



Etap 0

Zadania teoretyczne

CZĘŚĆ A: Zadania obowiązkowe

Zadanie 1A

Kwas dwuprotonowy

Oblicz pH roztworu kwasu siarkowodorowego o stężeniu $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Podaj wartości stężeń H_2S oraz jonów HS^- i S^{2-} . Czy wytrąci się osad MnS po dodaniu 2 milimoli MnSO_4 do 100 cm^3 tego roztworu?

Dla kwasu siarkowodorowego: $K_{a1} = 8 \cdot 10^{-8}$, $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$

Iloczyn rozpuszczalności MnS , $K_{s0} = 2,5 \cdot 10^{-10}$

Zadanie 2A

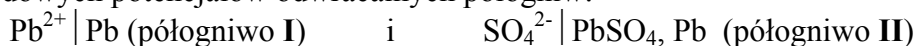
Synteza estrów

Podaj schematy reakcji prowadzących do otrzymania jak największej liczby estrów, mając do dyspozycji: etanol, *tert*-butanol (2-metylo-2-propanol), alkohol benzylowy i izopropanol (2-propanol) oraz nadmanganian potasu i kwas nieorganiczny. Nazwij otrzymane estry.

Zadanie 3A

Akumulator ołowiowy

Wartości standardowych potencjałów odwracalnych półogniw:



wynoszą odpowiednio $\pi_{\text{I}}^{\oplus} = -126 \text{ mV}$ i $\pi_{\text{II}}^{\oplus} = -356 \text{ mV}$ (298 K).

- 1) Napisz równania reakcji potencjałotwórczych i wyrażenia na potencjał każdego z półogniw.
- 2) Oblicz iloczyn rozpuszczalności PbSO_4 w temperaturze 298 K.

Zadanie 4A

Rozdział mieszaniny związków organicznych

Zaproponuj możliwie najprostszą metodę rozdzielenia mieszaniny następujących związków: kwas benzoowy, anilina, naftalen, fenol, mając do dyspozycji eter dietylowy oraz wodne roztwory HCl , NaOH i NaHCO_3 . Jeżeli w trakcie rozdzielu mogą zachodzić reakcje chemiczne, zobrazuj je odpowiednimi równaniami i nazwij ich produkty.

Zadanie 5A

Równowagi kwasowo-zasadowe

500 cm^3 wodnego roztworu amoniaku o stężeniu 1 mol/dm^3 podzielono na pięć równych części i umieszczono w zlewkach oznaczonych literami a,b,c,d,e. Do poszczególnych zlewek dodano 0,15 mola następujących substancji:

- a) $\text{NH}_3(\text{g})$ b) $\text{NaCl}(\text{s})$ c) $\text{NaOH}(\text{s})$ d) $\text{HCl}(\text{g})$ e) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

- 1) Napisz wszystkie równowagi reakcji istniejące w początkowym roztworze amoniaku.

- 2) Jak zmieni się stężenie jonów **OH⁻ pochodzących z reakcji dysocjacji amoniaku** po dodaniu do każdej ze zlewek wymienionych powyżej substancji? Odpowiedzi uzasadnij podając, jeżeli to niezbędne, odpowiednie równania reakcji. (Zaniedbujemy zmiany objętości roztworów związane z dodaniem poszczególnych substancji)

Zadanie 6A

Reakcje związków organicznych

Węglowodór **A**, ciecz o niskiej temperaturze wrzenia ($T. \text{ wrz. } < 50^{\circ}\text{C}$), w reakcji z bromowodorem tworzy związek **B** o zawartości bromu 53,6 %. W wyniku reakcji związku **A** z bromem powstaje natomiast związek **C** o zawartości bromu 70,1 %. Utlenianie zaś związku **A** za pomocą KMnO_4 w środowisku kwaśnym daje tylko jeden produkt organiczny o zawartości tlenu 48,4 % (związek **D**, który nie zawiera innych pierwiastków oprócz węgla, wodoru i tlenu). Związki **A**, **B** i **D** nie zawierają asymetrycznych atomów węgla. Podać wzory strukturalne związków **A - D** oraz zapis schematów wymienionych wyżej reakcji, wskazując na główny produkt reakcji w przypadku, gdy możliwe jest powstawanie różnych produktów.

Zadanie 7A

Biotransformacja aminokwasów do substancji zapachowych

Aminokwasy o łańcuchach rozgałęzionych są ważnymi prekursorami w biosyntezie związków zapachowych w dojrzewających owocach, np. z leucyny powstają między innymi: octan izoamylu o zapachu banana i ester etylowy kwasu 3-metylobutanowego o zapachu jabłka. Produktem pośrednim powstającym w wyniku enzymatycznej transaminacji i dekarboksylacji jest 3-metylobutal

1. Wychodząc z 3-metylobutanalu zaproponuj chemiczną syntezę octanu izoamylu i oblicz ile cm^3 H_2O wydzieli się w reakcji estyfikacji 5g odpowiedniego kwasu.
2. Wychodząc z tego samego związku zaproponuj chemiczną syntezę estru etylowego kwasu 3-metylobutanowego i oblicz ile g kwasu 3-metylobutanowego powstanie z 5g estru poddanego hydrolizie w zasadowym środowisku.

CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne

Zadanie 1B

Równowaga redoks

Po włożeniu blaszki miedzianej do roztworu zawierającego jony Cu^{2+} przebiega reakcja redoks i ustala się równowaga: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$. Oblicz stałą równowagi tej reakcji oraz stężenie jonów Cu^+ w roztworze zawierającym kationy Cu^{2+} w stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$, do którego wprowadzono blaszkę miedzianą. Jakie minimalne stężenie jonów Cl^- jest potrzebne, aby w tych warunkach wytrącił się osad CuCl ?

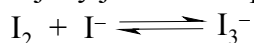
Potencjały standardowe: $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$, $E^0 (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$

Iloczyn rozpuszczalności CuCl , $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-7}$

Zadanie 2B

Równowaga kompleksowania jodu anionami jodkowymi:

W roztworze wodnym zawierającym jod I_2 i jony jodkowe I^- przebiega odwracalna reakcja:



W celu wyznaczenia stałej równowagi K_c tej reakcji można wykorzystać fakt, że w układzie zawierającym jod i dwa niemieszające się rozpuszczalniki: n-heksan i wodę ustala się w danej temperaturze równowaga opisana przez prawo podziału Nernsta:

$$k = \frac{c_{org}(I_2)}{c_{aq}(I_2)}, T = \text{const.}$$

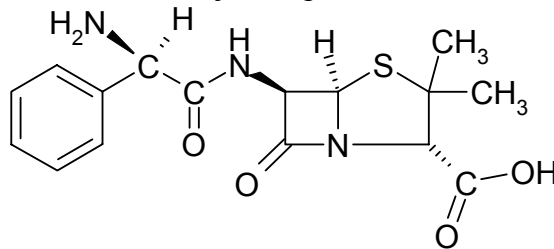
Wykonano następujące doświadczenia:

- Wytrząsano 20 cm³ roztworu jodu w n-heksanie i 150 cm³ wody, po rozdzielaniu pobrano 2 cm³ fazy organicznej i 50 cm³ fazy wodnej, które następnie zmiareczkowano 0,01 M Na₂S₂O₃.
Wyniki miareczkowania: faza organiczna - $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 9,5 \text{ cm}^3$; faza wodna - $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6,9 \text{ cm}^3$.
 - Wytrząsano 20 cm³ roztworu jodu w n-heksanie i 40 cm³ 0,1 M wodnego roztworu KI, po rozdzielaniu pobrano 5 cm³ fazy organicznej i 5 cm³ fazy wodnej, które następnie zmiareczkowano 0,01 M Na₂S₂O₃.
Wyniki miareczkowania: faza organiczna - $V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 5,1 \text{ cm}^3$; faza wodna - $V_4(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 11,8 \text{ cm}^3$.
- Napisz wyrażenie na stałą równowagi K_c reakcji jodu z jonami jodkowymi.
 - Napisz równanie reakcji przebiegającej podczas miareczkowania. Podaj wzór strukturalny produktu utleniania anionu tiosiarczanowego.
 - W oparciu o podane wyniki doświadczeń, oblicz wartość współczynnika podziału jodu k w układzie dwufazowym heksan–woda.
 - Podobnie oraz stałej równowagi K_c wspomnianej reakcji. Przyjmij, że reagenty jonowe występują wyłącznie w fazie wodnej. Skomentuj otrzymany wynik.

Zadanie 3B

Skręcalność optyczna ampicyliny

Na rysunku przedstawiono strukturę znanego antybiotyku – ampicyliny. W celu ustalenia stężenia wodnego roztworu ampicyliny zbadano jego skręcalność nalewając roztwór do rurki o długości 5 cm, a następnie mierzono skręcalność optyczną w polarymetrze. Skręcalność optyczna próbki wyniosła +15,1°. Zastosowanie dwukrotnie dłuższej rurki podwoiło obserwowaną skręcalność.



- Oblicz ile moli ampicyliny znajduje się w 50 ml roztworu (skręcalność właściwa ampicyliny $[\alpha]_D^{20} = +252^\circ$).
- Zaznacz asymetryczne atomy węgla w cząsteczce ampicyliny?
- Dlaczego wykonano dodatkowy pomiar w rurce o innej długości?

Wskazówka: $[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$; $[\alpha]$ – skręcalność właściwa, α – skręcalność zmierzona, c – stężenie wyrażone

w g/ml, l – długość drogi optycznej (długość rurki) w decymetrach

Zadanie 4B

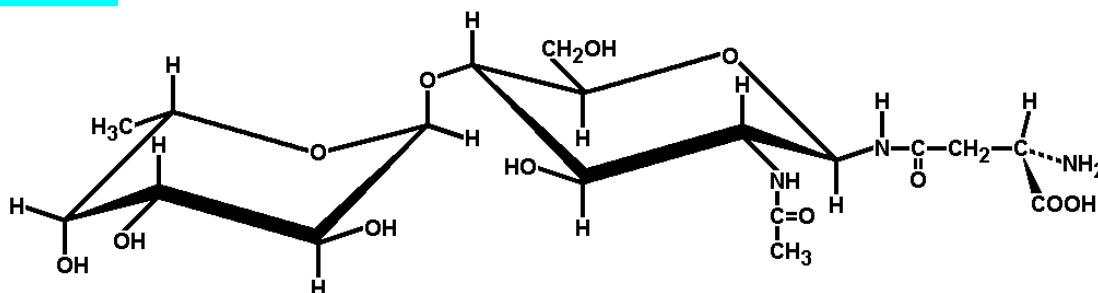
Analiza tlenku arsenu

Zanieczyszczoną krzemionką próbkę heksatlenku tetraarsenu o masie 1,0010g rozpuszczono w roztworze wodorotlenku sodowego o stężeniu 1 mol/dm³. Tak uzyskany roztwór doprowadzono za pomocą HCl do pH =9 i dodano do niego 100cm³ wodnego roztworu jodu o stężeniu 0,1010 mol/dm³. Nadmiar jodu odmiareczkowano 33,5cm³ roztworu Na₂S₂O₃ o stężeniu 0,0303 mol/dm³. Jaka była

rzeczywista procentowa zawartość heksatlenku dwuarsenu w rozpuszczonej próbce. Napisz w postaci jonowej równania reakcji biegnących w trakcie analizy próbki.

Zadanie 5B

Związki naturalne



Na powyższym rysunku przedstawiony jest fragment glikoproteidu, który można wyodrębnić z materiałów naturalnych. Wskazać elementy budowy tego związku, a w szczególności:

- zaznaczyć wiązania, które mogą ulec rozerwaniu podczas hydrolizy tego związku;
- podać wzory strukturalne poszczególnych, chiralnych elementów składowych utworzonych po hydrolizie (wzory Fischera; pochodne cukrowe przedstawić w formie łańcuchowej);
- określić konfiguracje chiralnych elementów składowych (w przypadku pochodnej cukrowej przyporządkować ją do szeregu D lub L, oraz podać konfigurację, α lub β , na anomerycznym atomie węgla; w przypadku aminokwasu podać konfigurację absolutną R lub S);
- podać nazwę aminokwasu wchodzącego w skład tego związku, oraz podać nazwy heksoz macierzystych, których konfiguracje są zgodne z konfiguracjami na każdym atomie węgla pokazanych tu pochodnych.

Zadanie 6B

Miareczkowanie kwasowo-zasadowe

Do roztworów HCl i CH_3COOH o objętości 25 cm^3 i stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$ każdy, dodawano porcjami roztwór NaOH o stężeniu $0,1000 \text{ mol/dm}^3$ (przeprowadzono miareczkowanie za pomocą NaOH). Sumaryczna objętość roztworu NaOH dodana do każdego z wymienionych roztworów kwasów wynosiła: 0, 1, 5, 10, 15, 20, 22, 24, 24,5, 25, 25,5, 26, 30 i 35 cm^3 . Oblicz pH roztworu dla każdego z tych dodatków. Na podstawie otrzymanych wyników naszkicuj zależność pH roztworu od objętości dodanego roztworu NaOH (krzywą miareczkowania) dla HCl i CH_3COOH . Omów i uzasadnij różnice występujące między tymi krzywymi. Jaka jest przyczyna uzyskania różnych wartości pH w punkcie równoważności (gdy sumaryczna liczba moli dodanej zasady jest równa początkowej liczbie moli kwasu w roztworze)?

Stała dysocjacji kwasu octowego, $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$

Zadanie 7B

Kinetyka rozkładu kompleksu

Stwierdzono, że reakcja trietyloboranu z pirazolem (1,2-diazolem) przebiega w trzech etapach. Tworzący się szybko w pierwszym etapie związek (będący kompleksem donorowo-akceptorowym pirazolu z trietyloborem) ulega powolnemu rozkładowi z wydzieleniem etanu zgodnie z kinetyką I rzędu, co wykorzystano do wyznaczenia stałych szybkości tej reakcji w kilku temperaturach.

Wyniki pomiarów:

$T = 393 \text{ K}$

$t \text{ [min]}$	20	40	60	80
$V(\text{C}_2\text{H}_6) \text{ [cm}^3\text{]}$	32	63	89	109
$V_\infty = 185 \text{ cm}^3$	$V - \text{objętość etanu}$			

$T = 398 \text{ K}$

t [min]	20	40	60	80
$V(\text{C}_2\text{H}_6)$ [cm ³]	50	91	118	138
$V_\infty = 185 \text{ cm}^3$				

$T = 403 \text{ K}$

t [min]	10	20	40	60
$V(\text{C}_2\text{H}_6)$ [cm ³]	45	79	124	151
$V_\infty = 190 \text{ cm}^3$				

- 1) Zaproponuj mechanizm reakcji. Uwaga: końcowy (trzeci) etap reakcji polega na dimeryzacji produktu etapu drugiego
- 2) Oblicz stałe szybkości reakcji k .
- 3) Korzystając z równania Arrheniusa oblicz energię aktywacji badanej reakcji.
- 4) Oblicz entropię i entalpię aktywacji reakcji korzystając ze wzoru Eyringa wyprowadzonego na podstawie teorii kompleksu aktywnego:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

k_B – stała Boltzmanna

h – stała Plancka

$\Delta S^\ddagger$ – entropia aktywacji

$\Delta H^\ddagger$ – entalpia aktywacji

Zadanie 8B

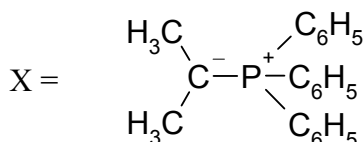
Synteza organiczna

2,5-dimetyloheksan-3-ol otrzymano mając do dyspozycji 2-metylo-1-propanol oraz rozpuszczalniki organiczne i proste związki nieorganiczne.

Następnie wykonano poniższe reakcje:

2,5-dimetyloheksan-3-ol + $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (wodny roztwór kwasu octowego) $\rightarrow \mathbf{A}$

$\mathbf{A} + \mathbf{X}$ (wzór poniżej) $\rightarrow \mathbf{B} + \mathbf{Y}$.



- a) Przedstaw syntezę 2,5-dimetyloheksan-3-olu.
- b) Narysuj strukturę związku $\mathbf{A}$.
- c) Do jakiej grupy związków należy $\mathbf{X}$?
- d) Narysuj wzór strukturalny związku $\mathbf{B}$, i napisz jak nazywa się reakcja w której powstaje.
- e) W trakcie syntezy związku $\mathbf{B}$ (wychodząc z 2-metylo-1-propanolu) w jednym z etapów powstaje mieszanina racemiczna. Wskaż ten etap.

Zadanie 9B

Wykorzystanie widm spektroskopowych do identyfikacji związków organicznych

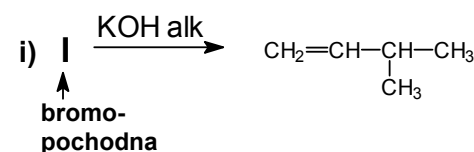
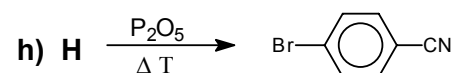
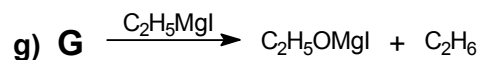
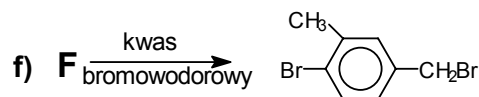
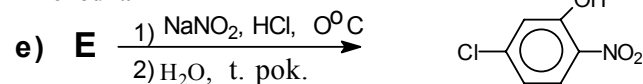
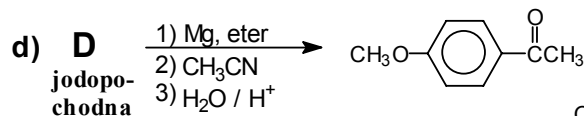
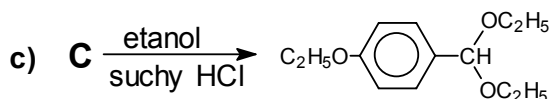
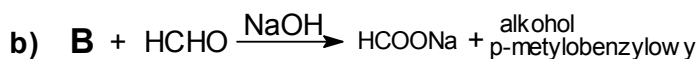
Widmo ^1H NMR związku $\mathbf{A}$ wykazuje obecność trzech sygnałów: $\delta = 3,5 \text{ ppm}$ (singlet), $\delta = 7,2 \text{ ppm}$ (singlet) i $\delta = 11,9 \text{ ppm}$ (singlet) o względnej intensywności odpowiednio: 2 : 5 : 1. Widmo IR (w podczerwieni) tego związku zawiera między innymi intensywne pasma przy 1710 cm^{-1} oraz w zakresie $2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. W wyniku reakcji tego związku z nadmiarem bezwodnego etanolu w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego(VI) tworzy się związek $\mathbf{B}$, przy czym notuje się zużycie etanolu i związku $\mathbf{A}$ w równych proporcjach molowych. Analiza elementarna próbki 10 mg związku $\mathbf{B}$ wykazała tworzenie się 6,58 mg H_2O oraz 26,80 mg CO_2 jako jedynych produktów spalania. W widmie IR związku $\mathbf{B}$ nie obserwuje się szerokiego pasma w zakresie $2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, natomiast jest obecne

pasmo przy 1735 cm^{-1} . Podać wzory strukturalne związków **A** i **B**, oraz naszkicować widmo ^1H NMR związku **B**.

Zadanie 10B

Identyfikacja substratów 9 reakcji organicznych

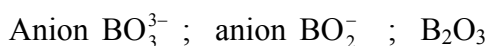
Podać budowę i nazwy wszystkich związków oznaczonych literami:



Zadanie 11B

Stereochemia związków nieorganicznych

Stosunkowo powszechny jest sąd, że chemia związków organicznych jest nauką o wielko-cząsteczkowych skomplikowanych układach przestrzennych, zaś związki nieorganiczne to zwykle układy złożone z prostych jonów. Wiele jednak innych pierwiastków tworzy połączenia, na przykład z tlenem, których budowa przestrzenna jest złożona. Twoim zadaniem będzie określenie budowy przestrzennej występujących w fazie stałej następujących połączeń chemicznych boru i fosforu z tlenem:



Atomy boru we wszystkich połączeniach mają liczbę koordynacyjną równą 3, zaś atomy fosforu mają w swoich połączeniach liczbę koordynacyjną równą 4.

Zadanie 12B

Acydymetryczne oznaczanie składu mieszanin NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3

Analizowana mieszanina może zawierać NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 i ewentualnie substancję obojętną. W analizie pobiera się próbki o masie 1,0000 g i miareczkuje roztworem HCl o stężeniu $0,2500\text{ mol/dm}^3$.

Poddano badaniu trzy różne mieszaniny (oznaczone literami: **A**, **B** i **C**). Dla każdej z nich analizowano dwie próbki miareczkując jedną wobec fenoloftaleiny a drugą wobec oranżu metylowego.

Wyniki analizy mieszaniny A: wobec fenoloftaleiny zużyto $30,48\text{ cm}^3$ kwasu
wobec oranżu zużyto $48,64\text{ cm}^3$ kwasu

Wyniki analizy mieszaniny B: wobec fenoloftaleiny zużyto $15,29\text{ cm}^3$ kwasu
wobec oranżu zużyto $39,19\text{ cm}^3$ kwasu

Wyniki analizy mieszaniny C: dodanie fenoloftaleiny nie spowodowało zabarwienia
wobec oranżu zużyto $38,47\text{ cm}^3$ kwasu

Na podstawie wyników miareczkowania podać skład jakościowy i ilościowy mieszanin **A**, **B** i **C**.

Wskazówka:

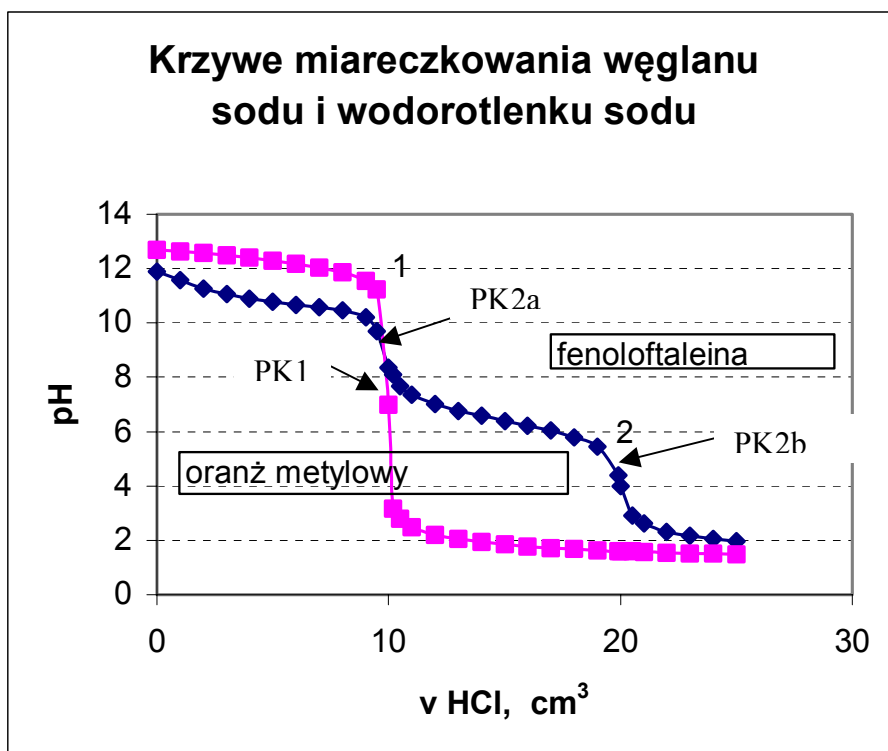
Rozwiązując ten problem należy rozpatrzeć krzywe miareczkowania wodorotlenku sodu i węglanu sodu. Krzywa miareczkowania przedstawia zależność pH roztworu od objętości dodanego titranta (w tym wypadku: roztworu HCl) i może być wykorzystywana do doboru właściwego wskaźnika pozwalającego dokładnie określić punkt końcowy miareczkowania alkacymetrycznego.

Na rysunku pokazano krzywe miareczkowania

1) NaOH o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$

2) węglanu sodu o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$

Zaznaczono też na nim zakresy zmian barwy wskaźników oraz punkty końcowe miareczkowania NaOH (PK1), miareczkowania Na_2CO_3 do NaHCO_3 (PK2a) i miareczkowania NaHCO_3 do CO_2 i H_2O (PK2b)



Krzywe miareczkowania 1) 20 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$; 2) 20 cm^3 roztworu Na_2CO_3 o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ za pomocą kwasu solnego o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Krzywa miareczkowania 1) jest typową krzywą miareczkowania mocnej zasady mocnym kwasem, z wyraźnym, dużym skokiem krzywej miareczkowania i pH równym 7 dla punktu równoważności (punktu całkowitego zobojętnienia) odpowiadającemu reakcji:



Punkt ten jest bliski punktowi końcowemu PK1 (określonym jako punkt zmiany barwy wskaźnika) i w praktyce jest z nim utożsamiany. Ponieważ stromy odcinek krzywej miareczkowania obejmuje zakres zmiany barwy obu wskaźników, zatem każdy z nich może być użyty do oznaczania NaOH.

Krzywa miareczkowania 2) jest bardziej skomplikowana.

Punkt końcowy PK2a odpowiada punktowi równoważności dla reakcji:



Jest on równy wartości pH, dla której zanika różowe zabarwienie fenolftaleiny.

Punkt końcowy PK2b odpowiada punktowi równoważności dla reakcji:



Jest on równy wartości pH, dla której następuje zmiana barwy oranżu metylowego z żółtej na pomarańczową.

Miareczkowanie mieszaniny węglanu i wodorowęglanu można przeprowadzać dwójako:

I sposób: miareczkuje się dwie różne próbki wobec dwóch różnych wskaźników. Z miareczkowania w obecności fenoloftaleiny otrzymuje się zawartość jonów węglanowych, zaś z miareczkowania wobec oranżu metylowego – sumę węglanu i wodorowęglanu

II sposób: miareczkuje się jedną próbkę – najpierw wobec fenoloftaleiny i oznacza zawartość węglanów, następnie zaś (po odbarwieniu fenoloftaleiny) dodaje się oranżu metylowego i miareczkuje się do zmiany barwy wskaźnika otrzymując zawartość wodorowęglanów

Uwaga ! Należy pamiętać, że w roztworze wodnym nie mogą współistnieć wodorotlenek i wodorowęglan sodu.



**50 lat Olimpiady
Chemicznej**



Etap 0

Rozwiązania zadań teoretycznych

CZĘŚĆ A - zadania obowiązkowe

Rozwiązanie zadania 1A

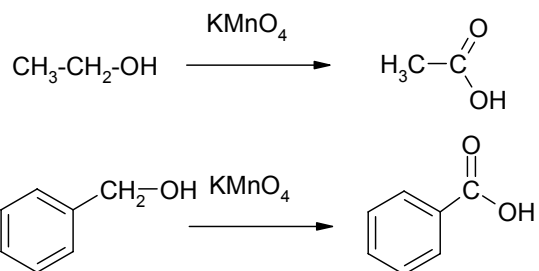
Ze względu na bardzo dużą różnicę stałych dysocjacji K_{a1} i K_{a2} , znacznie przekraczającą dwa rzędy wielkości, można przyjąć, że jony H^+ pochodzą wyłącznie z pierwszego etapu dysocjacji, czyli $[H^+]^2 = K_{a1}c(H_2S)$. Po podstawieniu: $[H^+] = (8 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1)^{1/2} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Stężenie to jest znacznie mniejsze niż $c(H_2S)$, czyli można było korzystać z przybliżonego równania zakładającego, że $[H_2S] = c(H_2S)$. W rezultacie $pH = -\log(8,9 \cdot 10^{-5}) = 4,05$, a $[H_2S] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Zaniedbując udział drugiego etapu dysocjacji można przyjąć, że $[HS^-] = [H^+] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Wykorzystując tę równość i stałą dysocjacji $K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$ uzyskamy $[S^{2-}] = K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$ (tyle też wynosi stężenie jonów

H^+ wytworzonych w drugim etapie dysocjacji). Stężenie to jest dużo mniejsze niż stężenie HS^- (i jonów H^+ wytworzonych w pierwszym etapie dysocjacji), co potwierdza słuszność założenia o pominięciu drugiego etapu dysocjacji przy obliczaniu stężenia jonów H^+ .

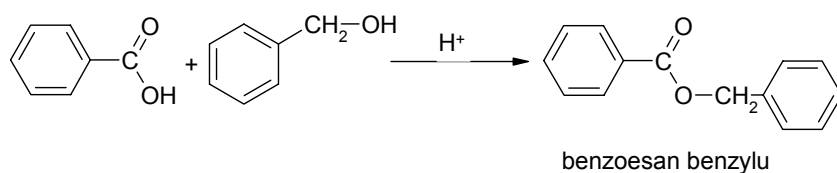
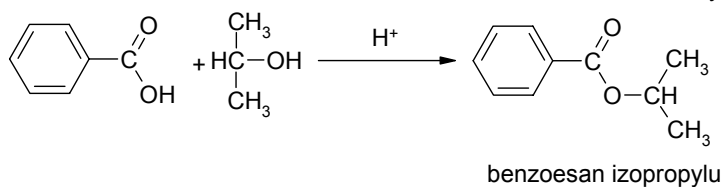
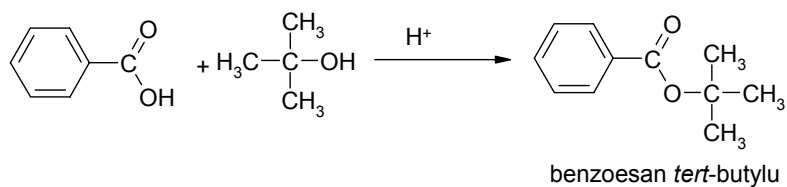
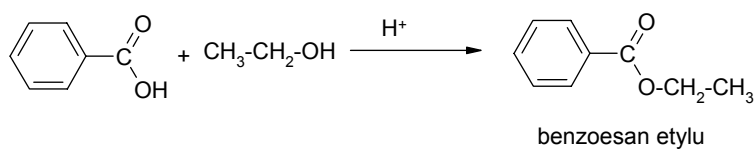
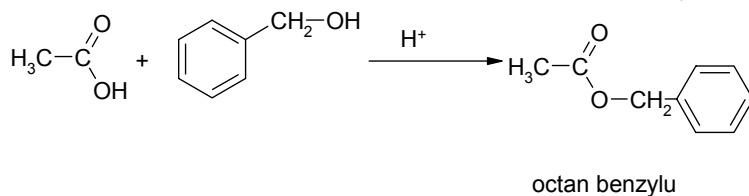
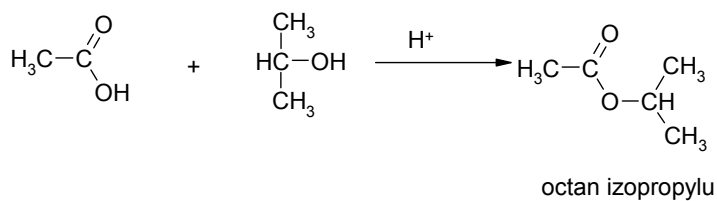
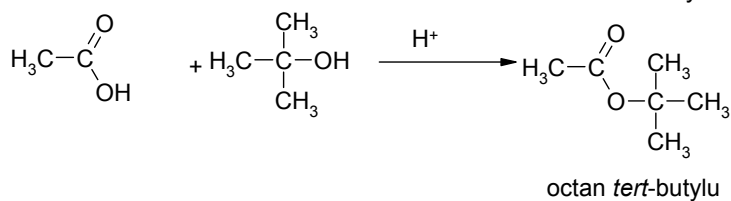
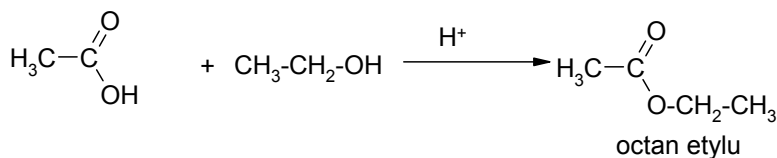
Sprawdzamy teraz, czy iloczyn stężeń jonów Mn^{2+} i S^{2-} przekracza iloczyn rozpuszczalności. $[Mn^{2+}] = 2 \text{ milimole/100 cm}^3 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$, a $[S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$. $[Mn^{2+}][S^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-15}$. Jest to wartość mniejsza od $K_{s0} = 2,5 \cdot 10^{-10}$, co oznacza że w tych warunkach osad MnS nie wytrąci się.

Rozwiązanie zadania 2A

Alkohole pierwszorzędowe można utlenić do kwasów karboksylowych stosując $KMnO_4$. W wymienionej grupie alkohole pierwszorzędowe to: etanol i alkohol benzyłowy.

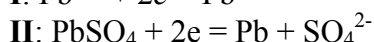
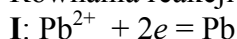


Każdy z otrzymanych kwasów karboksylowych (octowy i benzoesowy) można poddać reakcji estryfikacji, kolejno z każdym z czterech alkoholi:



Rozwiązanie zadania 3A

Równania reakcji:



Potencjały półogniw:

$$\pi_{\text{I}} = \pi_{\text{I}}^{\oplus} + (RT/2F)\ln[\text{Pb}^{2+}]$$

$$\pi_{\text{II}} = \pi_{\text{II}}^{\oplus} - (RT/2F)\ln[\text{SO}_4^{2-}]$$

Jeśli elektrolitem w ogniwie zbudowanym z półogniw I i II jest nasycony roztwór PbSO_4 to układ taki znajduje się w stanie równowagi a więc siła elektromotoryczna E jest wtedy równa 0.

A zatem

$$E = \pi_{\text{I}} - \pi_{\text{II}} = \pi_{\text{I}}^{\oplus} - \pi_{\text{II}}^{\oplus} + (RT/2F)\ln[\text{Pb}^{2+}] + (RT/2F)\ln[\text{SO}_4^{2-}] = 0$$

$$\ln([\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]) = (\pi_{\text{II}}^{\oplus} - \pi_{\text{I}}^{\oplus}) * 2F/RT$$

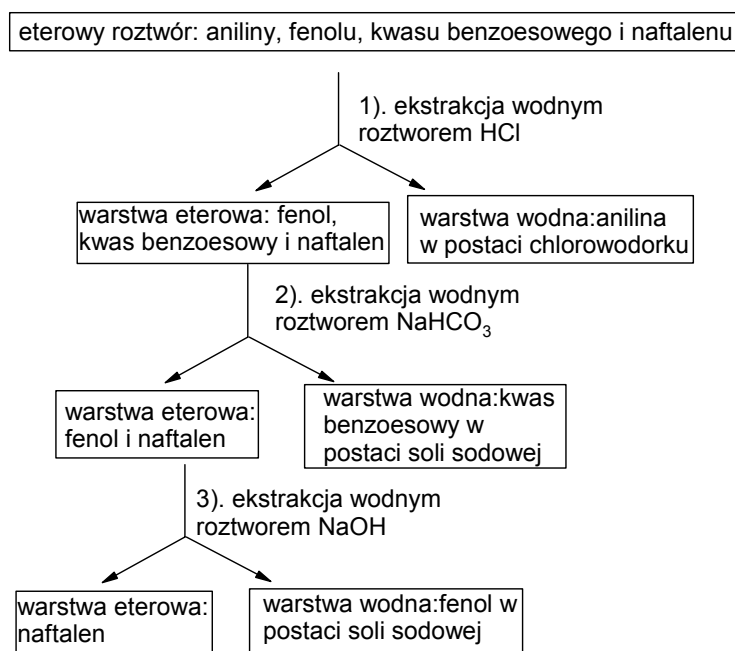
$$\ln([\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]) = (-0,356 \text{ V} + 0,126 \text{ V}) * 2 * 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} / (8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} * 298 \text{ K}) = -17,92$$

Iloczyn rozpuszczalności $L = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

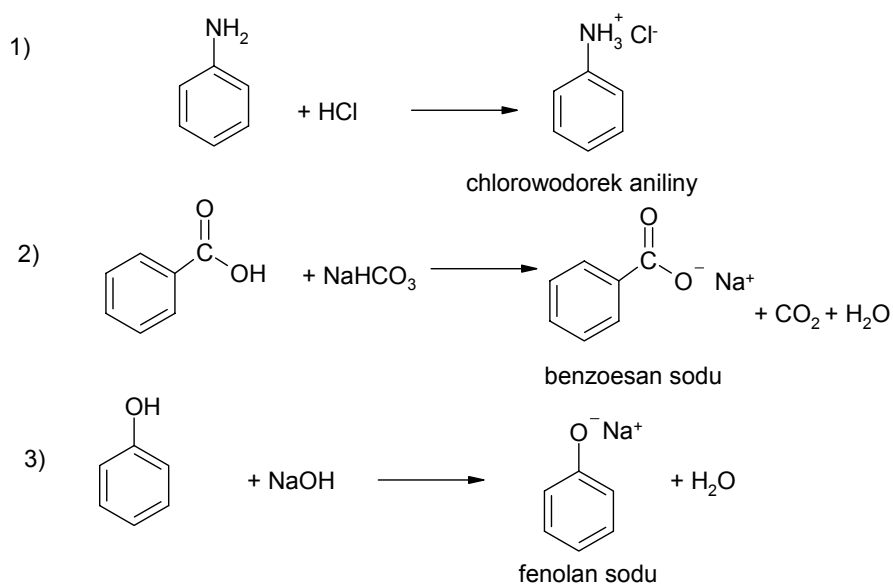
$$L_{298} = \exp(-17,92) = 1,66 * 10^{-8}$$

Rozwiązanie zadania 4A

Każdy ze związków wchodzących w skład mieszaniny ma inne właściwości kwasowo-zasadowe: naftalen – związek obojętny, fenol – słaby kwas, słabszy od kwasu węglowego, kwas benzoesowy – słaby kwas, mocniejszy od kwasu węglowego, anilina – zasada. Do rozdziału takiej mieszaniny można z powodzeniem zastosować metodę ekstrakcji. Poniżej podana jest przykładowa procedura postępowania:



Poniżej podane są reakcje zachodzące w trakcie rozdziału oraz nazwy produktów:



Rozwiązanie zadania 5A

1) W początkowym roztworze amoniaku ustaliły się następujące równowagi:



2) Zlewka a:

Dodanie $\text{NH}_{3(\text{g})}$ który, w reakcji /1/ znajdującego się po stronie substratów, spowoduje wzrost stężenia amoniaku w roztworze w wyniku czego równowaga / 2/ ulegnie przesunięciu w kierunku jej produktów. Nastąpi więc wzrost stężenia jonów OH^- pochodzących z reakcji /2/ (reakcji dysocjacji amoniaku) . Ponieważ zasada amonowa jest zasadą słabą wzrost stężenia jonów OH^- będzie znacznie mniejszy od wzrostu stężenia $\text{NH}_{3(\text{aq})}$.

Zlewka b:

Dodanie stałego NaCl nie powoduje jakichkolwiek zmian w równowadze reakcji /2/. Chlorek sodu jest solą mocnego kwasu i mocnej zasady, bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie. W soli tej nie występują jony mogące wpłynąć na równowagi reakcji /1/, /2/,/3/. Nie ulega ona również hydrolizie.

Zlewka c:

Dodanie stałego wodorotlenku sodu spowoduje, po rozpuszczeniu, jego pełną dysocjację przebiegającą w myśl równania:



Nastąpi więc znaczny wzrost stężenia jonów OH^- w roztworze co zakłóci równowagę reakcji /2/. Aby wrócić do stanu równowagi układ zareaguje odtworzeniem cząsteczek amoniaku w skutek czego stężenie jonów OH^- pochodzących z równania /2/ zmaleje.

Zlewka d:

Dodanie do roztworu gazowego HCl spowoduje rozpuszczenie się gazu i dysocjację powstałego kwasu w myśl ogólnego równania



Pojawiające się w roztworze w wyniku reakcji /5/ jony H^+ będą wpływały na równowagę reakcji /3/ co spowoduje ich reakcję z jonami OH^- i odtworzenie cząsteczek wody. Ubytek jonów OH^- będzie kompensowany dodatkową dysocjacją amoniaku (reakcja /2/). Ponieważ jednak w 100cm^3 1 molowego roztworu amoniaku znajduje się 0,1 mola NH_3 zaś do zlewki dodano 0,15 mola mocnego kwasu HCl wystąpi znaczny nadmiar cząsteczek H^+ . Równowaga reakcji /2/ zostanie bardzo mocno przesunięta w stronę prawą stężenie NH_3 będzie bardzo małe wskutek czego również stężenie powstających z dysocjacji jonów OH^- będzie bardzo małe.

Zlewka e:

Dodanie do roztworu stałego NH_4Cl spowoduje po jego rozpuszczeniu dysocjację związku na jony w myśl równania



W wyniku reakcji /6/ stężenie jonów NH_4^+ w roztworze powinno wzrosnąć 2,5-krotnie co wpłynęłoby w sposób istotny na równowagę /2/. Chlorek amonu jest jednak solą słabej zasady i mocnego kwasu, ulega więc zjawisku hydrolizy będącemu odwróceniem równowagi /2/. W wyniku reakcji hydrolizy wzrośnie więc stężenie amoniaku wskutek czego wzrośnie również stężenie jonów OH^- pochodzących z jego dysocjacji. Wzrost ten nie będzie jednak wprost proporcjonalny.

Rozwiązanie zadania 6A

1. Wyprowadzamy wzory sumaryczne związków **A** i **B**. Wnioskujemy, że węglowodór **A** jest związkiem nienasyconym i tworzy bromopochodną **B** w wyniku reakcji przyłączania bromowodoru. Liczymy masę przypadającą na resztę węglowodorową w związku **B** (przy założeniu zawartości jednego atomu bromu w cząsteczce): $79,9/53,6 \times (100 - 53,6) = 69,2$. Wartość ta odpowiada tylko reszcie C_5H_9 . Uwzględniając małą masę cząsteczkową związku **A**, wynikającą z jego niskiej temperatury wrzenia stwierdzamy, że wzór elementarny związku **B** odpowiada jego wzorowi sumarycznemu i wynosi: $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ (węglowodór o 10 atomach węgla miałby temp. wrzenia powyżej 150°C). A zatem wzór sumaryczny związku **A** wynosi C_5H_8 .

Wzór ten wskazuje jednak na indeks nienasycenia 2, co w kontekście zadania oznacza węglowodór zawierający jedno wiązanie podwójne i układ pierścieniowy. Bierzemy pod uwagę cyklopenten oraz pochodne cyklobutenu, ewentualnie cyklopropenu.

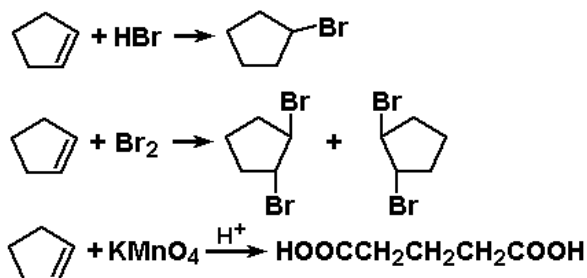
2. Wzór związku **C**. Analogicznie jak wyżej wyprowadzamy wzór związku **C**: $79,9/70,1 \times (100 - 70,1) = 34,08$. Wartości tej nie może odpowiadać żadna logiczna struktura, Przy założeniu zawartości dwóch atomów bromu w cząsteczce związku **C** otrzymujemy uzasadnioną wartość 68,16 g/mol, co odpowiada reszcie C_5H_8 i dalej konsekwentnie wzorowi sumarycznemu $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$.

3. Ustalamy wzór sumaryczny związku **D**. Utlenianie węglowodorów cyklicznych z jednym wiązaniem podwójnym za pomocą KMnO_4 w środowisku kwaśnym prowadzi do kwasów dikarboksylowych, oksowasów (ketokwasów) lub diketonów w zależności od budowy związku wyjściowego. W naszym przypadku: $16/48,4 \times (100 - 48,4) = 17,06$. Wynik ten daje logiczny wzór związku **D** przy założeniu zawartości czterech atomów tlenu w cząsteczce: $4 \times 17,06 = 68,24$ g/mol, a więc dla wzoru sumarycznego $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Oznacza to związek dikarboksylowy: $\text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2$.

4. Analizując budowę wszystkich możliwych struktur dla związków **A**, **B** i **D**, ustalamy że warunki zadania (brak asymetrycznych atomów węgla) spełnia tylko cyklopenten (związek **A**), bromek cyklopentyli (związek **B**) i kwas pentanodiowy (kwas glutarowy, związek **D**).

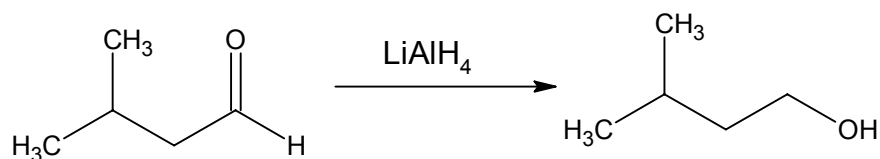
5. Związkiem C jest *trans*-1,2- dibromocyklopentan. Powstawanie izomeru cis jest znacznie utrudnione ze względów sterycznych (duże rozmiary atomu bromu).

6. Schematy reakcji:

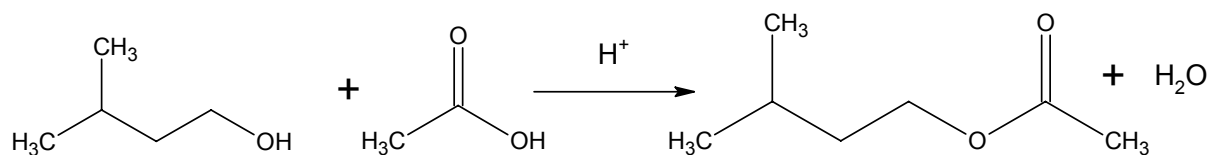


Rozwiązanie zadania 7A

1. 3 – metylobutanal poddany redukcji za pomocą LiAlH_4 daje alkohol izoamylowy.



Alkohol izoamylowy w wyniku reakcji z kwasem octowym w obecności kwasu siarkowego ulega reakcji estryfikacji dając octan izoamylu.



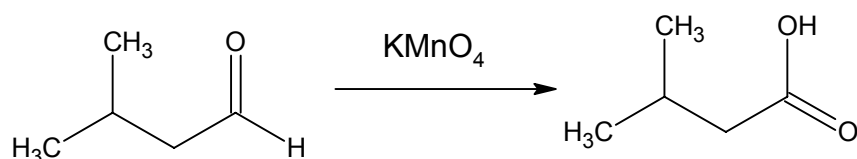
$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \text{ g/mol}$$

Obliczenie objętości wody wydzielonej w reakcji estryfikacji:

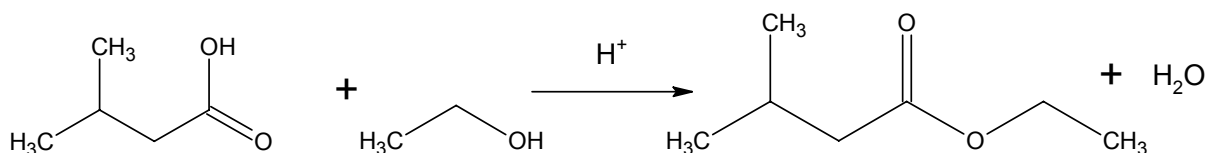
$$\begin{array}{ccc}
 60 \text{ g kwasu octowego} & - & 18 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} \\
 5 \text{ g} & & x \text{ cm}^3
 \end{array}$$

$$x = \frac{5 \text{ g} \cdot 18 \text{ cm}^3}{60 \text{ g}} = 1,5 \text{ cm}^3$$

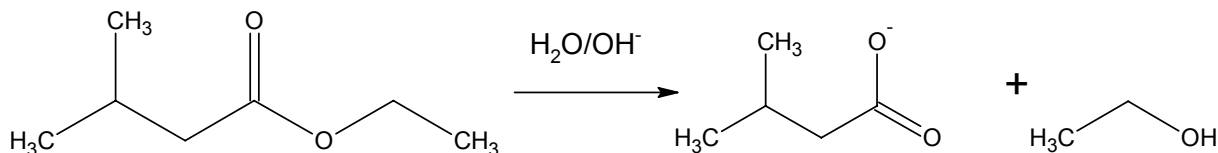
2. 3-metylobutanal poddany utlenieniu za pomocą KMnO_4 daje kwas 3-metylobutanowy.



Kwas 3-metylobutanowy poddany reakcji z etanolem w środowisku kwasu siarkowego daje ester etylowy kwasu 3-metylobutanowego i wodę.



W wyniku zasadowej hydrolizy estru powstaje alkohol etylowy i anion kwasu 3-metylobutanowego, który po zakwaszeniu środowiska przekształca się w odpowiedni kwas.



Obliczenie masy kwasu otrzymanego w reakcji hydrolizy:

130 g estru – 102 g kwasu
5 g - x g kwasu

$$x = \frac{5\text{g} \cdot 102\text{g}}{130\text{g}} = 3,92\text{g kwasu}$$

CZĘŚĆ B - zadania fakultatywne

Rozwiązanie zadania 1B

Równowaga redoks

Sumaryczną reakcję redoks można rozłożyć na reakcje połówkowe, utleniania: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$ oraz redukcji: $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$. Stan równowagi ustali się, gdy potencjały redoks dla obu reakcji połówkowych będą sobie równe, czyli $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0,059 \log [\text{Cu}^+] = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,059 \log ([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+])$. Po przekształceniu otrzymamy:

$$\log \left(\frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = \log K = \frac{E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu})}{0,059}$$

, gdzie K jest stałą równowagi reakcji. Wartość $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ można obliczyć wiedząc, że standardowa entalpia swobodna sumarycznej reakcji redukcji Cu^{2+} do Cu jest sumą standardowych entalpii swobodnych reakcji cząstkowych: redukcji Cu^{2+} do Cu^+ i Cu^+ do Cu: $\Delta G^0(\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}) = \Delta G^0(\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+) + \Delta G^0(\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu})$. Ponieważ dla reakcji redukcji $\Delta G^0 = -nFE^0$, gdzie n jest liczbą wymienianych elektronów, a F stałą Faraday'a, powyższe równanie można przedstawić w postaci: $-2FE^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -FE^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - FE^0(\text{Cu}^+/\text{Cu})$, a po uproszczeniu otrzymamy: $2E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu})$. Stąd: $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 2E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 2 \cdot 0,337\text{ V} - 0,52\text{ V} = 0,15\text{ V}$. Po wstawieniu tej wartości do wyrażenia opisującego log K otrzymamy: $\log K = (0,15 - 0,52)/0,059 = -6,27$, czyli $K = 5,4 \cdot 10^{-7}$.

Otrzymana stała równowagi jest bardzo mała, dlatego można przyjąć, że stężenie Cu^{2+} nie obniży się znacząco w wyniku reakcji. Przyjmując, że $[\text{Cu}^+] = x$, możemy zapisać: $K = x^2 / 0,05$. Stąd $x = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Wartość ta wynosi 0,3 % stężenia jonów Cu^{2+} w roztworze ($1,6 \cdot 10^{-4} / 0,05 = 3 \cdot 10^{-3}$), czyli założenie o niewielkim ubytku jonów Cu^{2+} jest spełnione.

Minimalne stężenie jonów Cl^- potrzebne do wytrącenia osadu CuCl obliczymy z równania: $K_{s0} = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]$. Stąd, $[\text{Cl}^-] = K_{s0} / [\text{Cu}^+] = 2 \cdot 10^{-7} / 1,6 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Rozwiązanie zadania 2B

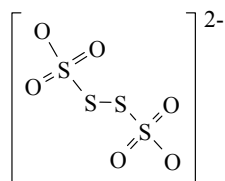
$$K_c = \frac{c_{aq}(I_3^-) * c^{\circ}}{c_{aq}(I_2) * c_{aq}(I^-)}$$

1. Stała równowagi

2. Równanie reakcji:



Produktem utleniania anionu tiosiarczanowego jest anion czterotioanowy:



2. Stężenie jodu w fazie organicznej wynosi:

$$c_{org}(I_2) = \frac{V_1(Na_2S_2O_3) * c(Na_2S_2O_3)}{2 * V_{org}} = \frac{9,5 cm^3 * 0,01 mol * dm^{-3}}{2 * 2 cm^3} = 0,0238 mol * dm^{-3}$$

Analogicznie stężenie jodu w fazie wodnej wynosi:

$$c_{aq}(I_2) = \frac{V_2(Na_2S_2O_3) * c(Na_2S_2O_3)}{2 * V_{aq}} = \frac{6,9 cm^3 * 0,01 mol * dm^{-3}}{2 * 50 cm^3} = 0,00069 mol * dm^{-3}$$

Więc współczynnik podziału:

$$k = \frac{c_{org}(I_2)}{c_{aq}(I_2)} = \frac{0,0238 mol * dm^{-3}}{0,00069 mol * dm^{-3}} = 34,4$$

Zatem jod w przeważającym stopniu występuje w fazie organicznej.

4. Obliczenie stałej równowagi.

Miareczkowanie fazy organicznej pozwala na wyznaczenie stężenia jodu w tej fazie – wynosi ono

$$c_{org}(I_2) = \frac{V_1(Na_2S_2O_3) * c(Na_2S_2O_3)}{2 * V_{org}} = \frac{5,1 cm^3 * 0,01 mol * dm^{-3}}{2 * 5 cm^3} = 0,0051 mol * dm^{-3}$$

Z prawa podziału Nernsta wynika, że stężenie wolnego jodu w fazie wodnej jest określone relacją:

$$c_{aq}(I_2) = \frac{c_{org}(I_2)}{k}$$

Miareczkowanie fazy wodnej pozwala na wyznaczenie sumarycznego stężenia jodu (wolnego - I_2 i w postaci anionu kompleksowego I_3^-) w tej fazie – wynosi ono:

$$c_{aq}(I_2 + I_3^-) = \frac{V_4(Na_2S_2O_3) * c(Na_2S_2O_3)}{2 * V_{aq}} = \frac{11,8 cm^3 * 0,01 mol * dm^{-3}}{2 * 5 cm^3} = 0,0118 mol * dm^{-3}$$

Stężenie anionu kompleksowego jest równe:

$$c_{aq}(I_3^-) = c_{aq}(I_2 + I_3^-) - \frac{c_{org}(I_2)}{k}$$

a stężenie anionu jodkowego:

$$c_{aq}(I^-) = c_0(I^-) - c(I_3^-) = c_0(I^-) - c_{aq}(I_2 + I_3^-) + \frac{c_{org}(I_2)}{k}$$

Podstawiając otrzymane wyrażenia do wzoru na K_c otrzymujemy:

$$K_c = \frac{(0,0118 - 0,0051/34,4) \cdot 1}{(0,0051/34,4) \cdot (0,1 - 0,0118 + 0,0051/34,4)} = 890$$

Stosunkowo duża wartość K_c świadczy, że w obecności jonów jodkowych jod cząsteczkowy wykazuje wyraźną tendencję do tworzenia kompleksowego jonu I_3^- .

Rozwiązanie zadania 3B

a) Wzór na skręcalność właściwą przekształcamy tak aby obliczyć masę ampicyliny w mililitrze roztworu.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l};$$

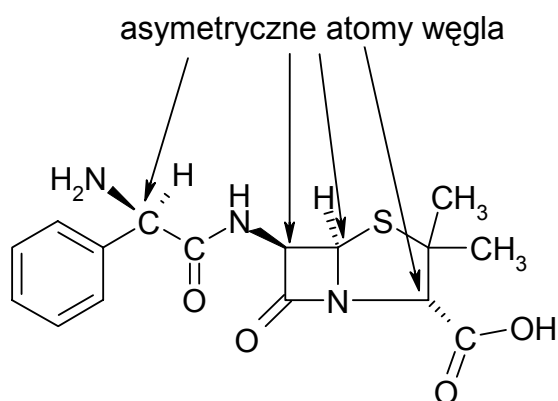
$$c = \frac{\alpha}{[\alpha] \cdot l}; \quad c = \frac{15,1}{252 \cdot 0,5} = 0,12 \text{ g/ml}$$

Zatem w całej objętości próbki ($V = 50 \text{ ml}$) znajduje się $50 \cdot 0,12 \text{ g} = 6 \text{ g}$ ampicyliny.

Obliczamy masę molową ampicyliny (wzór sumaryczny $C_{16}H_{19}N_3O_4S$) $M_{\text{amp}} = 349,4 \text{ g/mol}$

Obliczamy liczbę moli ampicyliny $n = m/M$; $n = 0,0172 \text{ mola}$

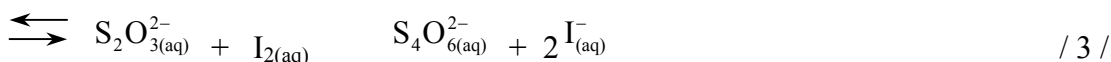
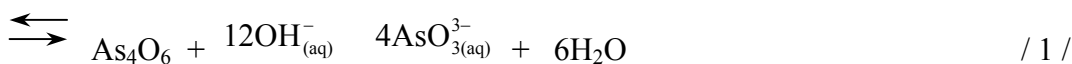
b)



c) Aby udowodnić, że obserwowana skręcalność wynosi α a nie $n \cdot 360^\circ + \alpha$ mierzy się skręcalność optyczną przy różnych stężeniach próbki lub przy różnych długościach drogi optycznej (rurki).

Rozwiązanie zadania 4B

Reakcje biegnące w układzie



Z równania /3/ wynika, że po reakcji heksatlenku tetraarsenu z jodem w roztworze pozostało jeszcze

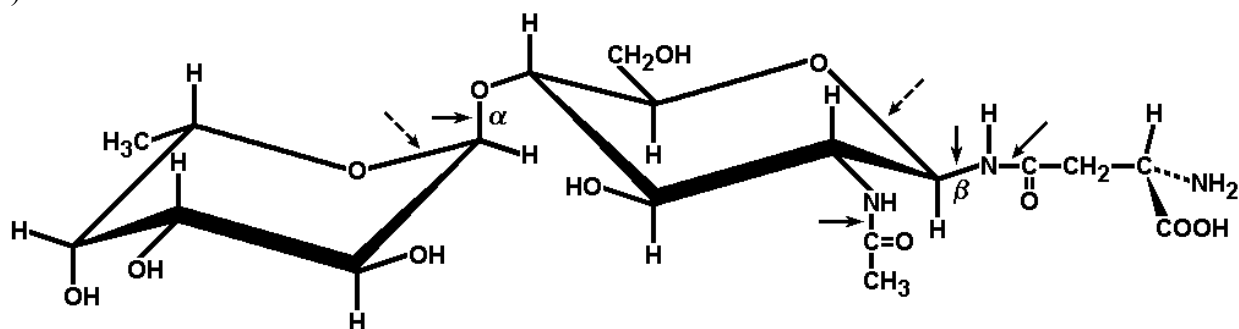
$$n_1 = \frac{33,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,303 \text{ mol/dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = 0,0010 \text{ mola } \text{I}_2$$

Do roztworu wprowadzono $n = 0,0101 \text{ mola } \text{I}_2$

Z tlenkiem arsenu przereagowało więc $n_2 = n - n_1 = 0,0091$ mola I_2 . Reakcja /2/ przebiega w stosunku stechiometrycznym 1:1, zaś w reakcji /1/ z jednego mola As_4O_6 powstają cztery mole AsO_3^{3-} w związku z tym liczba moli As_4O_6 wynosi $0,0091/4 = 0,0022$ i równa się to 0,8705g tego tlenku. Łączna masa próbki wynosiła 1,001g. Heksatlenek tetraarsenu stanowił więc 87%_{wag.} badanej próbki.

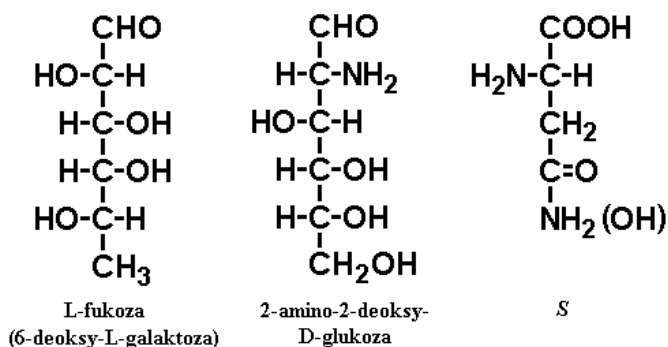
Rozwiązanie zadania 5B

a)



Na powyższym rysunku strzałkami zaznaczono wiązania, które mogą zostać rozerwane w trakcie hydrolizy w środowisku kwaśnym. I tak od lewej: wiązanie O-glikozydowe typu 1→4 pomiędzy dwiema cząsteczkami monosacharydów, wiązanie amidowe w cząsteczce N-acetylo-2-aminocukru, wiązanie N-glikozydowe (glikozydowo-amidowe) pomiędzy monosacharydem i aminokwasem, wiązanie amidowe w grupie pobocznej aminokwasu. Przerywane strzałki pokazują wiązania, które ulegają rozerwaniu podczas mutarotacji, w czasie wzajemnych przejść form pierścieniowych cukrów i formy łańcuchowej. Litery α lub β określają konfiguracje odpowiednich wiązań glikozydowych.

b) i c)



d) aminokwas: asparagina;

heksoza macierzysta o konfiguracji takiej samej jak występujący w zadaniu 6-deoksycukier to L-galaktoza;

heksoza macierzysta jednostki 2-amino-2-deoksycukru to D-glukoza.

Rozwiązanie zadania 6B

Dla obu kwasów punkt równoważności odpowiada objętości roztworu NaOH wynoszącej 25,0 cm³.

Obliczenia dla HCl :

Przed dodaniem NaOH stężenie $H^+ = 0,10$ mol/dm³, czyli pH = 1,0.

Po dodaniu NaOH, ale przed osiągnięciem punktu równoważności, wartość pH można obliczyć z równania: $pH = -\log [H^+] = -\log \{(0,10 \cdot 25 - 0,1000 \cdot V) / (25 + V)\}$, gdzie V jest objętością dodanego

roztworu NaOH (w cm^3). Uzyskane wyniki zapisano w tabeli. W punkcie równoważności $\text{pH} = 7$. Po przekroczeniu punktu równoważności roztwór ma odczyn zasadowy, a stężenie jonów OH^- można

obliczyć z równania: $[\text{OH}^-] = 0,1000 \cdot (V - 25) / (25 + V)$, gdzie tak jak poprzednio V jest objętością dodanego roztworu NaOH. Wartość pH obliczymy z równania: $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$ (dane w tabeli).

Obliczenia dla CH_3COOH :

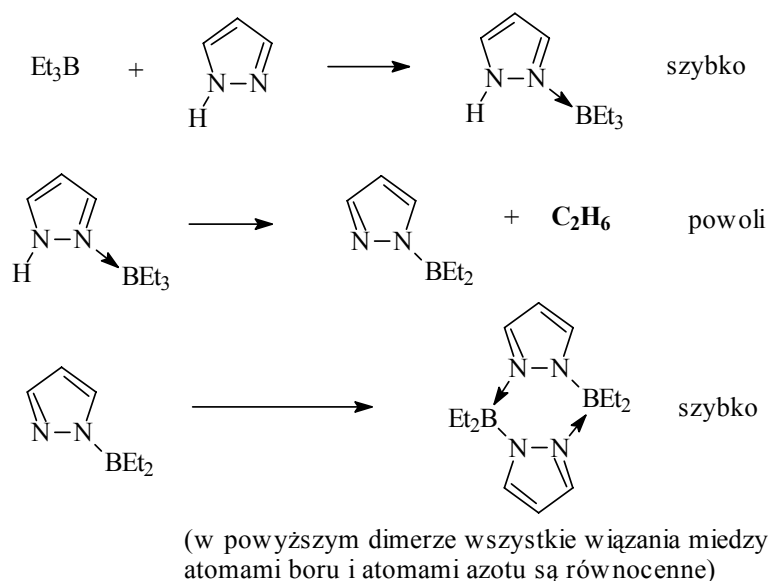
Przed dodaniem NaOH stężenie H^+ obliczamy z równania: $[\text{H}^+] = (\text{K}_a \cdot c)^{1/2}$, gdzie c jest stężeniem kwasu ($0,10 \text{ mol/dm}^3$). Po podstawieniu $[\text{H}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (wartość znacznie mniejsza w porównaniu z całkowitym stężeniem kwasu, co uzasadnia stosowanie uproszczonego równania); $\text{pH} = -\log (1,3 \cdot 10^{-3}) = 2,9$.

Po dodaniu NaOH, ale przed osiągnięciem punktu równoważności, tworzy się bufor octanowy w reakcji $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$. Korzystając ze stałej dysocjacji K_a wyznaczamy $[\text{H}^+] = \text{K}_a [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, czyli $\text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}])$ lub $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) / n(\text{CH}_3\text{COOH})\}$, gdzie n jest liczbą moli formy zapisanej w nawiasie. W warunkach miareczkowania $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \{0,1000 \cdot V / (25 \cdot 0,10 - 0,1000 \cdot V)\}$. Obliczone wartości pH zapisano w tabeli.

W punkcie równoważności istnieją jony octanowe, które ulegają reakcji z wodą: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, a stała równowagi tej reakcji wynosi $\text{K}_b = \text{K}_w / \text{K}_a$, gdzie K_w jest iloczynem jonowym wody (10^{-14}). $\text{K}_b = 10^{-14} / 10^{-4,8} = 10^{-9,2}$. Zakładając mały stopień zaawansowania reakcji protonowania (ze względu na bardzo małą wartość K_b) można zapisać: $[\text{OH}^-]^2 = \text{K}_b [\text{CH}_3\text{COO}^-]$. $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 25 \cdot 0,10 / (25 + 25) = 0,05 \text{ mol/dm}^3$. Po podstawieniu otrzymamy: $[\text{OH}^-]^2 = 10^{-9,2} \cdot 0,05$, stąd $[\text{OH}^-] = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ (stężenie to jest znacznie mniejsze od $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, co potwierdza przyjęte założenie o małym zaawansowaniu reakcji protonowania). $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 8,8$.

Po przekroczeniu punktu równoważności pojawia się nadmiar mocnej zasady (jak przy miareczkowaniu roztworu HCl) i w rezultacie wartość pH obliczamy w taki sam sposób jak dla roztworów HCl (dane w tabeli).

<i>Objętość dodanego NaOH (cm^3)</i>	<i>pH (roztwór HCl)</i>	<i>pH (roztwór CH_3COOH)</i>
0	1,0	2,9
1	1,05	3,4
5	1,2	4,2
10	1,4	4,6
15	1,6	5,0
20	1,95	5,4
22	2,2	5,7
24	2,7	6,2
24,5	3,0	6,5
25	7,0	8,8
25,5	11,0	11,0
26	11,3	11,3
30	12,0	12,0
35	12,2	12,2

Rozwiązanie zadania 7B

Dla reakcji I rzędu logarytm ze stężenia jest liniową funkcją czasu. Ponieważ stężenie kompleksu jest proporcjonalne do różnicy objętości wydzielonego etanu ($V_\infty - V$) więc prawdziwa jest relacja

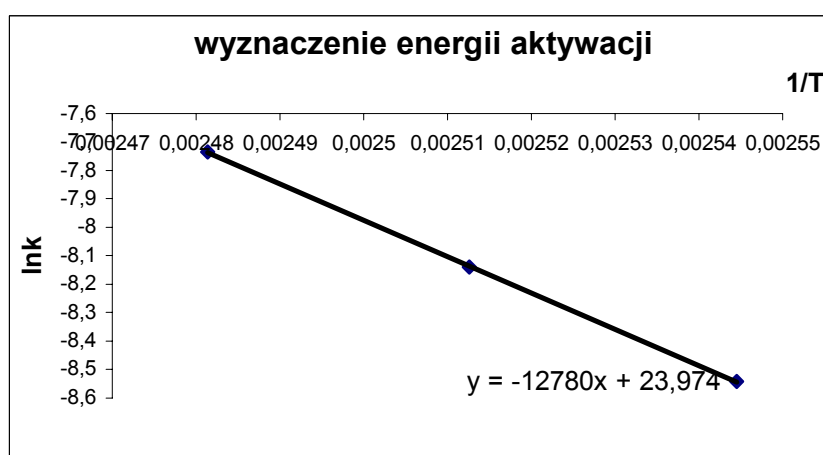
$$k = -\frac{d}{dt}(\ln c) = -\frac{d}{dt}[\ln(V_\infty - V)]$$

Wartości stałych szybkości k obliczone metodą najmniejszych kwadratów jako współczynniki kierunkowe ze znakiem minus zależności liniowej $\ln(V - V_\infty) = a - kt$

T [K]	393	398	403
$k \cdot 10^4$ [s^{-1}]	1,95	2,92	4,37

Energia aktywacji obliczona metodą najmniejszych kwadratów z przekształconego wzoru Arrheniusa:

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

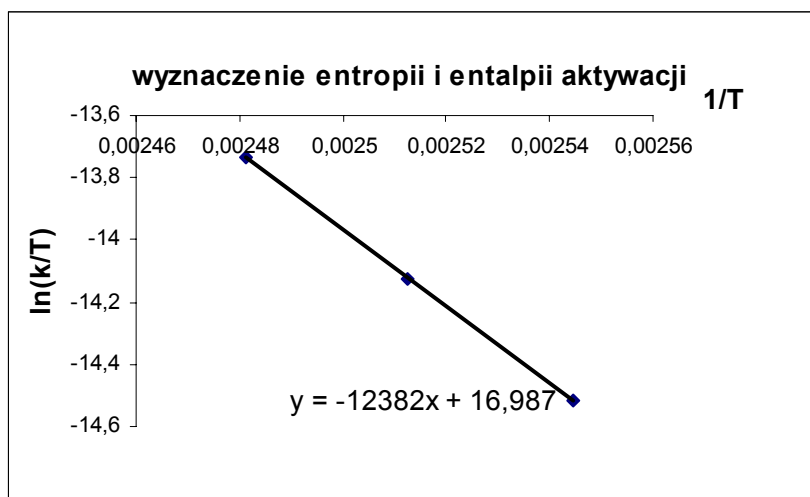


współczynnik kierunkowy prostej $-\Delta E_a/R = -12780 \text{ K}$

$$\Delta E_a = 12780 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 106 \text{ kJ/mol}$$

Entropia i entalpia aktywacji obliczone metodą najmniejszych kwadratów z przekształconego wzoru Eyringa:

$$\ln(k/T) = \ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/R \cdot 1/T$$



parametr stały prostej: $\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R = 16,987$

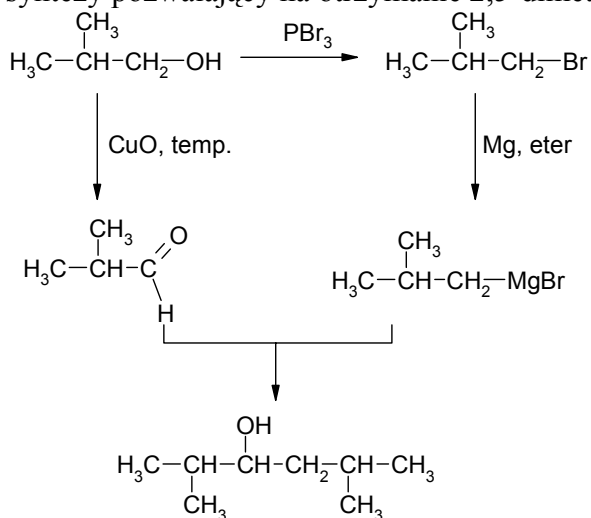
stąd $\Delta S^\ddagger = \{16,987 - \ln[(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) / (6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})]\} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} / \text{mol}$

współczynnik kierunkowy prostej $-\Delta H^\ddagger/R = -12382 \text{ K}$

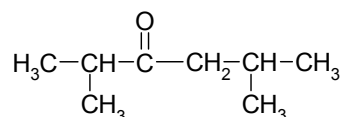
stąd $\Delta H^\ddagger = 12382 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 103 \text{ kJ/mol}$

Rozwiązanie zadania 8B

a) Schemat syntezy pozwalający na otrzymanie 2,5-dimetyloheksan-3-olu

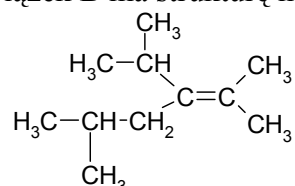


b) struktura związku A



c) związek X jest ylidem fosforowym

d) jest to reakcja Wittiga, związek B ma strukturę następującą



e) mieszanina racemiczna powstaje w reakcji związku Grignarda z ketonem.

Rozwiązanie zadania 9B

1. Widmo IR związku **A** wskazuje na obecność grupy karboksylowej. Potwierdzeniem tego wniosku jest sygnał $\delta = 11,9$ ppm w widmie ^1H NMR. Poza tym związek ten zawiera prawdopodobnie pierścień aromatyczny.

2. Związek **B** to najpewniej ester etylowy (dokładniej: monoetylowy) kwasu **A**, ponieważ po reakcji zanika pasmo drgań walencyjnych OH charakterystycznych dla kwasów karboksylowych, a zachowuje się pasmo drgań grupy karbonylowej (o nieco zmienionej częstotliwości).

3. Wyprowadzamy wzory związków **A** i **B**:

6,58 mg H_2O zawiera 0,738 mg H;

26,80 mg CO_2 zawiera 7,314 mg C;

$10 - 0,738 - 7,314 = 1,948$ mg O.

$7,314/12,01 : 0,738/1,008 : 1,948/16 = 0,609 : 0,732 : 0,122 = 4,99 : 6 : 1 \approx 5 : 6 : 1$.

Wzór elementarny związku **B** wynosi: $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$.

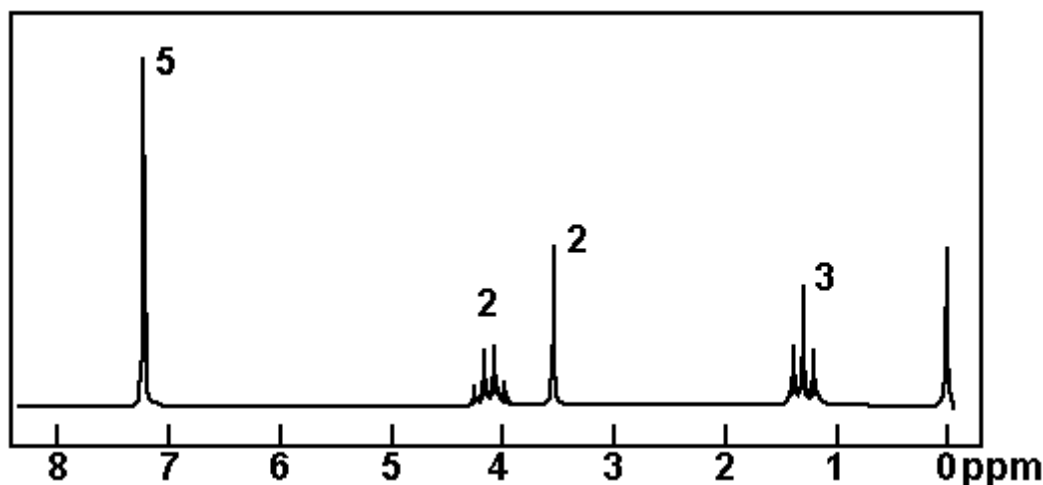
Wzór sumaryczny powinien stanowić co najmniej dwukrotność wyprowadzonego wzoru (ester zawiera co najmniej dwa atomy tlenu w cząsteczce): $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (inne wielokrotności: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ itd.).

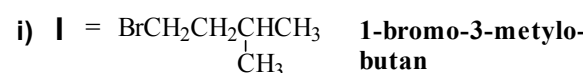
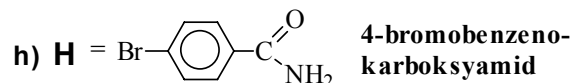
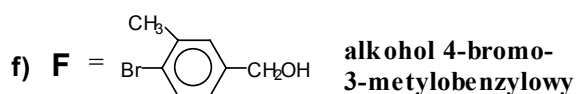
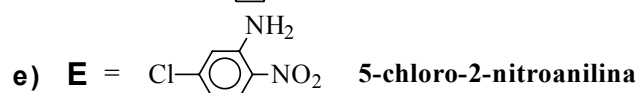
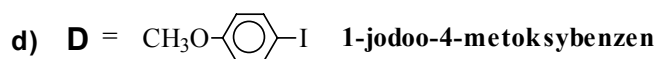
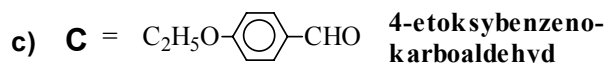
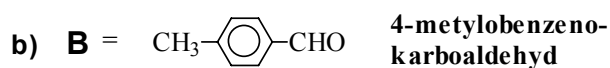
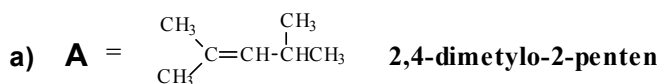
Wzór sumaryczny związku **A**: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (dla innych wielokrotności: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ itd.).

Porównując powyższe wzory z widmem ^1H NMR związku **A** możemy łatwo ustalić, że prawidłowym wzorem jest $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (zawiera 8 protonów, wzory wyprowadzone z innych wielokrotności nie pasowałyby do tego widma). Wyprowadzony wzór o charakterystycznie małej zawartości atomów wodoru w stosunku do liczby atomów węgla potwierdza przypuszczenie o obecności pierścienia aromatycznego. Intensywność sygnału protonów aromatycznych wskazuje na pierścień benzenowy monopodstawiony, a zatem jedynym rozwiązaniem jest kwas fenyloetanowy (fenylooctowy, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$).

Związek **B** to oczywiście fenylooctan etylu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

4. Szkic widma ^1H NMR fenylooctanu etylu pokazany jest poniżej. Sygnał przy 0 ppm pochodzi od wzorca wewnętrznego, tetrametylosilanu. Względna intensywność poszczególnych pasm podana jest w formie cyfrowej przy sygnałach. Sygnały przy $\delta \approx 7$ i $\delta \approx 3,5$ ppm nie powinny odbiegać zasadniczo od wartości notowanych dla kwasu i pochodzą kolejno od protonów aromatycznych i grupy CH_2 związanej z pierścieniem benzenowym. Protony grupy etoksyłowej będą zachowywały charakterystyczny profil sprzężenia: kwartet dla grupy OCH_2 (silny wpływ odsłaniający atomu tlenu, $\delta \approx 4$ ppm), oraz tryplet dla grupy metylowej przy $\delta \approx 1,2$ ppm (niewielki wpływ odsłaniający atomu tlenu w pozycji β).



Rozwiązanie zadania 10B**Rozwiązanie zadania 11B**

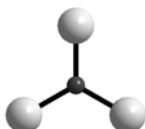
Każde niejonowe połączenie chemiczne może być traktowane jako układ złożony z atomu centralnego (centrum koordynacji) oraz ligandów. Ligandami są zazwyczaj proste jony (np. O^{2-} , S^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ ...) ale mogą to być również całe cząsteczki (np. H_2O , NH_3 itp.). Ligandy (poza nielicznymi wyjątkami np. jonem H^+) można traktować jako elementy dostarczające do centrum wspólną parę elektronową, stąd centrum koordynacyjne jest wtedy pierwiastkiem o niższej elektroujemności (np. siarka w SO_4^{2-} , mangan w MnO_4^- , german w GeO_2 czy glin w AlN). Sytuacja jest oczywiście odwrotna, gdy ligandem jest jon H^+ (a atomem centralnym np. azot we wspomnianym NH_3 czy tlen w wodzie). Liczba ligandów związanych z danym centrum koordynacji jest określana jako liczba koordynacyjna. Liczba ta zależy od kilku czynników a w szczególności od wielkości centrum koordynacji, wielkości ligandów oraz elektroujemności centrum i ligandów. Ponieważ wielkość rdzeni pierwiastków rośnie wraz ze wzrostem liczby wewnętrznych powłok elektronowych, stąd **typowa liczba koordynacyjna** dla połączeń z tlenem w okresie drugim wynosi **3**, w okresie trzecim i czwartym **4** zaś w dalszych **6**. Nie oznacza to oczywiście braku możliwości występowania w związkach chemicznych innej od typowej (szczególnie niższej) liczby ligandów. Przykładem może być tutaj wspomniany jon SO_4^{2-} , w którym liczba koordynacyjna wynosi cztery oraz gazowy SO_3 z liczbą koordynacyjną równą trzy. Ponieważ wokół centrum koordynacji, jakim jest w tym przypadku siarka, mieszczą się jednak cztery ligandy tlenkowe już w fazie stałej liczba koordynacyjna atomu siarki w SO_3 wynosi cztery. Stechiometria związku wskazuje że, na jeden atom siarki przypadają trzy atomy tlenu. Różnica między obydwoma wartościami wynika z takiego przestrzennego rozmieszczenia ligandów, w którym część z nich jest „uwspólniona” (wspólna np. dla dwu atomów siarki). Powszechnie znanym przykładem są tutaj krzemiany SiO_3^{2-} , które są zbudowane z połączonych ze sobą w długi łańcuch czworościanów SiO_4^{4-} .

Struktury przestrzenne związków boru

Ponieważ liczba koordynacyjna atomów boru we wszystkich połączeniach wynosi trzy, zatem każdy atom boru występujący w dowolnym z nich musi być otoczony trzema atomami tlenu.

1. BO_3^{3-}

W anionie BO_3^{3-} liczba atomów tlenu wynikająca ze stechiometrii i liczba koordynacyjna są sobie równe. Wynika z tego, że żadne ligandy nie są uwspólniane. Jedynym sposobem rozmieszczenia w przestrzeni trzech ujemnych ligandów wokół dodatniego centrum jest oczywiście płaski trójkąt (rysunek 1)

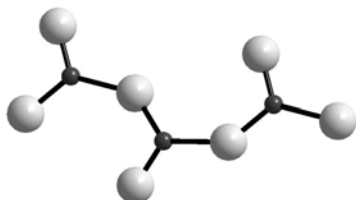


Rysunek 1. Budowa trójkątna dowolnego połączenia o stechiometrii XO_3 i liczbie koordynacyjnej wokół atomów X równej trzy. (np. BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^-) (mała kula czarna symbolizuje na rysunku atom centralny, zaś duża kula – cząsteczkę ligandu)

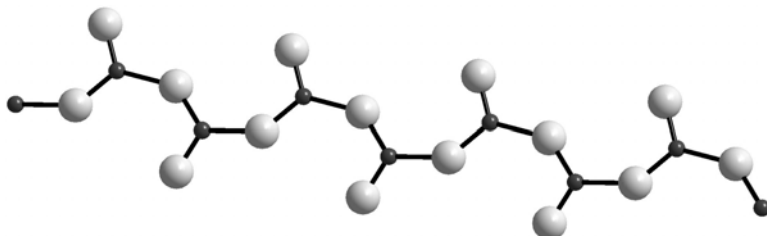
2. BO_2^-

Liczba atomów tlenu przypadająca na jeden atom boru = 2, liczba koordynacyjna atomów boru = 3

Liczba koordynacyjna wskazuje, że podobnie jak w poprzednim przykładzie, każdy atom boru będzie otoczony trzema atomami tlenu rozmieszczonymi wokół centrum jak na rysunku 1. Jednak ze względu na ogólną stechiometrię związku część ligandów musi zostać uwspólniona przez kilka sąsiadujących ze sobą centrów koordynacji (rysunek poniżej).

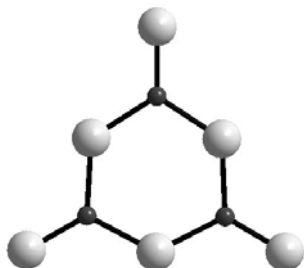


Takie uwspólnienie powoduje, że jedynie środkowy element posiada stechiometrię BO_2 ($1+2 \cdot \frac{1}{2}$) oraz liczbę koordynacyjną 3 pozostałe zaś $BO_{2,5}$ a cała B_3O_7 . Aby całość miała stechiometrię BO_2 , łańcuch ten powinien być „nieskończony” (Rysunek 2).



Rysunek 2. Łańcuchowa budowa połączeń o stechiometrii XO_2 i liczbie koordynacyjnej wokół atomu X równej 3 (np. BO_2^-)

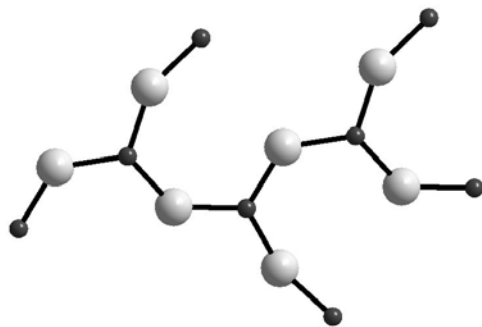
Tę samą stechiometrię można uzyskać, gdy końce łańcucha zamykają się dając w efekcie pierścienie trójkątów XO_3 o różnej liczbie elementów.



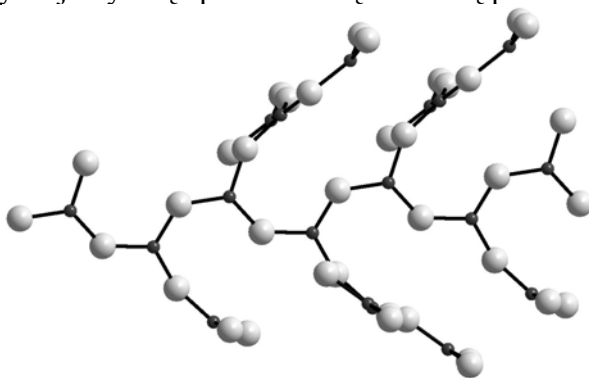
Rysunek 3. Cykliczna (płaska) budowa połączeń o stechiometrii XO_2 i liczbie koordynacyjnej wokół atomu X równej 3 (np. BO_2^-). Liczba elementów (trójkątów XO_3) w pierścieniu jest równa 3.

3. B_2O_3

Jeżeli centrum koordynacji danego połączenia posiada liczbę koordynacyjną równą 3 a stechiometria związku wskazuje, że na jeden atom centralny przypadają mniej niż dwa atomy ligandu musi zostać uwspólniony trzeci ligand będący dotąd „własnością” pojedynczego centrum koordynacji. Uzyskujemy w tym przypadku strukturę jak na rysunku poniżej.



Stechiometria dowolnego elementu (trójkąta) wynosi w tym przypadku $XO_{3/2=1,5}$. Jeżeli taka struktura będzie składała się z „nieskończonej” liczby elementów dostaniemy związek o stechiometrii $XO_{1,5}$ czyli X_2O_3 (np. B_2O_3). Ze względu na odpychanie pomiędzy ligandami „utrzymanie” tej struktury w postaci płaskiej jest niemożliwe uzyskujemy więc przestrzenną strukturę przedstawioną na rysunku 4.



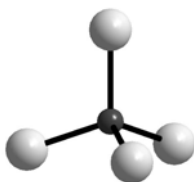
Rysunek 4 Fragment przestrzennej struktury połączeń o stechiometrii X_2O_3 i liczbie koordynacyjnej wokół atomu X równej 3 (np. B_2O_3).

Struktury przestrzenne związków fosforu

Liczba koordynacyjna atomów fosforu we wszystkich połączeniach wynosi cztery, zatem każdy atom fosforu występujący w dowolnym z nich musi być otoczony czterema atomami tlenu.

1. PO_4^{3-}

W anionie PO_4^{3-} liczba atomów tlenu wynikająca ze stechiometrii i liczba koordynacyjna atomu fosforu są sobie równe. Wynika z tego, że żadne ligandy nie są uwspólniane. Jedynym sposobem rozmieszczenia w przestrzeni czterech ujemnych ligandów wokół dodatniego centrum jest czworościan foremny o podstawie trójkątnej - tetraedr (rysunek 5).

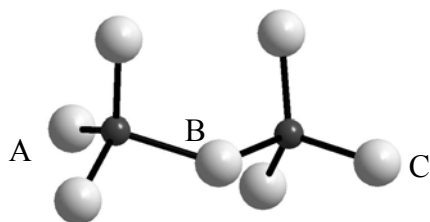


Rysunek 5. Tetraedryczna budowa dowolnego połączenia o stechiometrii XO_4 i liczbie koordynacyjnej wokół atomu X równej 4 (np. PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $B(OH)_4^-$, MnO_4^- , SiF_4 itp.)

2. $P_2O_7^{4-}$

Liczba atomów tlenu przypadająca na centralny atom fosforu – 3,5 ; liczba koordynacyjna – 4

Przedstawione powyżej dane wskazują, że w tym połączeniu jeden atom fosforu musi być wspólny. Uzyskujemy więc strukturę przedstawioną na rysunku 6.

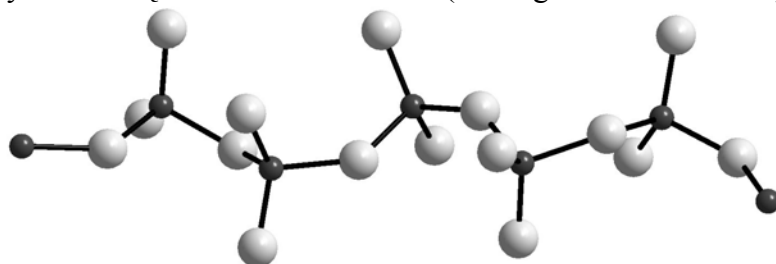


Rysunek 6. Dwa tetraedry (czworościany foremne) połączone ze sobą narożem. Budowa dowolnego połączenia o stechiometrii X_2O_7 i liczbie koordynacyjnej wokół atomu X równej 4 (np. $P_2O_7^{4-}$, $P_2O_7^{4-}$, Cl_2O_7 , $Si_2O_7^{6-}$ itp.)

3. PO_3^-

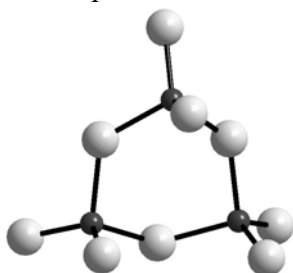
Liczba atomów tlenu przypadająca na centralny atom fosforu – 3, liczba koordynacyjna – 4

Liczba koordynacyjna wskazuje, że podobnie jak poprzednio rozkład atomów tlenu wokół atomu fosforu będzie tetraedryczny, jednak ze względu na ogólną stechiometrię związku część ligandów musi zastać uwspólniona przez kilka sąsiednich centrów koordynacji. Aby stechiometria związku została osiągnięta każdy tetraedr musi uwspólniać dwa ligandy. W efekcie uzyskujemy „nieskończenie” długie łańcuchy połączonych ze sobą narożami tetraedrów. (Analogia do łańcucha trójkątów)



Rysunek 7. Nieskończony łańcuch tetraedrów połączonych ze sobą narożami. Budowa dowolnego połączenia o stechiometrii XO_3 i liczbie koordynacyjnej atomu X równej 4 (np. PO_3^- , SO_3 w fazie stałej, SiO_3^{2-} itp.)

Analogicznie jak w przypadku łańcucha trójkątów, aby uniknąć „nieskończoności” końce łańcucha mogą się spotkać dając w efekcie pierścienie o różnej liczbie elementów (często liczba ta równa się 3).

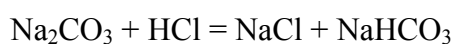
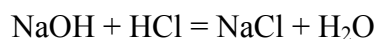


Rysunek 7. Cykliczna budowa połączeń o stechiometrii XO_3 i liczbie koordynacyjnej wokół atomu X równej 4 (np. $P_3O_9^{3-}$).

Rozwiązanie zadania 12B

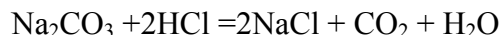
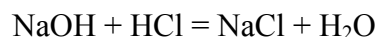
Podstawą określenia składu jakościowego i ilościowego są wyniki miareczkowania dwóch próbek badanego roztworu wobec fenoloftaleiny i wobec oranżu metylowego.

Wobec fenoloftaleiny zachodzą reakcje:



Z biurety schodzi $a \text{ cm}^3$ kwasu o stężeniu c_{HCl} $[\text{mol/dm}^3]$.

Przy miareczkowaniu próbki kwasem solnym wobec oranżu metylowego zachodzą reakcje:



W tym przypadku z biurety schodzi $b \text{ cm}^3$ kwasu o stężeniu c_{HCl} .

Mogą zaistnieć następujące sytuacje:

- $a = b$ – w roztworze istnieje tylko NaOH (i ewentualnie substancja obojętna), przy czym liczba milimoli NaOH = $a * c_{\text{HCl}}$
- $a > (b - a)$ – w roztworze istnieje NaOH i Na_2CO_3 (i ewentualnie substancja obojętna), przy czym:
 liczba milimoli NaOH = $(2*a - b) * c_{\text{HCl}}$
 liczba milimoli Na_2CO_3 = $(b-a) * c_{\text{HCl}}$
- $a \leq (b - a)$ – w roztworze istnieje NaHCO_3 i Na_2CO_3 (i ewentualnie substancja obojętna), przy czym:
 liczba milimoli NaHCO_3 = $(b-2*a) * c_{\text{HCl}}$
 liczba milimoli Na_2CO_3 = $a * c_{\text{HCl}}$
 gdy $a = (b - a)$ (czyli $b=2a$) w roztworze istnieje tylko Na_2CO_3
- $a = 0$, $b > 0$ – w roztworze istnieje NaHCO_3 (i ewentualnie substancja obojętna), przy czym liczba milimoli NaHCO_3 = $b * c_{\text{HCl}}$

Dla próbek A, B i C otrzymujemy następujące wyniki:

Próbka A: $a = 30,48 \text{ cm}^3$, $b = 48,64 \text{ cm}^3$

$a > (b - a)$. Odpowiada to sytuacji, gdy w roztworze znajduje się Na_2CO_3 i NaOH (patrz przypadek b)

$$\text{Masa } \text{Na}_2\text{CO}_3 = (b-a) * 0,25 \text{ mol/dm}^3 * 0,106 \text{ g/mmol} = 0,4812 \text{ g}$$

$$\text{Masa NaOH} = (2*a - b) * 0,25 \text{ mol/dm}^3 * 0,040 \text{ g/mmol} = 0,1232 \text{ g}$$

(w próbce musiała się znajdować substancja obojętna jako dopełnienie do 1 g)

Próbka B: $a = 15,29 \text{ cm}^3$, $b = 39,19 \text{ cm}^3$

$a < (b - a)$ Odpowiada to sytuacji, gdy w roztworze znajduje się Na_2CO_3 i NaHCO_3 (patrz przypadek c)

$$\text{Masa } \text{Na}_2\text{CO}_3 = a * 0,25 \text{ mol/dm}^3 * 0,106 \text{ g/mmol} = 0,4052 \text{ g}$$

$$\text{Masa } \text{NaHCO}_3 = (b-2*a) * 0,25 \text{ mol/dm}^3 * 0,084 \text{ g/mmol} = 0,1808 \text{ g}$$

(w próbce musiała się znajdować substancja obojętna jako dopełnienie do 1 g)

Próbka C: $a = 0 \text{ cm}^3$, $b = 38,47 \text{ cm}^3$

Odpowiada to sytuacji, gdy w roztworze znajduje się tylko NaHCO_3 (patrz przypadek d)

$$\text{Masa } \text{NaHCO}_3 = b * 0,25 \text{ mol/dm}^3 * 0,084 \text{ g/mmol} = 0,8079 \text{ g}$$

(w próbce musiała się znajdować substancja obojętna jako dopełnienie do 1 g)