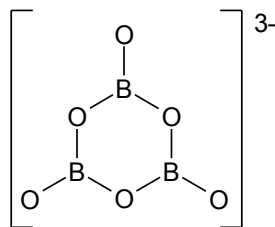
$$x = \frac{M_{\text{NaBO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{100 - \Delta m} = \frac{65,80}{18,016} \cdot \frac{52,3}{47,7} = 4,0$$

Związek **B** ma wzór NaBO₂·4H₂O. Jednak uwzględniając pozostałe dane z zadanie, tzn. informację o czworościennej koordynacji wokół boru w uwodnionym oksoboranie oraz fakt, że w czasie ogrzewania soli zachodzi reakcja kondensacji, wzór związku **B** należy zapisać jako Na[B(OH)₄]·2H₂O.

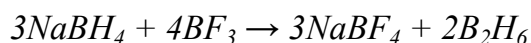
- d. Ponieważ liczba koordynacyjna boru w **NaBO₂** wynosi 3 to podstawowa jednostka, z jakiej zbudowany jest ten oksoboran, ma stechiometrię BO₃, i ma budowę płaską trójkątną (hybrydyzacja boru *sp*²). Z treści zadania wynika, że anion w NaBO₂ ma budowę pierścieniową, składa się więc z jednostek BO₃ połączonych poprzez mostkowe atomy tlenu. Kąty O–B–O są bliskie 120°, więc cały anion ma płaską strukturę:



lub



- e. W reakcji pomiędzy NaBH_4 a fluorkiem boru(III) otrzymuje się NaBF_4 (związek **D**) zgodnie z poniższą reakcją:



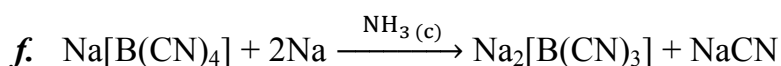
W wyniku reakcji metatezy pomiędzy NaBF_4 (związek **D**) a cyjankiem sodu, w obecności chlorku litu (obniżającego temperaturę topnienia mieszaniny reakcyjnej) powstaje tetracyjanoboran(III) sodu o stechiometrii $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ – związek **E**.

Obserwowane różnice w widmach NMR ^{11}B związków **E** oraz **F** wskazują, że w wyniku reakcji metalicznego sodu ze związkiem **E** powstaje związek (jonowa sól **F**), w którego składzie znajduje się anion o innym otoczeniu boru niż w anionie $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Z treści zadania wiadomo również, że aniony związku **F** mają płaską budowę i wykazują symetrię osi trójkrotnej czyli ich stechiometria będzie odpowiadała wzorowi AX_3 .

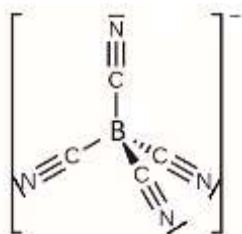
Metaliczny sód w roztworze ciekłego amoniaku redukuje anion tetracyjanoboranowy(III) do jonu tricyjanoboranowego(I), zatem sól **F** to tricyjanoboran(I) disodu – $\text{Na}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$.

Wzór soli **F** można potwierdzić obliczając zawartość sodu w tym związku:

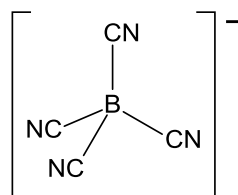
$$\%_{\text{Na}} = \frac{2 \cdot M_{\text{NaBO}_2}}{M_{\text{Na}_2[\text{B}(\text{CN})_3]}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 22,99}{134,85} \cdot 100\% = 34,1\%, \text{ co zgodne jest z treścią zadania.}$$



- g. W związku **E** występuje anion $\text{B}(\text{CN})_4^-$, który ma budowę tetraedryczną. Kąty między wiązaniami N–C–B wynoszą 180° , natomiast kąty między wiązaniami C–B–C wynoszą około $109,5^\circ$. Wiązanie pomiędzy atomem boru a grupą CN^- ma charakter wiązania pojedynczego (σ donorowego).

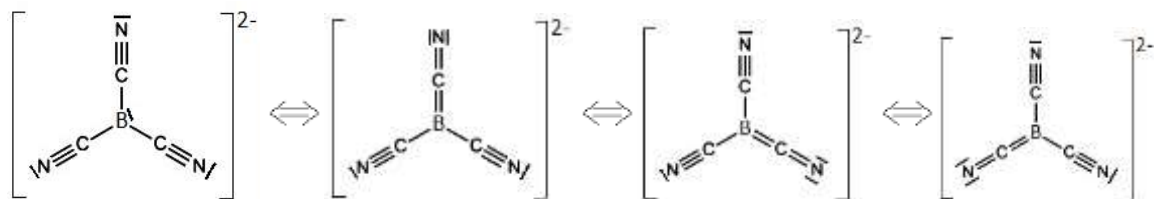


Wzór elektronowy anionu $\text{B}(\text{CN})_4^-$



Budowa przestrzenna anion $\text{B}(\text{CN})_4^-$

Anion w soli **F** o stechiometrii $B(CN)_3^{2-}$ ma koordynację płaską trójkątną. Bor w tym anionie formalnie występuje na +1 stopniu utlenienia (co oznacza, że na borze znajduje się para elektronowa), ale znaczący udział wiązania zwrotnego typu π (back-bonding) pomiędzy atomem boru a ligandem CN^- wskazuje na zdelokalizowany charakter tej pary elektronowej. Zaś płaska budowa tego anionu wskazuje, że wolna para elektronowa jest nieaktywna strukturalnie.



Wzór elektronowy anionu $B(CN)_3^{2-}$

- h.** W związku $Na[B(CN)_4]$ na jedną komórkę elementarną przypada 8 kationów sodowych, więc tyle samo musi być również anionów $B(CN)_4^-$, zatem liczba cząsteczek związku na jedną komórkę elementarną Z wynosi 8. Objętość komórki elementarnej V i długość krawędzi (parametr a) można oszacować na podstawie podanej gęstości związku:

$$\rho_E = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} = \frac{8 \cdot M}{a^3 \cdot N_A} \quad \text{stąd: } a = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot M_E}{\rho_E \cdot N_A}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 137,88}{1,15 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} = 11,678 \text{ Å},$$

a objętość komórki elementarnej wynosi: $V = a^3 = 1592,6 \text{ Å}^3$.

Punktacja:

a. Za podanie <u>zbilansowanego</u> równania reakcji zachodzącej podczas mielenia mieszaniny tetraboranu disodu, wodorku magnezu oraz bezwodnego węglanu sodu.	2 – 1 – 0 m.
b. Za ustalenie typu centrowanie występującego w komórce elementarnej związku A wraz z uzasadnieniem odpowiedzi.	3 – 0 m.
c. Za ustalenie wzorów związków B i C . Za uzasadnienie i potwierdzenie odpowiedzi obliczeniami.	2×(1 – 0) m. 2×(1 – 0) m.
d. Za naszkicowanie oraz krótkie omówienie budowy przestrzennej anionu w soli C .	2 – 1 – 0 m.
e. Za ustalenie wzorów związków E i F . Za uzasadnienie odpowiedzi.	2×(1 – 0) m. 1–0 m.
f. Za podanie zbilansowanego równania reakcji pomiędzy związkiem E a metalicznym sodem prowadzącej do powstania soli F .	1–0 m.
g. Za podanie wzoru elektronowego anionu soli E ($B(CN)_4^-$). Za naszkicowanie (opisanie) budowy przestrzennej anionu $B(CN)_4^-$.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
h. Za wyznaczenie objętości oraz parametru a komórki elementarnej związku $Na_2[B(CN)_4]$.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	22 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. Rozważmy stałą ebullioskopową. Równanie Clausiusa-Clapeyrona dla czystego rozpuszczalnika w temperaturze wrzenia T_w^0 pod ciśnieniem atmosferycznym p_{atm} przyjmuje postać:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p_{atm}}{(T_w^0)^2} \frac{\Delta H_{par}}{R} \quad (1r)$$

Jeżeli zmiany temperatury wrzenia po dodaniu substancji rozpuszczonej są niewielkie to lewą stronę równania (1r) można zapisać jako

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p^* - p_{atm}}{T_w^0 - T_w^*} \quad (2r)$$

gdzie p^* to ciśnienie cząstkowe rozpuszczalnika nad roztworem nielotnej substancji A, a $p_{atm} = p_B^0$ w T_w czystego rozpuszczalnika B. Korzystając z prawa Raoult'a,

$$p^* = (1 - x_A)p_{atm} \quad (3r)$$

gdzie x_A to ułamek molowy substancji rozpuszczonej w roztworze, otrzymujemy:

$$T_w^* - T_w^0 = \frac{R (T_w^0)^2}{\Delta H_{par}} x_A \quad (4r)$$

Ze względu na to, że roztwór jest rozcieńczony:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{m_B} M_B. \quad (5r)$$

Porównując równanie (1) z równaniami (4r) i (5r) otrzymujemy ostatecznie, że stała ebullioskopowa wynosi

$$K_e = \frac{R (T_w^0)^2}{\Delta H_{par}} M_B. \quad (6r)$$

Wzór na stałą krioskopową, wyprowadzony w analogiczny sposób jak dla stałej ebullioskopowej, wynosi

$$K_k = \frac{R (T_k^0)^2}{\Delta H_{top}} M_B \quad (7r)$$

gdzie T_k^0 to temperatura krzepnięcia czystego rozpuszczalnika, ΔH_{top} to entalpia krzepnięcia.

- b. Temperatury wrzenia i krzepnięcia roztworów chlorku sodu podano w Tabeli 1r.

Tabela 1r. Temperatury wrzenia (T_w^*) i krzepnięcia (T_k^*) 1 % roztworów chlorku sodu w wodzie, kwasie mrówkowym i metanolu.

	Rozpuszczalnik	T_w^* (°C)	T_k^* (°C)
1.	woda	100,2	-0,6
2.	kwas mrówkowy	101,6	7,6
3.	metanol	65,0	-98,5

Przykładowe obliczenia (temperatura wrzenia 1 % roztworów chlorku sodu w wodzie)

$$\frac{n_{NaCl}}{m_{H_2O}} = \frac{1g}{58.4 g/mol} \frac{1}{0.1 kg} = 0,17 \text{ mol/kg}$$

$$T_w^* = T_w + K_e \left(\frac{n_{Na^+}}{m_{H_2O}} + \frac{n_{Cl^-}}{m_{H_2O}} \right) = 100,0 \text{ } ^\circ\text{C} + (0,51 \text{ } ^\circ\text{C kg/mol}) \cdot 2 \cdot 0,17 \text{ mol/kg} = 100,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- c. Stała krioskopowa jest zazwyczaj większa niż stała ebulioskopowa ponieważ entalpia parowania jest zazwyczaj większa niż entalpia topnienia.
- d. Dla m gramów substancji rozpuszczonej w 1 kg wody różnice zmian temperatury wrzenia (krzepnięcia) są większe niż ΔT , jeżeli

$$m > \frac{\Delta T}{K} \left(\frac{1}{M_{NaI}} - \frac{1}{M_{NaBr}} \right)^{-1}. \quad (8r)$$

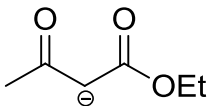
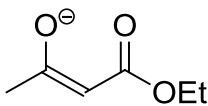
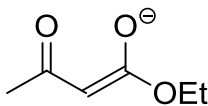
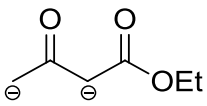
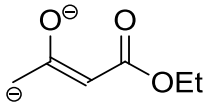
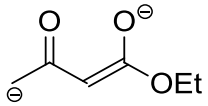
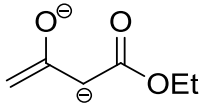
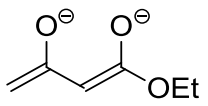
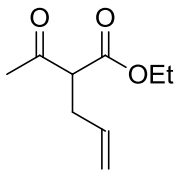
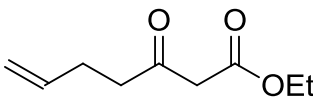
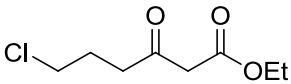
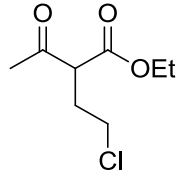
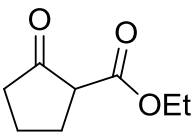
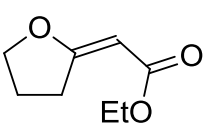
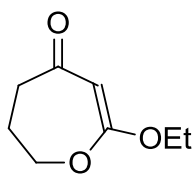
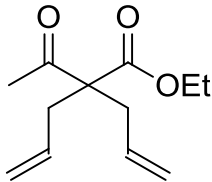
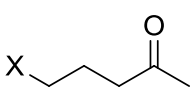
Podstawiając dane liczbowe otrzymujemy, że należy rozpuścić przynajmniej 3,2 g (0,9 g) soli w 100 g wody.

- e. W przypadku izotopów chloru-35 i chloru-37 w chlorku sodu potrzeba użyć przynajmniej 4,7 g soli w 100 g wody, więc rozróżnienie próbek byłoby możliwe, jednak rzeczywisty wynik może różnić się ze względu na odchylenia od prawa Raoult'a związane z tym, że roztwór o stężeniu prawie 5 % przestaje być roztworem bardzo rozcieńczonym.

Punktacja

a. Za poprawnie zapisanie równania Clausiusa-Clapeyrona dla rozważnego przypadku.	1 – 0 m.
Za poprawnie zapisanie prawa Raoult'a.	1 – 0 m.
Za poprawne wyrażenie na stałą ebulioskopową.	1 – 0 m.
Za podanie poprawnego wzoru na stałą krioskopową.	1 – 0 m.
b. Za każdą poprawnie obliczoną temperaturę.	6×(1 – 0) m.
c. Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m.
d. Za poprawne obliczenie masy soli.	2×(1 – 0) m.
e. Za poprawną odpowiedź.	1 – 0 m.
RAZEM	14 m.

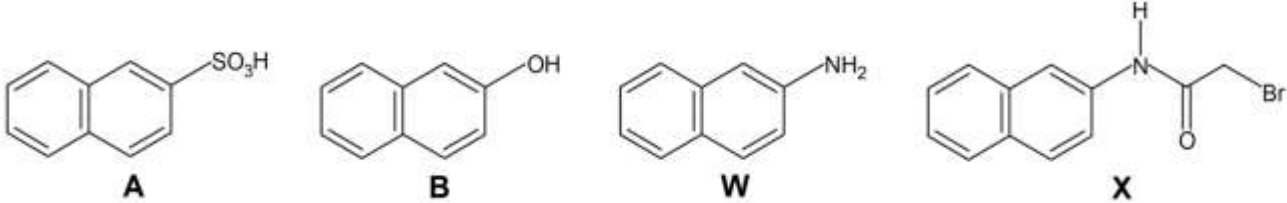
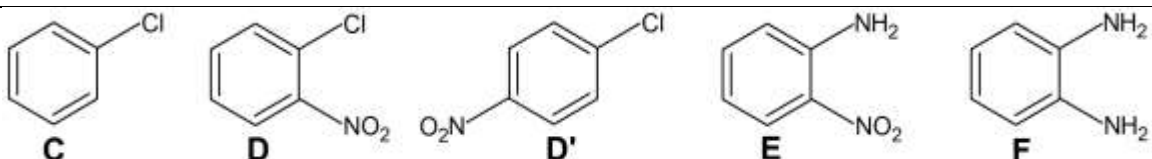
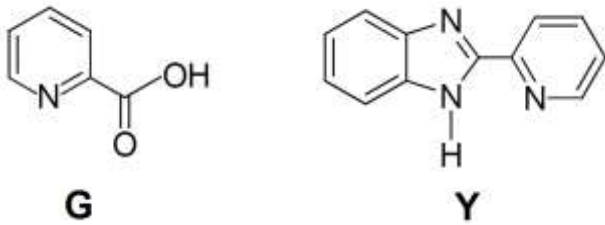
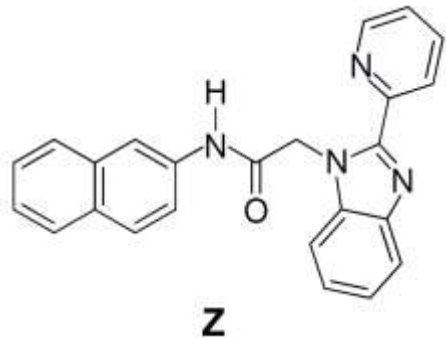
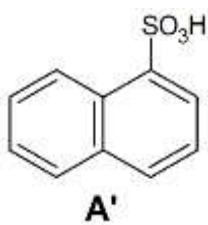
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a. Anion A1 (trzy struktury rezonansowe)    Anion A2 (dwuanion; pięć struktur rezonansowych)     	
b. Związek B1 	c. Związek B2 
d. Związek C  charakterystyka ^1H NMR wskazuje na tę strukturę (intensywności $5 \times 2\text{H} + 3\text{H}$) + obecny atom chloru  rozwiązanie częściowo punktowane (2 marki)	
e. Związki E1, E2 i E3 (na podstawie: <i>Synlett</i> 2000, 743-745) E1  E2  E3  te struktury w wyniku hydrolizy i dekarboksylacji prowadzą do 5-hydroksypentan-2-onu	
f. Związek F 	g. Związek G (każda z możliwości (X=Cl, Br, I, itp. zalicza ten punkt)) gdzie X=Cl, Br, I, lub inna grupa opuszczająca w procesach podstawienia nukleofilowego (np. mesyl, tosyl, itp.) którą można wyprowadzić w jednym etapie z alkoholu 

Punktacja:

<i>a.</i> Za narysowani struktur rezonansowych anionu A1 . Za narysowani struktur rezonansowych anionu A2 .	3×(0,5 – 0) 5×(0,5 – 0) m.
<i>b.</i> Za narysowanie wzoru związku B1 .	2 – 0 m.
<i>c.</i> Za narysowanie wzoru związku B2 .	2 – 0 m.
<i>d.</i> Za narysowanie wzoru związku C .	4 – 2 – 0 m.
<i>e.</i> Za narysowanie wzorów związków E1 , E2 i E3 . Za poprawne wskazanie związków, które w wyniku hydrolizy i dekarboksylacji prowadzą do 5-hydroksypentan-2-onu.	3 – 2 – 1 – 0 m. 2×(1 – 0) m.
<i>f.</i> Za narysowanie wzoru związku F .	2 – 0 m.
<i>g.</i> Za narysowanie wzoru związku G .	2 – 0 m.
RAZEM	21 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

<i>a.</i>	
 A B W X	
<i>b.</i>	
 C D D' E F	
<i>c.</i>	<i>d.</i>
 G Y	 Z
<i>e.</i>	<i>e1.</i>  A' <i>e2.</i> Reakcja sulfonowania jest odwracalna. W niższej temperaturze tworzy się produkt sulfonowania w pozycji α (1), ponieważ w naftalenie podstawienie elektrofilowe w tej pozycji przebiega znacznie szybciej niż w pozycji β (2). Mówi się wtedy o reakcji kontrolowanej kinetycznie. W wyższej temperaturze energia aktywacji tworzenia bardziej trwałego termodynamicznie kompleksu przejściowego z podstawnikiem w pozycji β może być osiągnięta i powstaje kwas naftaleno-2-sulfonowy. O budowie produktu decyduje w takim przypadku jego trwałość. Mówi się wtedy o reakcji kontrolowanej termodynamicznie. (P. Mastalerz, Wrocław 2000, str. 609; Morrison, Boyd, PWN 1994, T. 2, str. 190)

f.	Benzen → nitrobenzen → anilina → kwas sulfanilowy (kwas <i>p</i> -aminobenzenosulfonowy) → →kwas 4-amino-3-nitrobenzenosulfonowy → <i>o</i> -nitroanilina (E)
-----------	---

Punktacja:

a. Za poprawnie narysowane wzory strukturalne (szkieletowe) związków A, B, W i X.	4×(2 – 0) m.
b. Za poprawnie narysowane wzory strukturalne (szkieletowe) związków C, D, D', E i F.	5×(2 – 0) m.
c. Za poprawnie narysowane wzory strukturalne (szkieletowe) związków G i Y.	2×(2 – 0) m.
d. Za poprawnie narysowany wzór strukturalny (szkieletowy) końcowego produktu Z.	2 – 0 m.
e. Za poprawnie narysowany wzór strukturalny (szkieletowy) związku A'. Za poprawne wyjaśnienie tworzenia się związków A i A'.	2 – 0 m. 2 – 0 m.
f. Za podanie poprawnego schematu ciągu reakcji	4 – 0 m.
RAZEM	32 m.