



## XLIX OLIMPIADA CHEMICZNA

Komitet Główny

Olimpiady Chemicznej

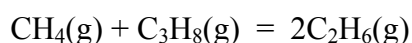
### ETAP II

#### ZADANIA TEORETYCZNE

##### ZADANIE 1

###### *Termodynamiczna analiza przebiegu reakcji*

Zagadnieniem o istotnym znaczeniu praktycznym jest określanie składu mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi, osiąganym ze stanu początkowego o dowolnym składzie. Jako modelowy przykład rozwiązywania takiego problemu rozważ reakcję z udziałem metanu, etanu i propanu, prowadzoną pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze:



1. Oblicz standardową entalpię ( $\Delta H^0$ ), standardową energię ( $\Delta U^0$ ) i standardową entropię ( $\Delta S^0$ ) tej reakcji.
2. Na podstawie otrzymanych w p. 1 wyników oblicz standardową entalpię swobodną ( $\Delta G^0$ ) tej reakcji dla 500 K i odpowiadającą tej temperaturze wartość stałej równowagi tego procesu wyrażonej poprzez a) ciśnienia cząstkowe (stała  $K_p$ ) oraz b) ułamki molowe reagentów (stała  $K_x$ ).
3. Oblicz równowagowy (w temp. 500 K) skład mieszaniny, która początkowo zawierała po 1 molu każdego z substratów i produktów. Na podstawie wyników tych obliczeń odpowiedz, w

którą stronę (w lewo, w prawo) pobiegła reakcja z takiego stanu początkowego dla osiągnięcia stanu równowagi.

4. Zakładając, że obliczone w p. 2 wartości entalpii ( $\Delta H^0$ ) i entropii ( $\Delta S^0$ ) reakcji praktycznie nie zależą od temperatury, wyznacz teoretyczną temperaturę, dla której początkowy skład mieszaniny nie zmieni się (przyjmując, że w tej temperaturze reagenty nie ulegną chemicznemu rozkładowi lub zmianie stanu skupienia). Ze względu na założenie o niezmienności  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$  z temperaturą, obliczenie to ma charakter oszacowania.

**Uwaga:** pokaż przebieg wszystkich obliczeń.

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

Dane termodynamiczne:

Substancja	Entalpia tworzenia $\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	Entropia $S^0$ [J/(mol K)]
CH <sub>4</sub> (g)	$\Delta H_1 = -74,9$	186,2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	$\Delta H_2 = -103,9$	269,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	$\Delta H_3 = -84,7$	229,5

## ZADANIE 2

### *Sekwencja naturalnego pentapeptydu*

W wyniku analizy (całkowite spalanie) pewnego naturalnego pentapeptydu, wykazującego działanie przeciwbólne, z 0,172 mmola tego peptydu otrzymano 0,228g CO<sub>2</sub> i 0,057g H<sub>2</sub>O, nie stwierdzono zaś obecności siarki. W wyniku oznaczania całkowitej zawartości azotu z takiej samej ilości peptydu otrzymano 9,66 cm<sup>3</sup> azotu (pomiar w warunkach normalnych).

Częściowa hydroliza wyjściowego peptydu chymotrypsyną - enzymem hydrolizującym wiązanie peptydowe utworzone przez grupę karboksylową aminokwasu aromatycznego - prowadziła do otrzymania m.in. dwóch peptydów o masach cząsteczkowych 172 u i 262 u. Oba te peptydy po wyizolowaniu i oczyszczeniu, nie wykazywały pozytywnego wyniku w próbie ninhydrynowej, podczas gdy wyjściowy pentapeptyd wykazywał w próbie ninhydrynowej wynik pozytywny.

Całkowita hydroliza tego peptydu prowadzi do następujących aminokwasów: Gly, Tyr oraz aminokwasów X i Y. Masa molowa aminokwasu X jest mniejsza od masy molowej aminokwasu Y.

1. Podaj wzór strukturalny aminokwasu X o konfiguracji absolutnej S
2. Podaj wzór strukturalny aminokwasu Y o konfiguracji absolutnej S
3. Podaj sekwencje peptydów powstających w wyniku hydrolizy chymotrypsyną
4. Ustal wzór sumaryczny wyjściowego pentapeptydu
5. Podaj sekwencję tego peptydu. Odpowiedź uzasadnij.

Podczas rozwiązywania zadania posłuż się tabelą zamieszczoną na stronie \*\*\*.

### ZADANIE 3

#### *Tetratlenek osmu jako utleniacz w chemii organicznej*

3,3-dimetylocykloheksen poddano reakcji z OsO<sub>4</sub> a następnie utworzony addukt (produkt pośredni) rozłożono wodnym roztworem wodorosiarczanu(IV) sodu (budowa i konfiguracja końcowych produktów tej dwuetapowej reakcji jest identyczna jak produktów reakcji tego samego substratu organicznego z wodnym roztworem KMnO<sub>4</sub> w temperaturze pokojowej)

- a) Zapisz schematycznie równania reakcji opisujące poszczególne etapy tego procesu.
- b) Produktami tej reakcji są dwa stereoizomery. W jakiej relacji (stereochemicznej) pozostają one względem siebie.
- c) Przedstaw ich strukturę w postaci konformerów krzesłowych.
- d) Zaznacz gwiazdkami asymetryczne atomy węgla i określ ich konfiguracje absolutne

## ZADANIE 4

### *Bufor prawdziwy czy pozorny ?*

Roztwory buforowe, zawierające sprzężoną parę kwas-zasada o porównywalnych stężeniach formy kwasowej i zasadowej charakteryzują się tym, że ich wartość pH: (a) zmienia się w niewielkim stopniu po dodaniu mocnego kwasu lub zasady oraz (b) praktycznie nie zależy od rozcieńczenia.

Roztwory takie można przygotować mieszając ze sobą roztwór słabego kwasu z roztworem słabej zasady (sprzężonej). Jednak roztwór zawierający kwas i sprzężoną zasadę o porównywalnych stężeniach można też uzyskać rozpuszczając kwas średniej mocy, dla którego stopień dysocjacji jest bliski 0,5.

Twoim zadaniem będzie porównanie właściwości typowego buforu oraz roztworu kwasu średniej mocy.

1. Oblicz pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie  $500 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu octowego o stężeniu  $0,10 \text{ mol/dm}^3$  z  $500 \text{ cm}^3$  roztworu octanu sodu o tym samym stężeniu.  $K_a$  kwasu octowego =  $1,6 \cdot 10^{-5}$ .
2. Oblicz pH i stopień dysocjacji kwasu dla roztworu kwasu dichlorooctowego o stężeniu  $0,10 \text{ mol/dm}^3$ .  $K_a$  kwasu dichlorooctowego =  $0,05$ .
3. Jak na wartość pH wpłynie dwukrotne rozcieńczenie roztworu otrzymanego w punkcie 1 oraz roztworu z punktu 2 ?
4. Do roztworu otrzymanego w punkcie 1 oraz do  $1 \text{ dm}^3$  roztworu z punktu 2 dodano po  $0,40 \text{ g}$  stałego NaOH. Jaką wartość pH otrzymano dla tych roztworów ?
5. Jakie wnioski (na podstawie punktów 3 i 4) można wyciągnąć na temat buforujących właściwości kwasu dichlorooctowego ?
6. Dlaczego kwas dichlorooctowy jest kwasem mocniejszym niż kwas octowy ?

## ZADANIE 5

### *Analiza wapienia*

Powstające w wyniku nagromadzenia się dużych ilości węglanowych szkieletów wapienie organogeniczne należą do najbardziej rozpowszechnionych skał na świecie. W Polsce występują one m.in.: na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej, w Górach Świętokrzyskich, Tatrach, Pieninach i Sudetach. Głównym składnikiem wapieni jest oczywiście węglan wapnia (zwykle w postaci kalcytu). Poza  $\text{CaCO}_3$  w skład większości wapieni wchodzi również dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), kwarc ( $\text{SiO}_2$ ) a czasami również piryt ( $\text{FeS}_2$ ).

50,00g próbkę wapienia składającego się z czterech wymienionych minerałów poddano następującej obróbce chemicznej:

- a) Całą próbkę roztworzono w mieszaninie kwasu chlorowodorowego (solnego) oraz azotowego(V). W wyniku procesu roztwarzania z roztworu wydzielilo się 33,33g gazu  $\mathbf{G}_1$ . Na dnie naczynia stwierdzono istnienie osadu  $\mathbf{Os}_1$ , którego masa po oddzieleniu od roztworu wyniosła 10,63g.
- b) W celu całkowitego wydzielenia żelaza uzyskany roztwór zadano amoniakiem, chlorkiem amonu a następnie siarczkiem amonu. Otrzymany roztwór oddzielono od zawierającego żelazo osadu, zakwaszono kwasem chlorowodorowym, ogrzano do wrzenia a następnie ostudzono.
- c) Do uzyskanego w punkcie b) klarownego roztworu dodano nadmiaru siarczynu(VI) sodu. W wyniku tego na dnie naczynia wydzielił się biały osad  $\mathbf{Os}_2$ . Osad oddzielono od roztworu i zważono. Jego masa wyniosła 45,96g.
- d) Uzyskany w punkcie c) roztwór odparowano do sucha i ogrzewano do zaniku białych dymów.

Otrzymane w punkcie d) białe kryształy rozpuszczono w wodzie, a do tak uzyskanego roztworu dodano nadmiaru wodorotlenku sodu. Na dnie naczynia wydzielił się biały osad  $\mathbf{Os}_3$ , którego masa po oddzieleniu od roztworu wyniosła 3,16g

### **Wskazówki:**

*Głównymi składnikami utleniania pirytu kwasem azotowym(V) są: kwas siarkowy(VI), ditlenek azotu, sól żelaza na +III stopniu utlenienia.*

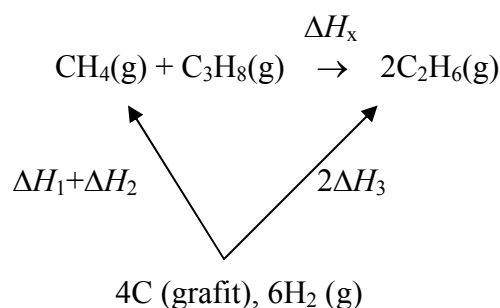
*Załóż, że rozpuszczalność wszystkich występujących w zadaniu trudno rozpuszczalnych osadów jak też gazów jest równa zeru.*

1. Podaj skład chemiczny gazu  $G_1$  oraz osadów  $\mathbf{Os}_1$  ;  $\mathbf{Os}_2$  ;  $\mathbf{Os}_3$ .
2. Zapisz, o ile to możliwe w postaci jonowej, wszystkie reakcje zachodzące w punktach a), c) i d).
3. Oblicz procentową zawartość poszczególnych minerałów w badanej próbce wapienia. Przedstaw sposób rozumowania prowadzący do końcowych wyników.
4. Jaka funkcję pełni w punkcie b) układ: amoniak - chlorek amonu? Odpowiedź uzasadnij podając odpowiednie równania reakcji.

## ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Na podstawie danych z Tabeli wyznaczamy standardową entalpię reakcji:



Z bilansu energetycznego zamkniętego cyklu reakcji wynika:

$$\Delta H_x - 2\Delta H_3 + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

a zatem:

$$\Delta H_x \equiv \Delta H^0 = 2\Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2 = 2 \times (-84,7) - (-74,9) - (-103,9) = +9,4 \text{ kJ}$$

Zmiana entalpii układu (równa efektowi cieplnemu w warunkach izobarycznych) różni się od zmiany energii wewnętrznej układu (czyli efektu cieplnego w warunkach izochorycznych), gdy w warunkach izobarycznych dochodzi do wymiany energii między układem i otoczeniem także na sposób pracy zmiany objętości  $W_{\text{obj}} = -p\Delta V$ .

Ze względu na to, że w trakcie rozważanej reakcji nie zmienia się liczba moli reagentów gazowych w czasie reakcji (czyli nie zmienia się objętość układu,  $\Delta V=0$ ), między układem i otoczeniem nie jest wymieniania energia na sposób pracy zmiany objętości i w konsekwencji standardowa zmiana energii wewnętrznej układu jest praktycznie równa zmianie jego entalpii:

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 = 9,4 \text{ kJ}$$

Standardowa zmiana entropii układu:

$$\Delta S^0 = [2S^0(\text{C}_2\text{H}_6) - S^0(\text{CH}_4) - S^0(\text{C}_3\text{H}_8)] = 2 \cdot 229,5 - 269,9 - 186,2 = +2,9 \text{ J/K}$$

2. Standardowa zmiana entalpii swobodnej układu w temperaturze 500 K:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 9,4 - 500 \times (2,9 \times 10^{-3}) = +7,95 \text{ kJ}$$

z czego wynika ciśnieniowa stała równowagi:

$$K_p = \exp[-\Delta G^0/RT] = 0,148$$

Wartość ta jest oczywiście zawsze bezwymiarowa, ponieważ z definicji zawiera ciśnienia cząstkowe każdego reagenta podzielone przez ich ciśnienia standardowe. Dla rozważanej reakcji problem ten jest jednak nieistotny, ponieważ stała zdefiniowana poprzez same ciśnienia cząstkowe jest także bezwymiarowa, ze względu na stechiometrię reakcji. Z tego samego powodu wartość ciśnieniowej stałej równowagi jest równa wartości stałej wyrażonej przez ułamki molowe:

$$K_x = K_p = 0,148$$

3. Dla obliczenia składu mieszaniny (o dowolnym składzie początkowym) w stanie równowagi można ułożyć typową pomocniczą tabelę bilansową, która spełnia warunki zadania:

Reagent	Początkowa liczba moli	Liczba moli, która przereagowała <sup>*)</sup>	Liczba moli w stanie równowagi	Ułamek molowy
CH <sub>4</sub> (g)	1	-y	1-y	(1-y)/3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	1	-y	1-y	(1-y)/3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	1	2y	1+2y	(1+2y)/3
Łączna liczba moli =			3	

<sup>\*)</sup> znaki w tej kolumnie odpowiadają przykładowemu założeniu, że jeśli  $y > 0$  to substraty przereagują z wytworzeniem dodatkowej ilości produktu; założenie to może nie być prawdziwe i wtedy  $y < 0$  (patrz rozwiązanie poniżej).

Ze względu na równość stałych równowag  $K_p$  i  $K_x$  możemy zapisać wyrażenie:



$$K_p = K_x = \frac{x^2(\text{C}_2\text{H}_6)}{x(\text{CH}_4) \cdot x(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{(1+2y)^2}{(1-y)^2} \quad (1)$$

które po przekształceniu odpowiada równaniu kwadratowemu względem  $y$  o postaci:

$$y^2(4 - K_p) + y(4 + 2K_p) + 1 - K_p = 0$$

Rozwiązaniem tego równania są dwa ujemne pierwiastki:

$$y_1 = -0,258 \qquad y_2 = -0,857$$

z których tylko pierwszy ma sens fizyczny (drugi odpowiada sytuacji, w której przereagowało 1,714 mola etanu, a więc więcej niż było na początku).

Ujemna wartość pierwiastka  $y_1$ , który ma sens fizyczny, oznacza, że reakcja ze stanu początkowego zawierającego po 1 molu wszystkich reagentów przebiegnie **w lewo**, tzn. powstanie więcej substratów niż było na początku. W stanie równowagi skład mieszaniny przedstawia się następująco:

$$x(\text{CH}_4) = x(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,419_3 \qquad x(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,161_3$$

podczas gdy w stanie początkowym ułamki molowe każdego składnika wynosiły  $1/3 = 0,3333..$

Warto zauważyć, że rozwiązania równania (1) można również uzyskać na następującej drodze:

$$\pm \sqrt{K_p} = \frac{1+2y}{1-y} \quad , \quad \text{stad:} \quad y_1 = \frac{\sqrt{K_p} - 1}{\sqrt{K_p} + 2} = -0,258 \quad y_2 = \frac{-\sqrt{K_p} - 1}{-\sqrt{K_p} + 2} = -0,857$$

4. Jeśli mieszanina o składzie początkowym 1:1:1 ma nie zmienić składu mimo możliwości reakcji chemicznej, to znaczy, że taki jej skład ma odpowiadać stanowi równowagi. Odpowiadająca ułamkom molowym = 1/3 wartość stałej równowagi ( $K_p$  lub  $K_x$ ) wynosi 1, a zatem standardowa entalpia swobodna reakcji ( $\Delta G^0$ ) wynosi 0. To z kolei oznacza równość między  $\Delta H^0$  i  $T\Delta S^0$ , z której wynika wyrażenie na poszukiwaną (teoretyczną) temperaturę:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{9,4 \cdot 10^3 \text{ J}}{2,9 \text{ J/K}} = 3241 \text{ K}$$

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Obliczenie liczby atomów węgla:

Jeżeli z 0,172 mmola peptydu otrzymano 0,228 g CO<sub>2</sub>, to 1 mmol tego peptydu zawiera:

$$\frac{228}{0,172 \times 44} = 30 \text{ mmoli atomów C}$$

Obliczenie liczby atomów wodoru:

Jeżeli z 0,172 mmola peptydu otrzymano 0,057 g H<sub>2</sub>O, to 1 mmol peptydu zawiera:

$$\frac{57 \times 2}{0,172 \times 18} = 37 \text{ mmoli atomów H}$$

Obliczenie liczby atomów azotu:

Jeżeli z 0,172 mmola peptydu otrzymano 9,66 cm<sup>3</sup> azotu, to 1 mmol peptydu zawiera:

$$\frac{2 \times 9.66}{0,172 \times 22400} \times 10^3 = 5 \text{ mmoli atomów azotu}$$

Analizowany peptyd nie zawiera więc aminokwasów posiadających dodatkowe atomy azotu w łańcuchu bocznym (w treści zadania podano, że analizowany związek jest pentapeptydem).

W wyniku trawienia chymotrypsyną otrzymano peptydy nie wykazujące dodatniego wyniku próby ninhydrynowej (fioletowa barwa). Reakcja ta jest reakcją charakterystyczną dla I-rzędowych grup aminowych. Jedynym aminokwasem naturalnym nie wykazującym w tej próbie takiej barwy jest prolina (iminokwas). Zatem jednym z nieznanych aminokwasów (X lub Y) jest prolina.

Analizowany peptyd zawiera więc m.in. następujące aminokwasy: Gly, Tyr, Pro. Ponieważ peptydy otrzymane w wyniku trawienia enzymatycznego nie wykazują dodatniego wyniku próby ninhydrynowej, oba muszą zawierać na N-końcu prolinę.

$$M_{\text{Pro}} = 115 \text{ g / mol}$$

Rozpatrzmy peptyd o masie molowej 172 g/mol. Obliczamy masę molową fragmentu, który powstałby z tego peptydu w wyniku hydrolitycznego odszczepienia cząsteczki proliny:

$$172 + 18 \text{ (masa molowa wody)} - 115 = 75 \text{ g/mol (ta masa molowa odpowiada glicynie)}$$

Jednym z powstających w wyniku trawienia chymotrypsyną peptydów jest więc **Pro-Gly**.

Dlatego drugi peptyd powinien na C-końcu zawierać aminokwas aromatyczny. Obliczamy masę molową fragmentu, który powstałby z tego peptydu w wyniku hydrolitycznego odszczerpienia cząsteczki prolina:

$262+18-115=165$  g/mol – masa mniejsza niż masa molowa Tyr ( $M_{\text{Tyr}}=181$ ). Masa ta odpowiada masie molowej fenyloalaniny. Fenyloalanina jest zatem drugim z nieznanych aminokwasów: (X, Y), a drugi peptyd ma następującą sekwencję: **Pro-Phe**.

Zatem nieznanne aminokwasy to prolina i fenyloalanina; ponieważ prolina ma mniejszą masę molową od fenyloalaniny więc:



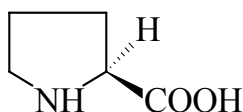
Wyjściowy pentapeptyd musi zawierać ustalone wyżej fragmenty dipeptydowe oraz tyrozinę. Wykazuje także pozytywny wynik reakcji barwnej z ninhydriną, musi więc zawierać aminokwas z wolną I-rzędową grupą aminową. Ponadto grupy iminowe cząsteczek prolina muszą być zaangażowane w wiązania peptydowe utworzone kosztem grup karboksylowych aminokwasów aromatycznych.

Jedyną możliwą sekwencją pentapeptydu jest zatem:

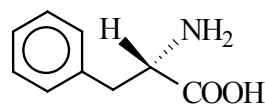


Wzory strukturalne aminokwasów:

**X :**



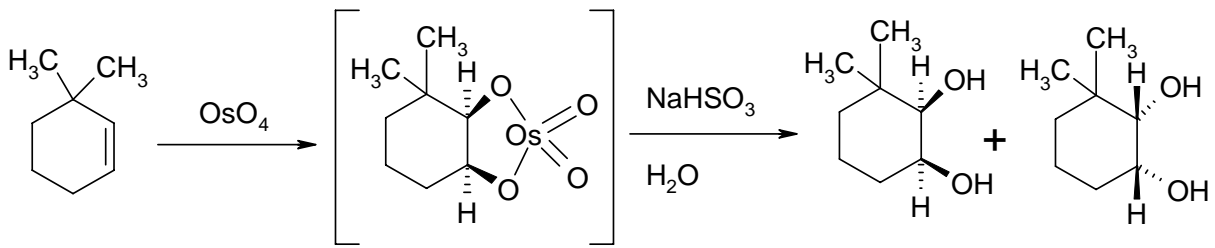
**Y :**



Wzór sumaryczny szukanego peptydu:  $\mathbf{C_{30}H_{37}N_5O_7}$

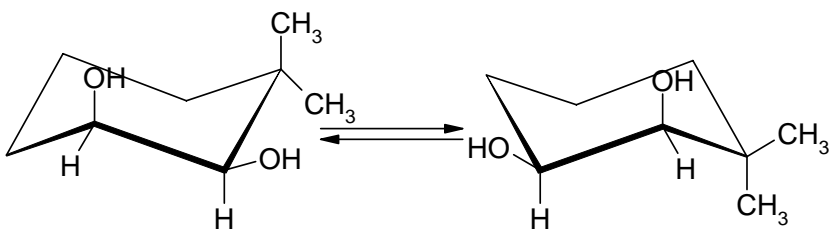
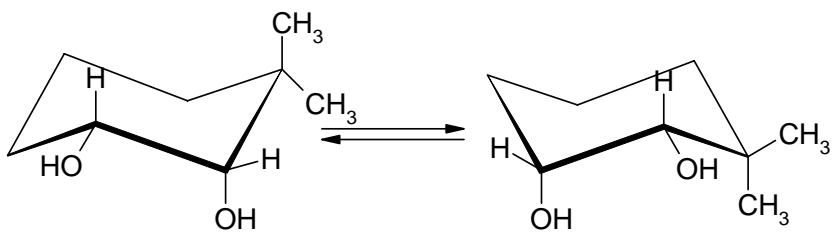
### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

a)

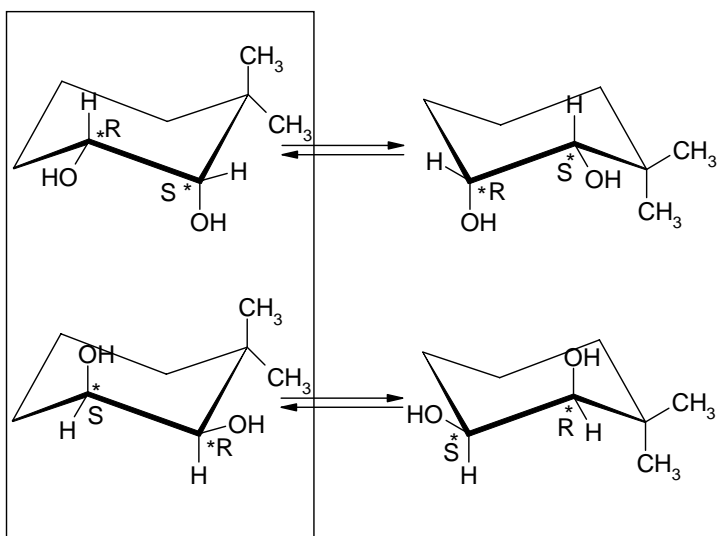


b) są one enancjomerami

c)



d)



## ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

1. Otrzymamy bufor octanowy, dla którego:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

a po przekształceniu i zlogarytmowaniu:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Dysocjacja kwasu octowego i protoliza jonów octanowych jest na tyle cofnięta, że ich stężenie w roztworze można utożsamiać ze stężeniami obliczonymi na podstawie podanych ilości składników:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = n(\text{CH}_3\text{COO}^-)/V$ , a  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = n(\text{CH}_3\text{COOH})/V$ , gdzie  $n$  jest liczbą moli substancji zapisanej w nawiasie, a  $V$  – objętością powstałego roztworu. Po wstawieniu tak wyrażonych stężeń do powyższego równania i uproszczeniu, otrzymamy:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 500 \text{ cm}^3 \cdot 0,10 \text{ milimol/cm}^3 = 50 \text{ milimoli}$$

Po podstawieniu do równania otrzymujemy:

$$\text{pH} = -\log(1,6 \cdot 10^{-5}) + \log(50/50) = 4,8 + 0 = 4,8$$

2. Przyjmując oznakowania HA: kwas dichlorooctowy, A<sup>-</sup>: anion tego kwasu, stała dysocjacji kwasowej będzie opisana równaniem:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}$$

gdzie  $c$  jest całkowitym stężeniem kwasu.

Po przekształceniu otrzymamy:

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a c = 0$$

Przyjmując, że  $c = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ , po rozwiązaniu równania uzyskamy:

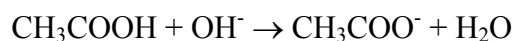
$$[\text{H}^+] = 0,050 \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = -\log(0,050) = 1,3$$

$$\text{Sto\p{e}n dysocjacji, } \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c} = \frac{0,050}{0,10} = 0,50$$

3. W przypadku buforu octanowego pH roztworu nie zmieni si\k{e}, poniewa\z nie zmieniaj\k{a} si\k{e} liczby moli w r\o{w}naniu opisuj\k{a}cym pH. Dla roztworu kwasu dichlorooctowego obliczamy warto\sc{e} pH na podstawie tego samego r\o{w}nania, co dla kwasu o st\k{e}zeniu 0,10 mol/dm<sup>3</sup>, przyjmuj\k{a}c teraz  $c = 0,050$  mol/dm<sup>3</sup>. Po podstawieniu otrzymamy:

$$[\text{H}^+] = 0,031 \text{ mol/dm}^3, \quad \text{pH} = 1,5.$$

4. 0,40 g NaOH to  $0,40 \text{ g} / 40 \text{ g/mol} = 0,010$  mola (10 milimoli). Po wprowadzeniu NaOH do buforu octanowego zmieniaj\k{a} si\k{e} liczby moli formy kwasowej i zasadowej w wyniku reakcji:



Po reakcji:  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50 \text{ milimoli} - 10 \text{ milimoli} = 40 \text{ milimoli}$

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 50 \text{ milimoli} + 10 \text{ milimoli} = 60 \text{ milimoli}$$

Po podstawieniu do r\o{w}nania opisuj\k{a}cego pH buforu:

$$\text{pH} = -\log(1,6 \cdot 10^{-5}) + \log(60/40) = 4,8 + 0,18 = 5,0$$

W przypadku kwasu dichlorooctowego nie mo\zna stosowa\c{c} takiego sposobu oblicze\k{e}n jak dla buforu octanowego, poniewa\z ilo\sc{e} jon\o{w} H<sup>+</sup> w roztworze jest do\sc{e} du\z\k{a} w por\o{w}naniu z ilo\sc\k{a} wprowadzonego NaOH. Z warunku elektrooboj\k{e}tno\sc{i} roztworu wynika, \ze:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Poniewa\z mo\zna spodziewa\c{c} si\k{e}, \ze roztw\o{r b\k{e}dzie mia\c{c} odczyn kwa\sc\k{y}, st\k{e}zenie jon\o{w} OH<sup>-</sup> mo\zna pomin\k{a}\c{c}. Przyjmuj\k{a}c, \ze  $[\text{Na}^+] = 10 \text{ milimoli} / 1000 \text{ cm}^3 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ , mo\zna zapisa\c{c}:

$$[\text{A}^-] = 0,01 + [\text{H}^+]$$

Wiedz\k{a}c, \ze  $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = 0,10$  i korzystaj\k{a}c ze sta\k{e}j dysocjacji kwasowej, mo\zna zapisa\c{c}:

$$[\text{A}^-] \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1 \right) = 0,10$$

Podstawiaj\k{a}c za  $[\text{A}^-]$  sum\k{e}  $0,01 + [\text{H}^+]$ , otrzymamy:

$$(0,01 + [\text{H}^+]) \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1 \right) = 0,10$$

Po przekształceniu i po podstawieniu  $K_a = 0,05$ , uzyskujemy równanie kwadratowe:

$$20 [\text{H}^+]^2 + 1,20 [\text{H}^+] - 0,09 = 0$$

Po rozwiązaniu otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = 0,043 \text{ mol/dm}^3, \text{ czyli } \text{pH} = 1,36$$

5. W obu przypadkach wartość pH zmieniła się w małym stopniu po dodaniu stałego NaOH. Jednak wartość pH roztworu kwasu dichlorooctowego zmieniła się przy rozcieńczeniu. W rezultacie roztwór tego kwasu nie jest typowym buforem, ponieważ nie spełnia jednego z warunków – stałości pH przy rozcieńczaniu.
6. Cząsteczka kwasu dichlorooctowego zawiera dwa atomy chloru połączone z atomem węgla. Atomy chloru są silnie elektroujemne, dlatego pary elektronowe wiązań C-Cl są silnie przesunięte w stronę atomów chloru. W rezultacie pogłębia się polaryzacja wiązania O-H grupy karboksylowej, elektrony przesuwają się w stronę atomu tlenu. Wiązanie ulega osłabieniu, co ułatwia odszczepienie jonu  $\text{H}^+$ , prowadząc do wzrostu mocy kwasu.

### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

1.  $G_1$  to mieszanina  $\text{NO}_2$  i  $\text{CO}_2$

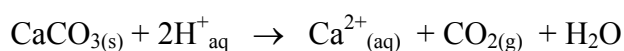
$Os_1$  to mieszanina  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{CaSO}_4$

$Os_2$  to  $\text{CaSO}_4$

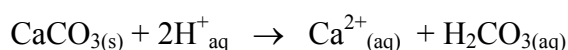
$Os_3$  to  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

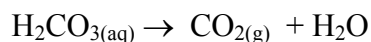
2.a)

*Roztworzenie kalcytu*

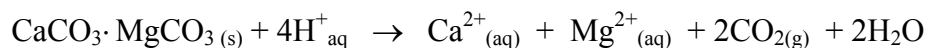


lub

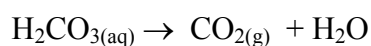
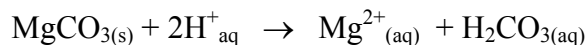
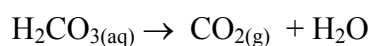
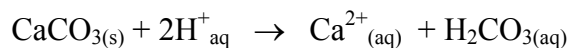




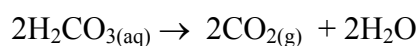
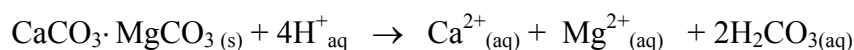
#### *Roztworzenie dolomitu*



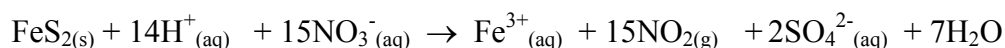
lub



lub



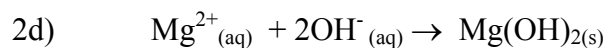
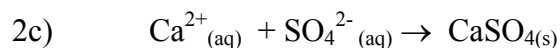
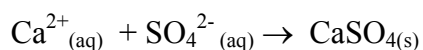
#### *Roztworzenie pirytu*



Kwarc czyli  $\text{SiO}_2$  w tych warunkach nie rozpuszcza się.

Dodatkowo jony siarczanowe powstałe w trakcie roztwarzania pirytu reagują z jonami wapniowymi

w myśl reakcji:



3. Oznaczamy zawartość poszczególnych składników w próbce w gramach jako:

$X_{\text{KAL}}$  – zawartość kalcytu

$X_{\text{DOL}}$  – zawartość dolomitu

$X_{\text{KWR}}$  – zawartość kwarcu

$X_{\text{PIR}}$  – zawartość pirytu



Wydzielający się w reakcji z kwasami gaz to mieszanina CO<sub>2</sub> (z kalcytu i dolomitu) oraz NO<sub>2</sub> (z pirytu). Oznaczając odpowiednio masy molowe uzyskujemy równanie.

$$\frac{X_{\text{KAL}} \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} + \frac{2X_{\text{DOL}} \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3}} + \frac{15X_{\text{PIR}} \cdot M_{\text{NO}_2}}{M_{\text{FeS}_2}} = 33,33 \text{ g} \quad (1)$$

Osad Os<sub>1</sub> jest kwarcem z dodatkiem siarczanu wapnia.

$$X_{\text{KWR}} + \frac{2X_{\text{PIR}} \cdot M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{FeS}_2}} = 10,63 \text{ g} \quad (2)$$

Osad Os<sub>2</sub> jest siarczanem(VI) wapnia. Z zamieszczonych powyżej reakcji wynika że:

$$\frac{X_{\text{KAL}} \cdot M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaCO}_3}} + \frac{X_{\text{DOL}} \cdot M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3}} - \frac{2X_{\text{PIR}} \cdot M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{FeS}_2}} = 45,96 \text{ g} \quad (3)$$

Osad Os<sub>3</sub> jest wodorotlenkiem magnezu

$$\frac{X_{\text{DOL}} \cdot M_{\text{Mg(OH)}_2}}{M_{\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3}} = 3,16 \text{ g} \quad (4)$$

Dodatkowo z treści zadania wiemy, że:

$$X_{\text{KAL}} + X_{\text{DOL}} + X_{\text{KWR}} + X_{\text{PIR}} = 50 \text{ g} \quad (5)$$

Rozwiązując równania /1/ do /5/ uzyskujemy

$X_{\text{KAL}} = 32,50\text{g}$ . Stanowi to 65% ogólnej masy.

$X_{\text{DOL}} = 10,00\text{g}$ . Stanowi to 20% ogólnej masy.

$X_{\text{KWR}} = 5,00\text{g}$ . Stanowi to 10% ogólnej masy.

$X_{\text{PIR}} = 2,50\text{g}$ . Stanowi to 5% ogólnej masy.

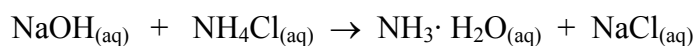
4. Układ amoniak - chlorek amonu jest w tym wypadku roztworem buforowym (buforem).

Przeciwdziała on dużym zmianom pH roztworu w trakcie dodawania do niego roztworu kwasów lub zasad.

W trakcie dodawania do takiego układu roztworu kwasu następuje reakcja ze znajdującą się w nim zasadą z utworzeniem soli np.:



W trakcie dodawania do takiego układu roztworu zasady następuje reakcja ze znajdującym się w nim kwasem, z utworzeniem słabej zasady i odpowiedniej soli np.:



*Autorami zadań są: zadanie 1 – Marek Orlik, zadanie 2 – Aleksandra Misicka, zadanie 3 -Jacek Jemielity, zadanie 4 – Krzysztof Maksymiuk, zadanie 5 – Zbigniew Brylewicz*