

Informacja na temat ostatniej Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

W dniach 6 lipca – 15 lipca 2017 r w Nakhon Pathom (Tajlandia) odbyła się 49. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), w której wzięło udział 304 uczestników z 76 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodził:

- 1. Jakub Narodowicz** – z III klasy XXI LO im. św. Stanisława Kostki w Lublinie (nauczyciele: mgr Katarzyna Cieplowska i mgr Anna Gęca), zwycięzca 63. i laureat 19. miejsca w 62. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.
- 2. Wojciech Jankowski** – z II klasy III LO im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni (nauczyciel: mgr Justyna Raulin), laureat 5. miejsca w 63., 5. miejsca w 62. oraz 15. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.
- 3. Daniel Golec** – z II klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie (nauczyciele: mgr Iwona Król i dr Wojciech Przybylski), laureat 2. miejsca w 63., laureat 28. miejsca w 62. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.
- 4. Michał Pychtin** – z III klasy XIII LO w Szczecinie (nauczyciele: dr inż. Małgorzata Kępińska-Żerko i dr n. techn. Robert Świerkowski), laureat 4. miejsca w 63., 9. miejsca w 62. oraz 24. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.

Opiekunami naszej reprezentacji byli profesorowie Wydziału Chemii UW: prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik i prof. dr hab. Marek Orlik, którzy podobnie jak opiekunowie innych krajów zostali członkami międzynarodowego jury zawodów.

Zawodnicy rozwiązywali 2 zadania laboratoryjne i 11 zadań teoretycznych.

Pierwsze miejsce w klasyfikacji indywidualnej zdobył Alexander Zhigalin (Rosja). Drugie miejsce zdobył Yuan-Chen Yeh (Chiny), a trzecie miejsce Amirabbes Kazeminia (Iran).

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

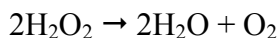
1. **Michał Pychtin** – srebrny medal (42. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Daniel Golec** – srebrny medal (65. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Jakub Narodowicz** – srebrny medal (100. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Wojciech Jankowski** – brązowy medal (119. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Wprowadzenie do kinetyki

Rozkład wodnego roztworu nadtlenu wodoru w podwyższonej temperaturze:



jest reakcją pierwszego rzędu ze stałą szybkości $k = 0,041 \text{ min}^{-1}$.

Polecenia:

- a. Oblicz stężenie H_2O_2 po 45 sekundach, jeśli stężenie początkowe wynosiło $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- b. Ile czasu musi upłynąć, aby stężenie zmniejszyło się z $0,2$ do $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
- c. Po jakim czasie połowa próbki ulegnie rozkładowi?
- d. Narysuj wykres zależności stężenia H_2O_2 od czasu oraz dobierz odpowiednią funkcję tego stężenia, aby otrzymać prostoliniowy wykres w funkcji czasu.

ZADANIE A2

Związki tlenowe pewnego berylowca

Sól **A** zawiera wyłącznie kationy pewnego berylowca i dwuujemne aniony. Ogrzewanie tej soli do temperatury około 1400°C prowadzi do otrzymania dwóch tlenków **B** i **C**, z których pierwszy jest lotny, występuje w powietrzu i odpowiedzialny jest za zachodzenie zjawisk krasowych. Ubytek masy w wyniku tego rozkładu wynosi około 22%_{mas.} W temperaturze około 500°C, tlenek **C** poddano reakcji z gazem **D**, występującym w powietrzu, i otrzymano stały związek **E**. W wyniku reakcji 2,320 g związku **C** otrzymano 2,538 g mieszaniny związku **E** i nieprzereagowanego związku **C**. Podczas wyładowań atmosferycznych powstaje druga odmiana alotropowa gazu **D**. Reakcja związku **E** z kwasem siarkowym(VI) prowadzi do otrzymania bardzo słabo rozpuszczalnej w wodzie soli **F** i do wodnego roztworu związku **G**. Reakcja ta była kiedyś stosowana do otrzymywania tej substancji.

Polecenia:

- Podaj nazwy i wzory sumaryczne substancji **A-G**.
- Zapisz w postaci cząsteczkowej równania reakcji rozkładu soli **A**, reakcji tlenku **C** z gazem **D** oraz reakcji związku **E** z kwasem siarkowym(VI).
- Oblicz wydajność reakcji tlenku **C** z gazem **D**.
- Napisz, w postaci jakich odmian alotropowych występuje gaz **D**. Narysuj wzory elektronowe Lewisa cząsteczek tworzących te odmiany alotropowe i na ich podstawie porównaj długości wiązań w tych cząsteczkach.
- Narysuj wzór elektronowy Lewisa anionów występujących w związku **E**.
- Jakie właściwości *redox* wykazuje związek **G** ? Podaj po jednym przykładzie reakcji, w której związek **G** wykazuje te właściwości.

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

Be – 9,01; Mg – 24,31; Ca – 40,08; Sr – 87,62; Ba – 137,33; Ra – 226; O – 16,00.

ZADANIE A3

Ogniwa galwaniczne

Pomiary sił elektromotorycznych ogniw galwanicznych mogą służyć do wyznaczania różnych stałych równowag, w tym – iloczynów rozpuszczalności (K_{so}) słabo rozpuszczalnych substancji. Jako przykład takiego postępowania można rozważyć wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności AgCl. Jako elektrodę wskaźnikową stosuje się wtedy elektrodę srebrną, której potencjał elektryczny zależy od stężenia jonów Ag^+ w roztworze, do którego została zanurzona. Potencjał tej elektrody mierzy się względem tzw. elektrody odniesienia o stałym, znanym potencjale. Obie elektrody połączone są tzw. kluczem elektrolitycznym, zapewniającym kontakt elektryczny między nimi, dzięki zawartości jonów niereagujących ze składnikami półogniw. Potencjał standardowy układu $Ag^+_{(aq)}/Ag$ w temp. 298 K wynosi $E^0 = 0,800$ V (względem standardowej elektrody wodorowej). Siła elektromotoryczna realnie pracującego ogniwa, jako różnica potencjałów między prawym i lewym półogniwem w jego schematycznym zapisie, jest wielkością dodatnią.

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Polecenia:

- a. Sporządzono ogniwo galwaniczne złożone z 2 półogniw. Każde z nich zbudowane było z blaszki Ag zanurzonej do roztworu AgNO_3 , ale stężenia tej soli w obu półogniwach były różne: ($c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $c_2 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Jaka zależność teoretyczna opisuje siłę elektromotoryczną tego ogniwa (ε_1) i ile wynosi ona w temp. 298 K? Która z elektrod jest katodą, a która anodą? Napisz równania odpowiednich reakcji półówkowych.
- b. W drugim eksperymencie półogniwo o stężeniu AgNO_3 c_1 zastąpiono elektrodą wodorową o charakterystyce praktycznie identycznej z jej stanem standardowym. Ile wynosi siła elektromotoryczna tego ogniwa (ε_2)? Wskaż katodę, anodę, napisz równania reakcji półówkowych oraz równanie reakcji sumarycznej biegnącej w ogniwie.
- c. W trzecim eksperymencie prawe półogniwo zastąpiono *nasyconym* wodnym roztworem AgCl z wprowadzoną do niego blaszką srebrną, a lewym półogniwem pozostała standardowa elektroda wodorowa. Zmierzona w temp. 298 K siła elektromotoryczna tego ogniwa wyniosła $\varepsilon_3 = 498 \text{ mV}$. Oblicz iloczyn rozpuszczalności AgCl .

ZADANIE A4

Tlenowe pochodne propanu

Związki trójwęglowe są ważnymi blokami budulcowymi w syntezie organicznej oraz procesach biosyntezy.

Związki **X**, **Y** i **Z** w wyniku hydrolizy prowadzą do produktów zawierających po trzy atomy węgla w cząsteczce, którym towarzyszą atomy tlenu oraz wodoru. **X** i **Z** ulegają tej reakcji w środowisku zasadowym lub kwaśnym, natomiast **Y** hydrolizuje jedynie w obecności kwasów.

Wiadomo również, że **X** i **Y** są związkami chiralnymi o masie molowej $132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ oraz zawierają 54,5% masowych węgla. Ponadto reagują z bezwodnikiem octowym w obecności zasady, jak również utleniają się pod wpływem CrO_3 , ale nie reagują z wodą bromową.

W wyniku hydrolizy związku **X** w obecności kwasu powstają dwa produkty **A** i **B**, przy czym tylko związek **A** jest chiralny.

Kwaśna hydroliza **Y** prowadzi do dwóch achiralnych produktów **C** i **D**, przy czym **D** można uzyskać (jako wyłączny produkt) w wyniku reakcji CrO_3 z **B**.

Hydroliza zasadowa związku **Z** o masie molowej $112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ prowadzi natomiast do produktu **E** (w formie soli) oraz **F**. W wyniku utleniania związku **F** w odpowiednich warunkach można uzyskać **E**. Ponadto wiadomo, że **Z** reaguje z wodą bromową.

*Wskazówka dodatkowa: W wyniku reakcji związku **Z** z OsO_4 , a następnie hydrolizy, jednym z produktów jest związek **C**.*

Polecenia:

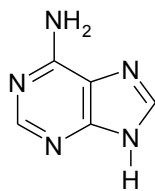
- a. Ustal wzory strukturalne związków **A-F** oraz **X**, **Y** i **Z**.

ZADANIE A5

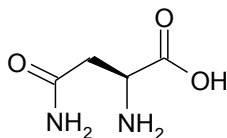
Biocząsteczki

Wiele naturalnych związków organicznych występujących w przyrodzie ma złożoną budowę cząsteczkową. W większości są to związki zbudowane z fragmentów zawierających różne grupy funkcyjne.

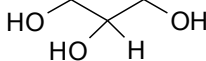
Poniżej podano wzory wybranych związków organicznych:



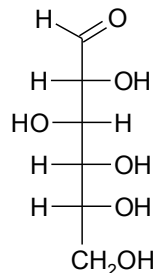
adenina



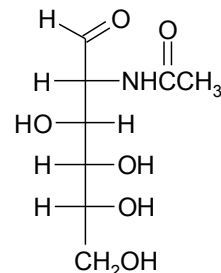
asparagina



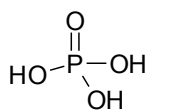
glicerol



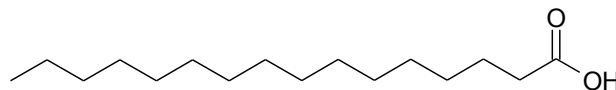
D-glukoza



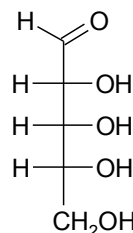
glukozamina
(2-acetyloamino-
2-deoksy-D-glukoza)



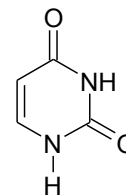
kwask
fosforowy
(ortofosforowy)



kwask palmitynowy (heksadekanowy)



D-ryboza



uracyl

Wykorzystując przedstawione wzory wykonaj podane **Polecenia**:

- Narysuj wzór urydyny, nukleozydu utworzonego z D-rybozy i uracylu, pamiętając o tym, że jest to *N*-glikozyd, w którym D-ryboza występuje w postaci anomeru β formy furanozowej.
- Narysuj wzór 6'-fosforanu D-glukozy (glukoza-6-fosforanu, *pierwszego metabolitu w szlaku glikolizy – procesu komórkowego uzyskiwania energii z glukozy*), wiedząc, że D-glukoza występuje w postaci piranozowej o konfiguracji α przy anomerycznym atomie węgla.
- Narysuj wzór 5'-fosforanu adenozy (5'-AMP), nukleotydu, w którym D-ryboza występuje w postaci anomeru β formy furanozowej.
- Narysuj wzór *N*-glikozydu utworzonego z glukozaminy (forma piranozowa, anomer β) i łańcucha bocznego asparaginy. *Jest to składnik często występujący w glikoproteinach.*
- Narysuj wzór triglicerydu (przykładowej cząsteczki tłuszczu) z resztami kwasu palmitynowego.
- Narysuj wzór fosfoglicerydu (przykładowego składnika błon komórkowych) z dwiema resztami kwasu palmitynowego i resztą fosforanową w pozycji 3 glicerolu.
- Narysuj wzór dipeptydu utworzonego z dwu cząsteczek asparaginy.

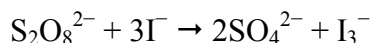
**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ
ZAMIESZCZONĄ NA KOŃCU INSTRUKCJĘ WYKONYWANIA ANALIZY ILOŚCIOWEJ**

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Wprowadzenie do kinetyki, część 2

- a.** Termiczny rozkład etanu zachodzący zgodnie z równaniem $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$ w temperaturze 973 K przebiega jako reakcja pierwszego rzędu ze stałą szybkości $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Oblicz stężenie etanu po upływie 10 minut od rozpoczęcia reakcji, jeśli stężenie początkowe wynosiło $2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- b.** Na podstawie podanych poniżej szybkości początkowych $v_0[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ zaniku jonów $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zmierzonych dla różnych (**1-3**) stężeń początkowych $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ oraz $[\text{I}^-]_0$, zapisz równanie kinetyczne i oblicz stałą szybkości reakcji:



	1	2	3
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	0,30	0,44	0,44
$[\text{I}^-]_0 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	0,42	0,42	0,24
$v_0[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \text{ (mol S}_2\text{O}_8^{2-} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	4,54	6,65	3,80

- c.** Dla reakcji rozkładu ditlenku azotu $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ w temperaturze 573 K określono równanie kinetyczne w postaci $v_r = k \cdot [\text{NO}_2]^2$ ze stałą szybkości $k = 0,54 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Jakie stężenie NO_2 pozostanie po 1 minucie, jeśli początkowe stężenie wynosiło $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
- d.** Dla reakcji rozkładu nadtlenu wodoru: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ przebiegającej w zakwaszonym roztworze jodków zmierzono początkową szybkość reakcji v_0 dla czterech różnych początkowych stężeń reagentów (**1-4**):

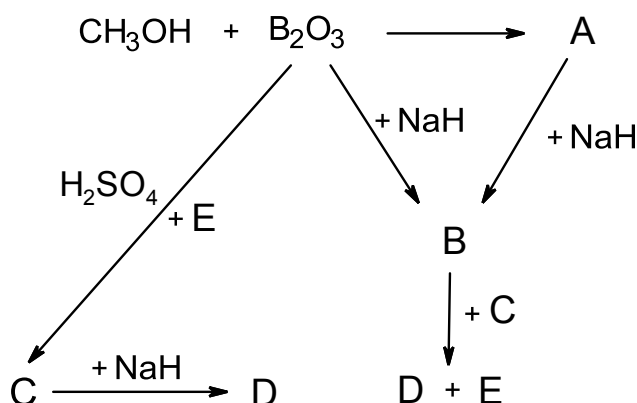
	1	2	3	4
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	0,20	0,40	0,20	0,20
$[\text{I}^-]_0 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	0,010	0,010	0,020	0,020
$[\text{H}^+]_0 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	0,010	0,010	0,010	0,020
$v_0 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$

Podaj równanie kinetyczne reakcji, określ rząd reakcji i rzędy cząstkowe oraz wskaż katalizator.

ZADANIE B2

Borany

Na rysunku przedstawiono schemat reakcji, jakie wykonano podczas badań prowadzonych nad grupą związków boru(III).



Poniżej podano wybrane wyniki badań poszczególnych reakcji oraz ich produktów:

- Związek **A** – produkt reakcji metanolu z tlenkiem boru(III) jest bezbarwną, łatwopalną cieczą, która barwi płomień na zielono. W widmie związku **A** w podczerwieni stwierdzono obecność silnego pasma przy liczbie falowej 1358 cm^{-1} , charakterystycznego dla drgań rozciągających wiązania B–O oraz pasm w zakresie $2850\div 3000\text{ cm}^{-1}$ charakterystycznych dla grupy metylowej.
- W wyniku ogrzewania wodorku sodu z B_2O_3 otrzymano mieszaninę stałych produktów, które poddano badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej i stwierdzono, że w ich składzie występują dwie fazy krystaliczne. Jedną z nich był oksoboran sodu o stechiometrii NaBO_2 , natomiast drugiego produktu reakcji nie zidentyfikowano ze względu na brak wzorca tej fazy (związek **B**). Na dyfraktogramie proszkowym w zakresie kątów 2θ do 45° (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) oprócz refleksów pochodzących od oksoboranu, występowały trzy refleksy niezidentyfikowanej fazy leżące przy kątach $25,09^\circ$, $29,05^\circ$ i $41,53^\circ$. Związek **B** krystalizuje w układzie regularnym tworząc sieć typu F (o centrowanych wszystkich ścianach), izostrukturalny z NaCl .
- W wyniku reakcji pomiędzy stałym wodorkiem sodu a gazowym związkiem **C** zachodzącej w temperaturze 180°C powstaje związek **D**, znajdujący zastosowanie jako ważny reagent w syntezie związków boru (zarówno nieorganicznych, jak i organicznych). Związek ten jest w warunkach normalnych gazem i łatwo reaguje z zasadami Lewisa tworząc addukty donorowo-akceptorowe.
- W produktach reakcji związku **A** z wodorkiem sodu produktem reakcji oprócz związku **B** jest również metanolan sodu.

W przypadku struktur krystalicznych typu chlorku sodu na obrazie dyfrakcyjnym występują refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych ($h\ k\ l$) posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste (pozostałe refleksy są wygaszone). Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma następującą postać: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$, gdzie: a – parametr komórki elementarnej; d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa; h , k , l – wskaźniki Millera płaszczyzny sieciowej.

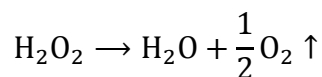
Polecenia:

- Podaj wzory związków **A** – **E**.
- Napisz równania wszystkich reakcji z powyższego schematu.
- Naszkicuj komórkę elementarną związku **B**.
- Wyznacz parametr a oraz objętość komórki elementarnej związku **B**.
- Odwołując się do definicji kwasów i zasad *Lewisa* omów właściwości kwasowo–zasadowe związku **C** na przykładzie jego reakcji z trimetyloaminą.
- Podaj budowę elektronową i przestrzenną cząsteczki związku **D**. Omów wiązania występujące w tym związku.

ZADANIE B3

Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem

Nadtlenek wodoru otrzymuje się na skalę przemysłową w reakcji utleniania pochodnych antrachinonu, a następnie ekstrakcji do roztworu wodnego. W kolejnym etapie otrzymany roztwór wodny nadtlenu wodoru jest zatężany za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu zapobieżenia rozkładowi w podwyższonej temperaturze zgodnie z równaniem reakcji:



W celu oszacowania optymalnej temperatury i ciśnienia destylacji pomocne jest przeanalizowanie związku pomiędzy ciśnieniem a temperaturą, w której wrze dana substancja. Używając termodynamiki fenomenologicznej można pokazać, że dla substancji czystej związek pomiędzy ciśnieniem p i temperaturą T w stanie równowagi cieczeniowo–parowej opisuje równanie (równanie Clausiusa–Clapeyrona):

$$\ln p = A - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T}, \quad (1)$$

gdzie A to stała, ΔH to molowa entalpia parowania oraz $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ to stała gazowa. W równaniu (1) zakłada się, że (i) para zachowuje się jak gaz doskonały, (ii) objętość molowa pary jest dużo większa niż objętość molowa fazy ciekłej, (iii) entalpia parowania nie zależy od temperatury.

Polecenia:

- Oblicz ile razy pod całkowitym ciśnieniem standardowym ($p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$) i w temperaturze $T = 0^\circ \text{C}$ objętość jednego mola nadtlenu wodoru w fazie gazowej jest większa niż w fazie ciekłej zakładając, że gęstość ciekłego nadtlenu wodoru równa jest $1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Odpowiedź, czy założenie, że objętość molowa pary jest dużo większa niż objętość molowa cieczy jest spełnione dla nadtlenu wodoru.
- Oblicz molową entalpię parowania nadtlenu wodoru korzystając z równania (1) oraz poniższej tabeli zawierającej równowagowe temperatury i ciśnienia nadtlenu wodoru.

Temp./°C	p / mm Hg
23,85	1,8
36,10	4,1
45,80	8,6
57,30	15,0
70,85	31,0
90,35	72,3

1 mm Hg $\approx$ 133 Pa

Zastosuj metodę najmniejszych kwadratów, tj. znajdź używając punktów (x_i, y_i) dla $i = 1, \dots, n$ z tabeli parametry a i b najlepszego dopasowania prostej $y = ax + b$ gdzie

$$a = (n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)) / (n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2), \quad (2)$$

$$b = ((\sum_{i=1}^n x_i^2)(\sum_{i=1}^n y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n x_i y_i)) / (n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2). \quad (3)$$

- c. W jakiej temperaturze wrze nadtlenek wodoru pod ciśnieniem standardowym? Jak niskie powinno być ciśnienie, aby nadtlenek wodoru wrzał w temperaturze 50 °C? O ile stopni zmniejszy się temperatura wrzenia nadtlenu wodoru, jeżeli ciśnienie będzie o połowę niższe od standardowego?
- d. Sprawdź czy dla nadtlenu wodoru spełniona jest tzw. reguła Troutona, tj. $\frac{\Delta H}{RT_w} \approx 11$, gdzie T_w to temperatura wrzenia pod ciśnieniem standardowym. Reguła ta jest spełniona dla cieczy niepolarnych. Dla substancji asocjujących wartości współczynnika są większe o ok. 20 %. Na tej podstawie odpowiedz czy nadtlenek wodoru ulega asocjacji.

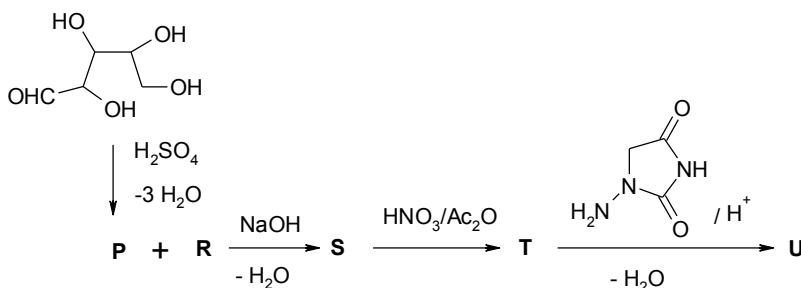
ZADANIE B4

Reakcje aldehydów i ketonów

I. Związek **P** poddano reakcji ze związkiem **R** w środowisku zasadowym i otrzymano związek **S**. W wyniku spalania próbki związku **S** powstają jedynie CO₂ i H₂O. W reakcji związku **S** z HNO₃ w obecności bezwodnika octowego powstał związek **T** o składzie pierwiastkowym C₄H₄O₃N₂, z którego, po reakcji z 1-aminohydantoiną, otrzymano związek **U** o masie cząsteczkowej 264 g·mol⁻¹, który jest stosowany jako lek przeciwpalny.

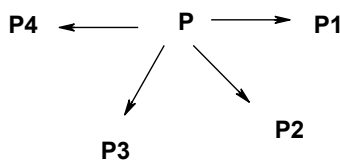
Informacje dodatkowe: związki **P** i **R** reagują z Ag₂O. W widmie ¹³C NMR związku **P** widocznych jest pięć sygnałów, zaś w widmie ¹H NMR w CDCl₃ w obszarze 0-6 ppm nie ma żadnych sygnałów.

Związek **P** można otrzymać przez ogrzewanie cukru pentozy z H₂SO₄.



- a. Przedstaw wzory związków **P** – **U**.

II. Związek **P** (z poprzedniej części zadania) jest ważnym surowcem w przemyśle chemicznym. W przemysłowych procesach katalitycznych w obecności wodoru ze związku **P**, w zależności od rodzaju użytego katalizatora, mogą powstać różne produkty np. związki **P1**, **P2**, **P3**, **P4**.



- b.** Przedstaw wzory strukturalne związków **P1**, **P2**, **P3**, **P4** wiedząc, że masa cząsteczkowa związku **P2** jak i związku **P4** jest wyższa niż masa cząsteczkowa związku **P**. Związek **P3** ma tyle samo atomów wodoru w cząsteczce co związek **P**. Reakcji z Ag_2O ulega tylko związek **P2** natomiast reakcji aldolowej mogą ulegać związki **P1** i **P2**.

Dane dotyczące widm ^{13}C NMR oraz ^1H NMR związków **P1**, **P2**, **P3**, **P4**

	P1	P2	P3	P4
Liczba sygnałów w widmie ^{13}C NMR	3	5	2	5
Zakres występowania sygnałów oraz grup sygnałów w widmie ^1H NMR	1,5-2,2 ppm	2,1-2,6 ppm oraz 9,5 ppm	6,3 i 7,4 ppm	3,5, 4,6 ppm oraz 6,2-7,4 ppm

ZADANIE B5

Test ze stereochemii

I. Kwas (*S*)-mlekowy (2-hydroksypropanowy) poddano reakcji z racemicznym 2-butanolem w obecności H_2SO_4 . Ile estrów powstaje w tej reakcji?

- A. Powstają cztery estry – dwie pary enancjomerów;
- B. Powstają dwa estry – para enancjomerów;
- C. Powstają dwa estry – para diastereoizomerów;
- D. Powstaje jeden ester.

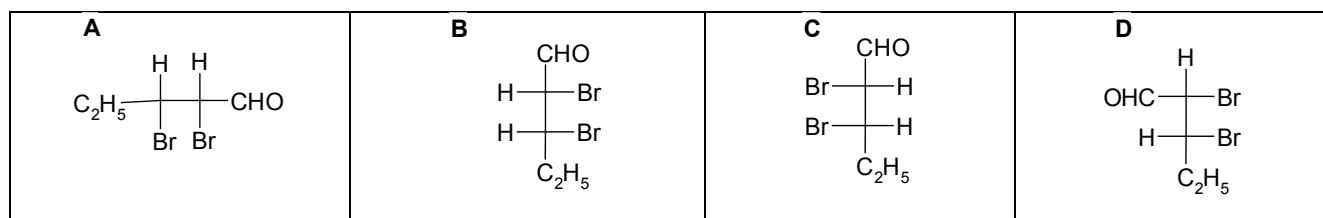
II. Kwas (2*R*,3*R*)-winowy charakteryzuje się temperaturą topnienia 171 °C oraz skręcalnością właściwą +11,98. Kwas (2*R*,3*S*)-winowy będzie się charakteryzował:

- A. Taką samą temperaturą topnienia i taką samą skręcalnością, ale ze znakiem przeciwnym;
- B. Taką samą temperaturą topnienia i skręcalnością równą 0;
- C. Różną temperaturą topnienia i taką samą skręcalnością;
- D. Różną temperaturą topnienia i skręcalnością równą 0.

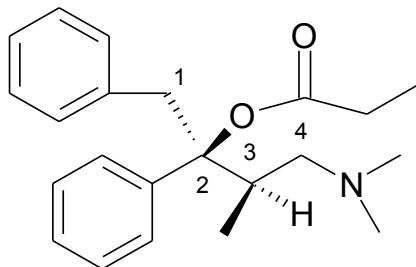
III. (1*R*,2*R*)-1-bromo-1,2-difenylopropan poddano reakcji z silną zasadą i otrzymano:

- A. *cis*-1,2-difenylopropen
- B. *trans*-1,2-difenylopropen
- C. 1-fenylopropen
- D. mieszaninę *cis*- i *trans*-1,2-difenylopropenu

IV. Który rysunek przedstawia prawidłowo narysowany wzór rzutowy Fischera (2*S*,3*R*)-dibromopentanal



V. Określ konfigurację centrów stereogenicznych w poniższym związku:

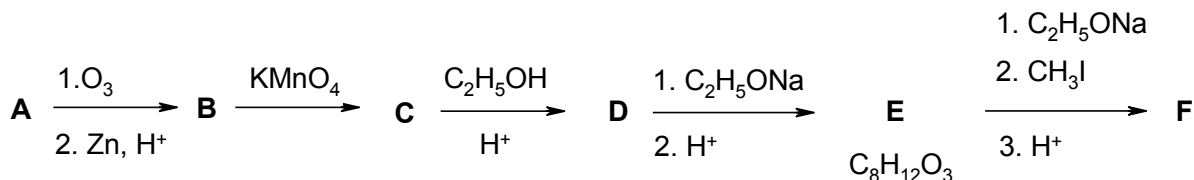


- A. (2*R*, 3*R*); B. (2*R*, 3*S*); C. (2*S*, 3*S*); D. (2*S*, 3*R*);

ZADANIE B6

Kondensacja wewnątrzcząsteczkowa

Węglowodór **A** o masie cząsteczkowej 82 u, którego widmo ^{13}C NMR wykazuje trzy sygnały, poddano następującym przemianom:



Związek **B** tworzy się jako jedyny produkt organiczny w przejściu **A**→**B**. Etap **D**→**E** stanowi przykład cyklizacji Dieckmanna.

Polecenia:

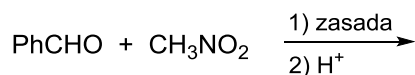
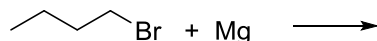
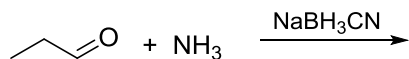
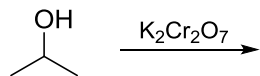
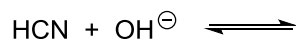
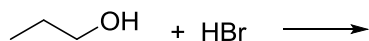
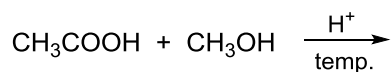
- Przedstaw wzory związków **A** - **E**.
- Czy produkt **F** zawiera centrum stereogeniczne? Jeżeli tak, to narysuj wzór stereochemiczny enancjomeru *S*?

ZADANIE B7

Elektrofile i nukleofile

Bardzo ważnymi pojęciami w chemii organicznej, ułatwiającymi zrozumienie reaktywności związków, jest *elektrofilowość* i *nukleofilowość*. *Elektrofil* to cząsteczka lub jej fragment, w której występuje niedomiar elektronów i w odpowiednich warunkach może ona być ich akceptorem, co prowadzi do utworzenia nowego wiązania. *Nukleofil* z kolei to cząsteczka lub jej fragment, posiadająca nadmiar elektronów, która w kontakcie z odpowiednim *elektrofilem* może być ich donorem z utworzeniem wiązania. Identyfikacja centrów elektrofilowych i nukleofilowych w cząsteczce związku organicznego pozwala więc przewidzieć, które związki i w jaki sposób mogą ze sobą reagować.

Rozważ produkty następujących reakcji chemicznych:



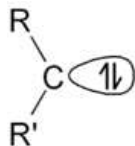
Polecenia:

- Zapisz równania powyższych reakcji.
- Przeanalizuj polaryzację wiązań i rozkład ładunku w tych cząsteczkach, a następnie wskaż, które z produktów powyższych reakcji są elektrofilami, a które nukleofilami.
- Przedstaw w formie tabeli produkty reakcji (o ile taka zachodzi) każdego z tych elektrofilów z każdym z nukleofilów. W przypadkach, gdy substratami reakcji są jony, narysuj produkty w formie uprotonowanej.

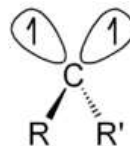
ZADANIE B8

Karben: elektrofil czy nukleofil?

Karbeny to niestabilne, obojętne elektrycznie cząsteczki zawierające atom węgla z sześcioma elektronami walencyjnymi i związany z tylko dwoma podstawnikami. Karbeny mogą występować w jednym z dwóch stanów elektronowych: singletowym lub trypletowym. W stanie singletowym, atom węgla posiada jeden niezajęty orbital oraz wolną parę elektronową, natomiast w stanie trypletowym dwa niesparowane elektrony (jest dwurodnikiem).

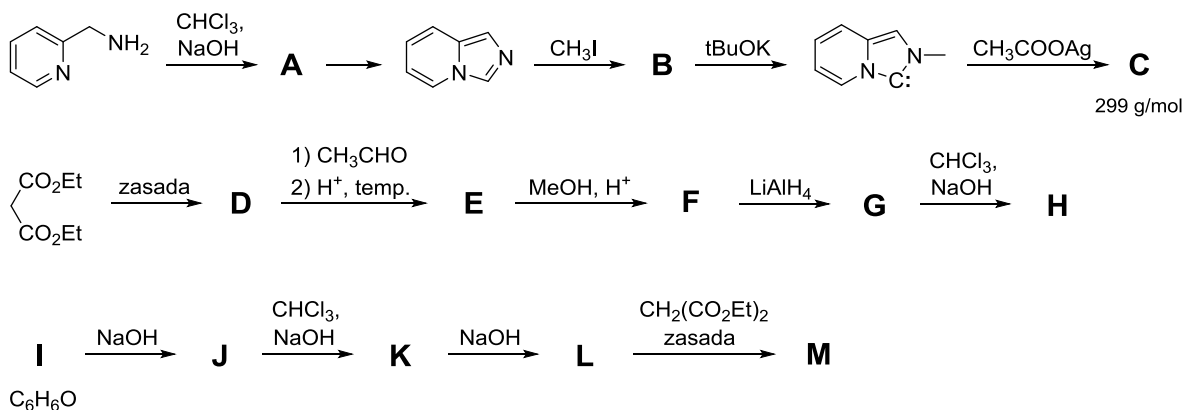


karben singletowy



karben trypletowy

Do najważniejszych metod otrzymywania karbenów należą: i) α -eliminacja halogenowodoru pod wpływem zasady oraz ii) rozkład termiczny lub fotolityczny związków diazowych, diazyryn, itp. Przykłady zastosowania karbenów w syntezie chemicznej, obrazujące ich reaktywność, ilustrują poniższe ciągi reakcji:



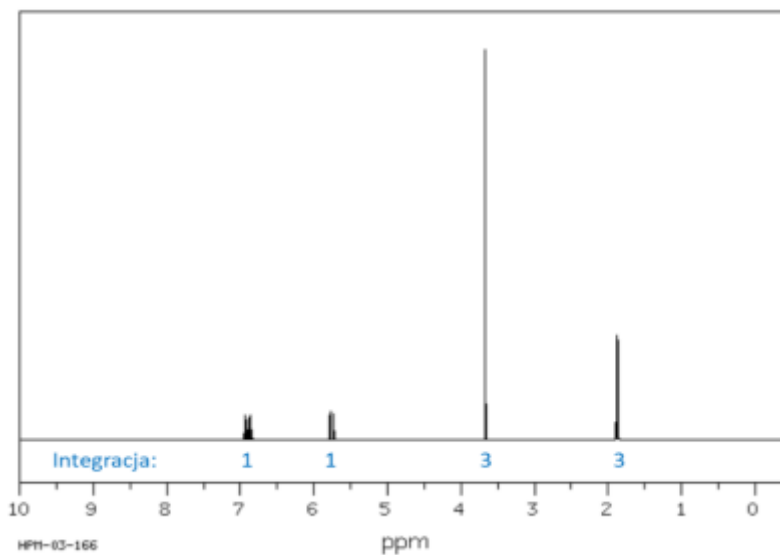
Informacje dodatkowe:

Związek **A** zawiera wyłącznie węgiel, wodór oraz azot i ulega cyklizacji z utworzeniem imidazopirydyny według powyższego schematu. Jedną ze struktur rezonansowych związku **A** jest karbenem.

Roztwór wodny związku **B** strąca żółty osad z azotanem srebra.

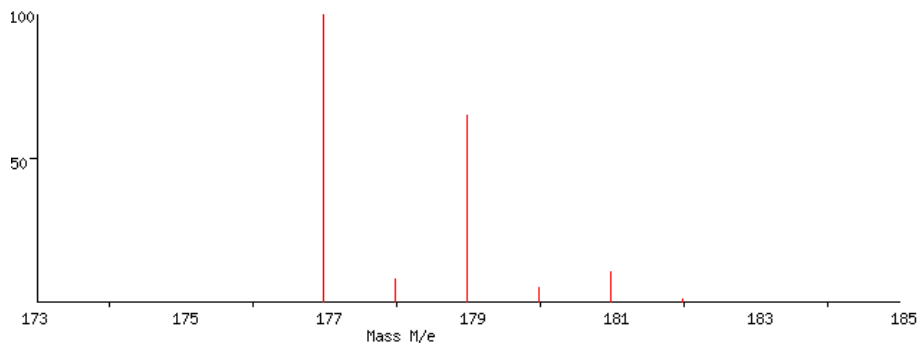
W widmie MS w trybie jonów dodatnich związku **C** dominuje sygnał $[\text{M}-\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Związek **F** ma następujące widmo ^1H NMR (*Spectral Database for Organic Compounds SDBS*, <http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/>):



Związek **H** jest pochodną cyklopropanu.

Związek **K** dał następujące widmo MS uzyskane jonizacją typu elektrosprej w trybie jonów ujemnych:



Związek **M** zawiera 66,05%_{mas.} węgla, 29,33%_{mas.} tlenu oraz wodoru.

Polecenia:

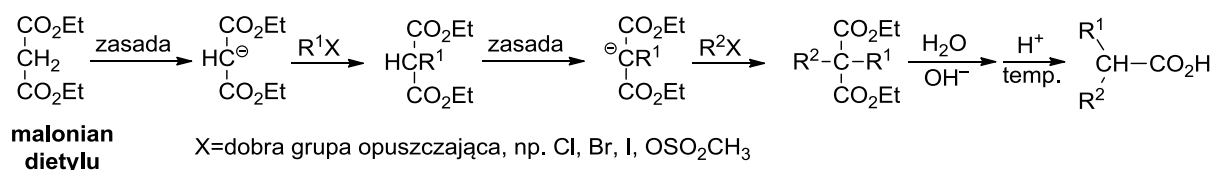
- Zapisz równanie reakcji otrzymywania dichlorokarbenu z chloroformu (zapisz oddzielnie równania obu etapów).
- Zidentyfikuj i narysuj związki **A – M**.
- Na podstawie struktury elektronowej oceń jakie właściwości mogą przejawiać karbeny singletowe – elektrofilowe czy nukleofilowe?
- Jakie właściwości przejawia każdy z karbenów biorących udział w powyższych reakcjach?

ZADANIE B9

Syntezy związków karbonylowych

Jedną z klasycznych metod syntezy kwasów karboksylowych oraz ketonów jest procedura wykorzystująca odpowiednio malonian dietylu oraz β -ketoestry, w szczególności acetylooctan etylu. Związki te łatwo ulegają deprotonowaniu, a powstałe enolany można wydajnie alkilować, wykorzystując halogenki alkilowe. W kolejnym etapie przeprowadza się hydrolizę grupy estrowej, a następnie dekarboksylację, w wyniku której powstaje odpowiedni kwas karboksylowy lub keton.

Ogólny schemat takiej syntezy, na przykładzie reakcji malonianu dietylu, przedstawiony jest na rysunku poniżej:



- Wykorzystując jako substrat malonian dietylu oraz inne niezbędne odczynniki zaproponuj metodę syntezy kwasu pentanowego, 2-metylobutanowego i cykloheksanokarboksylowego.
- Wykorzystując jako substrat acetylooctan etylu zaproponuj metodę syntezy acetonu, ketonu izopropylowo-metylowego i heptan-2-onu.
- Czy wykorzystując jako substrat malonian dietylu można powyższą metodą otrzymać kwas fenylooctowy?
- Czy wykorzystując jako substrat malonian dietylu można powyższą metodą otrzymać kwas 2,2-dimetylopropionowy (piwalowy)?
- Co jest przyczyną zwiększonej kwasowości acetylooctanu etylu w porównaniu do octanu etylu? Odpowiedź uzasadnij rysując struktury rezonansowe odpowiednich anionów.
- Modyfikując proporcje używanych reagentów można kontrolować przebieg niektórych procesów alkilowania malonianu dietylu α,ω -dihalogenoalkanami, np. 1,3-dibromopropanem (gdzie α <alfa> oznacza pierwszy, a ω <omega> ostatni atom łańcucha węglowego). Tworzenia jakiego produktu można oczekiwać w wyniku reakcji stechiometrycznej (równomolowej) mieszaniny tych substratów, a jakiego wobec znacznego nadmiaru malonianu dietylu? W obu przypadkach należy założyć, że zasada dostępna jest w nadmiarze.
- Zaproponuj metodę otrzymywania acetylooctanu etylu wykorzystując kwas octowy, etanol, oraz niezbędne odczynniki nieorganiczne.

- h.** γ -Butyrolakton poddano działaniu zasady, a otrzymany produkt kondensacji (rozumianej jako addycji aldolowej połączonej z dehydratacją) poddano kwasowej hydrolizie, w wyniku której zaobserwowano wydzielanie się dwutlenku węgla. Produkt tej reakcji przereagowano z nadmiarem kwasu solnego w podwyższonej temperaturze, a następnie poddano działaniu zasady otrzymując związek o masie cząsteczkowej $110 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Podaj wzór strukturalny tego związku, wiedząc, że w jego widmie ^{13}C NMR obserwowane są jedynie 3 sygnały.
- i.** Do rozbudowy szkieletu węglowego β -ketoestrów mogą być wykorzystane między innymi: tlenek etylenu, chlorooctan etylu i akrylan etylu. Podaj końcowy (ostateczny) produkt reakcji każdego z tych reagentów z acetylooctanem etylu, przeprowadzonej w sekwencji: reakcja w warunkach zasadowych $\rightarrow$ hydroliza $\rightarrow$ dekarboksylacja.
- j.** Aceton poddano w warunkach zasadowych reakcji z dwoma molami benzaldehydu otrzymując związek o wzorze $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$. Produkt ten przereagowano ze stechiometryczną ilością malonianu dietylu wobec nadmiaru zasady, a następnie przeprowadzono hydrolizę i dekarboksylację. Podaj strukturę końcowego produktu tej syntezy, pomijając jego budowę stereochemiczną.

ZADANIE B10

Ebuliometria

Wprowadzenie

Zgodnie z prawem Raoult'a prężność cząstkowa składnika P_i jest proporcjonalna do jego ułamka molowego w roztworze x_i , a współczynnikiem proporcjonalności jest prężność pary nasyconej czystej cieczy P_i^* w tej samej temperaturze.

$$P_i = x_i \cdot P_i^*$$

W układzie dwuskładnikowym prężności cząstkowe wynoszą:

$$P_1 = x_1 \cdot P_1^* \quad P_2 = x_2 \cdot P_2^*$$

Jeżeli prężności par nasyconych dwóch składników różnią się o kilka rzędów wielkości, to parą nasyconą nad roztworem jest praktycznie czysty składnik 1.

$$P = P_1 = P_1^* \cdot x_1$$

gdzie: x_1 to ułamek molowy składnika 1 (rozpuszczalnika).

Roztwór taki nazywa się roztworem nielotnego składnika 2 w lotnym rozpuszczalniku 1.

Prężność pary nasyconej nad roztworem substancji nielotnej jest zawsze mniejsza od prężności pary nasyconej czystego rozpuszczalnika $P < P^*$.

Rozpuszczenie substancji nielotnej w rozpuszczalniku powoduje wzrost temperatury wrzenia takiego roztworu w porównaniu do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika. Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu bardzo rozcieńczonego jest proporcjonalne do ułamka molowego rozpuszczonej substancji nielotnej.

$$\Delta T_w \cong \frac{RT_1^*}{\Delta S_1^*} x_2$$

gdzie T_1^* - temperatura wrzenia, ΔS_1^* - entropia parowania rozpuszczalnika

Skład roztworów rozcieńczonych wyraża się jako **molalność** c_2 , której jednostką jest liczba moli składnika 2 w 1000 g rozpuszczalnika 1 (mol/1000g). Ponieważ $n_1 \gg n_2$, można przyjąć, że ułamek molowy składnika 2 jest równy stosunkowi molowemu składników:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$$

Z definicji molalności

$$c_2 = 1000 \frac{n_2}{n_1 \cdot M_1} = x_2 \cdot \frac{1000}{M_1}$$

Tak więc wzór na podwyższenie temperatury wrzenia przyjmuje postać:

$$\Delta T_w = K_{e,1} \cdot c_2,$$

gdzie $K_{e,1}$ to stała ebulioskopowa rozpuszczalnika.

Uwzględniając że:

$$c_2 = 1000 \cdot m_2 / M_2 \cdot m_1$$

otrzymuje się wzór na wyznaczenie masy molowej substancji nielotnej rozpuszczonej w lotnym rozpuszczalniku przez pomiar podwyższenia temperatury wrzenia roztworu w porównaniu do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika.

$$M_2 = \frac{1000 \cdot m_2 \cdot K_{e,1}}{m_1 \cdot \Delta T_w}$$

Zadanie

Celem identyfikacji poddano analizie pewien związek organiczny.

Analiza roztworu po stopieniu badanego związku z sodem nie wykazała obecności chlorowców, azotu i siarki.

Po spaleniu próbki w tlenie stwierdzono, że badany związek zawiera 40,1%_{mas.} węgla i 6,75%_{mas.} wodoru.

Związek dobrze rozpuszcza się w wodzie, słabo w etanolu. Ogrzewany ulega karmelizacji, wykazuje pozytywny wynik próby z odczynnikiem Fehlinga.

Wykonano badania ebuliometryczne i uzyskano następujące dane: dla dwóch roztworów wodnych sporządzonych przez rozpuszczenie 1,952 g związku w 98,7 g wody i 3,836 g w 99,6 g wody uzyskano podwyższenie temperatury wrzenia, odpowiednio o 0,056 K i 0,109 K.

Stała ebulioskopowa wody wynosi 0,51 K·kg·mol⁻¹.

Polecenia:

- a. Znajdź wzór empiryczny badanego związku.
- b. Wyznacz masę molową związku.
- c. Podaj wzór cząsteczkowy związku.
- d. Zaproponuj dodatkowe próby mające na celu jednoznaczną identyfikację związku.

ZADANIE B11

Analiza pirytu

Piryt, disiarczek żelaza(II), jest ważnym surowcem do wytwarzania kwasu siarkowego(VI). Obok FeS_2 w skład minerału wchodzi siarczki cynku, miedzi, ołowiu i arsenu. Obecność arsenu jest szczególnie niepożądana, gdyż zatrzuwa katalizator przy produkcji kwasu siarkowego(VI) metodą kontaktową. Stąd, obok zawartości siarki, zawartość arsenu decyduje o jakości surowca.

Oznaczanie siarki.

Siarkę w pirycie oznaczano w postaci siarczanu. Próbkę surowca (o odpowiedniej masie m) roztwarzano w mieszaninie stężonego kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu chlorowodorowego (3+1). Roztworzenie przeprowadzano na gorąco stosując ogrzewanie na wrzącej łaźni wodnej. Po roztworzeniu próbki usuwano kwas azotowy(V) przez dwukrotne odparowanie zawartości zlewki do sucha ze stężonym kwasem chlorowodorowym (nie przekraczając temperatury 100°C). Do suchej pozostałości po drugim odparowaniu dodano 2 cm^3 stężonego kwasu chlorowodorowego, a po kilku minutach 50 cm^3 wody. Mieszaninę sączono przez sączonek średniej gęstości, po czym sączonek przemyto gorącą wodą. Klarowny przesącz przepuszczano przez kolumnę kationitową w formie wodorowej, po czym kolumnę przemywano wodą do momentu, aż eluat wykaże odczyn obojętny. Wyciek z kolumny przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 i uzupełniono wodą do kreski. Po wymieszaniu, pobrano do dwóch zlewek o pojemności 250 cm^3 próbki po $50,00\text{ cm}^3$ roztworu, ogrzano do wrzenia i dodano 20 cm^3 gorącego, 2,5 % roztworu BaCl_2 (na początku dodaje się po kropli, mieszając roztwór). Wytrącony osad pozostawiono na 1 godzinę, po czym sączono przez sączonek o dużej gęstości. Osad przemywano wodą, po czym przeniesiono go wraz z sączonekiem do zlewki, w której był strącany. Do zlewki dodano $50,00\text{ cm}^3$ mianowanego roztworu EDTA (c_{EDTA}), 5 cm^3 stężonego roztworu amoniaku, przykryto zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewano przez 10 min do rozpuszczenia osadu. Rozcieńczono wodą do ok. 100 cm^3 , dodano 5 cm^3 buforu amoniakalnego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano mianowanym roztworem magnezu (c_{Mg}) do pierwszej zmiany zabarwienia z niebieskiej na fioletową (zużywając $V_{\text{Mg}}\text{ cm}^3$). Na podstawie wyniku miareczkowania i równań zachodzących reakcji obliczono zawartość siarki w próbce poddanej analizie.

Miano roztworu EDTA wyznaczano miareczkując, wobec czerni eriochromowej T, porcje ($25,00\text{ cm}^3$) roztworu magnezu o stężeniu c_{Mg} , zużywając średnio $24,93\text{ cm}^3$ titranta.

Oznaczanie arsenu.

Próbkę pirytu o masie m_{pir} roztwarzano na zimno w 120 cm^3 mieszaniny stężonych kwasów azotowego(V) i chlorowodorowego (3+1). Po 30 minutach roztwór odparowano do sucha. Następnie dodano 20 cm^3 stężonego kwasu chlorowodorowego i znów odparowano do sucha, po czym jeszcze raz powtórzono ostatnią operację. Następnie dodano 25 cm^3 stężonego kwasu chlorowodorowego, 75 cm^3 wody i ogrzano do rozpuszczenia soli żelaza. Przeniesiono roztwór do kolby destylacyjnej o pojemności 500 cm^3 , dodano 100 cm^3 stężonego HCl i 15 cm^3 roztworu redukcyjnego (33g siarczanu hydrazyny i 66 g KBr w 1 dm^3 roztworu). Ogrzewano ciecz w kolbie do wrzenia i destylowano AsCl_3 zbierając wyciek z chłodnicy w zlewce ze 100 cm^3 wody. Oddestylowano 100 cm^3 roztworu, co umożliwia wydzielenie całej ilości arsenu. Z tego roztworu, po dodaniu stężonego HCl, strącono osad siarczku arsenu, odsączono na tyglu z dnem porowatym, przemywano wodą, wysuszono do stałej masy i zważono. Znając masę As_2S_3 m_{AsS} oraz masę wyjściową próbki obliczono zawartość arsenu w badanej próbce.

Oznaczenie żelaza

Jony żelaza zatrzymane na kationicie (przy oznaczaniu siarki) wymyto 50 cm³ kwasu chlorowodorowego o stężeniu 4 mol·dm⁻³, a uzyskany eluat ogrzano do wrzenia. Dodawano po kropli 10% roztwór chlorku cyny(II) aż do odbarwienia roztworu i jeszcze dwie krople. Roztwór ostudzono i dodano szybko 10 cm³ 5% roztworu chlorku rtęci(II). Zawiesinę rozcieńczono wodą do 150 cm³, po czym dodano 25 cm³ mieszaniny R-Z. (Mieszanina R-Z zawiera siarczan(VI) manganu, kwas fosforowy(V) i kwas siarkowy(VI).) Zawartość kolby miareczkowano roztworem KMnO₄ o stężeniu 0,0200 mol·dm⁻³ do trwałego (ok. 30 s) lekko różowego zabarwienia, zużywając średnio V_{Mn} cm³ titranta. Na podstawie wyników miareczkowania i zachodzących równań reakcji obliczono zawartość żelaza w próbce pirytu.

Polecenia:

- Podaj równania reakcji roztworzenia FeS₂ i As₂S₃ (równania połówkowe).
- Podaj równania reakcji przebiegających podczas oznaczania zawartości siarki. Wyprowadź wzór na obliczanie zawartości siarki w próbce.
- Podaj równania reakcji przebiegających podczas oznaczania zawartości arsenu w próbce. Wyprowadź wzór na obliczanie zawartości arsenu w próbce.
- Podaj równania reakcji przebiegających podczas oznaczania zawartości żelaza w próbce. Wyprowadź wzór na obliczanie zawartości żelaza w próbce.
- Oblicz zawartość FeS₂ w próbce, oszacuj zawartość zanieczyszczeń (poza As₂S₃) mając następujące dane:

$$m = 0,5145 \text{ g}; c_{\text{Mg}} = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}; V_{\text{Mg}} = 17,34 \text{ cm}^3; m_{\text{pir}} = 10,00 \text{ g}; m_{\text{AsS}} = 0,0523 \text{ g}; V_{\text{Mn}} = 38,6 \text{ cm}^3.$$

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

S – 32,06, Fe – 55,85, As – 74,92

Miareczkowa analiza ilościowa

Celem miareczkowej analizy ilościowej jest określanie zawartości oznaczanych substancji (analitów) w badanych roztworach (po przeprowadzeniu do roztworu badanych próbek). Wpływ na wynik oznaczenia mają wszystkie operacje, jakie wykonuje się podczas całego toku analizy, w tym sposób postępowania analitycznego stosowany do dokładnego lub przybliżonego odmierzania substancji.

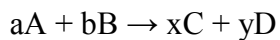
Przed wykonaniem oznaczenia należy starannie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy zwrócić na pojęcia „dokładnie” i „około”.

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do $0,01\text{ cm}^3$) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzania. Pod pojęciem około należy rozumieć, że odmierzenie ilości z tolerancją $\pm 10\%$ nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzanie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok. 70 cm^3 , a pobrano dokładnie $25,00\text{ cm}^3$ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm^3 wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności $50,00\text{ cm}^3$. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzania części roztworu próbki pobieranej do analizy.

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym wariantie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkacymetrii, w drugim wariantie sporządza się roztwór kwasu szczawowego przez rozpuszczenie odważki tego kwasu i przeniesienie ilościowe do kolby miarowej.

Podstawą chemicznej analizy ilościowej jest reakcja przebiegająca z odpowiednią szybkością, dużą wydajnością i ściśle określoną stechiometrią. Podstawowe typy reakcji wykorzystywane w chemicznej analizie ilościowej to reakcje zobojętniania, utleniania-redukcji, tworzenia kompleksów i strącania osadów. Wszystkie wymienione typy reakcji są wykorzystywane w analizie miareczkowej, opartej na określonej stechiometrii reakcji chemicznej. Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu zawierającego substancję oznaczaną dodaje się z biurety porcjami (miareczkami) roztwór o znanym stężeniu (titranta) w takiej ilości, by uzyskać całkowite przereagowanie substancji oznaczanej z titrantem. Koniec miareczkowania rozpoznaje się najczęściej po zmianie barwy miareczkowanego roztworu. Po zakończeniu miareczkowania odczytuje się z biurety objętość zużytego roztworu miareczkującego, co w powiązaniu ze znajomością stężenia tego roztworu pozwala obliczyć liczbę moli substancji wprowadzonej z roztworem titranta. Uwzględniając równanie zachodzącej podczas miareczkowania reakcji wiadomo, w jakim stosunku reagują substraty, a stąd oblicza się liczbę moli substancji

oznaczanej. Po uwzględnieniu masy 1 mola substancji oznaczanej znajduje się masę, w g lub mg, substancji obecnej w roztworze miareczkowanym. Przykładowo reakcja substancji oznaczanej A z titrantem B przebiega wg równania:



Uzyskano w wyniku miareczkowania objętość V_B titranta o stężeniu c_B . Liczba moli substancji A, n_A , w miareczkowanej próbce wyniesie:

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot n_B = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

Uwzględniając masę 1 mola substancji A, M_A , masa substancji A, m_A , będzie równa: $m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$

Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w g/mol równa się liczbowo mg/mmol . W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

Do dokładnego odmierzania żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzanie cieczy do 50,0; 25,0 cm^3 (z dokładnością 0,05 cm^3) lub 10,0 cm^3 (z dokładnością do 0,02 cm^3). Do tej grupy naczyń zaliczyć należy i inne naczynia jednomiarowe, jak kolby miarowe o pojemności 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0 i 1000,0 cm^3 służące do dokładnego określania objętości cieczy, w jakiej np. rozpuszczono analizowaną próbkę. Każde naczynie miarowe posiada tzw. kreskę, do której należy dane naczynie wypełnić cieczą tak, by dolny menisk pokrywał się z kreską. Zasada ta nie dotyczy cieczy nieprzezroczystych (np. roztwór KMnO_4), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

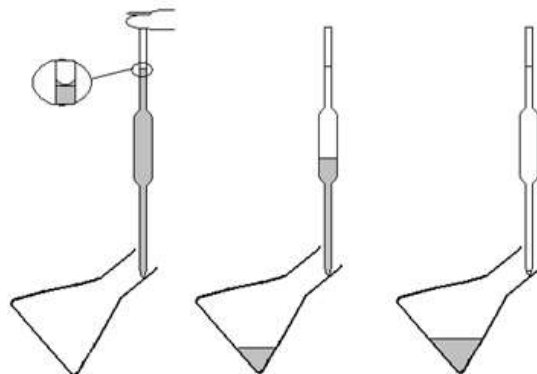
Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję cieczy (zwykle z kolby miarowej lub butelki) jak też, by nie rozcieńczyć porcji roztworu w pipecie. Chcąc odmierzyć poprawnie za pomocą pipety (odpipetować) dokładną objętość cieczy należy wykonać następujące czynności:

- przemyć pipetę wodą, pozostawić na chwilę w pozycji pionowej celem obcieknięcia, osuszyć bibułą zewnętrzną ścianki. Jeśli pipeta jest czysta, a tylko taką można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

- włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do poziomu jednej trzeciej objętości pipety (pamiętając, by wylot pipety cały czas był zanurzony w cieczy), zamknąć szybko pipetę palcem wskazującym, wyciągnąć ją i przemyć pobieranym roztworem wewnętrzną ściankę pipety przez odpowiednie pochylenie i obracanie, a następnie wypuścić ciecz do zlewki, w której zbiera się roztwory odpadowe,

- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz,

lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetą dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę



należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzenie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydumuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

Cała odmierzona porcja cieczy powinna znaleźć się na dnie naczynia, do którego była wypuszczana. Tak więc miejsca, gdzie dotykała pipeta przy wypuszczaniu cieczy (brzezi naczynia do miareczkowania lub szlif kolby miarowej) należy zmyć do wnętrza strumieniem wody z tryskawki.

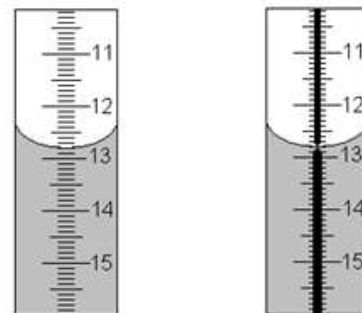
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne przeprowadzenie miareczkowania wymaga przestrzegania pewnych reguł i wykonania następujących czynności:

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na ścianie nie mogą pozostawać kropelki cieczy,
- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ścianie 2-3 porcje titranta o objętości ok. 10 cm^3
- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,
- kropkę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. $1\text{--}2\text{ cm}^3$ objętość titranta wyznaczoną w pierwszym miareczkowaniu, a następnie domiareczkuje po kropli bacznie obserwując zmianę barwy roztworu. Wynik miareczkowania orientacyjnego odrzuca się, a z dwóch kolejnych oblicza średnią, przy czym odczytane objętości nie powinny się różnić więcej niż $0,1\text{ cm}^3$. Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

Prawidłowy odczyt wyniku miareczkowania dla biurety z paskiem i biurety normalnej pokazano na rysunku

Miareczkowanie wobec „świadka”. W niektórych miareczkowaniach, zmiana barwy roztworu wskazująca na koniec miareczkowania nie jest zbyt wyraźna. Ułatwieniem rozpoznania końca miareczkowania jest miareczkowanie wobec tak zwanego świadka, czyli roztworu porównawczego, którym jest roztwór próbki ze wskaźnikiem dodanym przed miareczkowaniem. Koniec miareczkowania ustala się obserwując różnice w zabarwieniu pomiędzy roztworem miareczkowanym a świadkiem.



Kolby miarowe używane są najczęściej do przygotowywania roztworów o określonym stężeniu lub roztworów analizowanych próbek. Ponieważ są naczyniami miarowymi kalibrowanymi „na wlew” (producent zapewnia, że wlana objętość cieczy równa nominalnej objętości kolby wypełni ją do kreski) na ogół nie używa się ich do odmierzania porcji roztworu.

Do odmierzania przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe

(typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm³). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm³) służą do odmierzenia przybliżonej objętości cieczy. Czasami wystarcza dokładność, jaką pozwala osiągnąć zlewka lub kolba stożkowa z naniesioną podziałką.

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy umożliwiający prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, odmierzania orientacyjnych objętości cieczy, przeprowadzenia niektórych reakcji. Do mieszania zawartości zlewki służy bagietka szklana. Podczas ogrzewania w zlewce musi być umieszczona bagietka, zapobiegająca przegrzewaniu się cieczy, a zlewka powinna być przykryta szkiełkiem zegarkowym. Bagietka służy także do tak zwanego ilościowego przenoszenia roztworu ze zlewki do kolby miarowej.

Kolejnym ważnym naczyniem szklanym jest kolba stożkowa. W niej przeprowadza się miareczkowania. Umieszcza się w niej roztwór oznaczanej substancji i wskaźnik, którego zmiana barwy następuje po całkowitym przereagowaniu substancji oznaczanej z roztworem użytym do miareczkowania – titrantem. Jej kształt umożliwia łatwe mieszanie zawartości, dzięki czemu porcje dodawanego z biurety roztworu odczynnika miareczkującego, titranta, mogą szybko reagować z oznaczanym składnikiem roztworu. Jeśli miareczkowanie poprzedza operacja wymagająca zamkniętego naczynia, stosuje się kolby stożkowe ze szlifem.

Statyw – służy do przytrzymania w odpowiednim uchwycie (łapie) biurety lub kółka do lejka. Uchwyt ten jest mocowany do statywu za pomocą łącznika.

Tryskawka – służy do dopełniania do kreski wodą destylowaną kolb miarowych, do zmywania z brzegów naczyń lub ze szlifów i korka resztek roztworów z zawartym w nich analitem. Należy pamiętać, by pod koniec miareczkowania ścianki kolby spłukać wodą. W czasie uzupełniania tryskawki wodą destylowaną należy zadbać, by wykręcana z niej rurka nie była kładziona na stole laboratoryjnym, który jest „brudny” w porównaniu z czystością wody destylowanej.

Kalendarz 65. Olimpiady Chemicznej

Etap Wstępny

- wrzesień - październik** - samodzielna praca zawodników
- 21.10.2018** - zakończenie rejestracji internetowej
- 27.10.2018** - ostateczny termin przysyłania prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych

I Etap

- 24.11.2018** (sobota) godz. 11.00 - rozwiązywanie zadań teoretycznych w miejscach podanych przez Komitety Okręgowe.

II Etap

zawody organizowane przez Komitety Okręgowe:

- 01.02.2019** (piątek) godz. 12.00 - część teoretyczna
- 02.02.2019** (sobota) godz. 9.00 - część laboratoryjna

III Etap

zawody organizowane przez KG w Warszawie:

- 29.03.2019** (piątek) godz. 14.00 - część laboratoryjna
- 30.03.2019** (sobota) godz. 8.30 - część teoretyczna

Uwaga! W etapie wstępnym uczniowie rozwiązują zadania części A i przekazują swoje prace nauczycielom, którzy je sprawdzają. Praca musi być podpisana imieniem i nazwiskiem zawodnika. Należy też podać adres e-mail zawodnika. Pozytywnie ocenione prace nauczyciele przysyłają do Komitetów Okręgowych Olimpiady do dnia **27.10.2018r.** Sekretarze Okręgów weryfikują listę zarejestrowanych usuwając z niej osoby, które nie rozwiązały zadań etapu wstępnego.

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ROZWIĄZANIE ZADANIA A1

W badaniach kinetyki reakcji stwierdzono, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężeń molowych reagentów podniesionych do potęg. Często wykładniki tych potęg są liczbami naturalnymi lub prostymi ułamekami. W związku z tym możemy zapisać ogólnie:

$$v = \text{szybkość reakcji} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

gdzie współczynnik k jest wielkością charakterystyczną dla danej reakcji, nazywaną stałą szybkości tej reakcji, $[A]$ oraz $[B]$ są stężeniami substratów, natomiast „a” oraz „b” wykładnikami potęg, niezależnymi od współczynników stechiometrycznych, określanymi jako cząstkowe rzędy reakcji.

W reakcji pierwszego rzędu równanie kinetyczne ma postać:

$$v = \text{szybkość zużycia substancji A} = k \cdot [A]$$

Ścisłą definicję chwilowej szybkości reakcji możemy zapisać jako:

$$v = \text{szybkość zużycia substancji A} = - \frac{d[A]}{dt}$$

Podstawiając otrzymujemy:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Metoda rozwiązywania tego równania różniczkowego wymaga scałkowania tego równania w odpowiednich granicach i wykracza poza materiał szkoły średniej. Warto jednak zauważyć, że równanie to dla reakcji różnych rzędów będzie wyglądało zawsze bardzo podobnie, a jedyną różnicą będzie różny wykładnik przy stężeniu $[A]$. Ogólnym rozwiązaniem równania:

$$[A]^n d[A] = -kdt$$

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.

W naszym przypadku $n = -1$, co oznacza że otrzymujemy ostatecznie wzór, dzięki któremu możemy obliczyć $[A]$ w dowolnym czasie od rozpoczęcia reakcji:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Często interesuje nas także czas połowicznej przemiany (czas połowicznego zaniku) substancji A, czyli czas po którym połowa początkowej ilości substratów przereaguje. Podstawiając do wzoru wyprowadzonego powyżej $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ otrzymujemy:

$$\ln \frac{1/2 \cdot [A]_0}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln(1/2) = -kt$$

$$t = \ln(1/2) / -k = \ln 2 / k$$

a. Stężenie H_2O_2 po 45 sekundach, czyli po 3/4 minuty wynosi:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 = -0,041 \text{ min}^{-1} \cdot 3/4 \text{ min} + \ln[0,2] = -1,64$$

$$[A] = e^{-1,64} = 0,19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. Czas, po upływie którego stężenie spadnie do $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obliczamy z tego same wzoru:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} : (-k) = t$$

$$\ln \frac{0,05}{0,2} : (-0,0410) = t$$

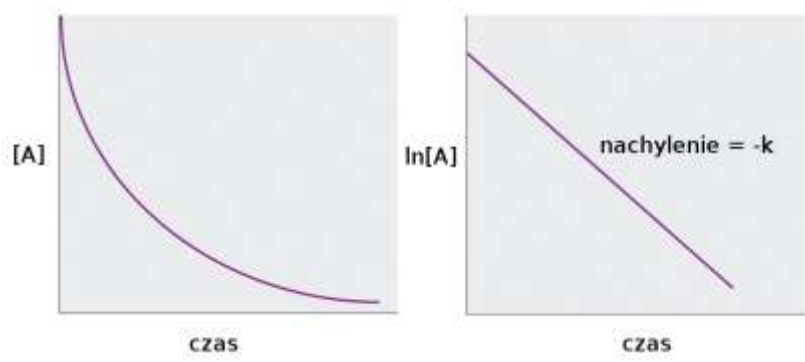
$$t = 33,8 \text{ min}$$

c. Połowa próbki ulegnie rozkładowi po czasie:

$$t = \ln(1/2) / -k = \ln 2 / k$$

$$t = 0,693 / 0,0410 = 16,9 \text{ min}$$

d. Dla reakcji pierwszego rzędu prostoliniowy wykres otrzymuje się w układzie współrzędnych: $\ln[A]$ w funkcji czasu.



ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

a.

A	BaCO ₃	węglan baru
B	CO ₂	dwutlenek węgla (tlenek węgla(IV))
C	BaO	tlenek baru
D	O ₂	tlen
E	BaO ₂	nadtlenek baru
F	BaSO ₄	siarczan(VI) baru
G	H ₂ O ₂	nadtlenek wodoru

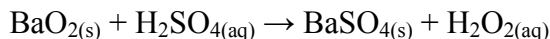
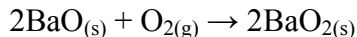
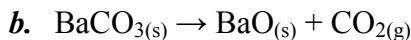
Tok rozumowania:

Informacja o tym, że gazowy tlenek **B** jest odpowiedzialny za zachodzenie zjawisk krasowych pozwala przypuszczać, że jest to dwutlenek węgla. Idąc dalej tym tokiem rozumowania można przypuszczać, że sól **A** jest węglanem pewnego berylowca. Ogólnie reakcję rozkładu takiej soli można zapisać:



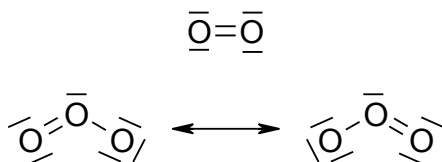
Z informacji podanych w zadaniu wynika, że $\frac{M_{\text{MO}}}{M_{\text{MCO}_3}} \approx 0,78$, co w połączeniu z podanymi masami molowymi berylowców pozwala jednoznacznie stwierdzić, iż sól **A** jest węglanem baru, z związek **C** jest tlenkiem baru ($M_{\text{BaO}} = 153,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{BaCO}_3} = 197,34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\frac{M_{\text{BaO}}}{M_{\text{BaCO}_3}} = 0,777$). Gaz **D** można zidentyfikować jako tlen na podstawie informacji o tym, że w wyniku wyładowań atmosferycznych z ditlenu (O₂) powstaje ozon złożony z cząsteczek trójatomowych O₃.

Reakcja tlenu z tlenkiem baru musi polegać na reakcji anionów tlenkowych z tlenem, ponieważ w wyniku reakcji produktu z kwasem siarkowym(VI) otrzymany został siarczan(VI) baru, co oznacza, że kationy Ba^{2+} nie brały udziału w reakcji z tlenem. Aniony tlenkowe i tlen mogą ulec reakcji synproporcjonacji *redox* prowadzącej do anionów nadtlennokowych. Zatem związek **E** to nadtlenek baru BaO_2 . Reakcja nadtlenu baru z kwasem siarkowym(VI) prowadzi do nadtlenu wodoru (związek **G**) i wspomnianego już siarczanu(VI) baru (sól **F**).



c. Ze stechiometrii reakcji tworzenia nadtlenu baru wynika, że z 2,320 g tlenku baru powinno powstać 2,320 g · (169,33 g / 153,33 g) = 2,562 g nadtlenu baru. Dlatego przy stuprocentowej wydajności reakcji przyrost masy wynosi 0,242 g. W przypadku reakcji opisanej w zadaniu przyrost masy wyniósł 2,538 g – 2,320 g = 0,218 g. Wydajność wynosi zatem 0,218 g / 0,242 g = 90,1%.

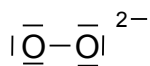
d. Tlen występuje w postaci dwóch odmian alotropowych ditlenu (O_2) i ozonu (O_3). Poniżej przedstawione są ich wzory elektronowe:



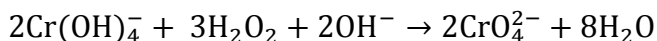
Na podstawie powyższych wzorów elektronowych można stwierdzić, że rząd wiązania w cząsteczce ditlenu wynosi 2, a w cząsteczce ozonu rząd obu wiązań O–O wynosi 1,5. Wobec tego wiązania O–O w ozonie są równej długości i są dłuższe niż w cząsteczce ditlenu. Długości te wynoszą odpowiednio 1,278 i 1,207 Å.

Wyjaśnienie: żadna z powyższych dwóch struktur rezonansowych (wzorów mezomerycznych) ozonu, podobnie jak żadna ze struktur rezonansowych benzenu, nie przedstawiają rzeczywistej struktury elektronowej ozonu. Nie należy ich również traktować jako dwóch izomerów, pomiędzy którymi ustala się równowaga. Rzeczywista struktura elektronowa ozonu jest złożeniem (superpozycją) obu struktur rezonansowych, z których każda jest równocenna, tzn. ma taki sam udział w strukturze rzeczywistej. Dlatego oba wiązania O–O w cząsteczce ozonu są jednakowej długości i mają rząd równy 1,5. Elektrony π są w cząsteczce ozonu zdelokalizowane w obszarze całej molekuły.

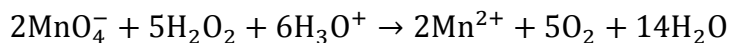
e. Wzór elektronowy anionów nadtlennokowych:



f. Nadtlenek wodoru wykazuje zarówno właściwości utleniające jak i redukujące. Jego właściwości utleniające manifestują się w reakcji z anionami tetrahydroksochromianowymi(III) w środowisku zasadowym:



Natomiast właściwości redukujące nadtlenu wodoru można wykazać w reakcji z anionami manganianowymi(VII) w środowisku kwasowym:



ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

- a. Przedstawiony układ to ogniwo stężeniowe, zbudowane z dwóch jednakowych elektrod metalicznych, zanurzonych w roztworach z jonami tego metalu o różnych stężeniach ($c_1 < c_2$). Zgodnie z *Konwencją Sztokholmską* w prawym półogniwie (katodzie) zachodzi redukcja, w lewym (anodzie) utlenianie:



Równanie Nernsta dla stosowanych elektrod przedstawia równanie:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Ag}^+}$$

E – potencjał elektryczny półogniwa Ag^+/Ag [V], E^0 – potencjał standardowy półogniwa Ag^+/Ag [V]

T – temperatura [K]; R – uniwersalna stała gazowa $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, z – liczba elektronów biorących udział w reakcji, F – stała Faradaya (ładunek 1 mola elektronów) $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

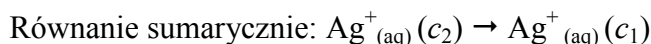
Siła elektromotoryczna ogniwa ε to różnica potencjału katody i anody:

$$\varepsilon_{\text{ogniwa}} = E_{\text{katody}} - E_{\text{anody}} = E_P - E_L$$

$$\varepsilon_{\text{ogniwa},1} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_2 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln c_1$$

$$\varepsilon_{\text{ogniwa},1} = \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{c_{\text{Ag}^+(c_2)}}{c_{\text{Ag}^+(c_1)}} = \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \ln \frac{0,2}{0,1} = 0,0257 \cdot 0,6932 = 0,018 \text{ V}$$

Katodą jest zatem półogniwo o wyższym stężeniu $\text{Ag}^+ (c_2)$, anodą półogniwo o niższym stężeniu (c_1):



(Równanie otrzymane po zbilansowaniu liczby elektronów w reakcjach półówkowych analogicznie jak w reakcjach redoks).

Alternatywna droga rozwiązania prowadzi przez równanie Nernsta w postaci opisującej zależność siły elektromotorycznej ogniwa ε od stężeń substancji zaangażowanych w biegnącą w nim reakcję redoks:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(c_r^{v_r} c_s^{v_s})_{\text{prod}}}{(c_1^{v_1} c_2^{v_2})_{\text{substr}}}$$

Wynika ona z relacji między siłą elektromotoryczną ogniwa (ε) a entalpią swobodną reakcji biegnącej w ogniwie: $\Delta G = -zF\varepsilon$, zastosowanej do ogólnego związku między termodynamiczną siłą napędową reakcji (ΔG) i aktualnymi stężeniami reagentów:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(c_r^{v_r} c_s^{v_s})_{\text{prod}}}{(c_1^{v_1} c_2^{v_2})_{\text{substr}}}$$

c – stężenia reagentów (w liczniku iloczyn stężeń/ciśnień produktów reakcji, w mianowniku iloczyn stężeń/ciśnień substratów podniesionych do „ v ”)

v – współczynnik stechiometryczny danego reagenta (w tym zapisie jest zawsze liczbą dodatnią)

W rozważanym procesie $z = 1$ (liczba elektronów w reakcjach półówkowych układu Ag^+/Ag)

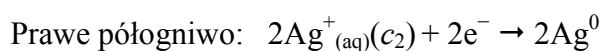
$$\varepsilon_1 = E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Ag}^+(c_1)}}{c_{\text{Ag}^+(c_2)}} = -\frac{8,314 \cdot 298}{96500} \ln \frac{0,1}{0,2} = -0,0257 \cdot (-0,6932) = 0,018 \text{ V}$$

Otrzymany wynik jest dodatni, a więc w realnie pracującym ogniwie na elektrodzie zanurzonej w roztworze o stężeniu c_1 zachodzi utlenianie, a więc jest to anoda. Na elektrodzie zanurzonej w roztworze o stężeniu c_2 zachodzi redukcja, a więc jest to katoda.

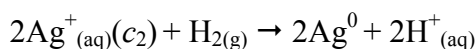
- b.** Półogniwo lewe jest tzw. standardową elektrodą wodorową, dla której potencjał standardowy $E^0 = 0$ w każdej temperaturze. W takim półogniwie stężenie jonów $\text{H}^+ = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zatem siła elektromotoryczna tego ogniwa jest równa potencjałowi elektrody Ag^+/Ag , wyznaczonemu przez stężenie c_2 jonów Ag^+ :

$$\varepsilon_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+(c_2)} = 0,800 + \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \ln 0,2 = 0,800 - 0,041 = 0,759 \text{ V}$$

Elektroda $\text{Ag}^+(c_2)/\text{Ag}$ ma wyższy potencjał elektryczny niż elektroda wodorowa, zatem $\text{Ag}^+(c_2)/\text{Ag}$ jest katodą (zachodzi na niej proces redukcji jonów Ag^+), a elektroda wodorowa jest anodą, na której zachodzi utlenianie cząsteczkowego wodoru do jonów H^+ :



Równanie sumaryczne - po dodaniu stronami reakcji półowkowych:



Na podstawie powyższej reakcji analogiczny wynik można otrzymać wykorzystując równanie Nernsta dla ogniwa złożonego z elektrody $\text{Ag}^+(c_2)/\text{Ag}$ i standardowej elektrody wodorowej

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Ag}^+}^2} = 0,800 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{1}{0,2^2} = 0,800 - 0,0128 \cdot 3,2189 = 0,759 \text{ V}$$

- c.** Iloczyn rozpuszczalności AgCl : $K_{\text{S0}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}$

Poprzez pomiar siły elektromotorycznej ε_3 ogniwa można wyznaczyć stężenie jonów Ag^+ w roztworze.

Podobnie jak w punkcie b, skoro lewe półogniwo jest nadal standardową elektrodą wodorową o zerowym potencjale elektrycznym, siła elektromotoryczna ogniwa jest równa potencjałowi elektrycznemu prawego półogniwa:

$$\varepsilon_3 = 0,498 \text{ V} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+}$$

Zatem stężenie Ag^+ w nasyconym wodnym roztworze AgCl wynosi:

$$\ln c_{\text{Ag}^+} = \frac{F(\varepsilon_3 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0)}{RT} = \frac{96500(0,498 - 0,800)}{8,314 \cdot 298} = -11,7627$$

$$c_{\text{Ag}^+} = 7,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Alternatywnie można wyznaczyć to stężenie z wyrażenia na siłę elektromotoryczną ogniwa, tak jak w punkcie **b**:

$$\varepsilon_3 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Ag}^+}^2} = 0,800 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{1}{c_{\text{Ag}^+}^2}$$

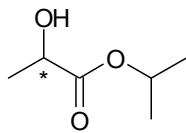
$$0,498 = 0,800 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{1}{c_{\text{Ag}^+}^2}$$

Zatem iloczyn rozpuszczalności AgCl:

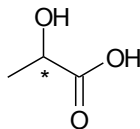
$$K_{\text{S0}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = (c_{\text{Ag}^+})^2 = 6,07 \cdot 10^{-11}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

a.



X



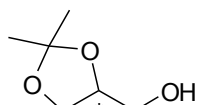
A

(kwas mlekowy)

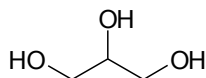


B

(izopropanol)



Y



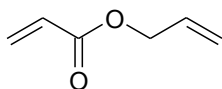
C

(gliceryna)

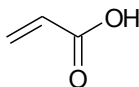


D

(aceton)

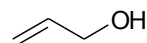


Z



E

(kwas akrylowy)

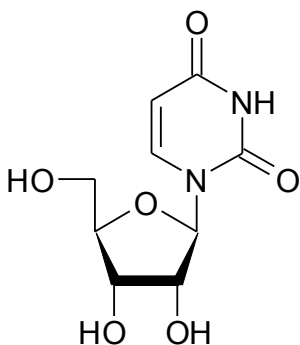


F

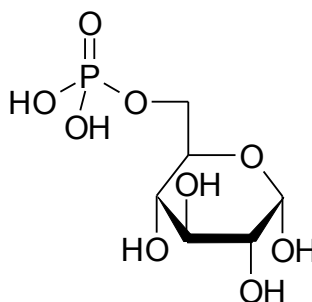
(alkohol allilowy)

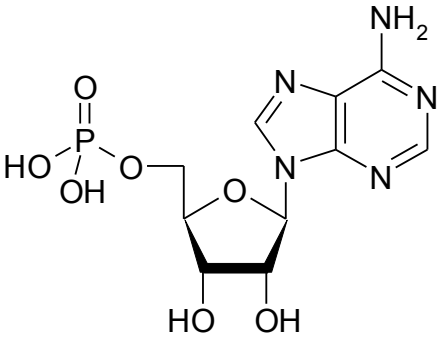
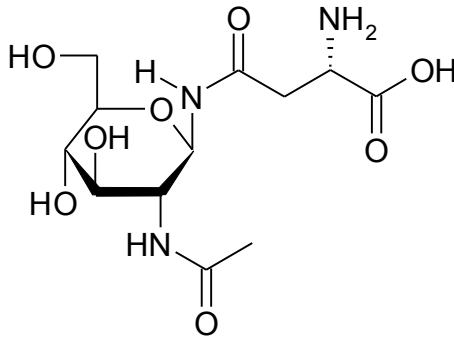
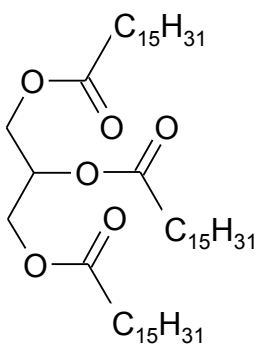
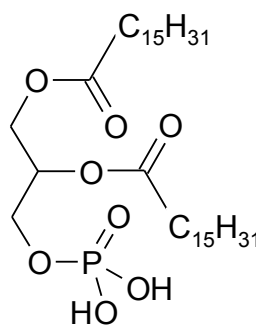
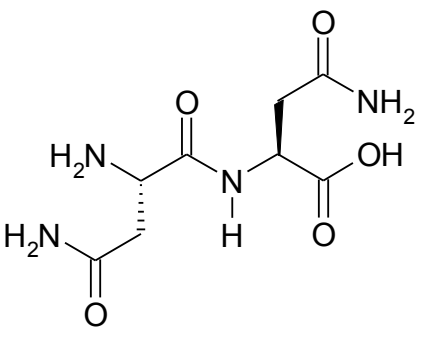
ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

a.



b.



<i>c.</i> 	<i>d.</i> 
<i>e.</i> 	<i>f.</i> 
<i>g.</i>	

* W podanych tu wzorach nie uwzględniono jonizacji polarnych grup funkcyjnych (reszt fosforanowych, grup karboksylowych, grup aminowych).

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

a. Równanie kinetyczne: $v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_6]_0} = -kt$$

$$\ln[\text{C}_2\text{H}_6] = -kt + \ln[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = -5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 600 \text{ s} + \ln[2] = 0,36$$

$$[\text{C}_2\text{H}_6] = e^{0,36} = 1,43 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- b.** Równanie kinetyczne dla tej reakcji możemy zapisać ogólnie jako: $v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]^y$, gdzie x i y są nieznanymi wykładnikami potęg.

Obliczenia przeprowadzamy dla zmiennego stężenia jednego z reagentów, przy zachowanym stałym stężeniem drugiego. Sprawdźmy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ w zależności od tego stężenia:

- dla stężenia **1**: $v_0/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 4,54/0,30 = 15,1$

- dla stężenia **2**: $v_0/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 6,65/0,44 = 15,1$

Ponieważ ułamki $v_0/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$.

Analogicznie sprawdzimy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\text{I}^-]_0$ w zależności od tego stężenia:

- dla stężenia **2**: $v_0/[\text{I}^-]_0 = 6,65/0,42 = 15,8$

- dla stężenia **3**: $v_0/[\text{I}^-]_0 = 3,80/0,24 = 15,8$

Ponieważ ułamki $v_0/[\text{I}^-]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[\text{I}^-]$.

Ostateczne równanie kinetyczne dla tej reakcji ma postać: $v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$. Obliczamy wartość stałej szybkości reakcji z tego wzoru:

$$v = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

$$k = v/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] = 4,54/(0,30 \cdot 0,42) = 36 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c.** W reakcji drugiego rzędu równanie kinetyczne ma postać:

$$v = \text{szybkość zużycia substancji A} = k \cdot [\text{A}]^2$$

Na podstawie materiału przedstawionego w rozwiązaniu zadania 1 w części A możemy rozwiązać to równanie. W naszym przypadku $n = -2$, co oznacza że wzór, dzięki któremu możemy obliczyć $[\text{A}]$ w dowolnym czasie od rozpoczęcia reakcji to:

$$\frac{1}{[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]} = -kt$$

$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$$

Podstawiając dane do wzoru otrzymujemy:

$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt = \frac{1}{1} + 0,54 \cdot 60 = 33$$

$$[\text{A}] = 1/33 = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- d.** Równanie kinetyczne dla tej reakcji możemy zapisać ogólnie jako: $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^x [\text{I}^-]^y [\text{H}^+]^z$, gdzie x , y oraz z są nieznanymi wykładnikami potęg.

Sprawdźmy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ w zależności tylko od tego stężenia:

- dla stężenia **1**: $v_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3}/0,20 = 0,01$

- dla stężenia **2**: $v_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-3}/0,40 = 0,01$

Ponieważ ułamki $v_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Sprawdźmy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\Gamma]_0$ w zależności tylko od tego stężenia:

- dla stężenia **1**: $v_0/[\Gamma]_0 = 2 \cdot 10^{-3}/0,010 = 0,2$

- dla stężenia **3**: $v_0/[\Gamma]_0 = 8 \cdot 10^{-3}/0,020 = 0,4$

Ponieważ ułamki $v_0/[\Gamma]_0$ nie mają stałej wartości, nie jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[\Gamma]$. Sprawdźmy więc, jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\Gamma]_0$ w zależności od kwadratu tego stężenia:

- dla stężenia **1**: $v_0/[\Gamma]_0^2 = 2 \cdot 10^{-3}/(0,010)^2 = 20$

- dla stężenia **3**: $v_0/[\Gamma]_0^2 = 8 \cdot 10^{-3}/(0,020)^2 = 20$

Ponieważ ułamki $v_0/[\Gamma]_0^2$ mają stałą wartość, jest to reakcja drugiego rzędu względem $[\Gamma]$.

Sprawdźmy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[H^+]_0$ w zależności tylko od tego stężenia:

- dla stężenia **3**: $v_0/[H^+]_0 = 8 \cdot 10^{-3}/0,010 = 0,8$

- dla stężenia **4**: $v_0/[H^+]_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}/0,020 = 0,8$

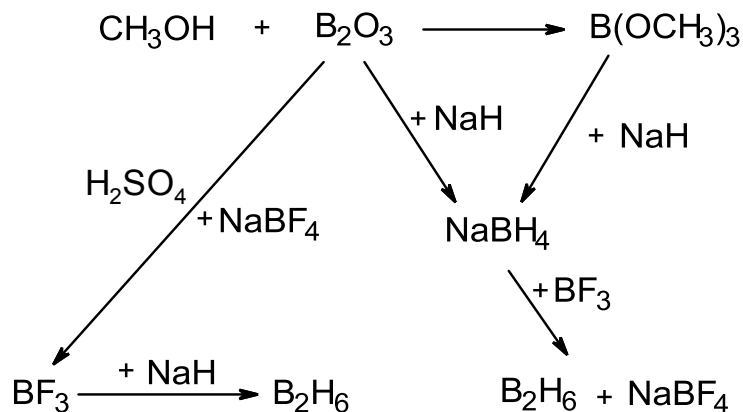
Ponieważ ułamki $v_0/[H^+]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[H^+]$.

Ostateczne równanie kinetyczne dla tej reakcji ma postać: $v = k \cdot [H_2O_2][\Gamma]^2[H^+]$ i jest to reakcja czwartego rzędu, w której jony Γ oraz H^+ są katalizatorami. Częstkowe rzędy reakcji wynoszą odpowiednio 1 (względem H_2O_2), 2 (względem Γ) oraz 1 (względem H^+).

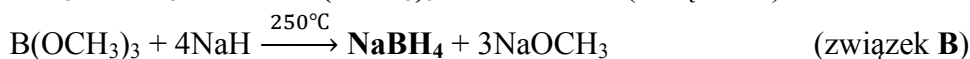
ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

a. Na **A** – $B(OCH_3)_3$; **B** – $NaBH_4$; **C** – BF_3 ; **D** – B_2H_6 ; **E** – $NaBF_4$

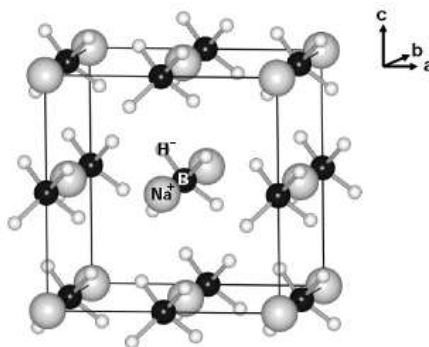
Schemat zachodzących reakcji:



b. Powyższy schemat przedstawia następujące reakcje:



- c. NaBH_4 (związek **B**) ma strukturę chlorku sodu, w której aniony chlorkowe Cl^- zastąpione są poprzez tetraedry $[\text{BH}_4]^-$. Komórka elementarna tego związku jest następująca:



- d. W przypadku sieci typu F w obrazie dyfrakcyjnym występują tylko refleksy posiadające wskaźniki Millera h, k, l albo wszystkie parzyste albo wszystkie nieparzyste. Na tej podstawie można więc wyznaczyć wskaźniki pierwszych trzech refleksów na dyfraktogramie proszkowym. Będą to kolejno refleksy: (1 1 1), (2 0 0) i (2 2 0).

Na podstawie równania Braggów–Wulfa $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ można wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe odpowiadające trzem refleksom widocznym na dyfraktogramie proszkowym związku **B**, a leżących przy kątach $25,09^\circ$, $29,05^\circ$ i $41,53^\circ$. Wynoszą one odpowiednio:

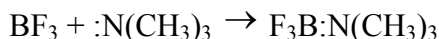
$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} = \frac{1,5406}{2 \cdot \sin(25,09^\circ)} = 3,546 \text{ \AA}, d_{200} = 3,071 \text{ \AA} \text{ i } d_{220} = 2,173 \text{ \AA}$$

Na podstawie równania kwadratowego dla układu regularnego $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ można następnie obliczyć wartości parametru a :

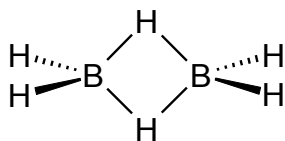
$a = \sqrt{3} \cdot d_{111} = 6,143 \text{ \AA}$, $a = 2 \cdot d_{200} = 6,143 \text{ \AA}$ i $a = \sqrt{8} \cdot d_{220} = 6,145 \text{ \AA}$. Średnia wartość parametru a wynosi $6,144 \text{ \AA}$.

Objętość komórki elementarnej związku **B** wynosi: $V_{\text{kom.el.}} = a^3 = 231,9 \text{ \AA}^3$.

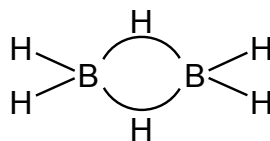
- e. Reakcją kwasowo-zasadową w myśl definicji *Lewisa* jest przemiana polegająca na utworzeniu dwuelektronowego wiązania kowalencyjnego między kwasem a zasadą, przy czym zasadą jest donor pary elektronowej, a kwasem jej akceptor. Fluorek boru(III) – związek **C** – jest silnym kwasem Lewisa i reaguje nawet z bardzo słabymi zasadami, np. tlenkiem węgla, eterami, alkoholami, itd. Podczas reakcji zachodzi zmiana hybrydyzacji boru z sp^2 na sp^3 , a w wyniku reakcji powstaje addukt:



- f. Związkiem **D** jest najprostszy borowodór o wzorze B_2H_6 , który w warunkach normalnych jest gazem. W cząsteczce diboranu B_2H_6 występują dwa atomy boru o liczbie koordynacyjnej 4 z ligandami wodorkowymi. Połączone są poprzez mostkowe wiązania trójcentryczne-dwuelektronowe B–H–B, zwane wiązaniami z deficytem elektronów. Pozostałe wiązania B–H są typowymi wiązaniami σ utworzonymi przez pary elektronów walencyjnych (wiązania dwucentryczne-dwuelektronowe). Cząsteczkę tworzą dwie zdeformowane tetraedryczne jednostki BH_4 połączone wspólną krawędzią:



(budowa przestrzenna)



(wzór elektronowy)

Rozwiązanie zadania B3

a. Objętość jednego mola nadtlenu wodoru w fazie gazowej:

$$V_g = RT/p = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot 273,15 \text{ K} / 10^5 \text{ Pa} = 22,71 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

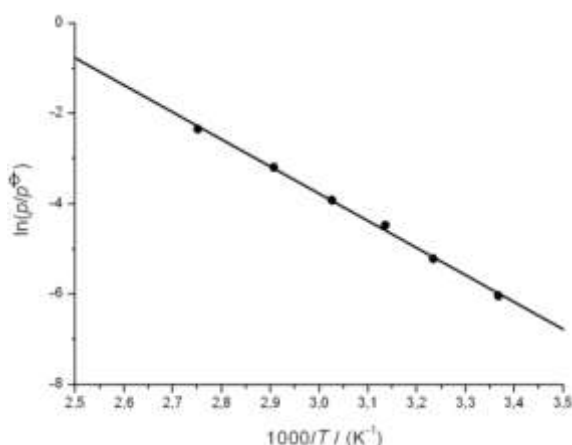
Objętość jednego mola nadtlenu wodoru w fazie ciekłej:

$$V_c = M/\rho = 34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} / (1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 30,9 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

Objętość molowa pary jest zatem dużo większa niż objętość molowa cieczy: $V_g/V_c \approx 735$

b. Molowa entalpia parowania nadtlenu wodoru wynosi $6005 \text{ R} \approx 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\frac{1000}{T} / \text{K}^{-1}$	$\ln(p/p^\circ)$
3,37	-6,03
3,23	-5,21
3,14	-4,47
3,03	-3,91
2,91	-3,19
2,75	-2,34



$$\ln \frac{p}{p^\circ} = 14,24 - 6,01 \frac{1000}{T}$$

c. Pod ciśnieniem standardowym nadtlenek wodoru wrze w temperaturze 149°C . Nadtlenek wodoru wrze w temperaturze 50°C pod całkowitym ciśnieniem równym ok. 1% ciśnienia standardowego. Jeżeli ciśnienie jest o połowę niższe od standardowego to temperatura wrzenia nadtlenu wodoru obniży się o 20°C .

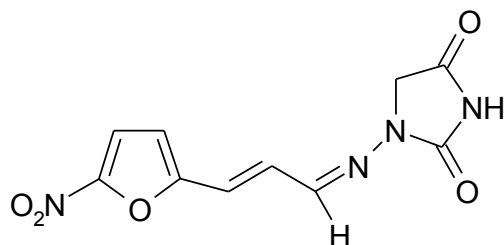
d. Otrzymana wartość, $\frac{\Delta H}{RT_w} \approx 14,2$, jest większa o ok. 30 % niż wynika ze reguły Troutona, co wskazuje na asocjację nadtlenu wodoru związaną z międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi w fazie ciekłej.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

a. Część I

P 	R
S 	T

U

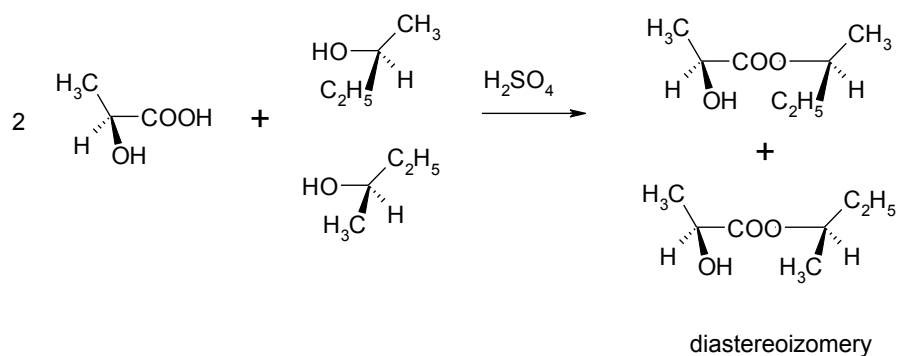


b. Część II

P1		P2	
P3		P4	

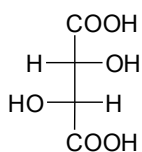
ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

I. Odp. C

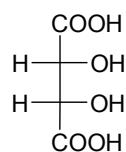


II. Odp. D

Kwas $(2R,3S)$ -winowy jest diastereoizomerem kwasu $(2R,3R)$ -winowego, dlatego różni się temperaturą topnienia. Skręcalność właściwa kwasu $(2R,3S)$ -winowego wynosi 0, gdyż jest to forma *mezo*-, cząsteczka posiada płaszczyzną symetrii.



Kwas $(2R,3R)$ -winowy



Kwas *mezo*-winowy

III. Odp. A

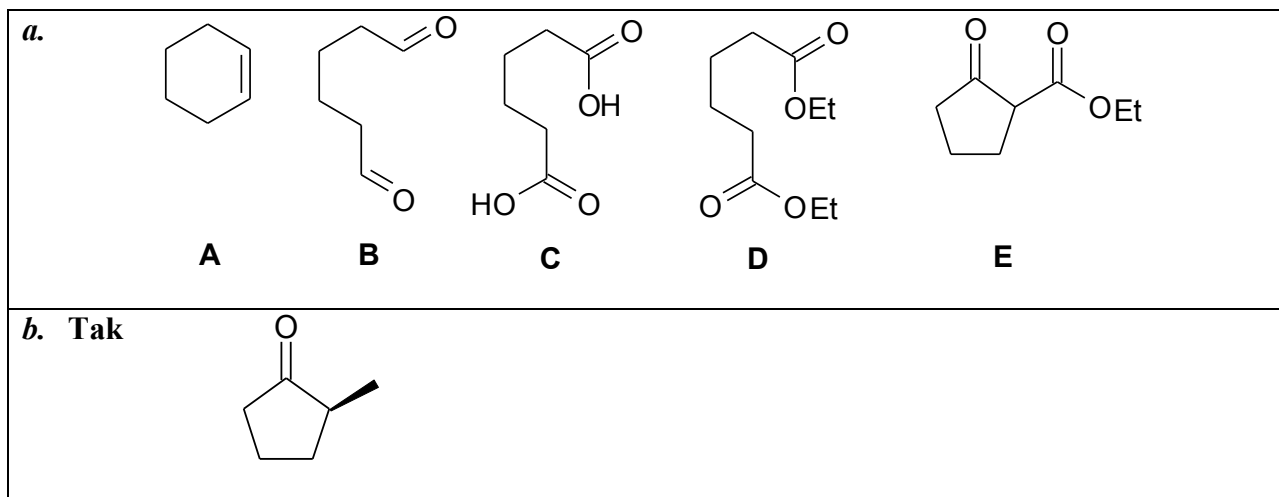
W obecności silnej zasady (1*R*,2*R*)-1-bromo-1,2-difenylopropan ulega reakcji eliminacji według mechanizmu E2, który preferuje antyperiplanarne ułożenie atomów Br i H biorących udział w eliminacji. Prowadzi to do powstania produktu z wiązaniem podwójnym o geometrii *cis* (lub *Z* wg. nomenklatury IUPAC).

IV. Odp. B

V. Odp. C

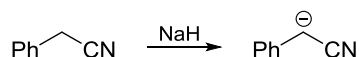
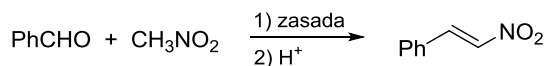
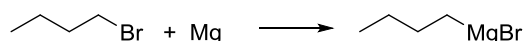
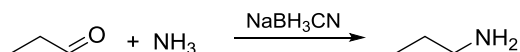
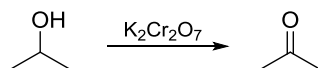
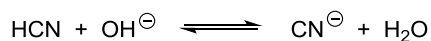
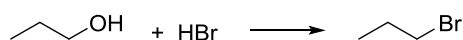
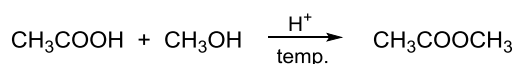
ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

Podana w treści zadania informacja, że reakcja związku **D** jest reakcją Dieckmanna (Mc Murry, PWN 2000, str. 917) naprowadza tok myślenia na tworzenie się układu cyklicznego z diestru kwasu dikarboksylowego. Diester (**D**) można otrzymać z kwasu dikarboksylowego (**C**), a ten z kolei może być produktem utleniania dialdehydu **B**, który można uzyskać w wyniku ozonolizy układu cyklicznego. Ponieważ związek **E** zawiera osiem atomów węgla, a jak wskazują podane warunki reakcji w etapie **C**→**D** - jest estrem etylowym, to substrat **A** musi być sześciowęglowy. Warunki zadania spełnia więc cykloheksen.



ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

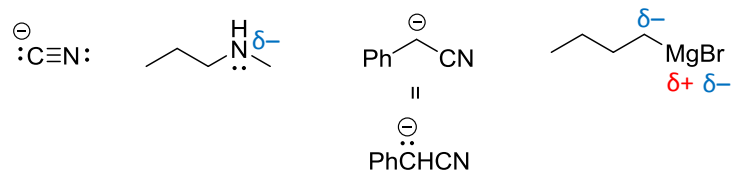
a.



b. Elektrofile:



Nukleofile:

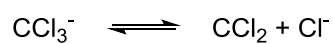
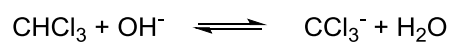


c.

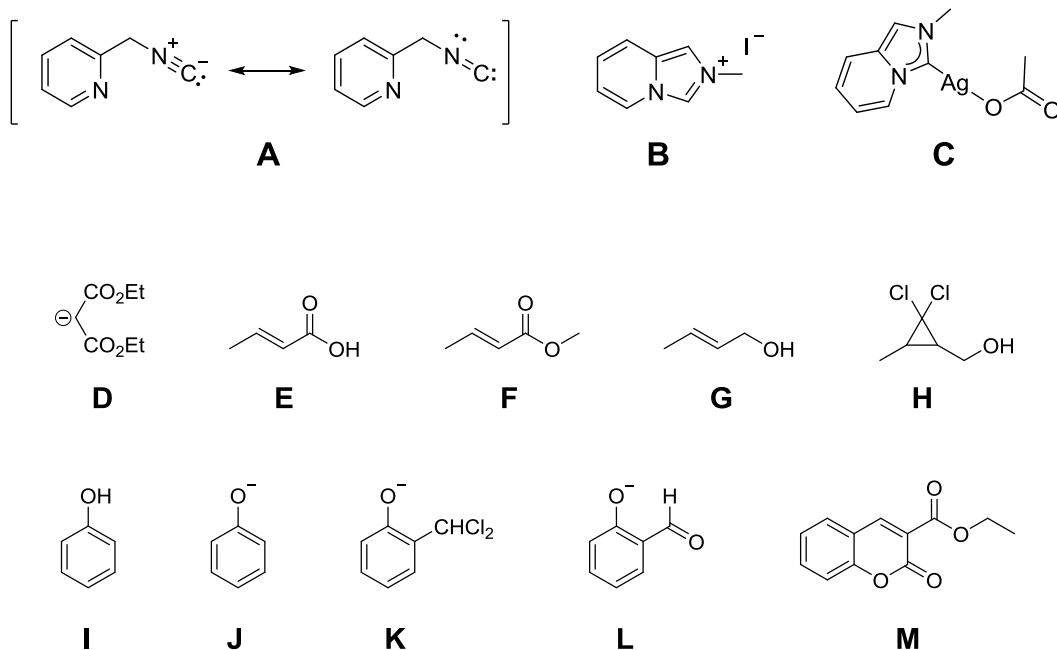
	CH ₃ COOCH ₃			
CN [−]	—			
		 + 		

ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

a.



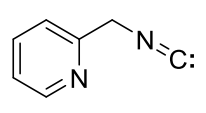
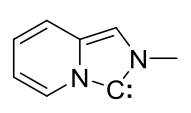
b.



c. Karbeny singletowe posiadają zarówno wolną parę elektronową, jak i niezajęty orbital, dlatego mogą wykazywać właściwości ambifilowe (zarówno elektrofilowe, jak i nukleofilowe).

* Zazwyczaj dominuje charakter elektrofilowy karbenu, jednak karbeny zawierające podstawniki elektronodonorowe (np. atomy azotu, tlenu) mogą reagować jak nukleofile.

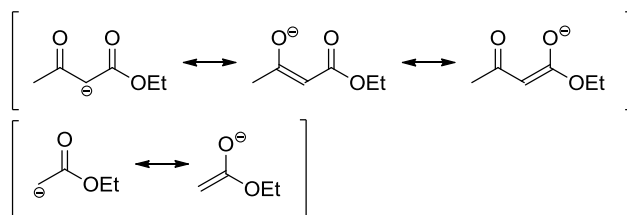
d.

Elektrofilowe: :CCl_2 , 	Nukleofile: 
---	--

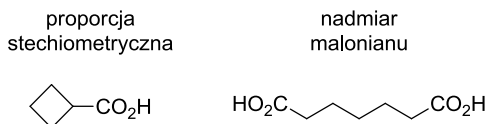
ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

- a. Kwas pentanowy: alkirowanie malonianu dietylu halogenkiem *n*-propylu (jednokrotne), a następnie hydroliza i dekarboksylacja; kwas 2-metylobutanowy: alkirowanie malonianu dietylu halogenkiem etylu i metylu (w dowolnej kolejności), a następnie hydroliza i dekarboksylacja; kwas cykloheksanokarboksylowy: alkirowanie malonianu dietylu 1,5-dihalogenopentaniem (w obecności dwóch równoważników zasady), a następnie hydroliza i dekarboksylacja.
- b. Aceton: bezpośrednia hydroliza i dekarboksylacja acetylooctanu etylu; keton izopropylowo-metylowy: alkirowanie acetylooctanu etylu halogenkiem metylu (dwukrotne), a następnie hydroliza i dekarboksylacja; heptan-2-on: alkirowanie acetylooctanu etylu halogenkiem *n*-butylu (jednokrotne), a następnie hydroliza i dekarboksylacja.
- c. Kwasu fenylooctowego nie można otrzymać tą metodą, ponieważ substrat w takiej syntezie (halogenobenzen) nie ulega podstawieniu atomu halogenu w klasycznych warunkach zasadowych.
- d. Kwasu 2,2-dimetylopropionowego (piwalowego) nie można otrzymać tą metodą. Stosując przedstawioną syntezę z wykorzystaniem estru malonowego można otrzymać wyłącznie pochodne kwasu octowego zawierające jedną lub dwie grupy alkilowe przyłączone w pozycji α .

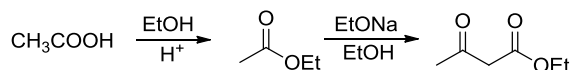
- e. Zwiększona kwasowość acetylooctanu etylu w porównaniu do octanu etylu wynika ze stabilizacji powstającego (karbo)anionu na drodze delokalizacji ładunku ujemnego na dwie grupy karbonylowe. W efekcie ładunek zdelokalizowany jest na jeden atom węgla i dwa elektroujemne atomy tlenu (w octanie etylu na jeden atom węgla i jeden atom tlenu).



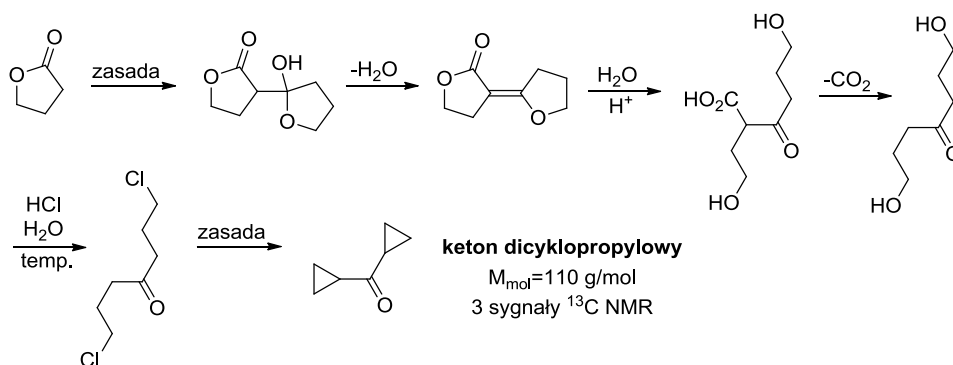
f.



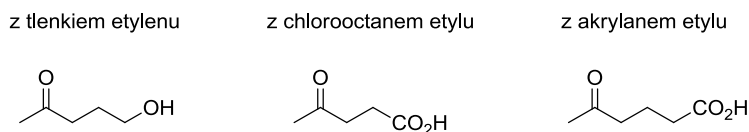
g.



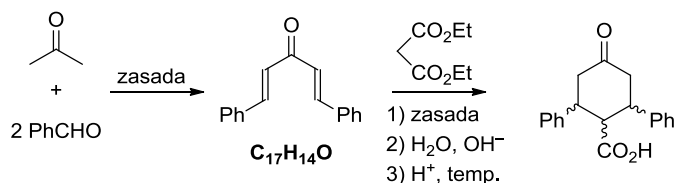
- h. γ -Butyrolakton, podobnie jak inne estrы karboksylowe, w warunkach zasadowych ulega deprotonowaniu, a powstały enolan atakuje drugą (obojętną) cząsteczkę estru. W efekcie tworzy się addukt zawierający tetraedyczny atom węgla, który w typowej reakcji Claisena traci cząsteczkę alkoholu. Ponieważ jednak w treści zadania mowa jest o addycji połączonej z dehydratacją, eliminowana musi być cząsteczka wody. Następnie hydroliza takiego związku prowadzi do β -ketokwasu, który analogicznie jak w syntezie z wykorzystaniem estru acetylooctowego, ulega dekarboksylacji, o czym świadczy wydzielanie się dwutlenku węgla. Reakcja w kwasie solnym (wodnym roztworem chlorowodoru) w podwyższonej temperaturze prowadzi do zastąpienia grup hydroksylowych atomami chloru (procesy związane z powstawaniem acetalu są nieuprzywilejowane w obecności wody). Reakcja z zasadą prowadzi poprzez enolan (dwukrotnie) do pochodnej cyclopropanu o wysokiej symetrii cząsteczki (obserwowane są tylko 3 sygnały ^{13}C NMR).



i.



- j. Na etapie tworzenia pierścienia sześcioczłonowego następuje dwukrotna addycja typu Michaela.



ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

- a. Na podstawie wyznaczonego składu procentowego związku znajdujemy zawartość tlenu, która wynosi $100\% - (40,1\% + 6,75\%) = 53,15\%$.

Dla 100 g substancji, masy poszczególnych pierwiastków wynoszą:

C – 40,1 g; H – 6,75 g; O – 53,15 g

Liczbę moli poszczególnych pierwiastków obliczamy dzieląc masę danego pierwiastka przez masę 1 mola pierwiastka:

$$n_C = 40,1/12,011 = 3,34 \text{ mol}$$

$$n_H = 6,75/1,008 = 6,70 \text{ mol}$$

$$n_O = 53,15/16,000 = 3,32 \text{ mol}$$

Otrzymany stosunek molowy C : H : O wynosi 3,34 : 6,70 : 3,32 a po skróceniu 1,006 : 2,018 : 1,000.

Po zaokrągleniu stosunek molowy wynosi 1 : 2 : 1.

Poszukiwany wzór elementarny (empiryczny) to CH_2O , co prawdopodobnie oznacza węglowodan.

- b. Podstawiając do wzoru podanego we Wprowadzeniu otrzymujemy:

$$M_2 = \frac{1000 \cdot m_2 \cdot K_{e,1}}{m_1 \cdot \Delta T_w} = \frac{1000 \cdot 1,952 \cdot 0,51}{98,7 \cdot 0,056} = 180,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_2 = \frac{1000 \cdot m_2 \cdot K_{e,1}}{m_1 \cdot \Delta T_w} = \frac{1000 \cdot 3,836 \cdot 0,51}{99,6 \cdot 0,109} = 180,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Masa 1 mola badanego związku $M = 180,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

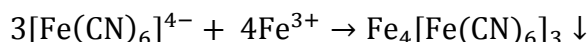
- c. Wzór cząsteczkowy badanego związku to $(\text{CH}_2\text{O})_n$, gdzie n oblicza się ze wzoru:

$$n = \frac{M_{cz}}{M_{emp}} = \frac{180,15}{30,027} = 6,0$$

gdzie M_{cz} – masa 1 mola związku, M_{emp} – masa 1 mola zw empirycznego

Wzór cząsteczkowy badanego związku to $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, jest to heksoza.

- d. Aby sprawdzić, czy badany cukier to ketoza czy aldoza można przeprowadzić próbę z heksacyjanożelazianem(III) potasu. W środowisku alkalicznym aldozy redukują jony heksacyjanożelazianowe(III) do heksacyjanożelazianowych(II), które z kolei z jonami Fe(III) tworzą błękit pruski, związek o intensywnym granatowym zabarwieniu (dla większych ilości osad).



Reakcji tej nie wykazują ketocukry.

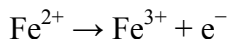
Innym sposobem na odróżnienie aldozy od ketozy jest reakcja z wodą bromową lub jodem w środowisku niezbyt alkalicznym (niewielkie ilości węgla sodu). Ketozy nie odbarwiają wody bromowej i nie ulegają reakcji z jodem,

Cukry, z uwagi na połączenia $-\text{COH}$ przy sąsiednich atomach węgla, ulegają reakcji z kwasem nadjodowym H_5IO_6 , z rozerwaniem połączeń. Powstające produkty pozwalają na określenie struktury badanej cząsteczki.

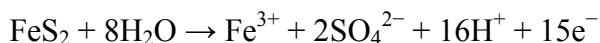
ROZWIĄZANIE ZADANIA B12

a. Roztworzenie disiarczku żelaza(II)

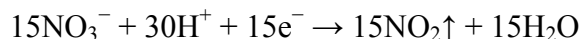
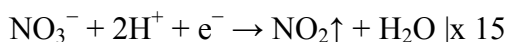
Równania utlenienia:



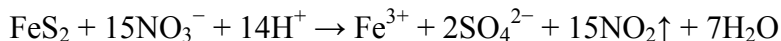
Zsumowane równanie utlenienia:



Równanie redukcji:

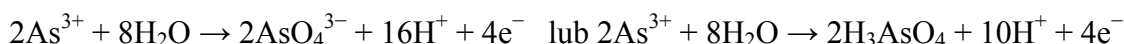


Po zsumowaniu i skróceniu otrzymujemy równanie:

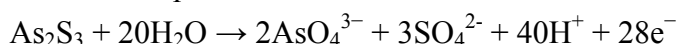


Roztworzenie trisiarczku diarsenu (heksasiarczku tetraarsenu)

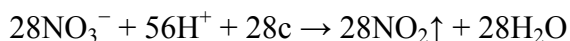
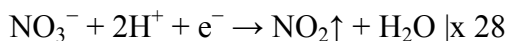
Równania utlenienia:



Zsumowane połówkowe równanie utlenienia:



Równanie połówkowe redukcji:

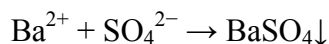


Po skróceniu i zsumowaniu równań połówkowych otrzymujemy równanie sumaryczne:

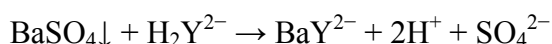


b. Podczas oznaczania siarki zachodzą reakcje:

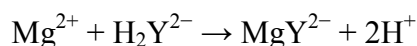
Strącanie jonów siarczanowych chlorkiem baru:



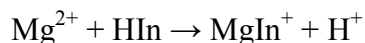
Roztworzenie osadu siarczanu baru w 50 cm^3 mianowanego roztworu EDTA z dodatkiem amoniaku:



Odmiareczkowanie nadmiaru EDTA mianowanym roztworem magnezu:



Tworzenie kompleksu jonów magnezu z metalowskaźnikiem w PK miareczkowania:



$$n_{\text{S}} = n_{\text{BaSO}_4} = n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Mg}} = 50 \cdot c_{\text{EDTA}} - V_{\text{Mg}} \cdot c_{\text{Mg}}$$

$$c_{\text{EDTA}} = 25 \cdot c_{\text{Mg}} / 24,93$$

$$m_s = M_s \cdot c_{Mg} \cdot \left(50 \cdot \frac{25}{24,93} - V_{Mg} \right)$$

W całej próbce jest 5 razy więcej siarki; po uwzględnieniu $M_s = 32,06 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$, $c_{Mg} = 0,05 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $V_{Mg} = 16,34 \text{ cm}^3$ oraz $m = 514,5 \text{ mg}$

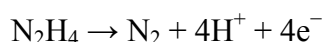
$$\%S = \frac{5 \cdot 32,06 \cdot 0,05 \cdot (50,14 - 17,34) \cdot 100\%}{514,5} = 51,10\%$$

c. Redukcja As(V) do As(III) za pomocą chlorowodoru hydrazyny i destylacyjne wydzielenie AsCl_3 .

Reakcja połówkowa redukcji:



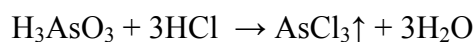
Reakcja połówkowa utlenienia:



Reakcja sumaryczna:



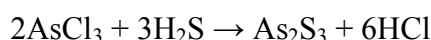
Wydzielenie AsCl_3 ze środowiska kwasu chlorowodorowego



Pochłanianie AsCl_3 w wodzie:



Wytrącanie As_2S_3 z kwasu chlorowodorowego o dużym stężeniu:



Po wysuszeniu do stałej masy przelicza się masę osadu na masę arsenu stosując mnożnik analityczny 0,6091:

$$\frac{2 \cdot M_{\text{As}}}{M_{\text{As}_2\text{S}_3}} = \frac{2 \cdot 74,92}{2 \cdot 74,92 + 3 \cdot 32,06} = 0,6091$$

Uzyskano masę osadu $\text{As}_2\text{S}_3 = 0,0523 \text{ g}$, co oznacza masę arsenu $m_{\text{As}} = 0,6091 \cdot 0,0523 = 0,0319 \text{ g}$.

Wyjściowa masa próbki $m_{\text{pir}} = 10,00 \text{ g}$, tak więc procentowa zawartość arsenu wynosi:

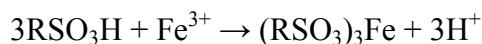
$$\%As = \frac{m_{\text{As}} \cdot 100\%}{m_{\text{pir}}} = \frac{0,0319 \cdot 100\%}{10,00} = 0,32\%$$

Procentowa zawartość trisiarczku diarsenu wynosi:

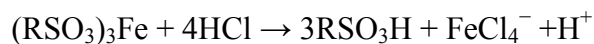
$$\%As_2S_3 = \frac{m_{\text{As}_2\text{S}_3} \cdot 100\%}{m_{\text{pir}}} = \frac{0,0523 \cdot 100\%}{10,00} = 0,52\%$$

d. Oznaczenie jonów żelaza.

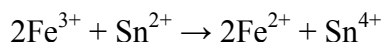
Wydzielenie jonów żelaza(III) z roztworu po roztwarzaniu pirytu z wykorzystaniem silnie kwasowego kationitu w formie wodorowej:



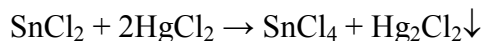
Wymycie jonów żelaza kwasem chlorowodorowym o stężeniu $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$:



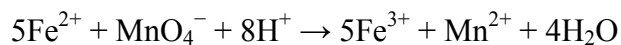
Redukcja jonów żelaza(III) za pomocą chlorku cyny(II):



Usunięcie nadmiaru chlorku cyny(II) za pomocą chlorku rtęci(II):



Miareczkowanie jonów żelaza(II) mianowanym roztworem KMnO_4 :



$$n_{\text{Fe}} = 5 \cdot n_{\text{KMnO}_4} = 5 \cdot 0,0200 \cdot V_{\text{Mn}}$$

$$m_{\text{Fe}} = 5 \cdot 0,0200 \cdot V_{\text{Mn}} \cdot M_{\text{Fe}} = 0,1 \cdot 38,6 \cdot 55,85 = 215,6 \text{ mg}$$

$$\% \text{Fe} = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot 100\%}{m} = \frac{215,4 \cdot 100\%}{514,5} = 41,87\%$$

e. Zawartość procentowa FeS_2 w próbce pirytu wynosi:

$$n_{\text{FeS}_2} = n_{\text{Fe}} = 5 \cdot 0,0200 \cdot V_{\text{Mn}}$$

$$m_{\text{FeS}_2} = 5 \cdot 0,0200 \cdot V_{\text{Mn}} \cdot M_{\text{FeS}_2} = 0,1 \cdot 38,6 \cdot (55,85 + 2 \cdot 32,06) = 463,1 \text{ mg}$$

$$\% \text{FeS}_2 = \frac{m_{\text{FeS}_2} \cdot 100\%}{m} = \frac{463,1 \cdot 100\%}{514,5} = 90,01\%$$

Pozostałe składniki próbki, poza As_2S_3 , stanowią $9,47\%_{\text{mas}}$.