



XLIX OLIMPIADA CHEMICZNA

Komitet Główny

Olimpiady Chemicznej

ETAP III

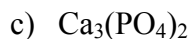
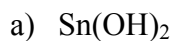
ZADANIA TEORETYCZNE

ZADANIE 1

Odczyn nasyconych roztworów związków nieorganicznych

Nasycone roztwory soli i wodorotlenków mogą charakteryzować się różną wartością pH, w zależności od ich rozpuszczalności i właściwości kwasowo-zasadowych form obecnych w roztworze.

Oblicz pH nasyconych roztworów, w temp. 25°C:



Iloczyny rozpuszczalności (w temp. 25°C): $\text{Sn}(\text{OH})_2$: $8 \cdot 10^{-29}$, CaSO_3 : $3 \cdot 10^{-7}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: 10^{-26} .

Stałe dysocjacji kwasowej dla H_2SO_3 : $K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$

Stałe dysocjacji kwasowej dla H_3PO_4 : $K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$

ZADANIE 2

Zastosowanie pomiarów przewodnictwa do badania równowag jonowych

Pomiary przewodnictwa elektrycznego stanowią jedno z ważnych źródeł informacji o ustalających się w roztworach równowagach kwasowo-zasadowych, rozpuszczalności lub kompleksowania. Opór roztworu R_s mierzony jest między elektrodami o powierzchni S [cm²], odległymi o l [cm] i zwykle przeliczany na przewodnictwo właściwe κ , czyli przewodnictwo roztworu między elektrodami o powierzchni 1 cm², oddalonymi o 1 cm. Odniesienie przewodnictwa właściwego do stężenia roztworu c [mol/cm³] prowadzi do przewodnictwa molowego $\Lambda = \kappa/c$.

Rozwiązując poniższe trzy problemy zapoznasz się z różnymi zastosowaniami pomiarów przewodnictwa.

1. Czysta woda nie jest dobrym przewodnikiem elektryczności, ale też nie jest izolatorem, ponieważ w niewielkim stopniu (zależnym od temperatury) dysocjuje na jony. Opór elektryczny takiej wody o temperaturze 283 K, zmierzony między elektrodami o powierzchni $S = 2,0$ cm², odległymi o $l = 0,5$ cm wynosi $R_s = 8772$ k Ω . Graniczne przewodnictwa molowe jonów H⁺ i OH⁻ w tej temperaturze wynoszą, odpowiednio: $\Lambda_{H^+}^\infty = 275$ cm² Ω^{-1} mol⁻¹ oraz $\Lambda_{OH^-}^\infty = 140$ cm² Ω^{-1} mol⁻¹.

Na podstawie tych danych oblicz: a) przewodnictwo molowe czystej wody, b) stopień dysocjacji wody na jony H⁺ i OH⁻, c) iloczyn stężeń H⁺ i OH⁻ jako oszacowanie iloczynu jonowego wody w temperaturze 283 K.

2. Pomiary stałych równowagi (K) reakcji w różnych temperaturach prowadzą do wyznaczenia standardowej entalpii reakcji zgodnie z zależnością:

$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

gdzie ΔH^0 oznacza entalpię reakcji biegnącej stechiometrycznie od stanu substratów do produktów.

Przewodnictwa molowe czystej wody wynoszą: $8,73 \times 10^{-7}$ cm² Ω^{-1} mol⁻¹ w temperaturze 293 K i $1,47 \times 10^{-6}$ cm² Ω^{-1} mol⁻¹ w temperaturze 303 K. Obliczyć entalpię reakcji zobojętniania: H⁺ + OH⁻ → H₂O (z dokładnością do 1 kJ/mol). Graniczne przewodnictwa molowe wody wynoszą $\Lambda_1 = 504$ cm² Ω^{-1}

mol^{-1} w 293 K i $\Lambda_2 = 593 \text{ cm}^2\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ w 303 K.

3. W pewnej temperaturze nasycono czystą wodę chlorkiem srebra AgCl. Opór elektryczny tego roztworu (skorygowany na przewodnictwo własne czystej wody w tej samej temperaturze) wynosił $R_s = 187 \text{ k}\Omega$, między elektrodami o powierzchni $S = 2,0 \text{ cm}^2$, odległymi od siebie o $l = 0,5 \text{ cm}$. Oblicz rozpuszczalność AgCl w wodzie w tej temperaturze, jeśli w tych warunkach przewodnictwo molowe AgCl wynosi $\Lambda_{\text{AgCl}} = 119,5 \text{ cm}^2\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Uwaga: w obliczeniach załóż stałą (niezależną od temperatury) gęstość wody $d = 1 \text{ g/cm}^3$.

Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$

ZADANIE 3

Analiza mieszaniny soli sodowych

Pewna substancja X jest mieszaniną trzech soli sodowych S_a ; S_b oraz S_c . W solach tych nie występują atomy wodoru, zaś aniony wszystkich soli zawierają atomy tlenu.

Sól S_a rozтворя się w kwasach z wydzielaniem gazu. Dodanie do wodnego roztworu soli S_a roztworu AgNO_3 powoduje wytrącanie się białego, rozpuszczalnego w HNO_3 osadu. Osad ten ogrzewany w roztworze, z którego go wytrącono, przekształca się w czarny osad natomiast z roztworu wydziela się gaz o charakterystycznym ostrym zapachu.

Anion S_b ma w fazie stałej budowę łańcuchową. Roztwór wodny tej soli ma odczyn alkaliczny. Ogrzewanie soli S_b w tyglu platynowym z roztworem HF prowadzi do utworzenia lotnego połączenia z fluorem. Denko tygla platynowego pokryte wodą trzymane w parach połączenia z fluorem pokrywa się warstwą galaretowatego osadu, natomiast w warstwie wodnej można zidentyfikować pewien mocny dwuprotonowy kwas. Masa molowa soli S_b wynosi $122,1 \text{ g/mol}$.

Próbka soli S_c rozpuszczona w wodzie ma również alkaliczny odczyn. Ogrzewana powoduje wytrącenie się z roztworu osadu będącego uwodnionym tlenkiem. W wyniku stapiania S_c z węglem pod warstwą sody kalcynowanej uzyskuje się kruchy metal z charakterystycznym białym nalotem. Podstawowe połączenie tego metalu z wodorem o stechiometrii AH_3 jest silnie trującym gazem o zapachu siarkowodoru. Masa molowa soli S_c wynosi $192,8 \text{ g mol}^{-1}$, zaś wspomniany metal występuje

w niej na maksymalnym stopniu utlenienia.

Analiza ilościowa

W celu ustalenia składu chemicznego mieszaniny **X** 5g tej substancji poddano analizie ilościowej, polegającej na działaniu nadmiaru 5 mol dm^{-3} kwasu solnego. Początkowo reakcję z HCl prowadzono na zimno, a po pewnym czasie roztwór dodatkowo ogrzano. Wydzielony w wyniku tych procesów gaz przepuszczano przez 50 cm^3 roztworu R_1 .

Roztwór R_1 otrzymano w kolbie miarowej o pojemności 250 cm^3 , rozpuszczając w niej 29,8 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI) i dopełniając kolbę wodą do kreski. Roztwór R_1 , przez który przepuszczano gaz zmiareczkowano następnie roztworem uzyskanym z rozpuszczenia 148,2 g siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) w kolbie o pojemności 250 cm^3 po dopełnieniu kolby do kreski 1 mol dm^{-3} H_2SO_4 . Do zmiareczkowania zużyto 31 cm^3 roztworu FeSO_4 .

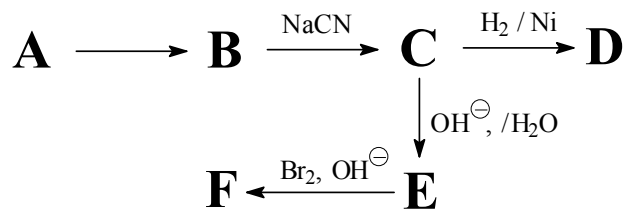
Osad uzyskany w wyniku roztwarzania mieszaniny **X** w HCl oddzielono od roztworu. Roztwór doprowadzono za pomocą NaOH do $\text{pH} = 2$, po czym przepuszczano przez strumień siarkowodoru. W trakcie strącania utrzymywano stałe pH. Wytrącony pomarańczowy osad oddzielono od roztworu, przemyto $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl, alkoholem i suszono do stałej masy w temperaturze $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Masa tak uzyskanego osadu wyniosła 0,22g.

1. Jakie sole wchodzi w skład mieszaniny X? Odpowiedź uzasadnij
2. Napisz wszystkie reakcje wymienione w części wstępnej. O ile to możliwe, reakcje przedstaw w postaci jonowej.
3. Napisz równania reakcji zachodzących podczas analizy ilościowej.
4. Oblicz zawartość S_a , S_b oraz S_c w badanej mieszaninie. Przedstaw sposób obliczeń.

ZADANIE 4

Wykorzystanie widm spektroskopowych do identyfikacji związków organicznych.

Wykonano następujący ciąg reakcji:



Związek **A** jest węglowodorem, którego widmo $^1\text{H-NMR}$ wykazuje tylko jeden sygnał (singlet), a związek **B** jest jego monochloropochodną, wyodrębnioną z mieszaniny po reakcji chlorowania związku **A**.

W widmie w podczerwieni związku **C** pojawia się pasmo absorpcyjne w zakresie $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, a jego widmo $^1\text{H-NMR}$ zawiera tylko dwa sygnały (singlety w zakresie $\delta = 1 - 2,5\text{ ppm}$) o stosunku intensywności $2 : 9$.

Związek **E** to produkt częściowej hydrolizy związku **C**. Związki **D** i **F** zawierają taką samą grupę funkcyjną i różnią się masami molowymi o 14 g mol^{-1} .

Ustal wzory strukturalne związków **A - F**. Odpowiedzi uzasadnij.

ZADANIE 5

Synteza asymetryczna

W roku 2001 Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii przyznano trzem badaczom za osiągnięcia w dziedzinie katalitycznej syntezy asymetrycznej. Połowę tej nagrody otrzymał Profesor K.B. Sharpless za katalityczne utlenianie asymetryczne. W jednej ze swych prac opisał on reakcję alkoholu allilowego (2-propen-1-ol) z nadtlenkiem tert-butylu, przy zastosowaniu kompleksu tytanu(IV) z estrem dietylowym kwasu (2S,3S)-winowego jako katalizatora. Wydajność tej reakcji wyniosła 95%, natomiast względna zawartość powstałych enancjomerycznych produktów - opisywana przez wielkość zwaną **nadmiarem enancjomerycznym** (ee – *enantiomeric excess*) - wyniosła 96%. Główny produkt powstający w tej reakcji miał konfigurację absolutną R (ten sam związek powstaje również w reakcji alkoholu allilowego z nadkwasami.). Otrzymany związek poddano reakcji z wodnym roztworem NaOH, w wyniku czego otrzymano glicerol.

- a) Narysuj strukturę głównego produktu opisanej na wstępie reakcji
- b) Jaka była masa enancjomeru R w produktach reakcji, jeśli do reakcji użyto 1,16 g alkoholu allilowego ?
- c) Jak zmodyfikować układ reakcyjny, aby główny produkt miał konfigurację przeciwną (S) ?

Produkt utleniania nadtlentkiem tert-butylu poddano reakcji z metanolem z roztworem metanolanu sodu zamiast wodnego roztworu NaOH. Narysuj strukturę związku powstającego w tej reakcji. Wyjaśnij, dlaczego zaproponowałeś (-aś) właśnie taką strukturę produktu tej reakcji. Jeśli produkt jest związkiem chiralnym, ustal konfigurację absolutną asymetrycznego atomu (lub asymetrycznych atomów) węgla.

Wskazówka:

$$ee = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} * 100\% \text{ gdzie } n_1 - \text{liczba moli enancjomeru 1, } n_2 - \text{liczba moli enancjomeru 2, przy czym } n_1$$

$> n_2$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a) Opisując rozpuszczalność molową (ilość moli substancji rozpuszczonej w 1 dm³ roztworu nasyconego) symbolem S i wyrażając stężenia jonów jako $[\text{Sn}^{2+}] = S$ i $[\text{OH}^-] = 2S$, iloczyn rozpuszczalności można wyrazić równaniem: $K_{s0} = [\text{Sn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$. Rozpuszczalność wyznaczona z tego równania wyniesie $S = 2,7 \cdot 10^{-10}$. Oznacza to, że stężenie jonów OH^- pochodzących z dysocjacji wody jest dużo większe niż jonów OH^- powstałych w wyniku rozpuszczenia wodorotlenku. Rzeczywista rozpuszczalność wyniesie: $S = K_{s0} / (10^{-7})^2 = 8 \cdot 10^{-15}$ mol/dm³ i udział jonów OH^- z rozpuszczania wodorotlenku jest znikomy. W rezultacie $\text{pH} = 7,0$.
- b) Jeżeli nie uwzględnimy protolizy jonów SO_3^{2-} , można stężenia jonów wyrazić za pomocą rozpuszczalności: $[\text{Ca}^{2+}] = S$ i $[\text{SO}_3^{2-}] = S$. Z wyrażenia opisującego iloczyn rozpuszczalności: $K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2$. Stąd $S = \sqrt{K_{s0}} = 5,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Stała protolizy jonów SO_3^{2-} , wynosząca $K_b = 10^{-14}/K_{a2} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ jest bardzo niska, co sugeruje, że stopień zaawansowania reakcji: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ jest niewielki. To oznacza, że $[\text{OH}^-]$ można obliczyć z równania: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{SO}_3^{2-}]} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 5,5 \cdot 10^{-4}} = 9,3 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³. Obliczone stężenie jest znacznie mniejsze niż stężenie SO_3^{2-} (stanowi około 2% $[\text{SO}_3^{2-}]$), co uzasadnia stosowanie tego uproszczonego równania. $\text{pOH} = -\log(9,3 \cdot 10^{-6}) = 5,0$, czyli $\text{pH} = 9,0$.
- c) W wyniku rozpuszczenia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w roztworze pojawiają się jony PO_4^{3-} . Ze względu na bardzo dużą wartość stałej protolizy jonów PO_4^{3-} , $K_b = K_w/K_{a3}$ (K_w : iloczyn jonowy wody = 10^{-14}), czyli $K_b = 10^{-14}/(5 \cdot 10^{-13}) = 0,02$, można przyjąć, że jony PO_4^{3-} całkowicie ulegają przemianie w jony HPO_4^{2-} : $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$, a pH roztworu jest większe od 7. W rezultacie można przyjąć, że $[\text{Ca}^{2+}] = 3S$, a $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] = 2S$. Na podstawie równania stałej równowagi protolizy:
- $$K_b = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{2S \cdot 2S}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{4S^2}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$
- można obliczyć stężenie jonów PO_4^{3-} w roztworze:
- $$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{4S^2}{K_b}$$
- Z wyrażenia opisującego iloczyn rozpuszczalności $K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ otrzymamy

$$K_{s0} = \frac{(3S)^3(4S^2)^2}{K_b^2} = \frac{432S^7}{K_b^2}. \quad \text{Stąd} \quad S = \sqrt[7]{\frac{K_{s0}K_b^2}{432}} = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3. \quad \text{Ponieważ}$$

$[\text{OH}^-] = 2S$, czyli $[\text{OH}^-] = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, stąd $\text{pOH} = 4,3$ i $\text{pH} = 9,7$. Przy tej wartości pH dominującą formą fosforanów(V) są jony HPO_4^{2-} ($\text{pH} < \text{p}K_{a3} - 2$ i $\text{pH} > \text{p}K_{a2} + 2$), co jest zgodne z przyjętym założeniem.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

1. Między przewodnictwem molowym Λ [$\text{cm}^2/(\Omega \text{ mol})$] i oporem roztworu R_s [Ω] o stężeniu c [mol/cm^3], mierzonym między jednakowymi elektrodami o powierzchni S [cm^2], odległymi o l [cm] zachodzi związek:

$$\Lambda = \frac{l}{R_s S c}$$

Wobec gęstości wody $d = 1 \text{ g/cm}^3$ stężenie molowe wody wynosi $1000 \text{ g} / (18 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ cm}^3) = 0,05556 \text{ mol/cm}^3$. Zatem eksperymentalnie wyznaczone przewodnictwo molowe wody wynosi

$$\Lambda_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,5 \text{ cm}}{8772 \times 10^3 \Omega \times 2 \text{ cm}^2 \times 0,05556 \text{ mol/cm}^3} = 5,13 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Gdyby woda była całkowicie zdysocjowana, jej przewodnictwo (w przybliżeniu) odpowiadałoby sumie granicznych przewodnictw molowych jonów H^+ i OH^- :

$$\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\infty = \Lambda_{\text{H}^+}^\infty + \Lambda_{\text{OH}^-}^\infty = 275 + 140 = 415 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Stosunek $\Lambda_{\text{H}_2\text{O}} / \Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\infty$ określa stopień dysocjacji α wody w temperaturze 283 K:

$$\alpha = 5,13 \times 10^{-7} / 415 = 1,24 \times 10^{-9}$$

co oznacza, iż stężenie jonów wodorowych (i zarazem wodorotlenowych) w wodzie o temperaturze 283 K wynosi:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,24 \times 10^{-9} \times 0,05556 \text{ mol/cm}^3 = 6,89 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3 = 6,89 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3.$$

Tak obliczony (oszacowany) iloczyn jonowy wody w tej temperaturze wynosi $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 4,75 \times 10^{-15}$ (ściśle literaturowa wartość to $2,9 \times 10^{-15}$).

2. Do obliczenia entalpii reakcji zobojętniania potrzebne są wartości stałej równowagi reakcji: $\text{H}^+ + \text{OH}^-$

→ H₂O w dwu różnych temperaturach. Ta stała równowagi jest odwrotnością iloczynu jonowego wody K_w. Z rozważań z pkt. 1 wynika, że:

$$[\text{H}^+](T) = [\text{OH}^-](T) = \frac{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\infty(T)} \times c_{\text{H}_2\text{O}}$$

a zatem:

$$K_w(T) = [\text{H}^+](T) \times [\text{OH}^-](T) = \left[\frac{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\infty(T)} \times c_{\text{H}_2\text{O}} \right]^2$$

oraz:

$$K_w(T_1)/K_w(T_2) = \left[\frac{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}(T_1)}{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\infty(T_1)} \right]^2 \times \left[\frac{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}(T_2)}{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\infty(T_2)} \right]^{-2} = \left[\frac{8,73 \times 10^{-7}}{504} \right]^2 \times \left[\frac{1,47 \times 10^{-6}}{593} \right]^{-2} = 0,4882$$

Entalpia reakcji zobojętniania wynika zatem z zależności (uwzględniającej odwrotność stałej równowagi reakcji zobojętniania w stosunku do stałej dysocjacji wody) :

$$\Delta H^0 = \frac{R \ln[K_w(T_1)/K_w(T_2)]}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8,314 \times \ln 0,4882}{\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303}\right)} = -52924 \text{ J/mol H}_2\text{O} = -53 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$$

3. Skoro podany opór jest już skorygowany na przewodnictwo czystej wody, jest on miarą wkładu do przewodnictwa wyłącznie od rozpuszczonego (i zdysocjowanego ze względu na niskie stężenie) AgCl:

$$\frac{1}{R_s} = \frac{S \Lambda_{\text{AgCl}} \cdot c_{\text{AgCl}}}{l}$$

a zatem poszukiwane stężenie AgCl w nasyconym roztworze wynosi:

$$c_{\text{AgCl}} = \frac{l}{R_s S \Lambda_{\text{AgCl}}} = \frac{0,5}{187000 \times 2 \times 119,5} = 1,12 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} = 1,12 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

Odpowiedzi:

1. Sól S_a to Na₂SO₃

Sól S_b to Na₂SiO₃

Sól S_c to NaSbO₃

Uzasadnienie:

S_a - ze względu na brak protonów anionem soli S_a może być anion z następującej grupy

SO_3^{2-} - wydzielający się gaz SO_2

CO_3^{2-} - wydzielający się gaz CO_2

NO_2^- - wydzielający się gaz mieszanina NO i NO_2

ClO^- - wydzielający się gaz O_2 i Cl_2 (szczególnie gdy kwasem jest HCl)

CO_3^{2-} eliminujemy gdyż wytrącony z $AgNO_3$ osad jest koloru brązowego (Ag_2O) zaś wydzielający się gaz (CO_2) nie ma ostrego zapachu

NO_2^- eliminujemy gdyż azotan(III) srebra jest rozpuszczalny, brak też danych o kolorze gazu

ClO^- eliminujemy, gdyż w reakcji z $AgNO_3$ wytrąca się $AgCl$, który nie przechodzi w trakcie ogrzewania w czarny osad, z wydzieleniem gazu.

S_b - ze względu na łańcuchową budowę anionem może tu być:

BO_2^- - łańcuch trójkątów BO_3

PO_3^- - łańcuch czworościanów PO_4

SiO_3^{2-} - łańcuch czworościanów SiO_4

AsO_3^- - łańcuch czworościanów AsO_4

GeO_3^{2-} - łańcuch czworościanów GeO_4

Odczyn roztworu eliminuje PO_3^- . HF tworzy lotne połączenia z BO_2^- , AsO_3^- (brak galaretowatego osadu oraz mocnego kwasu w produktach hydrolizy), GeO_3^{2-} i SiO_3^{2-} . Obliczenie masy molowej potwierdza, że S_b to Na_2SiO_3 .

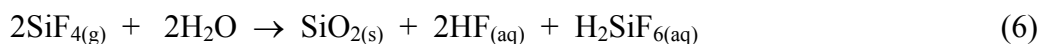
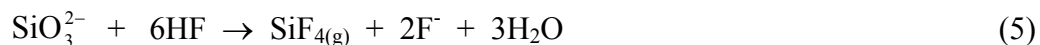
S_c - ze względu na fakt, że podstawowe połączenie z wodorem ma stechiometrię AH_3 , zaś A jest metalem na maksymalnym stopniu utlenienia, metalem tym może być jedynie antymon lub bizmut. BiH_3 jest jednak w warunkach normalnych związkiem nietrwałym. Obliczenie masy molowej wskazuje, że S_c to $NaSbO_3$

2. Reakcje Na₂SO₃

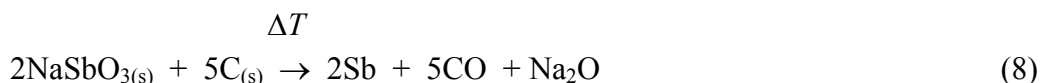
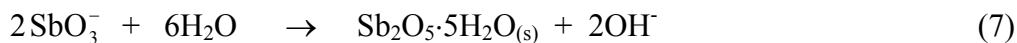


Powstający w tej reakcji kwas siarkowy(VI) reaguje ze znajdującymi się w roztworze jonami siarczanowymi(IV) według reakcji zamieszczonej powyżej (wydzielenie SO₂).

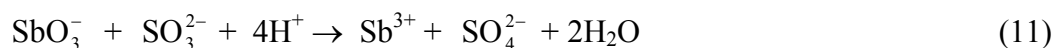
Reakcje Na₂SiO₃



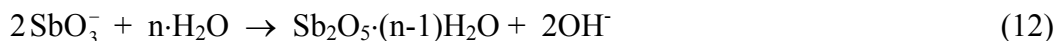
Reakcje NaSbO₃



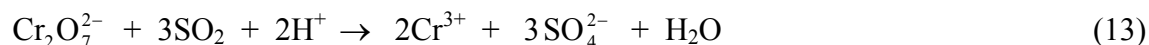
3. W trakcie roztwarzania mieszaniny w kwasie zachodzą następujące reakcje:



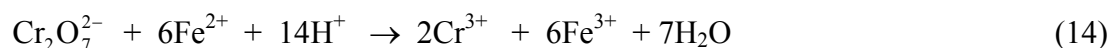
Gdy nie uwzględnimy reakcji (11), w układzie reakcyjnym powinna zachodzić reakcja hydrolizy NaSbO₃ w myśl równania



SO₂ reaguje z Cr₂O₇²⁻:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reaguje z Fe^{2+} :



Wytrącanie siarczku antymonu



4. Zawartości poszczególnych składników

$$n_{\text{Sb}} = 2 \cdot \frac{m_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}} = 0,0013 \text{ mola}$$

$$\%_{\text{NaSbO}_3} = \frac{n_{\text{Sb}} \cdot M_{\text{NaSbO}_3} \cdot 100\%}{5\text{g}} = 5\% \text{ wag.}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{29,8\text{g} \cdot 50\text{cm}^3}{M_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 250\text{cm}^3} = 0,0200 \text{ mola}$$

$$n_{\text{FeSO}_4} = \frac{148,2\text{g} \cdot 31\text{cm}^3}{M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot 250\text{cm}^3} = 0,0661 \text{ mola}$$

1 mol $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reaguje z 6 molami FeSO_4 z SO_3^{2-} , a zatem przereagowało

$$n_1 = 0,0200 - \frac{0,0661}{6} = 0,0090 \text{ mola } \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

1 mol SbO_3^- reaguje z 1 molem SO_3^{2-}

$$n_2 = n_{\text{Sb}} = 0,0013 \text{ mola}$$

$$n_{\text{SO}_3^{2-}} = 3n_1 + n_2 = 0,0283 \text{ mola}$$

$$\%_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 71,4\% \text{ wag.}$$

$$\%_{\text{NaSiO}_3} = 100 - 5 - 71,4 = 23,6\% \text{ wag.}$$

W przypadku gdy nie uwzględnimy reakcji (11) zawartość Na_2SO_3 oraz NaSbO_3 wynosi

$$n_{\text{SO}_3^{2-}} = 3n_1 = 0,0270 \text{ mola}$$

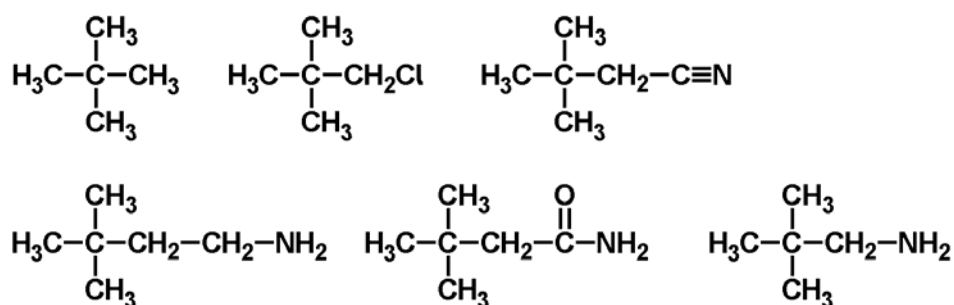
$$\%_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 68,1\% \text{ wag.}$$

$$\%_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 100,0 - 5,0 - 68,1 = 26,9\% \text{ wag.}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

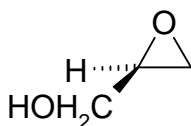
Podany schemat oraz obecność charakterystycznego pasma IR dla związku **C** pozwala ustalić, że jest on nitylem. Na podstawie danych widmowych $^1\text{H-NMR}$ wnioskujemy, że związek ten nie zawiera wiązań podwójnych ani ugrupowania aromatycznego. Podany stosunek intensywności sygnałów w widmie $^1\text{H-NMR}$ sugeruje obecność trzech równocennych grup metylowych i jednej metylenowej, izolowanej magnetycznie. Informacje te, w powiązaniu z danymi $^1\text{H-NMR}$ dla związku **A**, doprowadzają do jednoznacznego wniosku, że związek **A** to 2,2-dimetylopropan (neopentan), **B** to chloro-2,2-dimetylopropan, a związek **C** to 3,3-dimetylobutanonityl (nityl kwasu β,β -dimetylomasłowego). Reakcja $\text{C} \longrightarrow \text{D}$ to redukcja nitylu do aminy pierwszorzędowej. Częściowa hydroliza nitylów prowadzi do otrzymania amidów, więc związek **E** jest amidem, a przejście $\text{E} \longrightarrow \text{F}$ to degradacja amidów Hofmanna (reakcja podbrominowa Hofmanna).

Wzory strukturalne związków **A - F**:



ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a)



b)

n – liczba moli substratu

n_p – liczba moli produktu

n_R – liczba moli produktu o konfiguracji R

n_S – liczba moli produktu o konfiguracji S

W – wydajność reakcji

ee – nadmiar enancjomeryczny.

Obliczamy liczbę moli substratu n

Masa molowa alkoholu allilowego wynosi 58 g mol^{-1}

$$n = \frac{m}{M}, \quad n = \frac{1,16 \text{ g}}{58 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mola}$$

Na podstawie wydajności reakcji obliczamy liczbę moli produktu. $n_p = \frac{n * W}{100\%} = 0,019 \text{ mola}$

Powstały produkt składał się z mieszaniny enancjomerów: $n_p = n_R + n_S$ *

Skład tej mieszaniny określa nadmiar enancjomeryczny $ee = 96\%$

Z definicji nadmiaru enancjomerycznego:

$$ee = \frac{n_R - n_S}{n_R + n_S} * 100\%, \text{ podstawiając równania } * n_S = n_p - n_R \text{ otrzymujemy:}$$

$$ee = \frac{n_R - (n_p - n_R)}{n_R + (n_p - n_R)} * 100\%$$

dalsze przekształcenia pozwalają wyznaczyć n_R

$$ee = \frac{2n_R - n_p}{n_p} * 100\%$$

$$ee * n_p - (2n_R - n_p) * 100\% = 0$$

$$ee * n_p - 2n_R * 100\% + n_p * 100\% = 0$$

$$2n_R * 100\% = ee * n_p + n_p * 100\%$$

$$2n_R * 100\% = (ee + 100\%) * n_p$$

$$n_R = \frac{(ee + 100\%) * n_p}{2 * 100\%}$$

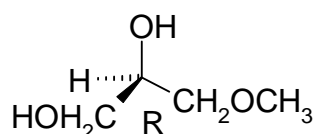
$$n_R = \frac{(96\% + 100\%) * 0,019 \text{ mola}}{2 * 100\%} = 0,0186 \text{ mola}$$

Masa molowa produktu wynosi 74 g mol^{-1} , zatem w wyniku reakcji powstało $0,0186 \text{ mola} \times 74 \text{ g mol}^{-1} = 1,378 \text{ g}$ enancjomeru R.

c) Aby otrzymać produkt o konfiguracji przeciwnej należy zastosować do utworzenia kompleksu katalizującego tą reakcję ester dietylowy kwasu winowego o przeciwnej konfiguracji na obydwu asymetrycznych atomach węgla, czyli (2R, 3R). To właśnie kompleks tytanu(IV) z chiralnymi

cząsteczkami ligandów, wiążąc się w odpowiedni sposób z cząsteczką substratu, powoduje, że podejście czynnika utleniającego jest zdecydowanie łatwiejsze z jednej tylko strony płaszczyzny, w której leży wiązanie podwójne substratu. Jest to przyczyną powstawania chiralnego produktu z wysokim nadmiarem enancjomerycznym.

d) Epoksydy ulegają rozszczepieniu w środowisku tak zasadowym jak i kwasowym, w wyniku czego powstają wicynalne diole. W przypadku reakcji z NaOH - niezależnie od tego, na który atom węgla w pierścieniu epoksydowym nastąpiłby atak nukleofilowy jonu hydroksylowego - powstałby glicerol. W rzeczywistości atak w tego typu reakcjach zachodzi na mniej podstawiony atom węgla (rozszczepianie epoksydów w środowisku zasadowym). Z tego też powodu w reakcji z metanolanem sodu powstaje związek o strukturze przedstawionej poniżej.



Autorami zadań są: zadanie 1 - Krzysztof Maksymiuk, zadanie 2 - Marek Orlik, zadanie 3 - Zbigniew Brylewicz, zadanie 4 - Janusz Stępiński, zadanie 5 - Jacek Jemielity