



# Etap III

25.03.2000

## Zadania teoretyczne

### ZADANIE 1

#### Otrzymywanie i własności roztworów buforowych

Roztwory buforowe pełnią istotną rolę przy utrzymywaniu stałego pH, zarówno w organizmach żywych jak i w procesach technologicznych. Jest to szczególnie istotne, gdy pH jest bliskie wartości odpowiadającej obojętnym roztworom wodnym. W takiej sytuacji przy braku buforu nawet dodatek minimalnej ilości kwasu, zasady lub niektórych soli może bardzo znacznie zmienić wartość pH.

1. W jaki sposób przygotować 1 dm<sup>3</sup> buforu o pH = 7,20, o stężeniu formy zasadowej równym 0,10 mol/dm<sup>3</sup>, mając do dyspozycji kwas ortofosforowy(V) o stężeniu 0,50 mol/dm<sup>3</sup> oraz stały NaOH i wodę destylowaną ?
2. Ile cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 1,0 mol/dm<sup>3</sup> należy dodać do tak otrzymanego roztworu buforowego, aby obniżyć pH z 7,20 do 6,89 ?
3. Ile cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 1,0 mol/dm<sup>3</sup> należy dodać do 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej, aby obniżyć jej pH również do 6,89 ? Porównaj obie ilości dodanego HCl (z punktu 2 i 3).
4. Ile cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>Cl stężeniu 1,0 mol/dm<sup>3</sup> należy dodać do 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej, aby obniżyć jej pH również do 6,89 ?

Kolejne stałe dysocjacji kwasu ortofosforowego(V):  $K_{a1} = 6,3 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 5,0 \times 10^{-13}$   
Stała dysocjacji NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:  $K_a \text{ NH}_4^+ = 6,3 \times 10^{-10}$   
Iloczyn jonowy wody,  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

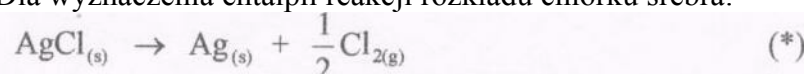
Masy molowe [g/mol]: Na - 23; O - 16; H - 1

### ZADANIE 2

#### Ogniwo galwaniczne

Rozwiązując jedno z zadań II etapu zapoznałaś (-eś) się z metodą pośredniego wyznaczania standardowego efektu cieplnego reakcji ( $\Delta H^\circ$ ), na podstawie zależności stałej równowagi od temperatury. Metoda ta ma jednak ograniczone zastosowanie, zawodzi bowiem, gdy stałej równowagi reakcji (z różnych powodów) bezpośrednio wyznaczyć nie można. Rozwiązując poniższe zadanie poznasz kolejną metodę wyznaczania  $\Delta H^\circ$

Dla wyznaczenia entalpii reakcji rozkładu chlorku srebra:



w temperaturach zbliżonych do pokojowej nie można było bezpośrednio określić wartości ciśnieniowej stałej równowagi, do tego potrzebna jest bowiem znajomość prężności pary chloru nad stałym chlorkiem srebra. Jednak obecności elementarnego chloru w tych warunkach, nawet w szczelnie zatopionej ampulce z AgCl i po długim oczekiwaniu (bez dostępu światła do próbki), nie udało się wykryć. Zastosowano więc następujący sposób postępowania:

Zbudowano ogniwo galwaniczne, złożone z dwóch półogniw połączonych kluczem elektrolitycznym (rurką z roztworem KCl), w którym w założeniu miała przebiegać sumaryczna reakcja zgodna z przedstawionym powyżej równaniem. Stężenia roztworów elektrolitów i ciśnienie gazu były zbliżone do warunków standardowych (1 mol/dm<sup>3</sup>, 1013 hPa). Następnie zmierzono siły elektromotoryczne tego ogniwa w dwu temperaturach i przeliczono na dokładne warunki standardowe dla obu półogniw. W temp.  $T_1 = 285$  K standardowa siła elektromotoryczna wynosiła

$$\varepsilon_1^0 = 1,151 \text{ V}, \text{ natomiast w temp. } T_2 = 328 \text{ K} : \varepsilon_2^0 = 1,128 \text{ V}.$$

### Polecenia:

- Opisz zwięźle budowę zastosowanego ogniwa galwanicznego i napisz reakcje półokwowe, przebiegające w każdym z półogniw. Określ, która z elektrod jest katodą, a która anodą. Wykaż, czy istotnie reakcje półokwowe prowadzą do sumarycznej reakcji (\*), zwracając uwagę na kierunek przebiegu procesu w ogniwie.
- Na podstawie zależności między temperaturą i siłą elektromotoryczną ogniwa wyznacz standardową entalpię reakcji (\*).
- Na podstawie tych samych danych wyznacz równowagowe ciśnienie chloru i odpowiadające mu molowe stężenie chloru nad stałym AgCl w temp. 328 K. Zinterpretuj otrzymany wynik - czy tłumaczy on, dlaczego próby pomiaru ciśnienia (stężenia) chloru nad AgCl kończyły się niepowodzeniem?

Dane: przybliżone potencjały standardowe w badanym zakresie temperatur:  $E_{\text{AgCl/Ag}}^0 = +0,22 \text{ V}$ ,

$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = +1,4 \text{ V}$ , stała Faradaya  $F = 96500 \text{ C/mol}$ , stała gazowa  $R = 8,314 \text{ J/(mol}^\circ\text{K)}$ , liczba

Avogadra  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ , objętość przeciętnego laboratorium: 100 m<sup>3</sup>. Należy założyć, że  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$  dla reakcji (\*) nie zależą od temperatury w rozważanym w zadaniu zakresie  $\Delta T = T_2 - T_1$ .

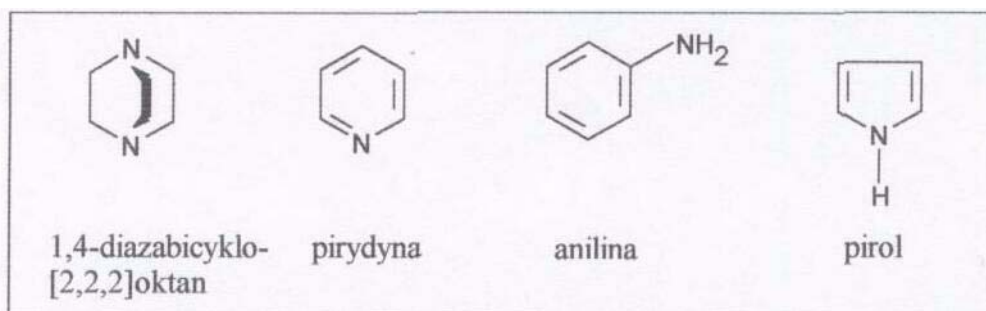
## ZADANIE 3

### Test z chemii organicznej

Wskaż odpowiedzi prawidłowe (żadna, jedna lub więcej). Odpowiedzi udzielamy podając numer pytania i wybrany(e) podpunkt(y) lub słowo "żaden", np.: 1a, 2 żaden, 3ab, itp.

Masy molowe  $f \text{ g/mol}$  : H-1, C - 12, N -14, O-16, F-19, P-31, S-32.

- Czy w skład cząsteczki związku organicznego o masie molowej 179 g/mol zawierającej atomy węgla, wodoru i tlenu może wchodzić ponadto:
  - 1 atom azotu;
  - 1 atom fluoru;
  - 2 atomy azotu;
  - 1 atom fosforu;
  - 2 atomy fluoru.
- Który z podanych niżej związków (wzory i nazwy w ramce) wykazuje najsłabsze właściwości zasadowe:

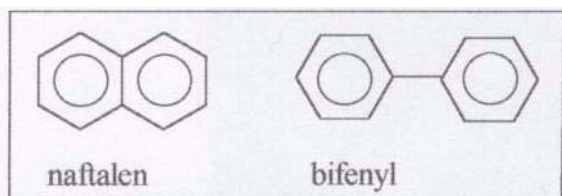


- a) 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan;
- b) pirydyna;
- c) anilina;
- d) pirol;
- e) wszystkie cztery podane w pkt. a)-d) związki mają zbliżone (ten sam rząd wielkości  $pK_a$ ) właściwości zasadowe.

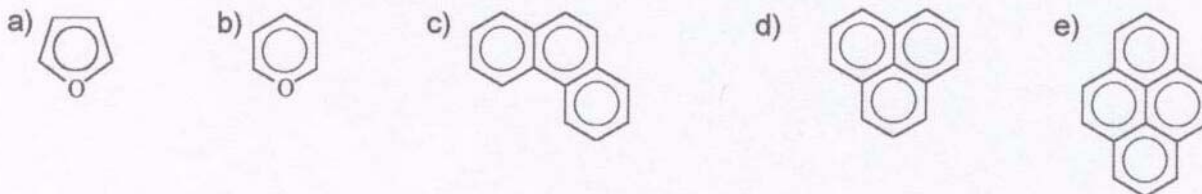
3. Wskaż związek, który posiada najwyższą temperaturę wrzenia:

- a) propan-1-ol ( $C_3H_7OH$ );
- b) etanotiol ( $C_2H_5SH$ );
- c) eter etylowo-metylowy ( $C_2H_5OCH_3$ );
- d) sulfid dimetylowy ( $CH_3SCH_3$ );
- e) wszystkie cztery wymienione związki mają zbliżone (w granicach  $20^\circ C$ ) temperatury wrzenia.

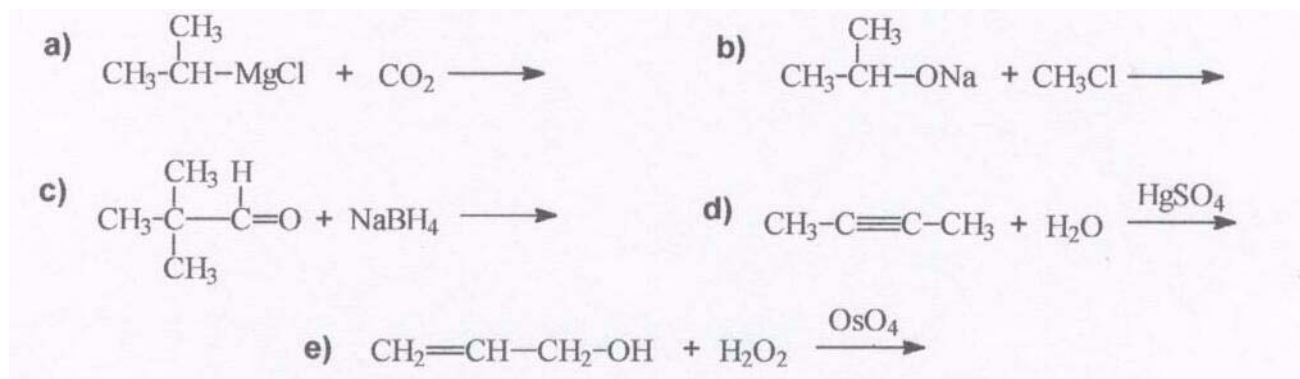
4. W chemii organicznej przydatne jest nieraz pojęcie indeksu nienasycenia, który określa liczbę wiązań wielokrotnych i układów cyklicznych w danym związku, np. cyklopropan albo propen charakteryzują się indeksem nienasycenia równym 1. Czy *naftalen* i *bifenyl* (wzory w ramce):



- a) wykazują taki sam indeks nienasycenia, wynoszący 7;
  - b) wykazują taki sam indeks nienasycenia, wynoszący 8;
  - c) naftalen wykazuje indeks nienasycenia 7, a bifenyl 8;
  - d) bifenyl wykazuje indeks nienasycenia 7, a naftalen 8;
  - e) żadna z odpowiedzi a)-d) nie jest poprawna.
5. Często w literaturze chemicznej aromatyczność związków zaznacza się kółkiem wewnątrz pierścienia. Taki sposób zapisu stosuje się również - chociaż jest to tylko przybliżenie - w układach pierścieni skondensowanych (np. we wzorze naftalenu - patrz punkt poprzedni). Wskaż, która(e) z podanych niżej struktur przedstawiona(e) jest (są) nieprawidłowo, tzn. pokazuje(a) strukturę(y) nieistniejącą(e) w rzeczywistości:



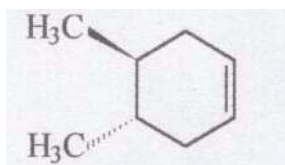
6. Który z niżej podanych zapisów obrazuje reakcję prowadzącą do otrzymania alkoholu trzeciorzędowego. W przypadku odpowiedzi pozytywnej (ych) uzupełnij schemat reakcji:



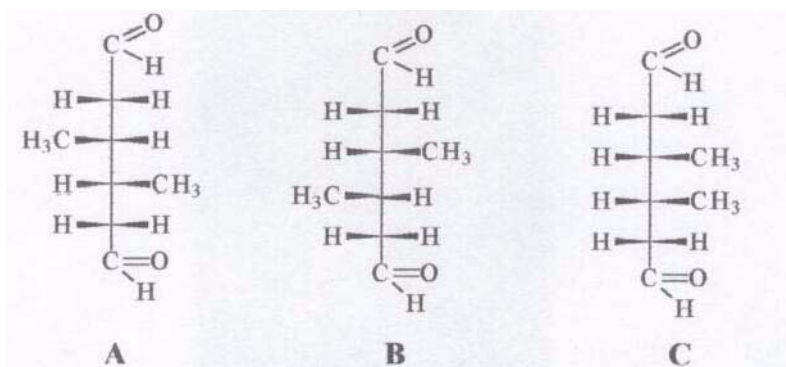
### ZADANIE 4

#### **Stereochemia**

1. Podany niżej związek poddano reakcji ozonolizy.

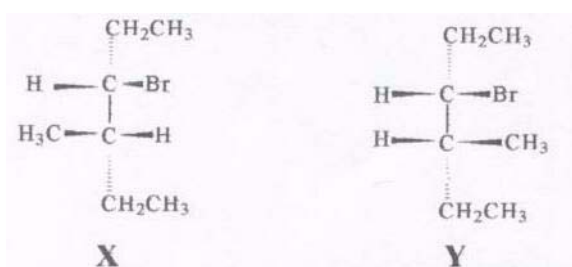


Poniżej przedstawiono trzy stereoisomery 3,4-dimetyloheksanodialu



- Który ze związków: A, B, C jest produktem reakcji ozonolizy wyjściowego związku?
- Który ze związków: A, B, C byłby produktem reakcji ozonolizy gdyby wyjściowy związek miał konfigurację *cis*?
- Ile produktów powstanie w wyniku reakcji wyjściowego związku z bromem? Podaj ich budowę. Odpowiedź uzasadnij.
- Ile produktów powstanie w wyniku reakcji wyjściowego związku z  $\text{KMnO}_4$  w temperaturze pokojowej? Podaj ich budowę. Odpowiedź uzasadnij.

2. Poniżej przedstawione są wzory dwóch diastereoizomerów X i Y:



W reakcji z etanolanem sodu w etanolu, przebiegającej wg mechanizmu E2, każdy z nich tworzy jako główny produkt 3-metylo-3-heksen. Z jednego powstaje produkt o konfiguracji E, a z drugiego produkt o konfiguracji Z.

- Podaj pełne (z zaznaczeniem konfiguracji absolutnej) nazwy powyższych związków (X i Y)

- b. Który ze stereoizomerów tworzy w reakcji z etanolanem sodu (E)-3-metylo-3-heksen? Odpowiedź uzasadnij posługując się wzorami rzutowymi Newmana.

### ZADANIE 5

#### **Cztery syntezy organiczne**

Otrzymać podane niżej związki ze wskazanych substratów jako jedynych surowców organicznych:

- 4,4'-dimetylobenzofenon z TOLUENU
- dicykloheksyloamina (bez domieszek innych amin) z CYKLOHEKSENU
- p-bromonitrobenzen z NITROBENZENU i CHLORKU ACETYLU
- 4-fenyl-3-buten-2-on z IZOPROPANOLU i TOLUENU

PUNKTACJA: Zad. 1 i 2 po 12 pkt, zad.3 - 9pkt, zad 4- 11pkt, zad 5 - 12pkt Łącznie: **56pkt**

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: **240 minut**



## Etap III

20.03.1999

### ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA I

- Wartość pH buforu jest równa  $pK_{a2}$ . To oznacza, że należy przygotować bufor zawierający parę  $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$  i każda z tych form powinna wystąpić w stężeniu  $0,10 \text{ mol/dm}^3$  (czyli po 0,10 mola każdej z form). Można to osiągnąć przez dodanie do roztworu zawierającego 0,20 mola  $H_3PO_4$  i 0,30 mola stałego NaOH ( $0,30 \text{ mola} \times 40 \text{ g/mol} = 12 \text{ g}$ ). W rezultacie bufor należy przygotować biorąc  $0,4 \text{ dm}^3$  roztworu  $H_3PO_4$  o stężeniu  $0,50 \text{ mol/dm}^3$ , dodając 12 g stałego NaOH i uzupełniając wodą do objętości  $1 \text{ dm}^3$ .
- Dodatek kwasu (w ilości  $n_{kw}$  moli) wpłynie na pH roztworu buforowego zgodnie ze wzorem:

$$pH = pK_{a2} + \log \left\{ \frac{(n_{zas} - n_{HCl})}{(n_{kw} + n_{HCl})} \right\}$$

(początkowa ilość moli formy kwasowej,  $n_{kw}$ , i zasadowej,  $n_{zas}$ , buforu: 0,10 mola)

Przyjmując  $pH = 6,89$  oraz  $pK_{a2} = 7,20$ , po przekształceniu otrzymujemy  $n_{kw} = 0,034$  mola. Odpowiada to  $34 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu  $1,0 \text{ mol/dm}^3$ .

- Przy takim pH trzeba uwzględnić udział jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji wody.

$$[H^+] = [H^+] \text{ z kwasu} + [H^+] \text{ z dysocjacji wody}$$

$$[H^+] \text{ z kwasu} = C_{HCl} \quad ([H^+] \text{ z dysocjacji wody} = [OH^-] = K_w / [H^+])$$

$$[H^+] = C_{HCl} + K_w / [H^+]$$

$$\text{czyli:} \quad [H^+]^2 - [H^+] C_{HCl} + K_w = 0$$

Po przekształceniu:

$$C_{\text{HCl}} = ([\text{H}^+]^2 - K_w) / [\text{H}^+]$$

i po podstawieniu  $[\text{H}^+] = 1,29 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  ( $\text{pH} = 6,89$ ), otrzymujemy:  $C_{\text{HCl}} = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  ( $5,12 \cdot 10^8$  mola HCl w podanej objętości). Odpowiada to  $5,12 \cdot 10^5 \text{ cm}^3$  roztworu HCl o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$

Jest to ilość  $6,6 \cdot 10^5$  raza mniejsza niż w obecności buforu.

4. Tu również należy uwzględnić udział jonów pochodzących z dysocjacji wody.

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+] \text{ z dysocjacji } \text{NH}_4^+ + [\text{H}^+] \text{ z dysocjacji wody}$$

$$\text{gdzie: } [\text{H}^+] \text{ z dysocjacji } \text{NH}_4^+ = [\text{NH}_3], \quad [\text{H}^+] \text{ z dysocjacji wody} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{czyli: } [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$K_a = [\text{H}^+][\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] \text{ a po podstawieniu:}$$

$$K_a = [\text{H}^+] ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) / (C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - [\text{NH}_3]) \quad C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - \text{stężenie } \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$K_a = [\text{H}^+] ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) / (C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]))$$

Po przekształceniach:

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \{([\text{H}^+]^2 - K_w)/K_a\} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = ((1,29 \times 10^{-7})^2 - 1 \times 10^{-14})/6,3 \times 10^{-10} + 1,29 \times 10^{-7} - 7,76 \times 10^{-8} = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

W trakcie rozwiązywania można było założyć, że  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$  i otrzymać wzór:

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = ([\text{H}^+]^2 - K_w)/K_a$$

Obliczone stężenie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  odpowiada  $1,05 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o stężeniu  $1,0 \text{ mol/dm}^3$ .

### **Punktacja:**

Wskazanie układu buforującego: $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	0,5 pkt
Podanie zależności umożliwiającej obliczenie pH buforu	0,5 pkt
Obliczenie pH buforu	0,5 pkt
Podanie zależności umożliwiającej obliczenie pH buforu po dodaniu kwasu	1,0 pkt
Obliczenie ilości dodanego kwasu	1,0 pkt
Wyprowadzenie wzoru umożliwiającego obliczenie stężenia HCl z uwzględnieniem dysocjacji wody	3,0 pkt
(Obliczenia bez uwzględnienia dysocjacji wody)	0,0 pkt
Obliczenie ilości dodanego kwasu	1,0 pkt
Porównanie z ilością kwasu dodanego do buforu	0,5 pkt
Wyprowadzenie wzoru umożliwiającego obliczenie stężenia $\text{NH}_4\text{Cl}$ z uwzględnieniem dysocjacji wody	3,0 pkt
(Obliczenia bez uwzględnienia dysocjacji wody)	0,0 pkt
Obliczenie ilości dodanego kwasu	1,0 pkt
<b>RAZEM</b>	<b>12,0 pkt</b>

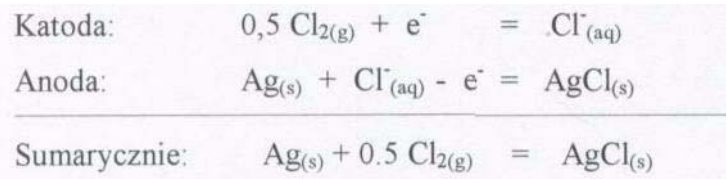
### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

1. Ogniwo składa się z półogniw: Ag/AgCl (elektrody chlorosrebrzej) i  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  (chlorowej). Elektroda chlorosrebrza to drut srebrny pokryty cienką warstwą chlorku srebra, w kontakcie z wodnym roztworem dobrze rozpuszczalnego chlorku (Nad lub KCl). Elektroda chlorowa to drut platynowy o rozdrobionej powierzchni („czerń platynowa”) zanurzony w roztworze zawierającym jony  $\text{Cl}^-$  i omywany strumieniem  $\text{Cl}_2$  pod kontrolowanym ciśnieniem.

Ponieważ stan ogniwa pomiarowego był zbliżony do standardowego, o kierunku reakcji w ogniwie można

wnioskować na podstawie znacząco różnych wartości potencjałów standardowych, zestawionych dla temperatur zbliżonych do przyjętej w eksperymentach:

Reakcje półokwowe:



Reakcja ta przebiega więc w ogniwie samorzutnie w kierunku odwrotnym do założonego przez równanie (\*)!

2. Standardowa siła elektromotoryczna jest związana z entalpią swobodną relacją:

$$\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0$$

zaś entalpia swobodna, dla danej temperatury  $T$ , wiąże się z entalpią i entropią reakcji w sposób następujący:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Jeśli założymy, że  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$  praktycznie nie zależą od temperatury, to z zależności siły elektromotorycznej od temperatury wynika wzór na szukaną wartość  $\Delta H^0$ :

$$\Delta H^0 = \Delta G^0(T_1) + T_1 \left[ \frac{\Delta G^0(T_1) - \Delta G^0(T_2)}{T_2 - T_1} \right] = -nF \left[ \varepsilon_1^0 + T_1 \left( \frac{\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0}{T_2 - T_1} \right) \right] \quad (**)$$

O tym, jakie liczby zostaną podstawione do powyższego wzoru, decyduje wybór sposobu postępowania.

### Sposób I

Pamiętamy, że reakcja (\*) i reakcja w ogniwie przebiegają w odwrotnym kierunku. Możemy więc najpierw obliczyć  $\Delta H^0$  dla reakcji w ogniwie i ze względu na to, że entalpia jest funkcją stanu, przypisać reakcji (\*) efekt entalpowy z przeciwnym znakiem. Dla reakcji realnie biegnącej w ogniwie siły elektromotoryczne z treści zadania są algebraicznie dodatnie (i wtedy wartości  $\Delta G^0$  są ujemne, jak dla każdej reakcji o równowadze silnie przesuniętej w stronę produktów).

### Sposób II

Siły elektromotoryczne wymienione w treści zadania są algebraicznie dodatnie dla kierunku reakcji opisanego przez sumę reakcji półokwowych, zatem dla rozważanej reakcji odwrotnej (\*) powinny być uznane za algebraicznie ujemne (odpowiada to odwróceniu znaków zmian entalpii swobodnej, która staje się wtedy dodatnia). Ze wzoru (\*\*) otrzymujemy wówczas od razu wartość  $\Delta H^0$  dla reakcji (\*).

Po podstawieniu odpowiednich danych liczbowych według sposobu I lub II (i z uwzględnieniem  $n=1$ ) otrzymujemy ostatecznie dla reakcji (\*):

$$\Delta H^0 = + 126 \text{ kJ/mol AgCl.}$$

3. Równowagowe ciśnienie chloru nad AgCl wynika z ciśnieniowej stałej równowagi dla reakcji (\*)

$$K_p = \sqrt{p_{\text{Cl}_2} / p^0} \quad (p^0 = 1013 \text{ hPa})$$

a stałą tę, dla żądanej temperatury  $T_2$ , można wyznaczyć z relacji:

$$\Delta G^0(T_2) = -RT_2 \ln K_p$$

Zatem:

$$p_{\text{Cl}_2}(T_2) = p^0 K_p^2(T_{21}) = p^0 \exp\left[-2\Delta G^0(T_2) / RT_2\right]$$

Znów należy pamiętać o kierunku reakcji ! Dla reakcji (\*), odwrotnej do biegnącej w ogniwie samorzutnie, siła elektromotoryczna jest formalnie ujemna. Dlatego dla procesu (\*):

$$\Delta G^0(T_2) = -96500 \text{ C/mol} \cdot (-1,128 \text{ V}) = +108,9 \text{ kJ/mol AgCl}$$

i odpowiednio:

$$p_{\text{Cl}_2}(T_2) = 2,1 \cdot 10^{-30} \text{ Pa}$$

Ciśnienie to można przeliczyć na stężenie molowe na podstawie równania Clapeyrona:  
 $p = \{n/V\}RT = cRT$ :

$$c_{\text{Cl}_2} = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{RT_2} = 7,7 \cdot 10^{-34} \text{ mol/m}^3$$

O tym, jak niskie jest to stężenie, może świadczyć dalsze przeliczenie tej wartości na stężenie wyrażone w cząsteczkach chloru na  $\text{m}^3$ :

$$c_{\text{Cl}_2} \cdot N_A = 7,7 \cdot 10^{-34} \text{ mol/m}^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ czast/mol} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ czast./m}^3$$

Wynik ten oznacza, że jedna cząsteczka chloru znajduje się (a i tak średnio !) w naczyniu o objętości  $V = 1/4,6 \cdot 10^{-10} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ . Jest to ogromna objętość (ok. 22 min przeciętnych laboratoriów !). Oznacza to, że żaden stan równowagi wyrażony równaniem (\*), w rozważanym zakresie temperatur, praktycznie nie ustala się ze względu na znikome prawdopodobieństwo znalezienia się w pobliżu fazy stałej choćby jednej cząsteczki  $\text{Cl}_2$  dla wywołania reakcji odwrotnej do rozkładu  $\text{AgCl}$  (dla ustalenia dynamicznego stanu równowagi). Dla takiej sytuacji wartość stałej *równowagi* nie ma więc sensu fizycznego.

### **Punktacja**

1. Za budowę ogniwa (opis 2 elektrod)	2 x 1,0 pkt =	2,0 pkt
Za 2 reakcje półokwowe	2 x 0,5 pkt =	1,0 pkt
Za reakcję sumaryczną wynikającą z półokwowych		0,5 pkt
Za wniosek o odwrotnym kierunku reakcji w ogniwie		1,0 pkt
Za określenie katody i anody		0,5 pkt
2. Za wyznaczenie zależności między $\Delta H^0$ i temperaturowym współczynnikiem siły elektromotorycznej		2,5 pkt
Za wartość liczbową $\Delta H^0$		1,0 pkt
3. za wyznaczenie zależności na równowagowe ciśnienie chloru		2,0 pkt
za wartość liczbową ciśnienia chloru		0,5 pkt
za wniosek o niemierzalnie niskim (lub fizycznie bezsensownym ciśnieniu chloru)		<u>1,0 pkt</u>
<b>RAZEM</b>		<b>12,0 pkt</b>

### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

- 1a.** Odpowiedź można oprzeć na tzw. regule azotu, która mówi (w uproszczeniu), że większość związków organicznych zawierających nieparzystą liczbę atomów azotu w cząsteczce wykazuje nieparzystą wartość masy molowej (w zaokrągleniu). Za podstawę rozumowania szczegółowego przyjmujemy fakt, że wszystkie węglowodory wykazują parzystą wartość masy molowej (dla izotopów węgla  $^{12}\text{C}$  i wodoru  $^1\text{H}$ , a więc w rzeczywistości dla związków o masie nie przekraczającej ok. 200 g/mol). Wprowadzenie do cząsteczki atomu fluoru spowoduje wzrost masy molowej o liczbę parzystą (19 - 1), co w sumie daje wielkość parzystą.



Wprowadzenie tlenu (grupy OH zamiast H, lub C=O w miejsce CH<sub>2</sub>) spowoduje też wzrost masy molowej o parzystą liczbę.

Podobnie dla fosforu (np. wprowadzenie grupy PH<sub>2</sub>, czyli 31 + 2 -1) masa molowa wzrasta o parzystą wartość. Natomiast po wprowadzeniu jednego atomu azotu (np. NH<sub>2</sub>) masa molowa wzrasta o liczbę nieparzystą (14 + 2 - 1), co w sumie daje liczbę nieparzystą. Wprowadzenie dwu atomów azotu do struktury cząsteczki powoduje przyrost jej masy molowej o liczbę parzystą, dlatego odpowiedź c) też jest niepoprawna. Reasumując, warunki zadania spełnia tylko odpowiedź w podpunkcie a).

**2d.** Spośród czterech wymienionych związków azotowych wyraźnie najslabsze właściwości zasadowe wykazuje pirol. Jest to związek heteroaromatyczny, w którym na atomie azotu nie ma wolnej pary elektronowej, gdyż jest ona zaangażowana w tworzenie molekularnego sekstetu elektronowego, odpowiedzialnego za aromatyczność pierścienia pirolu.

**3a.** Temperatury wrzenia zależą od dwu czynników: mas molowych oraz sił międzycząsteczkowych utrzymujących cząsteczki danego związku razem w fazie ciekłej. W zadaniu wszystkie cztery związki charakteryzują się zbliżonymi masami molowymi (60 albo 62 g/mol). Rozpatrujemy więc tylko oddziaływania międzycząsteczkowe, spośród których wiązania wodorowe odznaczają się najwyższą energią (inne siły międzycząsteczkowe w tym przypadku można pominąć). Alkohole tworzą wiązania wodorowe, więc mają dużo wyższe temperatury wrzenia niż izomeryczne etery. W odniesieniu do związków siarkowych trzeba posłużyć się analogią do różnic we właściwościach fizycznych pomiędzy wodą (o temp. wrzenia 100°C, w której występują wiązania wodorowe), a siarkowodorem (o temp. wrzenia -61°C, świadczącej o małej tendencji atomu siarki do tworzenia wiązania wodorowego). Należy zatem spodziewać się znacznie wyższej temperatury wrzenia alkoholu propylowego niż wymienionych związków siarkowych. W rzeczywistości temperatury wrzenia wymienionych związków są następujące:

propan-1-ol: 97°C, etanotiol: 35°C, sulfid dimetylowy: 38°C, eter etylowometylowy: 8°C.

**4c.** Ogólny wzór na indeks nienasycenia można sformułować następująco:

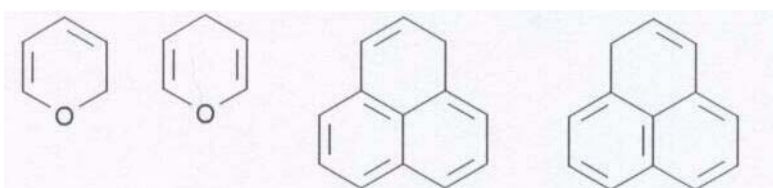
$$L = IV + 1 - I/2 + III/2,$$

gdzie L - indeks nienasycenia, IV - liczba atomów pierwiastków czterowartościowych (np. węgla), I - liczba atomów pierwiastków jednowartościowych (np. wodoru, fluorowców), III - liczba atomów pierwiastków trójwartościowych (np. azotu). Dla naftalenu otrzymujemy:  $10 + 1 - 8:2 = 7$ , a dla bifenylu  $12 + 1 - 10:2 = 8$ .

Do obliczenia indeksu nienasycenia w przypadku węglowodorów (tak jak w treści zadania) znajomość powyższego wzoru nie jest jednak konieczna. Rozwiązanie zadania upraszcza się do porównania liczby atomów wodoru we wzorze sumarycznym danego węglowodoru i we wzorze węglowodoru nasyconego o takiej samej liczbie atomów węgla. I tak, wzór naftalenu wynosi C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, a węglowodoru nasyconego o 10 atomach węgla - C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, stąd  $(22 - 8) : 2 = 7$ .

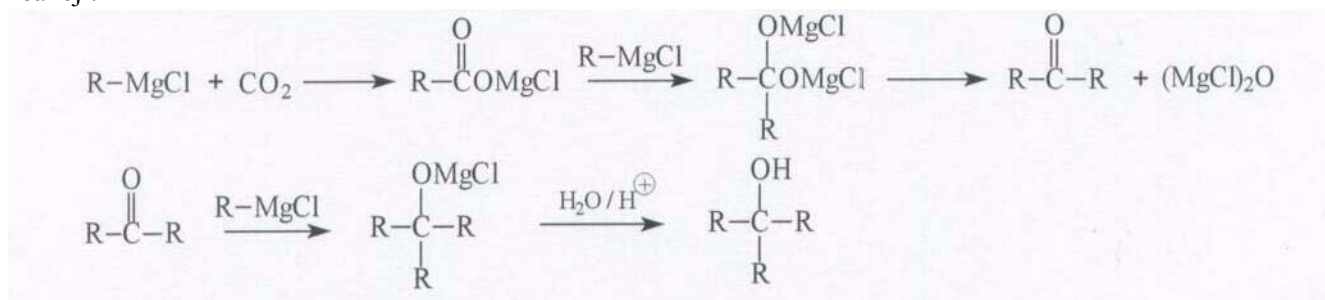
Analogicznie, dla bifenylu otrzymujemy: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> i C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, czyli  $(26 - 10) : 2 = 8$ .

**5bd.** W podpunktach a), c) i e) przedstawione są odpowiednio wzory furanu, fenantrenu i pirenu - znanych związków o właściwościach aromatycznych. Wzór w podpunkcie b) jest nieprawidłowy. Sześcioczłonowy pierścień z atomem tlenu może zawierać dwa wiązania podwójne, ale związki takie (2H-piran i 4H-piran - wzory podane poniżej) nie są aromatyczne, więc użycie symbolu kółka w pierścieniu nie jest uzasadnione. W strukturze przedstawionej w podpunkcie d) jeden z pierścieni nie może być aromatyczny (innymi słowy, rozważając zagadnienie w sposób uproszczony, nie można narysować struktury z naprzemianległymi wiązaniami podwójnymi). Poprawne np. byłyby wzory podane poniżej.



**6 żaden.** W żadnym z wymienionych schematów bezpośrednim produktem nie może być alkohol trzeciorzędowy. Główne produkty przedstawionych reakcji to: a) kwas karboksylowy, b) eter, c) alkohol

pierwszorzędowy, d) keton, e) glicerol (alkohol pierwsze- i drugorzędowy). Uwaga do podpunktu a! W przypadku zastosowania znacznego nadmiaru odczynnika Grignarda w stosunku do dwutlenku węgla może tworzyć się alkohol trzeciorzędowy jako jeden z produktów ubocznych, w wyniku następujących reakcji:



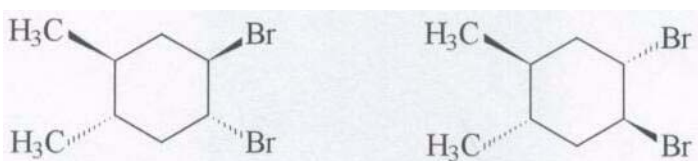
**Punktacja: 9 pkt** (6 x 1,5 pkt).

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

1. a. Konfiguracja wyjściowego związku jest *4S,5S*. Produktem ozonolizy wyjściowego związku jest stereoisomer B, ponieważ posiada tę samą konfigurację na asymetrycznych atomach węgla. Konfiguracja stereoisomeru A jest *4R,5R*, a stereoisomeru C - *4S,5R* (związek *mezo*).

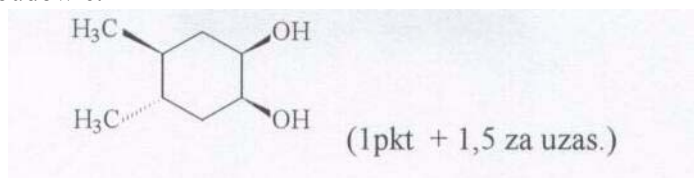
b. W przypadku, gdy grupy metylowe w wyjściowym alkenie byłyby *cis* względem siebie powstawałby stereoisomer C.

c. przyłączenie  $\text{Br}_2$  w środowisku polarnym przebiega poprzez cykliczny jon bromoniowy, który jest następnie atakowany przez anion bromkowy. Atak na jon bromoniowy następuje od strony przeciwnej. W efekcie jest to reakcja addycji typu *trans*. Powstają następujących strukturach;



(2 x 0,5 pkt+ 1,5pkt za uzas.)

d. W wyniku reakcji  $\text{KMnO}_4$  z alkenami powstają *cis-diole*. W przypadku wyjściowego związku przyłączenie grup hydroksylowych: „od góry” lub „od dołu” wiązania podwójnego, prowadzi do tego samego produktu, o poniższej budowie.



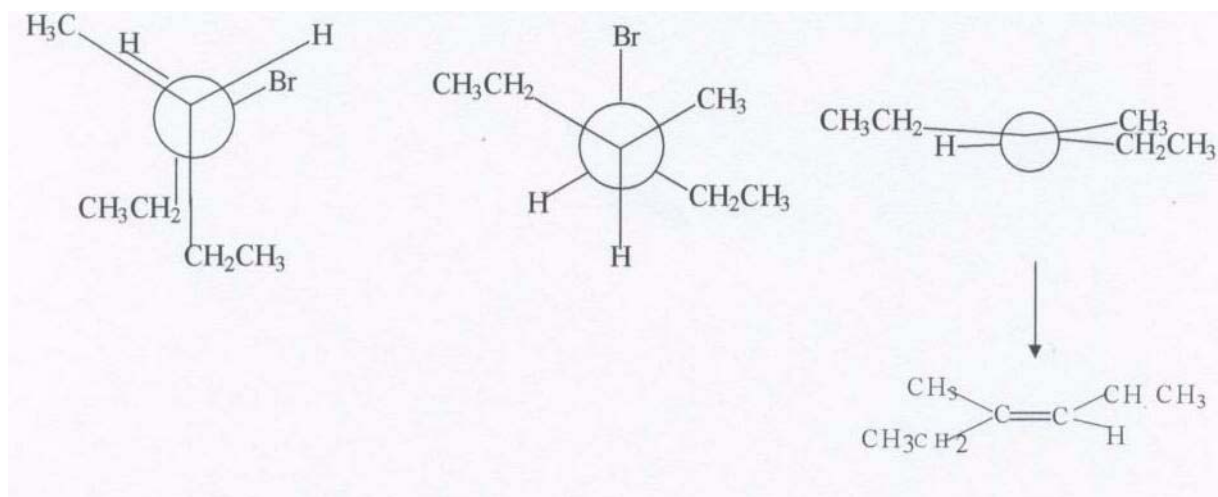
2. a. Pełne nazwy stereoisomerów:

X- (*3S,4S*)-3-bromo-4-metyloheksan (1pkt)

Y- (*3S,4R*)-3-bromo-4-metyloheksan (1 pkt)

b. Reakcja eliminacji przebiegająca wg mechanizmu E2 jest eliminacją *anti*. Oznacza to, że w stanie przejściowym atom wodoru i grupa opuszczająca (brom) znajdują się w największej od siebie odległości (konformacja antyperiplanarna).

Poniżej przedstawiono rzut Newmana stereoisomeru X, w konformacji odpowiadającej wzorowi podanemu w treści zadania oraz w konformacji antyperiplanarnej. Eliminacja *anti* HBr prowadzi do otrzymania alkenu o konfiguracji E. (1 pkt + 2 pkt za uzas)

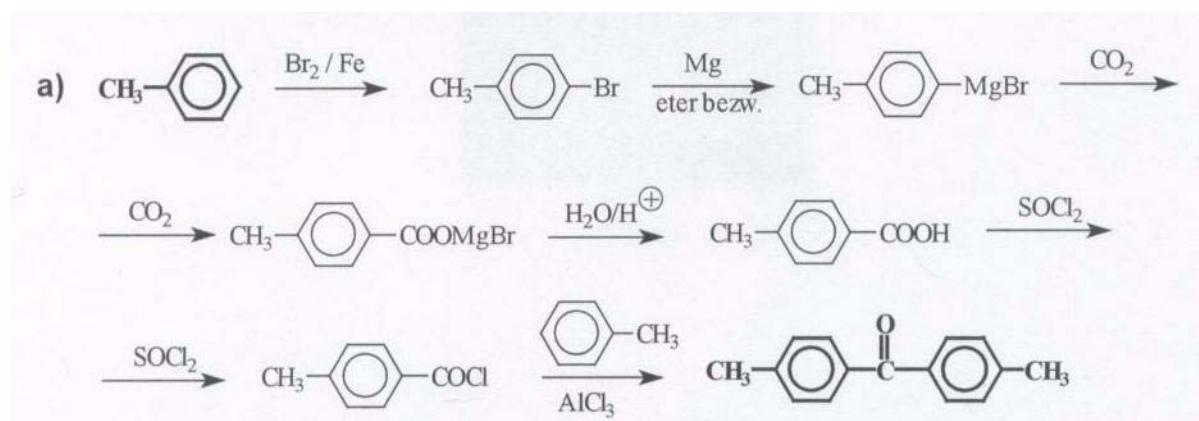


### Punktacja

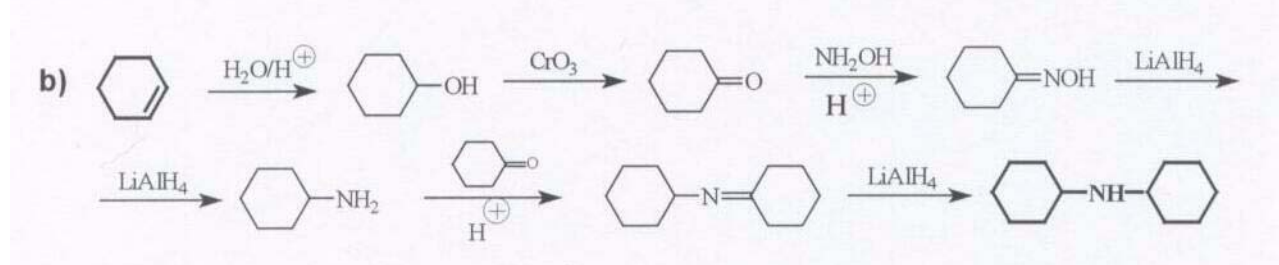
- |                                                                                 |               |                 |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| 1. Za wskazanie właściwego stereoisomeru w punktach a) i b) po 0,5 pkt          | 2 x 0,5 pkt = | 1,0 pkt         |
| Za prawidłowe wzory dwu produktów w punkcie c) po 0,5 pkt                       | 2 x 0,5 pkt = | 1,0 pkt         |
| Za uzasadnienie w punkcie c)                                                    |               | 1,5 pkt         |
| Za stwierdzenie, że w punkcie d) powstaje 1 produkt: 0,5pkt, za budowę: 0,5 pkt |               | 1,0 pkt         |
| Za uzasadnienie w punkcie d)                                                    |               | 1,5 pkt         |
| 2. Za prawidłowe nazwy w punkcie a) po 1 pkt                                    | 2 x 1,0 pkt = | 2,0 pkt         |
| Za stwierdzenie, że w punkcie b) tworzy się związek o konfiguracji E            |               | 1,0 pkt         |
| Za uzasadnienie                                                                 |               | <u>2,0 pkt</u>  |
| <b>RAZEM</b>                                                                    |               | <b>11,0 pkt</b> |

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

Przedstawione niżej drogi syntezy są jednymi z kilku możliwych:

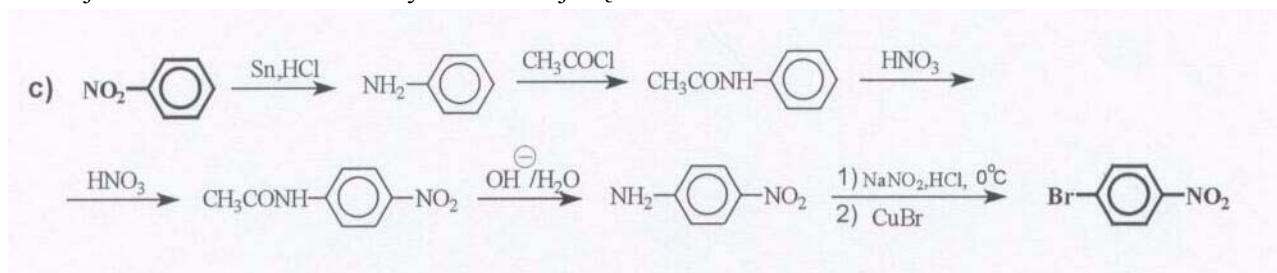


Inna metoda syntezy może się np. opierać na reakcji 4-metylobenzonitrylu z otrzymanym wyżej bromkiem 4-metylofenylomagnezowym. 4-metylobenzonitryl można otrzymać z toluenu poprzez p-nitrotoluen i p-toluidynę

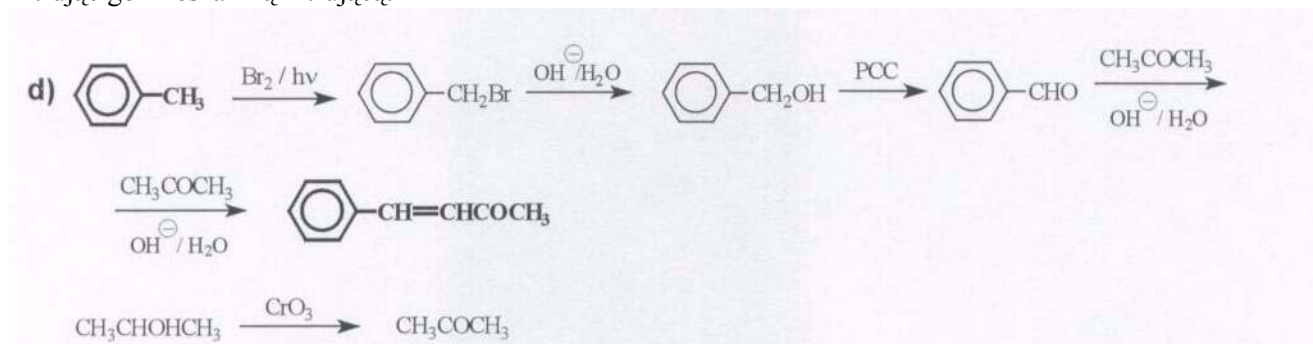


Cykloheksyloaminę można też otrzymać bez domieszek drogą redukcji odpowiedniego nitro związku lub azydku, które można otrzymać w reakcji substytucji z halogenku cykloheksylu.

**Uwaga!** Metody oparte na substytucji w halogenkach z użyciem amin lub amoniaku prowadzą do powstawania trudnej do rozdzielania mieszaniny amin różnej rzędowości.



Powyższą syntezę można też przeprowadzić bez użycia chlorku acetylu otrzymując bromobenzen z aniliny i nitrując go mieszaniną nitrującą.



Benzaldehyd można otrzymać z toluenu poprzez utlenianie bezpośrednie z użyciem  $\text{CrO}_3$  (wobec kwasu siarkowego i bezwodnika octowego) lub poprzez kwas benzoesowy, którego chlorek można zredukować do aldehydu metodą Rosenmunda lub za pomocą  $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$ .

**Punktacja: 12 pkt** (po 3 pkt za każdą prawidłową metodę syntezy)