

LI OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP II



Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Ciekawy kompleks

Związek **X** jest połączeniem, w którym centrum **zarówno części anionowej jak i kationowej** stanowi ten sam **pierwiastek A**, występujący na dwóch różnych stopniach utlenienia. W skład związku **X**, poza występującym w centrach koordynacji pierwiastkiem **A**, wchodzi jeszcze trzy lekkie pierwiastki **B**, **C** i **D** (o masach atomowych poniżej 23u), stanowiące składniki otaczających pierwiastek centralny dwupierwiastkowych ligandów. **Pierwiastek B**, podobnie jak pierwiastek **A**, występuje **zarówno w części anionowej jak i kationowej** związku **X**. Pierwiastek **C** występuje w części kationowej, zaś pierwiastek **D** – w części anionowej.

Znajdujący się w otoczeniu koordynacyjnym, w **części kationowej**, ligand **L₁** ulega, między innymi, następującym reakcjom charakterystycznym:

1. Gazowy związek **L₁** rozpuszczony w wodzie tworzy roztwór **R** o odczynie alkalicznym.
2. Dodanie do roztworu zawierającego kationy Ag^+ roztworu **R** powoduje wytrącenie się białego osadu, który po chwili brunatnieje. Osad ten ulega rozтворzeniu w nadmiarze dodawanego odczynnika.

Roztwór **R** dodawany w niewielkich ilościach do soli zawierającej kation A^{2+} powoduje wytrącenie z roztworu zielononiebieskiego osadu, który łatwo się rozpuszcza w nadmiarze odczynnika, tworząc roztwór o ciemno niebieskim zabarwieniu.

Metaliczny pierwiastek **A** umieszczony w rozcieńczonym roztworze HNO_3 początkowo nie

roztwarza się z dużą prędkością, jednak po ogrzaniu reakcja przebiega szybko z wydzieleniem bezbarwnego gazu, który po krótkiej chwili brunatnieje.

Analiza elementarna związku **X** wykazała, że zawiera on 52,54% wag.**A**, 30,89% wag.**B**, 3,33% wag.**C** oraz 13,24% wag. **D**. Masa molowa związku **X** wynosi 362,83 g/mol.

POLECENIA:

1. Wiedząc, że:

- a) $\frac{2}{3}$ atomów pierwiastka **A** znajduje się w części kationowej związku **X**.
- b) pierwiastek **A** w części kationowej znajduje się na niższym stopniu utlenienia niż w części anionowej związku **X**.

podaj wzór chemiczny związku **X**. Wzór ten powinien uwzględniać rozkład ligandów w tym związku. Przedstaw tok rozumowania pozwalający określić, jakimi pierwiastkami są **A**, **B**, **C** i **D** oraz niezbędne obliczenia.

2. Napisz, o ile to możliwe w formie jonowej, równania wszystkich (siedmiu) opisywanych w treści zadania reakcji chemicznych.

3. Zaproponuj wszystkie możliwe przestrzenne rozmieszczenie ligandów w części anionowej jak i kationowej związku **X**. Potraktuj wszystkie ligandy jako punkty w przestrzeni, które mają zdolność do tworzenia wiązań poprzez jedną parę elektronów. Załóż, że liczba koordynacyjna pierwiastka **A** równa się liczbie ligandów znajdujących się przy centrum koordynacji.

ZADANIE 2

Budowa feromonu

Feromony płciowe są związkami chemicznymi wykorzystywanymi w naturze do nawiązywania kontaktu z partnerem. Feromony pełnią szczególnie ważną rolę w prokreacji słoni, ponieważ dorosłe osobniki słoni płci przeciwnej żyją oddzielnie.

Określ budowę feromonu słonia wiedząc, że:

- a. cząsteczka tego związku zawiera tylko atomy węgla, wodoru i tlenu

- b. w wyniku hydrolizy tego związku w środowisku kwaśnym, powstaje kwas octowy i pierwszorzędowy alkohol R-OH, gdzie R jest nierozgałęzionym łańcuchem alifatycznym
- c. w wyniku reakcji ozonolizy feromonu prowadzonej bez następczej redukcji pyłem cynkowym, powstają dwa związki zawierające grupę karboksylową.

- Jeden z tych związków jest nierozgałęzionym kwasem karboksylowym zawierającym w cząsteczce 5 atomów węgla.
- Drugi z tych związków poddano spalaniu. W wyniku spalania 188 mg (1 mmol) tego związku, powstaje 396 mg CO₂ i 144 mg H₂O

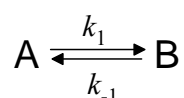
1. Podać wzór sumaryczny związku poddanego spalaniu. Odpowiedź uzasadnić.
2. Podać wzór strukturalny feromonu słonia. Odpowiedź uzasadnić.
3. Podaj wzór alkoholu powstającego w wyniku hydrolizy tego związku.
4. Napisz równanie reakcji ozonolizy feromonu.
5. Narysuj możliwe izomery geometryczne feromonu. Podaj ich konfiguracje.

W obliczeniach należy przyjąć masy molowe pierwiastków zaokrąglone do liczb całkowitych.

ZADANIE 3

Kinetyka reakcji odwracalnej

Reakcja, którą można ogólnie zdefiniować jako reakcję izomeryzacji przebiega odwracalnie zgodnie z poniższym równaniem:



1. Wyprowadź równanie kinetyczne, czyli wyrażenie na szybkość reakcji, jako funkcję stężenia związku A. Przyjmij, że obie reakcje przebiegają zgodnie z kinetyką I rzędu a ponadto, że w chwili początkowej w układzie występuje wyłącznie związek A w stężeniu wynoszącym [A]₀.
2. Wyprowadź wyrażenia na stężenia reagentów w stanie równowagi, odpowiednio [A]_r i [B]_r jako

funkcje stężenia początkowego $[A]_0$.

3. **Scałkowane równanie kinetyczne**, czyli wyrażenie na stężenie związku w funkcji czasu $[A] = f(t)$ ma postać ogólną:

$$[A] = ae^{-(k_1+k_{-1})t} + b, \text{ gdzie } a \text{ i } b \text{ są stałymi (zależnymi od } k_1, k_{-1} \text{ i } [A]_0).$$

Wyraż stałe a i b jako funkcje stężenia początkowego $[A]_0$, uwzględniając dwa typowe warunki brzegowe: $[A](t = 0) = [A]_0$ oraz $[A](t = \infty) = [A]_r$, podstawiając w drugim przypadku odpowiednie wyrażenie wyprowadzone w p. 2. Podaj zmodyfikowaną postać scałkowanego równania kinetycznego uwzględniającą podane wyżej warunki brzegowe.

4. Dla podanych niżej wartości stałych szybkości oblicz czas potrzebny do przereagowania połowy początkowej ilości związku A:

$$k_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

ZADANIE 4

Wietrzenie minerałów węglanowych

Ważnym składnikiem niektórych skał i minerałów są węglany trudno rozpuszczalne w wodzie. Substancje te łatwo ulegają rozkładowi (wietrzeniu) pod wpływem wody i czynników atmosferycznych. Rozważmy ten proces na przykładzie węglanu wapnia.

1. Zapisz jonowo równanie reakcji rozkładu stałego węglanu wapnia w wodzie zawierającej rozpuszczony dwutlenek węgla.
2. Oblicz pH wody zawierającej 0,01 % wag. CO_2 (gęstość tego roztworu: 1 g/cm^3 , przy obliczaniu pH można uwzględnić tylko 1 etap dysocjacji). Jakie będzie wtedy stężenie jonów CO_3^{2-} ?
3. W wyniku przebiegającej reakcji rozkładu węglanu wapnia, pH wzrosło do wartości 8,4. Zakładając, że całkowite stężenie molowe form węglanowych w wodzie (CO_2 , H_2CO_3 ,

HCO_3^- , CO_3^{2-}) jest takie, jak wyznaczone w punkcie 2, oblicz stężenie wolnych jonów CO_3^{2-} w tym roztworze.

- Oblicz rozpuszczalność molową CaCO_3 oraz rozpuszczalność wyrażoną w gramach CaCO_3 na 1 dm^3 roztworu, przy takim stężeniu jonów CO_3^{2-} i pH jak w punkcie 3 (*zakładając, że rozpuszczalność molowa jest równa stężeniu jonów wapnia, wzrost ogólnej zawartości węglanów w wyniku rozpuszczenia CaCO_3 pomijamy*).
- Wyjaśnij przyczynę powstawania stalaktytów i stalagmitów (zawierających CaCO_3) w jaskiniach, gdzie woda pozbawiona jest CO_2 .

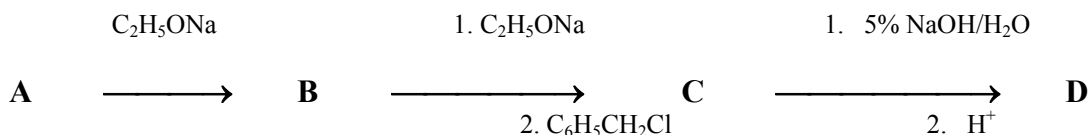
Stałe dysocjacji: $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$. Stała K_{a1} jest wyrażona względem **sumy** CO_2 (dominujący udział) i H_2CO_3 obecnych w roztworze.

Iloczyn rozpuszczalności CaCO_3 : $K_{s0} = 4 \cdot 10^{-9}$.

ZADANIE 5

Dwie drogi syntezy tego samego związku.

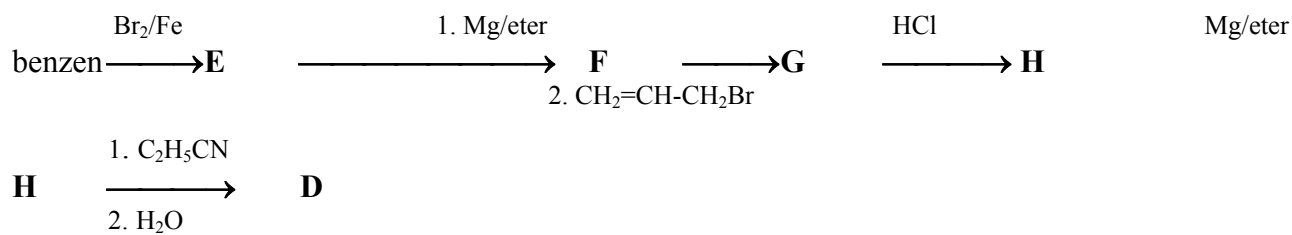
Ester kwasu monokarboksylowego **A**, o nierozgałęzionych łańcuchach węglowych w części kwasowej i alkoholowej poddano następującym przemianom:



Wzór sumaryczny związku **C**: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Masa molowa otrzymanego związku **D** wynosi $176 \text{ g/mol}^*)$, a w jego widmie w podczerwieni występuje charakterystyczne pasmo o częstotliwości $\nu_{\text{max}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$.

Związek **D** można otrzymać też na innej drodze:



Wzór sumaryczny związku **F**: C_9H_{10} .

Podaj wzory strukturalne (grupowe) związków **A - H** i scharakteryzuj typy^{**} reakcji następujących etapów: **A** \rightarrow **B**, benzen \rightarrow **E**, **F** \rightarrow **G** i **G** \rightarrow **H**.

*) z dokładnością do jedności.

***) Przykładowy sposób scharakteryzowania reakcji:



- reakcja Würtza otrzymywania węglowodorów z halogenków alkilowych pod działaniem sodu.

LI OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP II

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 1**

1. Opis reakcji charakterystycznych liganda L_1 wskazuje jednoznacznie, że jest nim amoniak NH_3 .

Możliwe są dwie kombinacje:

- pierwiastkiem **B** jest azot a **C** - wodór
- pierwiastkiem **B** jest wodór a **C** - azot

Niewielka zawartość wagowa pierwiastka **C** w związku sugeruje, że poprawna jest kombinacja pierwsza.

Opis reakcji kationu A^{2+} wskazuje, że pierwiastkiem **A** jest miedź.

Obliczamy liczbę moli **A**, **B** i **C** w 1 molu związku **X**:

$$n_{Cu} = \frac{0,5254 \cdot 362,83 \text{ g}}{63,55 \text{ g/mol}} = 3 \text{ mole Cu}$$

$$n_N = \frac{0,3089 \cdot 362,83 \text{ g}}{14,01 \text{ g/mol}} = 8 \text{ moli N}$$

$$n_H = \frac{0,0333 \cdot 362,83 \text{ g}}{1,01 \text{ g/mol}} = 12 \text{ moli H}$$

12 moli wodoru wiąże w amoniak 4 mole azotu. Jak wynika z powyższych obliczeń, z pierwiastkiem **D** w jednym molu związku **X** związane są również 4 mole azotu.

Ze względu na niską masę atomową (poniżej 23u), pierwiastkiem **D** może być tylko jeden z następujących pierwiastków: Li, Be, B, C, O lub F.

Lit oraz beryl w połączeniach z innymi pierwiastkami występują jako kationy. Bierzemy więc pod uwagę pozostałe pierwiastki. Obliczamy jaka liczba moli tych pierwiastków występowałyby w 1 molu związku **X**:

$$n_B = \frac{0,1324 \cdot 362,83 \text{ g}}{10,81 \text{ g/mol}} = 4,44 \text{ mola B}$$

$$n_C = \frac{0,1324 \cdot 362,83 \text{ g}}{12,01 \text{ g/mol}} = 3,99 \text{ mola C}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{0,1324 \cdot 362,83 \text{ g}}{15,99 \text{ g/mol}} = 3,02 \text{ mola O}$$

$$n_{\text{F}} = \frac{0,1324 \cdot 362,83 \text{ g}}{19,00 \text{ g/mol}} = 2,53 \text{ mola F}$$

Pierwiastkiem **D** może więc być zarówno węgiel, jak i tlen (ponieważ uzyskane z obliczeń liczby moli tych pierwiastków są z dobrym przybliżeniem liczbami całkowitymi). Jednak ta liczba moli pierwiastka **D** powinna być związana z czterema molami azotu. W przypadku azotu i węgla uzyskujemy stosunek molowy N/C=1 charakterystyczny dla jonu CN^- . W przypadku azotu i tlenu stosunek molowy wynosi N/O=4/3 i nie jest charakterystyczny dla jakiegokolwiek prostego połączenia azotu z tlenem.

Pierwiastkami **A**, **B**, **C** i **D** są więc odpowiednio:

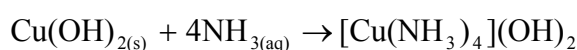
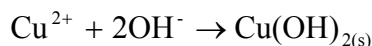
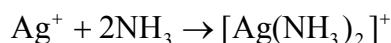
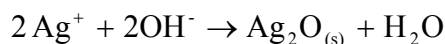
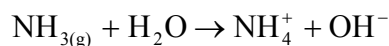
A – miedź ; **B** – azot ; **C** – wodór ; **D** – węgiel

Ligandami są cząsteczki NH_3 oraz cztery jony CN^- związane przez trzy atomy miedzi. Jak wynika to z informacji podanej w treści zadania, dwa atomy miedzi są w części kationowej, jeden w części anionowej. Podstawowymi stopniami utlenienia miedzi są +1 oraz +2. Zgodnie z treścią zadania, miedź musi występować w kationie na +1 stopniu utlenienia. Jedyną możliwą kombinacją kationów i anionów spełniających te kryteria jest:

Kation - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{1+}$ oraz anion - $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$

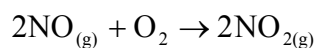
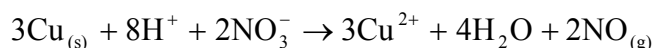
Zatem wzór związku **X** jest następujący: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

2. Równania reakcji opisanych w treści zadania:



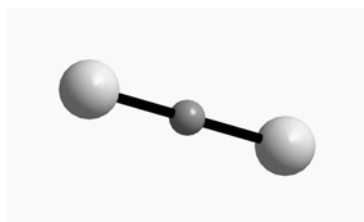
(dopuszczalne są reakcje, w których miedź koordynuje mniejszą liczbę ligandów

NH_3



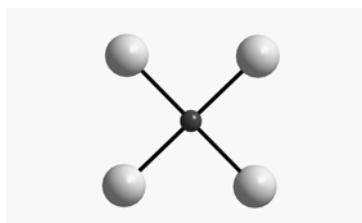
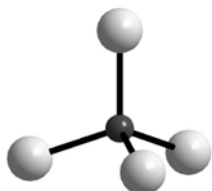
3. Budowa kationu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{1+}$

Przy liczbie koordynacyjnej równej 2 budowa kationu jest liniowa.



Budowa anionu $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$

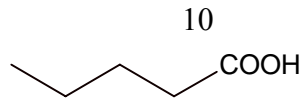
Przy liczbie koordynacyjnej równej 4 budowa anionu jest tetraedryczna lub kwadratowa.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

W wyniku hydrolizy feromonu słonia powstaje kwas octowy CH_3COOH i pierwszorzędowy alkohol o nierozgałęzionym łańcuchu. Oznacza to, że wzór ogólny feromonu był następujący: CH_3COOR (gdzie R ma budowę liniową).

Reakcja ozonolizy jest reakcją rozszczepiania alkenów (lub dienów) za pomocą ozonu. W wyniku tej reakcji prowadzonej bez czynnika redukującego powstają kwasy karboksylowe (na skutek utlenienia powstających początkowo aldehydów) lub ketony. Z treści zadania wynika, że jednym z produktów jest poniżej narysowany liniowy kwas karboksylowy zawierający 5 atomów węgla



Drugi powstający związek powinien być również liniowy, bo powstający w reakcji hydrolizy alkoholu jest nierozgałęziony. Związek ten zawiera grupę karboksylową znajdującą się na jednym końcu łańcucha i ugrupowanie estrowe znajdujące się na drugim końcu łańcucha.

Wzór ogólny tego związku jest następujący: $\text{CH}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

Obliczenie wzoru sumarycznego umożliwiają dane spalania tego związku (1mmol).

$$44 \text{ mg CO}_2 - 1 \text{ mmol}$$

$$396 \text{ mg CO}_2 - x \text{ mmol}$$

$$x = (396 \text{ mg} \times 1 \text{ mmol}) / 44 \text{ mg} = 9 \text{ mmol}$$

Wynika z tego, że cząsteczka związku zawiera 9 atomów węgla.

$$18 \text{ mg H}_2\text{O} - 1 \text{ mmol}$$

$$144 \text{ mg H}_2\text{O} - x \text{ mmol}$$

$$x = (144 \text{ mg} \times 1 \text{ mmol}) / 18 \text{ mg} = 8 \text{ mmol}$$

Wynika z tego, że cząsteczka związku zawiera 16 atomów wodoru.

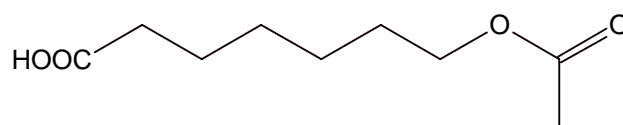
Wzór sumaryczny związku poddanego spalaniu: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_x$

Liczbę atomów tlenu można obliczyć z masy molowej związku, która wynosi 188 g/mol. Masa części znanej (C_9H_{16}) wynosi 124 g/mol, a pozostałą część stanowi tylko tlen. Liczba atomów tlenu w cząsteczce wynosi:

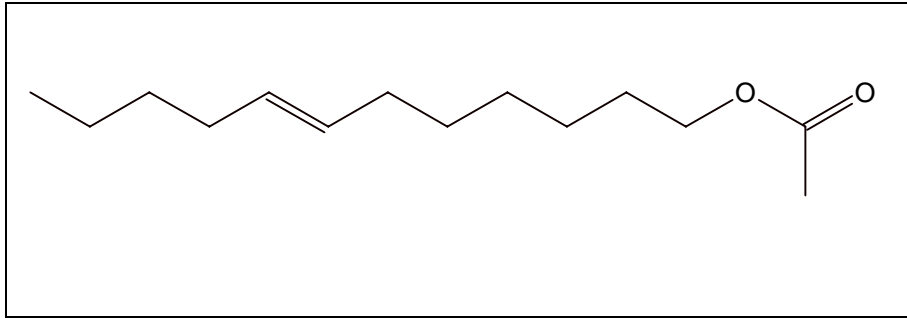
$$x = 64 \text{ g/mol} / 16 \text{ g/mol} = 4 \text{ atomy tlenu.}$$

Wzór sumaryczny związku jest zatem następujący: **$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$**

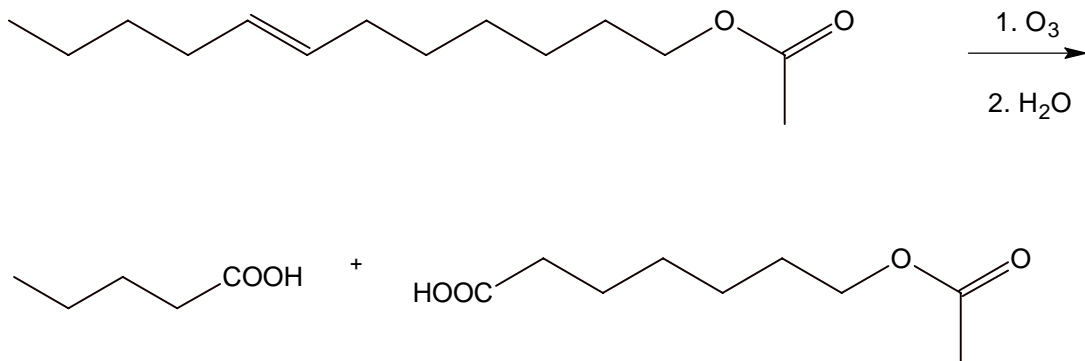
a wzór strukturalny:



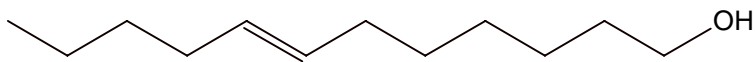
Na podstawie budowy produktów ozonolizy można określić budowę feromonu słońca:



Reakcja ozonolizy:



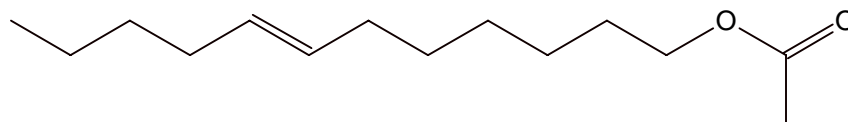
Wzór alkoholu powstającego w wyniku hydrolizy wyjściowego związku:



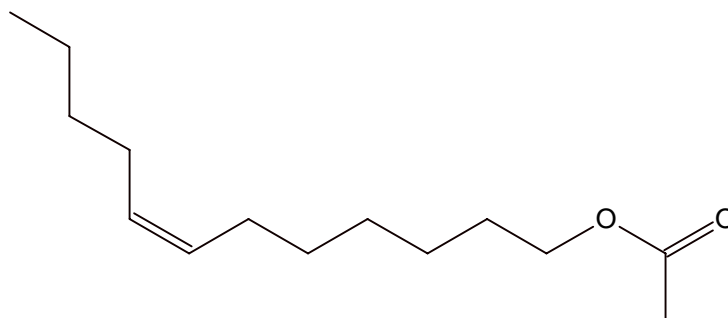
Związek zawiera jedno wiązanie podwójne posiadające konfigurację *cis* (*Z*) lub *trans* (*E*).

Właściwy feromon słońca jest związkiem *trans*.

12



izomer trans (E)



izomer cis (Z)

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

1. Szybkość reakcji (I rzędu) biegnącej w prawo jest określona wyrażeniem:

$$v_1 = k_1[A]$$

Analogicznie dla reakcji biegnącej w lewo można napisać:

$$v_2 = k_{-1}[B]$$

Całkowita szybkość, zdefiniowana jako zmiana stężenia związku [A] w czasie, jest różnicą tych dwóch szybkości:

$$v = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

Ponadto wiadomo, że $[A] + [B] = [A]_0$, a więc $[B] = [A]_0 - [A]$.

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$v = k_1[A] - k_{-1}([A]_0 - [A])$$

$$v = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0$$

2. W stanie równowagi szybkości obu reakcji są równe:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1[A]_r = k_{-1}[B]_r$$

Po podstawieniu $[B]_r = [A]_0 - [A]_r$

$$k_1[A]_r = k_{-1}([A]_0 - [A]_r)$$

$$[A]_r(k_1 + k_{-1}) = k_{-1}[A]_0$$

$$[A]_r = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0$$

Odpowiednio dla związku B otrzymujemy zależność:

$$[B]_r = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}[A]_0$$

3. Podstawiamy relacje wynikające z warunków brzegowych do scałkowanego równania kinetycznego i uzyskujemy odpowiedni układ równań:

$$[A]_0 = ae^{-(k_1+k_{-1})t} + b$$

$$[A]_r = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0 = ae^{-(k_1+k_{-1})t} + b$$

W wyniku obliczeń uzyskujemy następujące relacje:

$$[A]_0 = a + b$$

$$\frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0 = b$$

Po podstawieniu powyższego wyrażenia na b do pierwszego z tych równań otrzymujemy:

$$a = [A]_0 - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0 = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}[A]_0$$

Po podstawieniu wyrażen na stałe a i b jako funkcji $[A]_0$ otrzymujemy więc relację $[A] = f(t)$ dla przyjętych warunków brzegowych (zmodyfikowana postać scałkowanego równania kinetycznego):

$$[A] = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}[A]_0 e^{-(k_1+k_{-1})t} + \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0 = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0$$

4. Przekształcamy równanie kinetyczne w celu wyznaczenia poszukiwanej wartości czasu:

$$\frac{[A]}{[A]_0} (k_1 + k_{-1}) - k_{-1} = e^{-(k_1+k_{-1})t}$$

Po zlogarytmowaniu uzyskujemy poszukiwany wzór

$$t = -\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0} \frac{(k_1 + k_{-1}) - k_{-1}}{k_1}\right) / (k_1 + k_{-1})$$

Obliczamy czas potrzebny do przereagowania połowy substratu A:

$$t = -\ln\left(\frac{0,5 \cdot (3+1) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}}\right) / (4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}) = \frac{-\ln \frac{1}{3}}{4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 27,5 \text{ s}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

1. Sumaryczne równanie reakcji: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$
2. Przyjmując H_2CO_3^* jako łączne oznaczenie CO_2 i H_2CO_3 , można zapisać równanie reakcji dysocjacji: $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Można przyjąć, że $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ i $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ jest równe całkowitemu stężeniu wszystkich form węglanowych, głównie CO_2 i H_2CO_3 . Można wówczas zapisać, że:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}$$

Stąd:
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3^*])^{1/2}$$

1 dm³ wody zawiera 0,1 g CO₂, czyli 2,3·10⁻³ mola. Zakładając, że stopień dysocjacji (prowadzącej do wytworzenia jonów H₃O⁺ i HCO₃⁻) jest bardzo mały, można przyjąć, że [H₂CO₃^{*}] = 2,3·10⁻³ mol/dm³.

Po podstawieniu do równania, otrzymujemy [H₃O⁺] = 3·10⁻⁵ mol/dm³.

Stopień dysocjacji wynosi 3·10⁻⁵ / 2,3·10⁻³ = 0,013, czyli zastosowanie powyższego założenia jest uzasadnione. pH = -log(3·10⁻⁵) = 4,5.

Wykorzystując stałą K_{a2} oraz przyjmując równość stężeń [H₃O⁺] = [HCO₃⁻], można stwierdzić, że:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = [\text{CO}_3^{2-}]$$

Zatem szukane stężenie jonów węglanowych: $[\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$

3. Całkowite stężenie węglanów to $c = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$. Wykorzystując, że $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]/K_{a2}$ i $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]/(K_{a1}K_{a2})$, można zapisać:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{c}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

Przyjmując $c = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, po podstawieniu otrzymujemy $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Ten wynik można też otrzymać w prostszy sposób. Ponieważ dla $\text{pH} = 8,4$ dominującą formą węglanu jest HCO_3^- (o stężeniu $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), można wykorzystać stałą K_{a2} :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

po podstawieniu otrzymujemy zbliżoną wartość $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

4. $K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$. Po podstawieniu $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, obliczona rozpuszczalność molowa wynosi $S = [\text{Ca}^{2+}] = K_{s0}/[\text{CO}_3^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

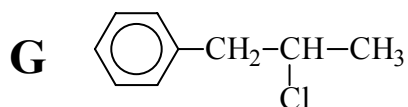
Masa molowa CaCO_3 wynosi 100,1 g/mol. Dlatego rozpuszczalność CaCO_3 w podanych warunkach wynosi $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 100,1 \text{ g/mol} = 0,014 \text{ g/dm}^3$.

5. W nieobecności CO_2 położenie stanu równowagi reakcji rozpatrywanej w punkcie 1 przesuwa się w lewo. Jeżeli woda zawiera rozpuszczony wodorowęglan wapnia, następuje wytrącanie CaCO_3 .

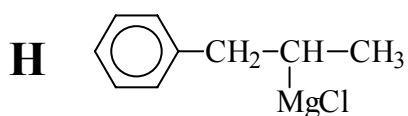
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

Rozwiązywanie najlepiej zacząć od drugiego ciągu syntetycznego. Związek **E** to bromobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) otrzymywany w wyniku reakcji bromowania benzenu, będącej reakcją substytucji elektrofilowej. Wzór sumaryczny związku **F** i zastosowane odczynniki wskazują,

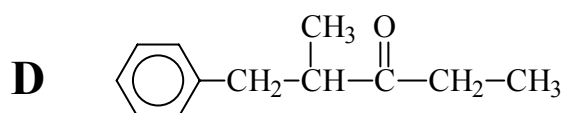
że związek **F** jest allilobenzenem ($C_6H_5CH_2CH=CH_2$). Jest to przykład zastosowania reakcji związków magnezoorganicznych do syntezy węglowodorów (analogia do syntezy Würtza). Związkiem **G** jest produkt elektrofilowej addycji chlorowodoru do podwójnego wiązania, zgodnie z regułą Markownikowa, czyli 2-chloro-1-fenylpropan.



Reakcja $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{H}$ to kolejna synteza odczynnika Grignarda. Związek **H** ma następujący wzór:



...który w reakcji z nitylem kwasu propanowego i następczej hydrolizie tworzy keton (związek **D**).



Powyższa struktura związku **D** znajduje pełne potwierdzenie w świetle dodatkowych informacji o związku **D**. Istotnie masa molowa związku **D** ($C_{12}H_{16}O$) wynosi 176 g/mol, a wartość liczby falowej 1700 cm^{-1} pasma w widmie w podczerwieni jest charakterystyczna dla drgań walencyjnych grupy karbonylowej w ketonach łańcuchowych podstawionych przy węglu α .

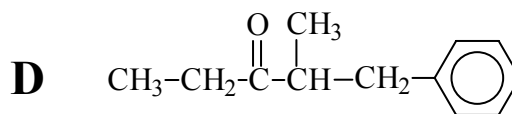
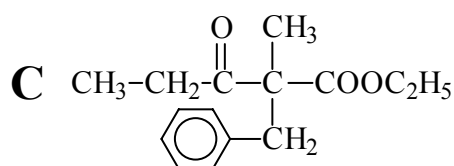
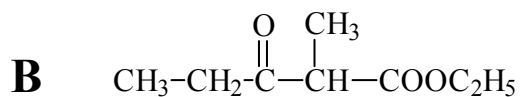
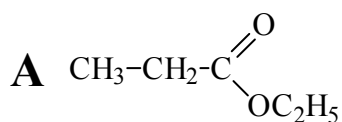
Znając wzór związku **D** można odtworzyć etapy syntezy $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{D}$. Keton **D** jest produktem dekarboksylacji odpowiedniego β -ketokwasu, utworzonego z hydrolizy β -ketoestru **C** w środowisku rozcieńczonej zasady. Analizując podany wzór sumaryczny związku **C**, dochodzimy do wniosku, że reszta alkoholowa w estrze **C** jest dwuwęglowa:

$$C_{15} \text{ (w zw. C)} - C_{12} \text{ (ze zw. D)} - C(\text{z CO}_2) = C_2.$$

Następnie - ponieważ związek **C** powstał w reakcji podstawienia grupy benzylovej przy węglu α (w β -ketoestrach i związkach o podobnej budowie, np. w 1,3-dionach, atom wodoru w pozycji α w stosunku do obu grup karbonylowych można łatwo podstawić grupą alkilową stosując etanolan sodu i odpowiedni halogenek alkilu) - ustalamy wzór związku **B** jako

$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. Z kolei związek **B** to produkt kondensacji Claisena propionianu (propanianu) etylu, czyli związku **A**.

Zatem wzory strukturalne związków **A** — **D** są następujące:



Autorami zadań są: zadanie 1 - Zbigniew Brylewicz, zadanie 2 – Aleksandra Misicka , zadanie 3 – Sergiusz Luliński, zadanie 4 – Krzysztof Maksymiuk, zadanie 5 – Janusz Stepiński