



Etap 0

Zadania teoretyczne

CZEŚĆ A: Zadania obowiązkowe

Zadanie 1A

Wpływ procesów chemicznych na rozpuszczalność

Wiele substancji stałych ulega rozpuszczeniu w wyniku określonych reakcji chemicznych ze składnikami roztworu. Dla wymienionych niżej procesów rozpuszczania zapisz jonowo zbilansowane równania reakcji chemicznych. Jaki typ zjawisk jest odpowiedzialny za rozpuszczanie w każdym przypadku ?

- Cu w stężonym roztworze HNO_3 ,
- Cu w stężonym roztworze CuCl_2 ,
- Au w roztworze NaCN zawierającym tlen,
- I_2 w roztworze KI ,
- stały AgBr w roztworze $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
- stały CaCO_3 w wodzie zawierającej rozpuszczony CO_2 .

Zadanie 2A

Acetale

U podstaw zrozumienia budowy cukrów leży reakcja aldehydów (również ketonów) z alkoholami, w wyniku której otrzymuje się HEMIACETALE (półacetale) i ACETALE. Zwykle hemiacetale są nietrwałe i nie można ich wyodrębnić w czystej postaci. Wyjątek stanowią hemiacetale cykliczne, utworzone w wyniku wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji hydroksyaldehydów (lub hydroksyketonów). Trwałe są też acetale, które powstają w wyniku reakcji aldehydów (lub niektórych ketonów) w odpowiednich warunkach z nadmiarem alkoholu.

- Podaj wzór strukturalny hemiacetalu utworzonego z 4-hydroksybutanal.
- W wyniku reakcji aldehydu **X** z alkoholem **Y** powstaje acetal **Z**. Próbką 100 mg związku **Z** poddana całkowitemu spalaniu daje 223,5 mg CO_2 oraz 106,7 mg H_2O (związek **Z** składa się tylko z węgla, wodoru i tlenu). Gęstość par związku **Z** jest 4,075 razy większa od gęstości powietrza (pomiar w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia). Podaj możliwy(e) wzór(ory) strukturalny(e) związku **Z** oraz schemat(y) reakcji otrzymywania.

Zadanie 3A

Kalorymetryczne wyznaczenie standardowej entalpii tworzenia

W celu wyznaczenia entalpii tworzenia Al_2O_3 próbkę metalicznego Al poddano utlenieniu. Otrzymano 219,8 mg substancji zawierającej 45,9% tlenu. Następnie wprowadzono ją do kalorymetru zawierającego rozcieńczony kwas siarkowy. W wyniku rozpuszczenia próbki stwierdzono wzrost temperatury o $\Delta T = 0,68 \text{ K}$. Stała kalorymetru (ilość ciepła wydzielonego, której odpowiada wzrost temperatury kalorymetru o 1 K) wynosi $K_{\text{kal}} = 908,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Dodatkowe dane: entalpia roztwarzania Al w rozc. $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ z utworzeniem roztworu hydratowanych jonów Al^{3+} $\Delta H_1 = -531,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; entalpia tworzenia ciekłej wody $\Delta H_2 = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

W oparciu o powyższe dane rozwiąż kolejno następujące problemy:

1. Określ skład wagowy otrzymanej substancji przy założeniu, że glin tworzy z tlenem jedynie związek o składzie stechiometrycznym Al_2O_3 .
2. Oblicz molowe ciepło rozpuszczania Al_2O_3 w roztworze rozcieńczonego kwasu siarkowego. Należy przyjąć, że w takim roztworze glin występuje wyłącznie w postaci hydratowanych jonów Al^{3+} .
3. Zaproponuj odpowiedni cykl termochemiczny a następnie oblicz wartość standardowej entalpii tworzenia Al_2O_3 .

Zadanie 4A

Test

1. Które z poniższych grup jonów posiadają identyczną konfigurację elektronową:
 - a) Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+}
 - b) Ca^{2+} ; Cl^- ; S^{2-}
 - c) Zn^{2+} ; Se^{2-} ; Br^-
 - d) Hg^{2+} ; Tl^+ ; I^-
2. Moment dipolowy cząsteczki SO_2 w fazie gazowej wynosi 1,6 D. Jaki kształt ma ta cząsteczka?
 - a) liniowy
 - b) kątowy
 - c) tetraedryczny
 - d) piramidy trygonalnej
3. Jony Na^+ i Cl^- występują w:
 - a) Sieci krystalicznej stałego chlorku sodu
 - b) W roztworze wodnym chlorku sodu
 - c) W stopionym chlorku sodu
 - d) We wszystkich postaciach wymienionych w pkt a), b), c)
4. W roztworze wodnym K_4SiO_4 występują głównie jony:
 - a) K^+
 - b) SiO_4^{4-}
 - c) K^+ i SiO_4^{4-}
 - d) K^+ i OH^-
5. Stopień hydrolizy roztworu soli wzrasta :
 - a) Przy wzroście temperatury roztworu
 - b) Podczas dodawania do roztworu mocnego kwasu lub mocnej zasady
 - c) Podczas rozcieńczania roztworu wodą
 - d) Zarówno w pkt a) jak i c)
6. W czterech zlewkach umieszczono roztwór zawierający po 0,1 mola HCl . Do zlewek tych dodano kolejno:

I) 0,1 mola AgNO_3 ; II) 11,22g KOH ; III) 2,24 dm³ gazowego amoniaku ; IV) 3,70g $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Roztwór o $\text{pH} = 7$ uzyskano:

 - a) w punkcie I)
 - b) w punkcie I) oraz III)
 - c) w punkcie I) oraz IV)
 - d) w punkcie III) oraz IV)
7. W czterech zlewkach znajdowały się roztworu kwasu octowego. Wyznaczony stopień dysocjacji zawartego w nich kwasu wynosił odpowiednio: I) 15% ; II) 27% ; III) 0,7% oraz IV) 3,5%. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że:

- a) Doświadczenia wykonano z dużym błędem gdyż kwas octowy jest kwasem słabym i jego stopień dysocjacji jest niski
- b) Niemożliwe jest uzyskanie różnych wartości stopnia dysocjacji dla tego samego związku
- c) Stężenie kwasu było najmniejsze w zlewce II zaś największe w zlewce III
- d) Stężenie kwasu było największe w zlewce II zaś najmniejsze w zlewce III
8. Które z wymienionych grup kationów mogą spełniać w reakcjach chemicznych rolę reduktora:
- a) Żadne, ponieważ kationy mogą spełniać jedynie funkcje utleniający
- b) Rb^+ ; Cs^+ ; Fr^+
- c) Ga^+ ; In^+ ; Tl^+
- d) Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+}
9. Jak zmieniają się właściwości utleniające w następującym szeregu : P^{3-} ; S^{2-} ; Cl^-
- a) Rosną od P^{3-} do Cl^-
- b) Maleją od P^{3-} do Cl^-
- c) Jedynie P^{3-} posiada słabe właściwości utleniające
- d) Drobinę te nie mogą być utleniaczami
10. W przypadku których z wymienionych poniżej kwasów możliwe jest zobojętnienie w roztworze wodnym za pomocą NaOH wszystkich występujących w nim protonów?
- H_3PO_3 ; H_2SO_4 ; HCl ; H_3PO_4 ; H_3N
- a) We wszystkich przypadkach
- b) W przypadku H_2SO_4 ; HCl
- c) W przypadku H_3PO_3 ; H_2SO_4 ; HCl ; H_3PO_4
- d) W przypadku H_2SO_4 ; HCl ; H_3PO_4

Zadanie 5A

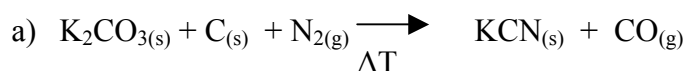
Identyfikacja soli

Biała sól jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Po zakwaszeniu rozcieńczonym kwasem azotowym(V) łatwo rozpuszcza się z wydzieleniem bezwonnego gazu (a). Po zakwaszeniu otrzymanego roztworu kwasem solnym, wytrąca się biały osad (b) rozpuszczalny na gorąco. Po wygotowaniu roztworu otrzymanego w punkcie a), a następnie zalkalizowaniu i dodaniu roztworów KI lub K_2CrO_4 wytrącają się żółte osady (c i d). Zidentyfikuj sól, zapisz jonowo równania reakcji (a) – (d).

Zadanie 6A

Reakcje redox

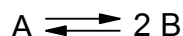
Zbilansuj następujące równania chemiczne. Przedstaw dokładny sposób bilansowania. Napisz równania półkowe, wskaż cząsteczki lub jony pełniące w nich funkcje utleniaczy, reduktorów oraz jak też donora lub akceptora ligandów.



Zadanie 7A

Wyznaczanie stałej równowagi przez pomiar ciśnienia całkowitego w układzie reagującym

Badano równowagę reakcji przebiegającej w fazie gazowej wg równania:



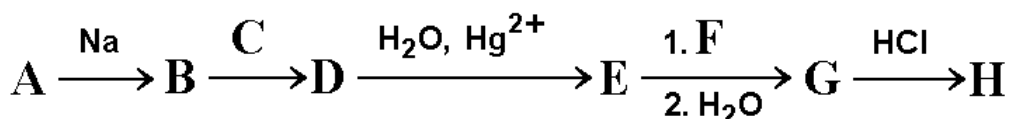
Do kolby kwarcowej o objętości $V = 550 \text{ cm}^3$ wprowadzono próbkę substancji A o masie $m_A = 1,034 \text{ g}$ i masie molowej $M_A = 132 \text{ g/mol}$. Układ termostatowano w temp. $T = 423,15 \text{ K}$ aż do ustalenia się stanu równowagi. W stanie równowagi wartość ciśnienia wynosiła $p = 518 \text{ Tr}$. Zakładając, że w tych warunkach układ praktycznie spełnia równanie stanu gazu doskonałego, należy wyznaczyć stałą równowagi i entalpię swobodną reakcji w temp. $423,15 \text{ K}$.

CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne

Zadanie 1B

Identyfikacja produktów reakcji organicznych

Wykonano następujący ciąg reakcji organicznych:



Na podstawie podanych niżej informacji ustal budowę związków A - H:

1. Związek A - gazowy węglowodór (warunki normalne); w widmie ^1H NMR wykazuje tylko jeden sygnał (singlet); pod działaniem sodu tworzy związek B o charakterze soli.
2. Związek C - masa molowa: $141,94 \text{ g/mol}$.
3. Związek D - w widmie IR (podczerwień) wykazuje między innymi dwa pasma charakterystyczne: 2110 cm^{-1} oraz 3280 cm^{-1} .
4. Związek E - pasmo charakterystyczne w widmie IR: 1715 cm^{-1} ; widmo ^1H NMR wykazuje tylko jeden sygnał (singlet).
5. Związek F można otrzymać ze związku C w wyniku reakcji z magnezem w eterze.
6. Związek G - pasmo charakterystyczne w widmie IR: szerokie z maksimum przy 3340 cm^{-1} .
7. Związek H - w widmie IR brak pasm powyżej 3100 cm^{-1} ; widmo ^1H NMR wykazuje tylko jeden sygnał (singlet).

W odpowiedzi podaj schematy wszystkich wymienionych reakcji (łącznie z przejściem C → F) oraz pełne uzasadnienia wyprowadzonych wzorów związków A - H.

Zadanie 2B

Równowaga podziałowa

Równowagi podziałowe substancji między dwa różne ośrodki (fazy) stanowią fizykochemiczną podstawę metod rozdzielania mieszanin. Rozdzielanie mieszanin realizowane jest przy wykorzystaniu różnych technik, np. różnorodnych odmian chromatografii oraz ekstrakcji, której dotyczy to zadanie.

Metoda ekstrakcyjna polega najczęściej na wykorzystaniu równowagi podziału substancji między wodę i rozpuszczalnik organiczny, niemieszający się z wodą. Na przykład, chcąc wydzielić pewien składnik (rozpuszczalny w rozpuszczalniku organicznym) ze złożonego roztworu wodnego, można ten roztwór wymieszać z rozpuszczalnikiem organicznym. Po ustaleniu się równowagi oraz wyraźnym rozdzielaniu się warstw: organicznej i wodnej, można oddzielić warstwę organiczną zawierającą interesujący składnik.

Stosunek stężeń składnika w fazie organicznej, c_{org} , i wodnej, c_{w} , opisuje stała podziału, K :

$$K = \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{w}}}$$

Dla przykładowej substancji X stała podziału $K = 10$. Jaki % tej substancji pozostanie w roztworze wodnym, jeżeli: (a) ze 100 cm^3 roztworu wodnego ekstrahowano tę substancję 100 cm^3 rozpuszczalnika organicznego; (b) ze 100 cm^3 roztworu wodnego ekstrahowano tę substancję porcją 50 cm^3 rozpuszczalnika organicznego i po oddzieleniu go przeprowadzono ekstrakcję drugą porcją 50 cm^3 tego samego rozpuszczalnika organicznego.

Zadanie 3B

Równowagi kompleksowania

W trzech zlewkach A, B, C umieszczono po 10 cm^3 roztworu FeCl_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Do zlewek dodawano kolejno, oddzielnie, małymi porcjami:

Zlewka A: 10 cm^3 roztworu EDTA o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$; 10 cm^3 roztworu KSCN o stężeniu 1 mol/dm^3 ; oraz 10 cm^3 roztworu NaF o stężeniu 1 mol/dm^3 .

Zlewka B: 10 cm^3 roztworu KSCN o stężeniu 1 mol/dm^3 ; 10 cm^3 roztworu NaF o stężeniu 1 mol/dm^3 ; 10 cm^3 roztworu EDTA o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$.

Zlewka C: 10 cm^3 roztworu NaF o stężeniu 1 mol/dm^3 ; 10 cm^3 roztworu EDTA o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$; 10 cm^3 roztworu KSCN o stężeniu 1 mol/dm^3 .

Opierając się na zamieszczonej poniżej tabeli, napisz jonowo reakcje zachodzące w poszczególnych zlewkach. Wiedząc, że kompleksy fluorkowe żelaza są bezbarwne, kompleksy rodankowe krwistoczerwone, kompleksy EDTA cytrynowe a roztwór chlorku żelaza(III) ma kolor jasno-bursztynowy określ, jak zmieniać się będą kolory roztworów w poszczególnych zlewkach podczas dodawania do nich kolejnego składnika. Wyjaśnij, z jakiego powodu część reakcji przebiega inne zaś nie.

Wiedząc, że maksymalna liczba koordynacyjna żelaza w kompleksach z SCN^- wynosi 6, w kompleksach z F^- cztery, zaś w kompleksach z EDTA jeden określ budowę przestrzenną kompleksów żelaza z SCN^- oraz F^- dla maksymalnej liczby ligandów.

| Ligand | Logarytmy stałych trwałości | | | | | |
|----------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Log β_1 | Log β_2 | Log β_3 | Log β_4 | Log β_5 | Log β_6 |
| F^- | 5,2 | 9,2 | 11,9 | | | |
| SCN^- | 2,3 | 4,2 | 5,6 | 6,4 | 6,4 | 4,0 |
| EDTA | 25,1 | | | | | |

Zadanie 4B

Wyznaczanie stałej dysocjacji na podstawie pomiaru przewodności

Przewodność jest wielkością fizykochemiczną, której pomiar umożliwia określenie szeregu parametrów charakteryzujących dany elektrolit. Istotne są też zastosowania praktyczne, czego przykładem jest analiza wody destylowanej pod kątem obecności śladów elektrolitów. Jednym z najważniejszych praw w teorii przewodności jest prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrausch'a, które, mówi, że graniczna przewodność molowa zdefiniowana jako $\lambda = \kappa/c$ (κ - przewodność właściwa, c - stężenie molowe), czyli przewodność odniesiona do jednego mola elektrolitu w nieskończenie rozcieńczonym roztworze, jest sumą przewodności molowych jonów pochodzących z dysocjacji tego elektrolitu.

W poniższej tabeli podano wartości przewodności właściwej kwasu mrówkowego dla różnych stężeń wodnych roztworów:

| $c_{\text{HCOOH}}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $\kappa/\text{S}\cdot\text{dm}^{-1}$ |
|--|--------------------------------------|
| 0.08 | 1,497 |
| 0,04 | 1,049 |
| 0,02 | 0,732 |
| 0,01 | 0,507 |

Ponadto znane są wartości λ_{∞} następujących mocnych elektrolitów ($T = 298 \text{ K}$).

| elektrolit | $\lambda_{\infty}/\text{S}\cdot\text{dm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|------------|---|
| HCOOK | 128,1 |
| KCl | 149,9 |
| HCl | 426,0 |

Wykorzystując poniższe dane:

1. Oblicz wartość λ_{∞} kwasu mrówkowego w roztworze wodnym.
2. Oblicz wartości stopnia dysocjacji dla podanych stężeń.
3. Wyprowadź odpowiednią zależność i oblicz wartości stałej dysocjacji dla podanych stężeń. Podaj wartość pK_a kwasu mrówkowego. Co można powiedzieć o jego mocy?

Uwaga! W rozważaniach należy pominąć udział jonów pochodzących z dysocjacji wody.

Zadanie 5B

Reakcja ozonolizy

Narysuj wzory strukturalne produktów ozonolizy w obecności pyłu cynkowego następujących związków:

- a) 1-penten b) 2-penten c) 1,4-pentadien d) 1,3 pentadien e) izopren (2-metylo-1,3-butadien)

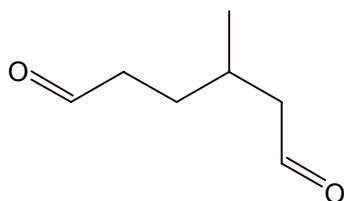
Zadanie 6B

Budowa feromonu

Feromony alarmowe są związkami o różnej budowie chemicznej wydzielanymi przez owady społeczne np. w przypadku zagrożenia gniazda.

Związek pełniący rolę feromonu alarmowego mrówek gatunku *Acanthomyops claviger* poddany reakcji ozonolizy prowadzonej w warunkach redukcyjnych (Zn) prowadzi do otrzymania dwóch związków (A i B). Związki te rozdzielono chromatograficznie i poddano je, w celu ustalenia ich budowy, różnym reakcjom

- Okazało się, że wyjściowy związek (feromon) redukował odczynnik Tollensa
- Analiza widm $^1\text{H NMR}$ wskazała na poniższą budowę związku A:



- Związek B, którego pik pseudomolekularny $[M+1]$ wynosił 59 (gdzie M – liczba odpowiadająca masie cząsteczkowej), nie redukował odczynnika Tollensa i dawał pozytywny wynik reakcji

haloformowej. Próbkę 58mg związku **A**
mg CO₂ i 54 mg H₂O.

(1mmol) poddano spaleni. Otrzymano 132

Na podstawie informacji podanych w zadaniu

1. Podaj wzór strukturalny związku **B**
2. Napisz możliwe izomery konstytucyjne feromonu alarmowego mrówek
3. Napisz reakcję ozonolizy dla jednego z izomerów
4. Wskaż miejsca w budowie feromonu, w których może występować izomeria geometryczna i optyczna.

Zadanie 7B

Równowagi kwasowo-zasadowe

Zasada Brønsteda wprowadzona do roztworu o ustalonym pH może ulec protonowaniu w zależności od wartości pK_a sprzężonego kwasu. Przy założeniu, że zasada Brønsteda jest anionem, A²⁻, kwasu dwuprotonowego, spełnione są zależności:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (1)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (2)$$

gdzie K_{a1} i K_{a2} są kolejnymi stałymi dysocjacji kwasu H₂A. Przyjmując, że sumaryczne stężenie wszystkich form: A²⁻, HA⁻ i H₂A wynosi c i wykorzystując równania 1, 2, można zapisać:

$$c = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = [A^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \quad (3)$$

$$\frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad (4)$$

Równanie 3 wskazuje, że każdy z trzech składników sumy w mianowniku równania 4 wyraża względny udział poszczególnych form w całkowitym stężeniu c, tzn. [A²⁻] : [HA⁻] : [H₂A] = 1 : [H⁺]/K_{a2} : [H⁺]²/(K_{a1}K_{a2}).

Dlatego, analogicznie można zapisać:

$$\frac{[HA^-]}{c} = \frac{\frac{[H^+]}{K_{a2}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad (5)$$

$$\frac{[H_2A]}{c} = \frac{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad (6)$$

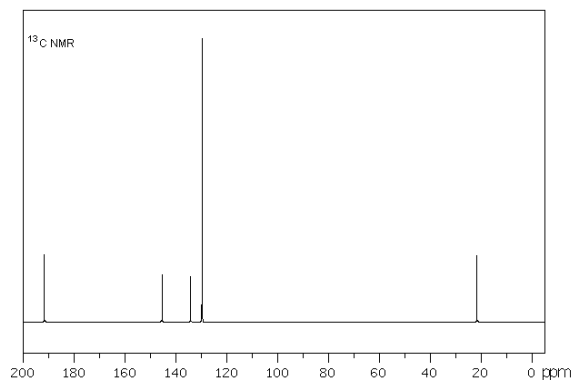
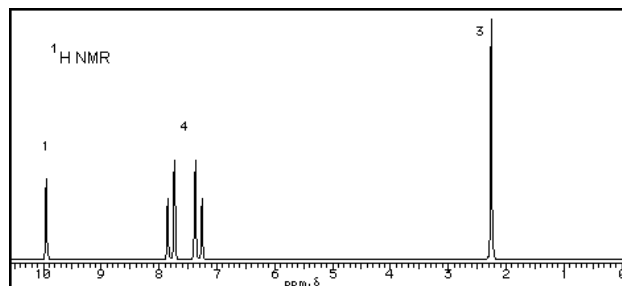
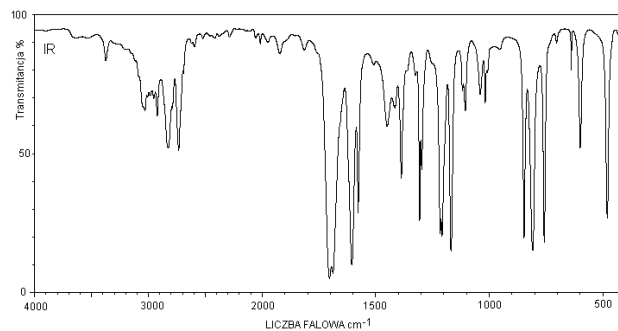
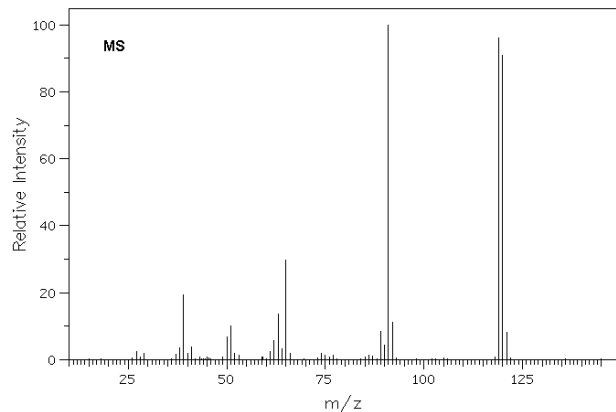
Powyższe zależności zostaną wykorzystane do opisu składu roztworu zawierającego węglany przy różnych ustalonych wartościach pH.

Oblicz procentowe udziały CO_3^{2-} , HCO_3^- i H_2CO_3 w całkowitym stężeniu węglanów dla: pH = 13, pH = 10,3, pH = 8,4, pH = 6,4, pH = 1. Stałe dysocjacji kwasu węglowego: $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$.

Zadanie 8B

Wykorzystanie widm spektroskopowych do określania struktury związków organicznych

Związek X, którego podstawowe widma spektroskopowe (widmo mas - MS, w poczerwieni - IR, ^1H NMR i ^{13}C NMR) przedstawione są poniżej wykazuje następujący skład pierwiastkowy: 80 % C, 6,7 % H i 13,3 % O.

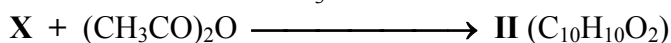
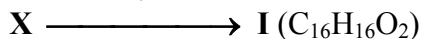
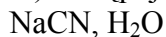


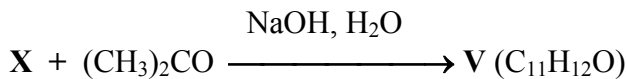
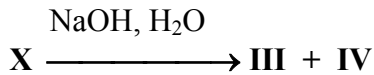
Uwagi do widm:

1. Widmo w poczerwieni - film cieczy.
2. W widmie ^1H NMR cyfry oznaczają względną intensywność poszczególnych grup sygnałów.
3. Widmo ^{13}C NMR zostało wykonane przy jednoczesnym odprężaniu od sprzężeń z protonami (jest to standardowy sposób otrzymywania widm węglowego rezonansu magnetycznego), dlatego poszczególne sygnały są singletami. Intensywność sygnałów nie wykazuje proporcjonalności do liczby atomów węgla odpowiadających danemu sygnałowi.

Na podstawie powyższych danych zidentyfikuj związek X. W widmie ^1H NMR przypisz wszystkie sygnały odpowiednim atomom wodoru.

Związek X może być wykorzystany jako substrat do wielu syntez. Podaj wzory strukturalne produktów (I - V) następujących reakcji tego związku:

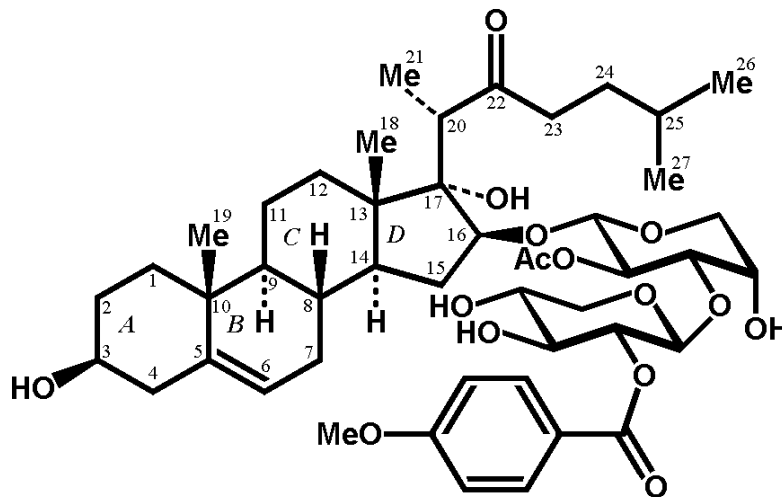




Zadanie 9B

Związki naturalne fizjologicznie czynne

Poniższy rysunek przedstawia wzór strukturalny związku, wyodrębnionego z cebulek południowoafrykańskiej odmiany śniedka (*Ornithogalum saundersiae*), rośliny z rodziny liliowatych, hodowanej jako ogrodowy i cięty kwiat ozdobny. Związek ten należy do grupy saponin, roślinnych glikozydów steroidowych, które wykazują różnorakie działanie fizjologiczne na organizmy zwierzęce, często w większych stężeniach trujące. Związek ten wzbudził duże zainteresowanie jako środek cytostatyczny, silnie przeciwdziałający wzrostowi komórek nowotworowych. W testach *in vitro* (na wyodrębnionych z organizmu preparatach, dosłownie "w szkle") wykazuje on znacznie skuteczniejsze działanie przeciwrakowe niż wiele znanych leków używanych w badaniach klinicznych.



Zwróć uwagę na symbolikę zastosowaną w tym wzorze strukturalnym. Oprócz symboli atomów pierwiastków takich jak O i H pojawiają się oznaczenia skrótowe; Me oznacza grupę metylową, a Ac grupę acetylową ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}-$). W każdym złączeniu lub załamaniu symboli kreskowych, o ile nie zaznaczono inaczej (w tym przypadku o ile nie umieszczono symbolu O), należy rozumieć obecność atomu węgla z przynależnymi mu atomami wodoru (dwa, jeden lub wcale). We wzorze pominięto symbole atomów wodoru z wyjątkiem tych miejsc, gdzie istniała konieczność ich umieszczenia ze względu na zaznaczenie odpowiedniej konfiguracji atomów węgla. Wiązania w kształcie klina obrazują podstawniki skierowane w kierunku obserwatora od umownej płaszczyzny wzoru, a wiązania zaznaczone linią przerywaną (w literaturze chemicznej używa się też w takich przypadkach przerywanych klinów) przedstawiają podstawniki skierowane w tył, czyli pod umowną płaszczyznę rysunku. Pogrubioną kreską zaznaczono wiązania leżące w przybliżeniu w płaszczyznach równoległych do umownej głównej płaszczyzny rysunku, ale wysuniętych w kierunku obserwatora.

Dodatkowo na wzorze ponumerowano atomy węgla i oznaczono pochyłymi dużymi literami *A*, *B*, *C* i *D* pierścienie w części steroidowej związku.

Polecenia:

1. Podaj wzór sumaryczny związku pokazanego na rysunku.
2. Określ konfigurację absolutną (*R* lub *S*) na wszystkich chiralnych, ponumerowanych atomach węgla.
3. W jaki sposób: *cis* czy *trans* są połączone ze sobą pierścienie *B* i *C* oraz *C* i *D*.

4. Odszukaj we wzorze fragment disacharydowy i odpowiedz na następujące pytania:
- Jakie dwa monosacharydy wchodzi w skład tego fragmentu; przedstaw ich wzory Fischera.
 - Jaka jest konfiguracja anomerycznych atomów węgla (α czy β) w każdym z tych monosacharydów w powyższym wzorze.
 - Podaj pełną nazwę disacharydu po odszczepieniu (hydrolizie, np. enzymatycznej) aglikonu steroidowego. Aglikonem nazywamy resztę związaną wiązaniem glikozydowym z cukrem; najczęściej pojęcie to odnosi się do reszty o charakterze niecukrowym (w podanym przykładzie jest to reszta steroidowa, która tworzy wiązanie glikozydowe poprzez resztę hydroksylową w pozycji 16β steroidu; uwaga: w nomenklaturze steroidów litera β odnosi się do konfiguracji danego atomu węgla i oznacza, że podstawnik jest skierowany "do góry", czyli w kierunku obserwatora od umownej płaszczyzny wzoru steroidu).

Zadanie 10B

Równowagi fazowe: rozpuszczalność wzajemna dwu cieczy

W celu określenia wzajemnej rozpuszczalności fenolu (A) i wody (B) próbkę roztworu o masie 26,0 g i składzie $A/B = 75/25$ (%_{wag}) wprowadzono do termostowanego naczynia. Po dodaniu określonej ilości wody $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ utworzoną dwufazową mieszaninę ogrzewano do zaniku zmętnienia. Podano poniżej temperatury rozpuszczania w funkcji $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$:

$$p = 1 \text{ bar}$$

| | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| $t_r/^\circ\text{C}$ | 44,5 | 58,5 | 63,0 | 64,2 | 65,0 | 65,5 | 65,0 | 65,0 |

| | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ | 50 | 60 | 70 | 90 | 120 | 150 | 200 |
| $t_r/^\circ\text{C}$ | 65,0 | 64,0 | 63,0 | 61,0 | 59,0 | 57,0 | 54,0 |

- Przedstaw te wyniki w układzie $T(x_A)$, $p = 1$ bar (x_A - ułamek molowy składnika A).
- Narysuj orientacyjny diagram fazowy w układzie $T(x_A)$, ($p = 1$ bar). Oszacuj współrzędne punktu krytycznego, czyli temperatury zaniku obszaru dwufazowego w całym zakresie składów.
- Jakie wnioski dotyczące wpływu temperatury na rozpuszczalność fenolu i wody można wyciągnąć?
- Próbkę mieszaniny fenolu (20,0 g) i wody (60,0 g) termostowano w temp. $60,0^\circ\text{C}$. W oparciu o tzw. regułę dźwigni określ ilość i skład każdej z faz w otrzymanym układzie dwufazowym.



Etap 0

Rozwiązania zadań teoretycznych

CZĘŚĆ A - zadania obowiązkowe

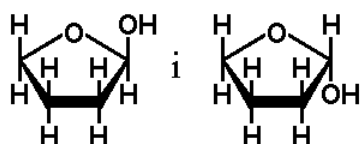
Rozwiązanie zadania 1A

- a) $\text{Cu} + 4\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, reakcja utleniania miedzi za pomocą jonów azotanowych(V);

- b) $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 6\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{CuCl}_3^{2-}$ (lub: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 8\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{CuCl}_4^{3-}$), reakcja utleniania miedzi za pomocą jonów Cu^{2+} , produkt reakcji utleniania i redukcji jest ten sam – chlorkowy kompleks Cu(I) , kompleksowanie stabilizuje miedź na +1 stopniu utlenienia;
- c) $4\text{Au} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$, reakcja utleniania złota pod wpływem tlenu, kompleksowanie jonami cyjankowymi stabilizuje produkt – złoto na +1 stopniu utlenienia;
- d) $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$, reakcja przyłączania jonu jodkowego do obojętnej cząsteczki jodu, wypadkowy ładunek ujemny powstałego jonu ułatwia oddziaływanie z wodą i zwiększa rozpuszczalność jodu;
- e) $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$, reakcja kompleksowania jonów Ag^+ jonami $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- f) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$, reakcja rozpuszczania pod wpływem zakwaszenia roztworu spowodowanego obecnością CO_2 .

Rozwiązanie zadania 2A

1. Poniżej przedstawiono dwie izomeryczne struktury w odwzorowaniu Hawortha:



2. Wzór elementarny związku **Z**:

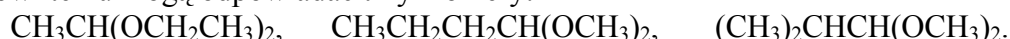
$223,5 / 44 \times 12 = 60,95$ mg węgla; $106,7 / 18 \times 2 = 11,85$ mg wodoru; $100 - 60,95 - 11,85 = 27,2$ mg tlenu. $60,95 / 12 : 11,85 / 1 : 27,2 / 16 = 5,08 : 11,85 : 1,7 \approx 3 : 7 : 1$. A zatem: $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$.

Masa cząsteczkowa związku **Z**: $4,075 \times 29 = 118,18$ g/mol, a zatem wzór cząsteczkowy (sumaryczny) związku **Z** wynosi: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$.

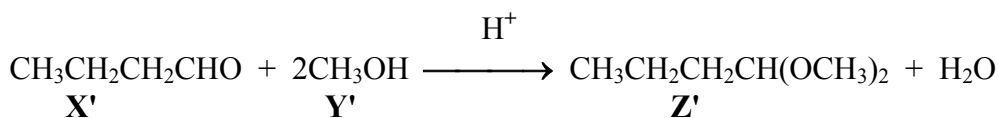
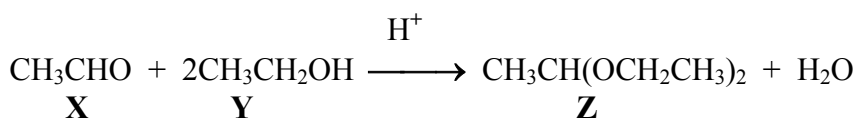
Uwaga: Średnią "masę molową powietrza" można wyliczyć zakładając następujący skład powietrza: 78 % azotu, 21 % tlenu, 1 % argonu.

Wzór ten wskazuje na nasycony charakter związku, czyli brak jakichkolwiek wiązań wielokrotnych bądź układów cyklicznych.

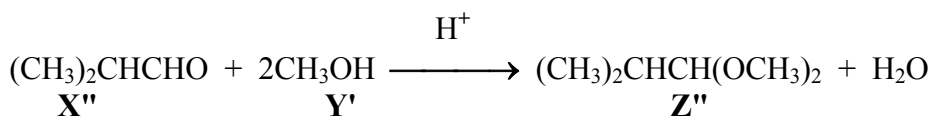
Wzorowi temu mogą odpowiadać trzy izomery:



Schematy reakcji otrzymywania tych acetalii:



- 10 -



Rozwiązanie zadania 3A

1. Obliczamy masę tlenu m_{O} zawartego w otrzymanej próbce:

$$m_{\text{O}} = 219,8 * 0,459 = 100,8 \text{ mg}$$

W oparciu o tę wartość możemy obliczyć zgodnie z przyjętym założeniem masę czystego tlenku glinu $m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ zawartego w próbce:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{3} * (m_{\text{O}}/M_{\text{O}}) * M(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{3} * (0,1008/16) * 102 = 214,4 \text{ mg},$$

co stanowi 97,5% wag.

Z różnicy obliczamy masę (nieprzereagowanego) glinu m_{Al}

$$m_{\text{Al}} = 219,8 - 214,4 = 5,4 \text{ mg},$$

co stanowi 2,5% wag.

2. Obliczamy całkowitą zmianę entalpii Δh związaną z rozpuszczeniem próbki w roztworze $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$. W tym celu mnożymy stałą kalorymetru przez różnicę temperatur wziętą ze znakiem minus (proces egzotermiczny):

$$\Delta h = K_{\text{kal}} * \Delta T = -618,45 \text{ J}$$

Wartość Δh jest sumą entalpii rozpuszczania składników próbki, czyli Al_2O_3 i Al , czyli:

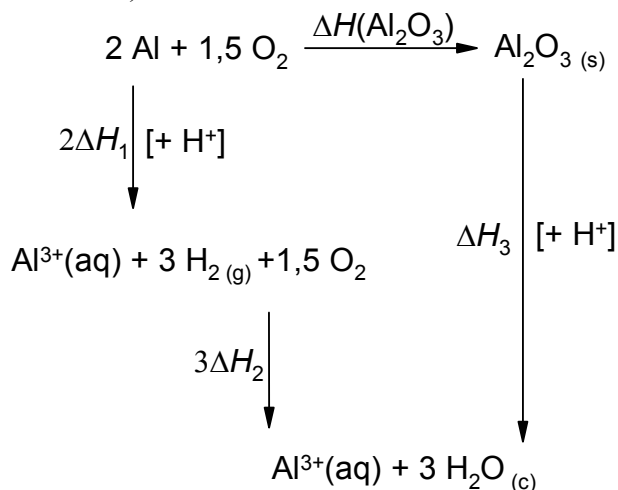
$$\Delta h = \Delta H_3 * n(\text{Al}_2\text{O}_3) + \Delta H_1 * n(\text{Al}),$$

gdzie $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $n(\text{Al})$ – liczby moli składników

Po przekształceniu możemy obliczyć molowe ciepło rozpuszczania Al_2O_3 w roztworze rozcieńczonego kwasu siarkowego ΔH_3 .

$$\Delta H_3 = -243,7 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$$

3. Budujemy cykl termochemiczny przemian z uwzględnieniem reakcji tworzenia tlenku glinu (utleniania metalicznego glinu tlenem).



Z bilansu tego cyklu obliczamy entalpię tworzenia tlenku glinu:

$$\Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2\Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H_3 = -1675,7 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$$

Rozwiązanie zadania 4A

1. b)

2. b)

3. d)

4. d)

5. d)

6. d)

7. d)

8. c)

9. d)

10. b)

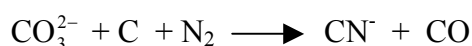
Rozwiązanie zadania 5A

Badaną solą jest PbCO_3 .

- $\text{PbCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$
- $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$
- $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4$.

Rozwiązanie zadania 6A**Reakcja a):**

Wychodzimy z zapisu jonowego:



Zmieniając zapis reakcji na jonowy usuwamy z równania te jony, które w trakcie reakcji nie zmieniają swojej postaci chemicznej; w produktach występują jedynie w takiej samej postaci chemicznej jak w substratach. Ponieważ równanie jest niezbilansowane to upraszczanie nie ma charakteru matematycznego tzn. można usunąć dwie cząsteczki danego jonu z jednej strony równania i np. jedną z drugiej.

Równania półokwowe:

Każdy element reakcji chemicznej (cząsteczkę, atom, jon) można traktować jako indywidualium złożone z centrum „koordynacji” oraz ligandów. Centrum koordynacji jest zazwyczaj atom o niższej elektroujemności zaś liganami są posiadające wolne pary elektronowe atomy (lub grupy atomów) o wyższej elektroujemności. Do wyjątków należą połączenia typu NH_3 czy H_2O gdzie ligand $\text{H}^{(+1)}$ nie ma wolnej pary elektronowej i jest pierwiastkiem o niższej elektroujemności.

Bilansując równania chemiczne należy dokonać zarówno bilansu ładunku jak też bilansu masy. Tradycyjna metoda bilansowania oparta jest na bilansie ładunku elektrycznego (znalezieniu utleniaczy i reduktorów). Przedstawiana metoda uwzględnia również systematyczne bilansowanie masy. W metodzie tej ligandom przypisujemy cały ładunek wynikający z ich stopnia utlenienia (traktujemy wspólną parę elektronową jak przypisaną do liganiu, wyjątek $\text{H}^{(+1)}$). W początkowej fazie (analogicznie do metody ze stopniami utlenienia) określamy, które substraty przekształcające się w jakie produkty (nie liczymy stopni utlenienia). W kolejnym etapie bilansujemy masę uzyskanych równań półokwowych, dodając po odpowiedniej stronie wymaganą ilość ligandów. Ostatecznie bilansujemy ładunek uzyskanych równań półokwowych.

Funkcje reagentów:

Utleniacze: N_2 oraz CO_3^{2-}

Reduktory: C

Źródło ligandów $\text{N}^{(-\text{III})}$: N_2

Źródło ligandów $\text{O}^{(-\text{II})}$: CO_3^{2-}

Akceptor ligandów $\text{N}^{(-\text{III})}$: C

Akceptor ligandów $\text{O}^{(-\text{II})}$: C

Z reakcji a) wynika, że cały CO musi pochodzić z rozkładu węglanu(IV). Powstające dodatkowo ligandy $\text{O}^{(-\text{II})}$ nie mogą pozostać jako wolny produkt reakcji więc muszą reagować z węglem w myśl równania /4/. Równanie /4/ mnożymy więc przez 2 oraz sumujemy /3/ i /4'/. Uzyskujemy równanie:



Jednocześnie azot jest donorem ligandów $\text{N}^{(-III)}$ dla węgla. Ligandy $\text{N}^{(-III)}$ również nie mogą pozostać jako dodatkowy produkt reakcji więc równanie /1/ musimy pomnożyć przez 2 po czym zsumować /1'/ i /2/. Uzyskujemy równanie:



Widać, że sumaryczne równanie /5/ jest źródłem dwóch elektronów, zaś sumaryczna reakcja /6/ aby mogła przebiec potrzebuje dwóch elektronów. Sumujemy więc /5/ oraz /6/ uzyskując ostateczne równanie:

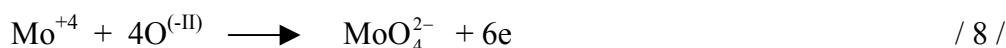


Reakcja b):

Wychodzimy z zapisu jonowego:



Równania połówkowe:

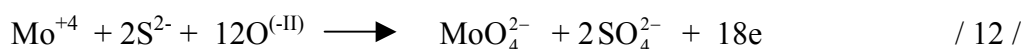


Funkcje reagentów:

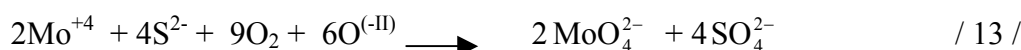
Utleniacze: O_2 Reduktory: Mo^{+4} oraz S^{2-}

Źródła ligandów $\text{O}^{(-II)}$: CO_3^{2-} oraz O_2 Akceptory ligandów $\text{O}^{(-II)}$: Mo^{+4} oraz S^{2-}

Ze stechiometrii reakcji wynika, że na jeden atom molibdenu przypadają dwa atomy siarki. Równanie /9/ mnożymy przez dwa i sumujemy /8/ oraz /9'/. Uzyskujemy równanie:



W reakcji /12/ wydziela się 18 elektronów. Jedynym źródłem elektronów jest reakcja /10/. Mnożymy reakcję /10/ przez 9 zaś reakcję /12/ przez 2 i sumujemy ze sobą otrzymane reakcje /10'/ i /12'/. Uzyskujemy równanie:

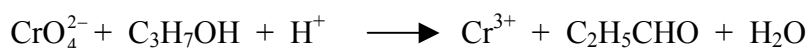


Z reakcji /13/ wynika, że w układzie reakcyjnym musi znajdować się dodatkowe (poza O_2) źródło ligandów $\text{O}^{(-II)}$. Tym źródłem jest jon CO_3^{2-} w myśl równania /11/. Aby zbilansować ligandy $\text{O}^{(-II)}$ (nie mogą one pozostać jako dodatkowy produkt reakcji) mnożymy równanie /11/ przez sześć i sumujemy uzyskane równanie /11'/ z reakcją /13/. Uzyskujemy ostateczny wynik:

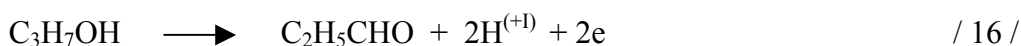
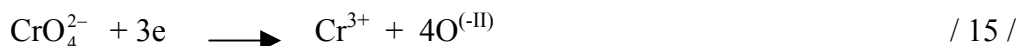


Reakcja c):

Wychodzimy z zapisu jonowego: (nie można usunąć z równania jonów H^+ ponieważ w substratach znajdują się one w postaci związanej jako ligandy w C_2H_5CHO oraz H_2O)



Równania połówkowe:



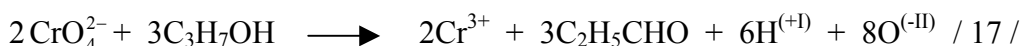
Funkcje reagentów:

Utleniacze: CrO_4^{2-} Reduktory: C_3H_7OH

Źródło ligandów $H^{(+I)}$: C_3H_7OH Źródło ligandów $O^{(-II)}$: CrO_4^{2-}

Akceptor ligandów $H^{(+I)}$: ? Akceptor ligandów $O^{(-II)}$: ?

W równaniu c) brak jest jakichkolwiek dodatkowych warunków narzucających stechiometrię substratów. Równanie /15/ mnożymy przez dwa zaś /16/ przez trzy i sumujemy ze sobą. Po uproszeniu elektronów uzyskujemy równanie:



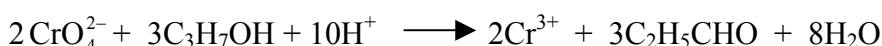
W środowisku reakcji nie mogą nigdy obok siebie istnieć ligandy $H^{(+I)}$ oraz $O^{(-II)}$ reagują one oczywiście ze sobą tworząc cząsteczki wody.



Ilość wydzielających się w równaniu /15/ ligandów $O^{(-II)}$ jest zbyt duża i nie może zostać w pełni związana przez wydzielające się w równaniu /16/ ligandy $H^{(+I)}$. Aby reakcja mogła przebiec w środowisku reakcji musi znajdować się dodatkowy akceptor ligandów tlenkowych. Tym akceptorem są jony H^+ pochodzące z kwasu.



Ponieważ w równaniu /17'/ wydzielilo się pięć wolnych ligandów które muszą zostać związane, równanie /18/ mnożymy przez pięć i sumujemy /18'/ oraz /17'/. Uzyskujemy ostateczny wynik:

**Rozwiązanie zadania 7A**

Obliczamy początkową liczbę moli substancji A:

$$n_{0A} = 1,034/132 = 7,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Sporządzamy odpowiedni bilans materiałowy reagentów przed reakcją i po ustaleniu się stanu równowagi:

| | n_A | n_B |
|--------------------|---------------------|--------------|
| przed reakcją | n_{0A} | 0 |
| zmiana | $-\Delta n$ | $+2\Delta n$ |
| w stanie równowagi | $n_{0A} - \Delta n$ | $2\Delta n$ |

Spadkowi liczby moli substancji A o Δn towarzyszy wzrost liczby moli substancji B o $2\Delta n$, dlatego łączna liczba moli reagentów w stanie równowagi wynosi $\Sigma n = n_{0A} + \Delta n$. Z kolei Σn możemy obliczyć korzystając z równania gazu doskonałego Clapeyrona:

$$\Sigma n = n_{0A} + \Delta n = pV/RT = 10,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Stąd możemy wyznaczyć zmianę $\Delta n = \Sigma n - n_{0A} = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Następnie obliczamy liczby moli substancji A i B w stanie równowagi

$$n_{A(\text{równ})} = n_{0A} - \Delta n = 4,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{B(\text{równ})} = 2\Delta n = 2 \cdot 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

oraz odpowiednie równowagowe ułamki molowe

$$x_{A(\text{równ})} = 0,45$$

$$x_{B(\text{równ})} = 0,55$$

Ciśnienie całkowite w układzie w stanie równowagi wynosi:

$$p_{(\text{równ})} = 518 \text{ Tr} \cdot 1,013 \text{ bar}/760 \text{ Tr} = 0,691 \text{ bar}$$

Zapisujemy wyrażenie na stałą równowagi jako funkcję prężności cząstkowych reagentów p_A , p_B :

$$K = (p_{A(\text{równ})}/p_0)^{-1} \cdot (p_{B(\text{równ})}/p_0)^2, \quad p_0 = 1 \text{ bar}$$

Prężności cząstkowe są dane relacjami

$$p_{A(\text{równ})} = x_{A(\text{równ})} p_{(\text{równ})}, \quad p_{B(\text{równ})} = x_{B(\text{równ})} p_{(\text{równ})}$$

Po podstawieniu

$$K = (x_{A(\text{równ})} p_{(\text{równ})}/p_0)^{-1} (x_{B(\text{równ})} p_{(\text{równ})}/p_0)^2 = x_{A(\text{równ})}^{-1} x_{B(\text{równ})}^2 p_{(\text{równ})}/p_0 = 0,465$$

Obliczamy entalpię swobodną reakcji na podstawie równania izotermy van't Hoffa:

$$\Delta G = -RT \ln K = -8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 423,15 \text{ K} \cdot \ln 0,465 = 2,69 \text{ kJ/mol}$$

CZĘŚĆ B - zadania fakultatywne

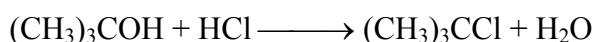
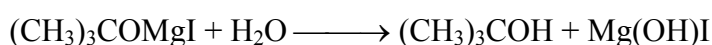
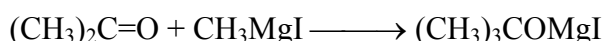
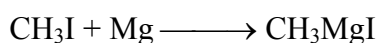
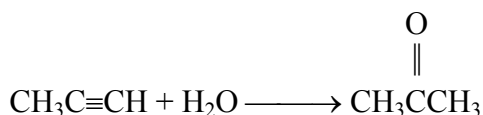
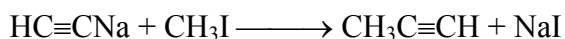
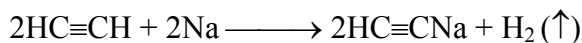
Rozwiązanie zadania 1B

1. Spośród niskocząsteczkowych węglowodorów reagujących z sodem można typować terminalne alkiny i cyklopentadien. Tylko etyn (acetylen) wykazuje symetryczną budowę i daje w związku z tym jeden sygnał w widmie ^1H NMR. Wniosek: związkiem **A** jest prawdopodobnie etyn.
2. Z widma IR związku **D** wnioskujemy, że zawiera wiązanie $\text{C}\equiv\text{C}$ (drżenie walencyjne $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) oraz $\text{C}-\text{H}$ przy potrójnym wiązaniu (walencyjne $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$). Pośrednio wnioskujemy, że związek **B** to sól monosodowa acetyleny.
3. Z widma IR związku **E** wnioskujemy, że jest on ketonem (drżenie walencyjne $\text{C}=\text{O} \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$). Wniosek ten potwierdza kontekst syntetyczny - przyłączanie wody do alkinów wobec soli rtęci(II) prowadzi do otrzymania ketonów. W przypadku alkinów terminalnych tworzą się metyloketony, a skoro związek **E** wykazuje tylko jeden sygnał w widmie ^1H NMR, to ketonem tym jest aceton (propanon). Pośrednio wnioskujemy o budowie związków **D** i **C**. **C** to najprawdopodobniej halogenek metylu. Pewność co do tego uzyskujemy z informacji, że reaguje on z magnezem w warunkach otrzymywania związków Grignarda (przejście $\text{C}\rightarrow\text{F}$). Porównanie masy molowej pozwala stwierdzić ostatecznie, że związek **C** to jodek metylu. Konsekwentnie związek **D** to propyn. Uzyskujemy również pewność co do stwierdzenia, że związek **A** to acetylen.

4. Związek **G** to alkohol *tert*-butylowy - końcowy produkt reakcji acetonu z jodkiem metylomagnezowym. Pasma w widmie IR świadczą o obecności zasocjowanej grupy OH.

5. Związek **H** to chlorek *tert*-butylu, co pozostaje w zgodzie z widmem ^1H NMR (trzy równocenne grupy metylowe).

6. Zapisy schematów reakcji:



Rozwiązanie zadania 2B

(a) Przyjmując, że początkowa ilość moli substancji X w roztworze wodnym wynosi n^0 , a ilość moli substancji X w fazie organicznej wynosi x , można zapisać:

$$K = \frac{\frac{x}{0,1}}{\frac{n^0 - x}{0,1}} = 10$$

Po przekształceniu:

$$x = 10n^0 - 10x$$

Stąd: $x = 0,91 \cdot n^0$. Oznacza to, że w roztworze wodnym pozostało $(1-0,91) \cdot 100\%$, czyli 9% początkowej ilości substancji X .

(b) Przyjmując, że po pierwszej i drugiej ekstrakcji ilość moli substancji X w fazie organicznej wynosi, odpowiednio, x_1 i x_2 , po dodaniu pierwszej porcji rozpuszczalnika organicznego:

$$K = \frac{\frac{x_1}{0,05}}{\frac{n^0 - x_1}{0,1}} = 10$$

Stąd: $x_1 = 5n^0 - 5x_1$ i w rezultacie: $x_1 = 0,83 \cdot n^0$.

Po dodaniu drugiej porcji rozpuszczalnika organicznego:

$$K = \frac{\frac{x_2}{0,05}}{\frac{n^0 - x_1 - x_2}{0,1}} = 10$$

Po przekształceniu:

$$\frac{x_2}{n^0 - 0,83n^0 - x_2} = 5$$

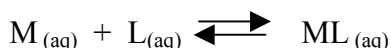
Stąd $x_2 = 0,14n^0$.

W rezultacie z fazy wodnej ubyło $x_1 + x_2$ moli, czyli $(0,83 + 0,14)n^0 = 0,97n^0$. W roztworze wodnym pozostało $(1 - 0,97) \cdot 100\%$, czyli 3% początkowej zawartości substancji X.

Rozwiązanie zadania 3B

Parametrem określającym trwałość danego związku kompleksowego jest stała równowagi reakcji powstawania związku kompleksowego zwana stałą trwałości kompleksu.

Dla uproszczonej postaci reakcji tworzenia związku kompleksowego

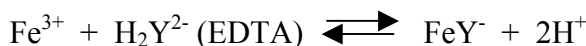


Można zapisać wyrażenie na stopniową stałą trwałości w postaci

$$\beta = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \text{ (dla roztworów rozcieńczonych)}$$

Stężenie kationu $[M] = \frac{[ML]}{\beta \cdot [L]}$ będzie więc w roztworze tym mniejsze (związek kompleksowy będzie trwalszy) im stała β będzie większa. Najtrwalszym kompleksem żelaza jest więc kompleks EDTA następnie kompleks fluorkowy, zaś najmniej trwałym jest kompleks rodankowy.

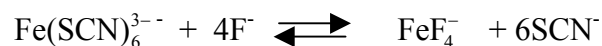
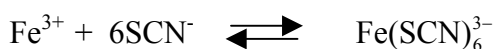
Zlewka A:



Kompleks EDTA żelaza jest kompleksem najtrwalszym. Stężenie będących w równowadze z jonami kompleksowymi FeY^- , jonów Fe^{3+} będzie w tym przypadku najmniejsze. Dodawanie kolejno jonów rodankowych a następnie fluorkowych nie spowoduje zachodzenia reakcji.

Po dodaniu EDTA kolor roztworu zmieni się z jasno-bursztynowego na cytrynowy i nie będzie ulegał zmianie podczas dodawania kolejnych odczynników.

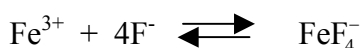
Zlewka B:



Kompleks rodankowy jest kompleksem najmniej trwałym. Stężenie równowagowe jonów żelaza w roztworze będzie wystarczająco duże, aby mogła zajść reakcja tworzenia kompleksów fluorkowych. Analogicznie po utworzeniu kompleksu fluorkowego stężenie równowagowe jonów żelaza w roztworze będzie wystarczająco duże, aby mógł tworzyć się kompleks z EDTA.

Po dodaniu KSCN kolor roztworu zmieni się z jasno-bursztynowego na krwistoczerwony, by następnie po dodaniu NaF ulec odbarwieniu, po czym po dodaniu EDTA zmieni się na cytrynowy.

Zlewka C:

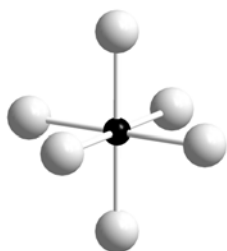


Kompleks fluorkowy żelaza jest kompleksem mniej trwałym od kompleksu z EDTA. Stężenie równowagowe jonów żelaza w roztworze będzie wystarczająco duże, aby mogła zajść reakcja tworzenia kompleksów z EDTA.

Po dodaniu NaF roztwór ulegnie odbarwieniu, aby po dodaniu EDTA zmienić się na cytrynowy.

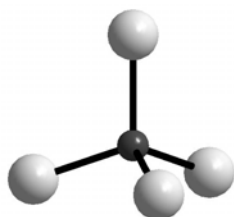
Budowa anionu $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$:

Liczba koordynacyjna atomu centralnego wynosi 6. Ligandy zgromadzone wokół centrum koordynacji tworzą podwójną piramidę o podstawie kwadratowej (oktaedr). W centrum piramidy znajduje się atom żelaza.



Budowa anionu FeF_4^- :

Liczba koordynacyjna atomu centralnego wynosi 4. Ligandy zgromadzone wokół centrum koordynacji tworzą piramidę o podstawie trójkątnej (tetraedr). W centrum piramidy znajduje się atom żelaza.



Rozwiązanie zadania 4B

1. W oparciu o prawo niezależnej wędrówki jonów można obliczyć λ_∞ kwasu mrówkowego w oparciu o podane wartości λ_∞ . W tym celu dodajemy graniczne przewodności molowe elektrolitów mających wspólne jony z kwasem mrówkowym, tzn. kwasu solnego i mrówczanu potasu, a następnie od uzyskanej sumy odejmujemy graniczną przewodność molową elektrolitu utworzonego z odpowiednich przeciwjonów, czyli w tym przypadku chlorku potasu.

$$\lambda_\infty(\text{HCOOH}) = \lambda_\infty(\text{H}^+) + \lambda_\infty(\text{HCOO}^-) = \lambda_\infty(\text{HCl}) + \lambda_\infty(\text{HCOOK}) - \lambda_\infty(\text{KCl}) = 404,2 \text{ S}\cdot\text{dm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Obliczamy przewodność molową dla kolejnych stężeń korzystając z definicji $\lambda = \kappa/c$. Stopień dysocjacji można utożsamić z ilorazem λ/λ_∞ ponieważ λ_∞ odpowiada całkowitemu zdysocjowaniu elektrolitu, co jest zawsze słuszne w roztworze nieskończenie rozcieńczonym.

| $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $\lambda/\text{S}\cdot\text{dm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 0,08 | 18,71 | 0,0463 |
| 0,04 | 26,23 | 0,0649 |
| 0,02 | 36,58 | 0,0905 |
| 0,01 | 50,73 | 0,1255 |

3. Zapisujemy wyrażenie na stałą dysocjacji

$$K = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]c_0}, c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stężenia równowagowe jonów i niezdisocjowanych cząsteczek kwasu mrówkowego można wyrazić jako funkcje stopnia dysocjacji α i stężenia całkowitego (nominalnego) c :

$$[HCOO^-] = [H^+] = \alpha c; [HCOOH] = (1-\alpha)c$$

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$K = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]c_0} = \frac{\alpha c \alpha c}{(1-\alpha)c c_0} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)c_0}$$

Ze wzoru tego obliczamy wartość stałej dysocjacji K dla kolejnych stężeń:

| $c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $K \cdot 10^4$ |
|-------------------------------------|----------------|
| 0,08 | 1,798 |
| 0,04 | 1,802 |
| 0,02 | 1,801 |
| 0,01 | 1,801 |

A zatem tak zdefiniowana stała dysocjacji kwasu mrówkowego K jest w granicach błędu niezależna od stężenia (stwierdzenie to może nie być słuszne dla innego zakresu stężeń, w szczególności dla bardziej stężonych roztworów) i wynosi średnio

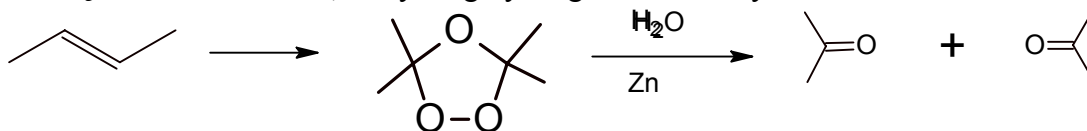
$$K \approx 1,80 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pK} = -\log K = 3,75$$

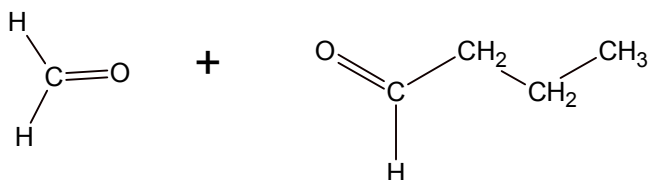
Z obliczonej wartości pK wynika, że kwas mrówkowy w roztworze wodnym jest raczej słabym kwasem, choć nieco mocniejszym od kwasu octowego.

Rozwiązanie zadania 5B

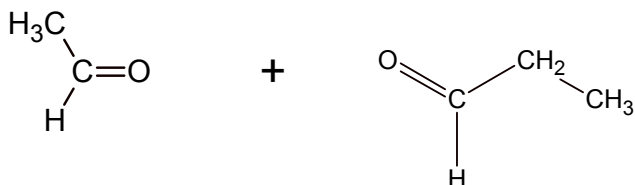
Ozonoliza jest reakcją rozszczepiania alkenów i dienów za pomocą ozonu. Pierwszy etap polega na addycji ozonu do wiązania podwójnego z wytworzeniem ogonku, a drugi na hydrolizie ozonku do produktów rozszczepienia. Obecność czynnika redukującego (najczęściej pyłu cynkowego) zapobiega tworzeniu się nadtlenu wodoru, który mógłby reagować z aldehydami i ketonami.



a)



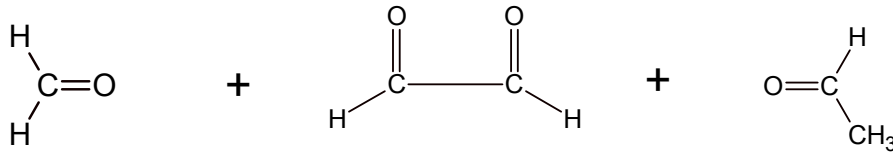
b)



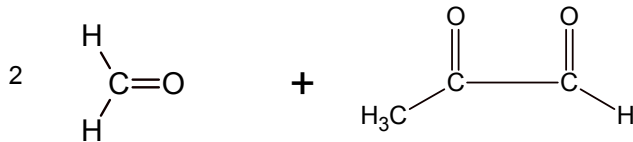
c)



d)

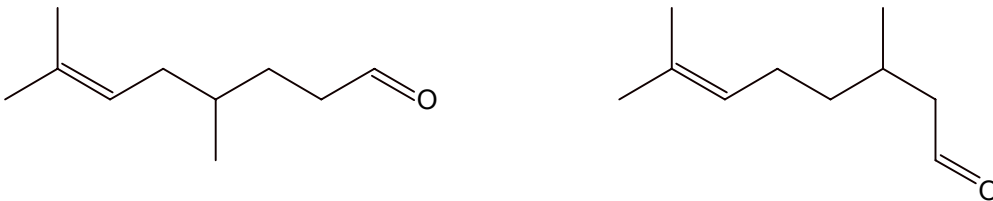


e)

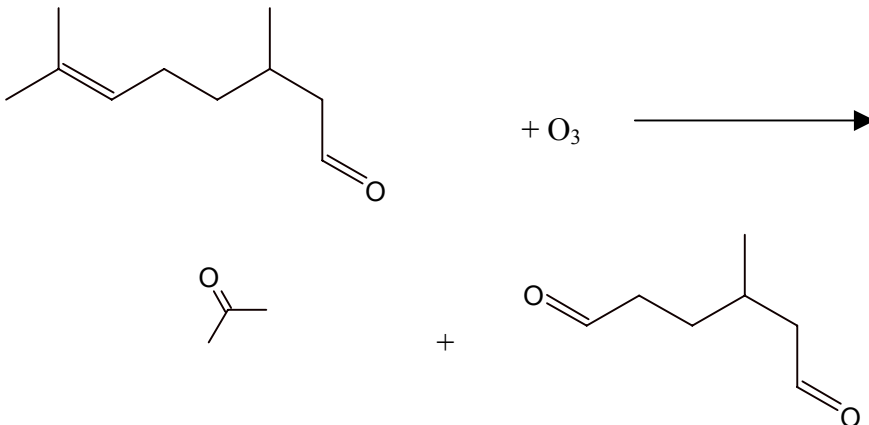


Rozwiązania zadania 6B

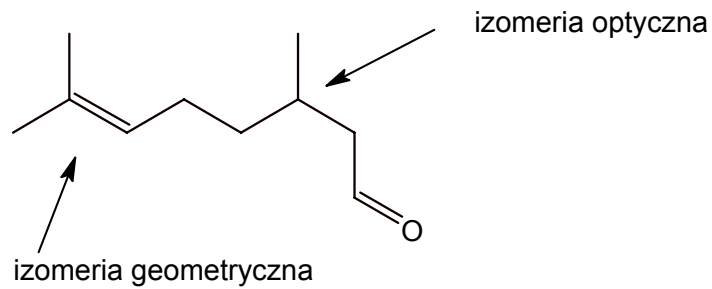
- Związek B był produktem ozonolizy związku wyjściowego. Warunki przeprowadzenia reakcji ozonolizy wskazują, że powstającym produktem mógłby być aldehyd lub keton. Informacja podana w zadaniu, że związek ten nie redukuje odczynnika Tollensa wskazuje, że związkiem B był ketonem. Niska masa cząsteczkowa i pozytywna reakcja haloformowa, której ulegają metyloketony wskazuje, że związkiem B jest aceton. (CH_3COCH_3).
- Izomery konstytucyjne wyjściowego związku wynikają z tego, że na podstawie informacji podanych w zadaniu nie można określić, która grupa aldehydowa w związku B powstała w wyniku reakcji ozonolizy, a która była już w wyjściowym związku. Możliwe izomery strukturalne związku wyjściowego różnić się będą położeniem grupy metylowej.



- Poniżej przedstawiono reakcję ozonolizy dla jednego z izomerów. Jest to izomer, który naprawdę jest feromonem alarmowego mrówka.



- Poniżej przedstawiono wzór strukturalny feromonu mrówek, w którym zaznaczono miejsca występowania izomerii geometrycznej i optycznej.



Zadanie 7B

Procentowy udział formy X oznaczamy: $\% X = ([X] / c) 100 \%$. Po podstawieniu stężeń jonów H^+ odpowiadających podanym wartościom pH do równań 4-6 otrzymamy:

| pH | % CO_3^{2-} | % HCO_3^- | % H_2CO_3 |
|------|---------------|-------------|-------------|
| 13 | 100 | ~ 0 | ~ 0 |
| 10,3 | 50 | 50 | ~ 0 |
| 8,4 | 1 | 98 | 1 |
| 6,4 | ~ 0 | 50 | 50 |
| 1 | ~ 0 | ~ 0 | 100 |

Wyniki zgromadzone w tabeli oraz rezultaty, które można otrzymać dla innych wartości pH (nie podane w tabeli) pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

Dla $pH > pK_{a2} + 2$ – w roztworze dominuje forma CO_3^{2-} .

Dla $pH = pK_{a2}$ ($pH = 10,3$) – stężenia form CO_3^{2-} i HCO_3^- są równe, stężenie H_2CO_3 można pominąć.

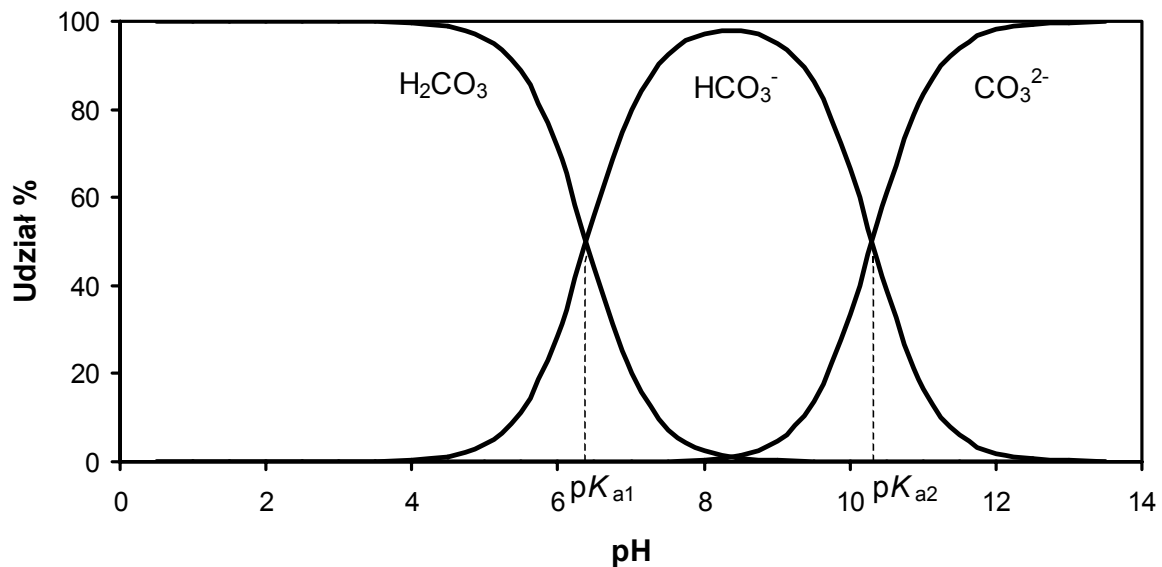
Dla $pH < pK_{a2} - 2$ i jednocześnie $pH > pK_{a1} + 2$ – w roztworze dominuje forma HCO_3^- .

Dla $pH = pK_{a1}$ ($pH = 6,4$) – stężenia form HCO_3^- i H_2CO_3 są równe, stężenie CO_3^{2-} można pominąć.

Dla $pH < pK_{a1} - 2$ – w roztworze dominuje forma H_2CO_3 .

W pozostałych przypadkach mamy różne udziały dwóch form różniących się stopniem protonowania. Zależność udziału procentowego poszczególnych form od pH można przedstawić na wykresie:

Wykres taki umożliwi określenie, bez przeprowadzania obliczeń, która forma jest dominująca dla zadanej wartości pH roztworu.



Zadanie 8B

1. Wyprowadzamy wzór elementarny związku **X**: $80/12 : 6,7/1 : 13,3/16 = 6,66 : 6,7 : 0,83 \cong 8 : 8 : 1$. A zatem: C_8H_8O .

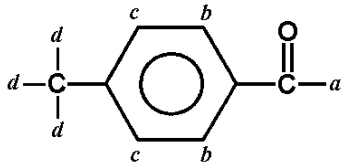
2. Z widma MS, na którym widoczny jest pik molekularny $m/z = 120$ wnioskujemy, że wzór elementarny jest wzorem sumarycznym związku **X**.

3. Wszystkie cztery załączone widma wskazują na obecność grupy aldehydowej. W widmie MS obecne jest intensywne pasmo M^+-1 (119) oraz M^+-CHO (91). W widmie IR obserwuje się intensywne pasmo drgań walencyjnych $C=O$ oraz charakterystyczne podwójne pasmo drgań $C-H$ w grupie CHO w zakresie $2700 - 2850\text{ cm}^{-1}$. Sygnały ok. 10 ppm w widmie 1H NMR i ok. 190 ppm w widmie ^{13}C NMR potwierdzają w pełni to spostrzeżenie. Stwierdzenie obecności grupy aldehydowej, biorąc pod uwagę zawartość tylko jednego atomu tlenu w cząsteczce związku **X**, wyklucza obecność innych grup funkcyjnych, jak np. karboksylowa czy fenolowa (które mogłyby być rozpatrywane np. jako odpowiadające sygnałowi ok. 10 ppm w widmie 1H NMR).

4. Stosunkowo mała zawartość wodoru w związku **X**, jak również przesłanki widmowe (pasmo ok. 1600 cm^{-1} w IR, sygnały w zakresie 6,5-8 ppm w widmie 1H NMR, sygnały w zakresie 120-150 ppm w widmie ^{13}C NMR) wskazują na pierścień aromatyczny (benzenu) w tym związku. Poza tym charakterystyczny układ dwu dubletów w zakresie aromatycznym w widmie 1H NMR pozwala ustalić, że mamy do czynienia z dwupodstawionym pierścieniem benzenu w układzie *para* (1,4).

5. Już z samego wzoru sumarycznego można wnioskować, że drugim podstawnikiem w pierścieniu aromatycznym jest grupa metylowa. Propozycja ta znajduje całkowite potwierdzenie w widmach NMR (sygnał ok. 2,2 ppm w widmie 1H NMR i sygnał ok. 22 ppm w widmie ^{13}C NMR). Wniosek końcowy: związek **X** to aldehyd *p*-metylobenzoesowy.

6. Interpretacja widma 1H NMR:



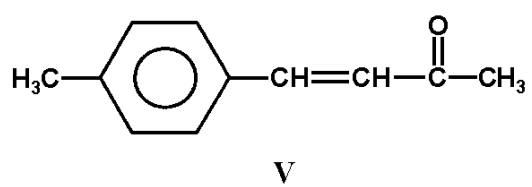
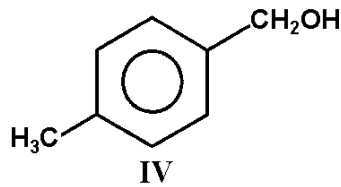
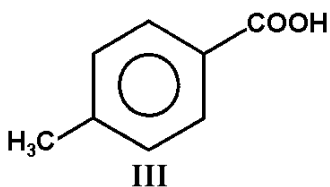
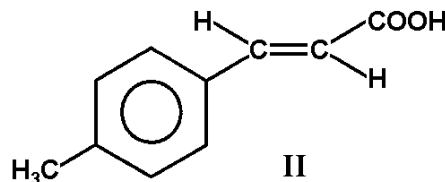
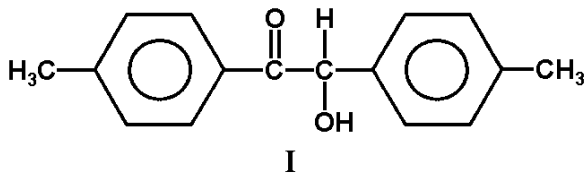
- a* - 9,95 ppm
- b* - 7,75 ppm
- c* - 7,3 ppm
- d* - 2,25 ppm

7. Związek **I** - 4,4'-dimetylobenzoina - produkt kondensacji benzoinowej.

8. Związek **II** - kwas *p*-metylo-*trans*-cynamonowy - produkt kondensacji Perkina.

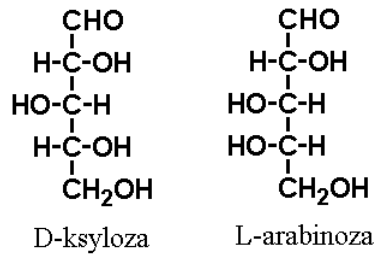
9. Związek **III** i **IV** - kwas *p*-metylobenzoesowy i alkohol *p*-metylobenzylowy - produkty reakcji Cannizzaro.

10. Związek **V** - *p*-metylobenzylidenoaceton - produkt kondensacji aldolowej aldehydu niezawierającego atomów wodoru w położeniu α z ketonem zawierającym tzw. czynne wodory.



Zadanie 9B

- $C_{47}H_{68}O_{15}$.
- 3 - *S*; 8 - *R*; 9 - *S*; 10 - *R*; 13 - *S*; 14 - *S*; 16 - *S*; 17 - *S*; 20 - *S*.
- Pierścienie *B* i *C* oraz *C* i *D* są połączone ze sobą w sposób *trans*.
- D-ksyloza i L-arabinoza. Wzory Fischera:



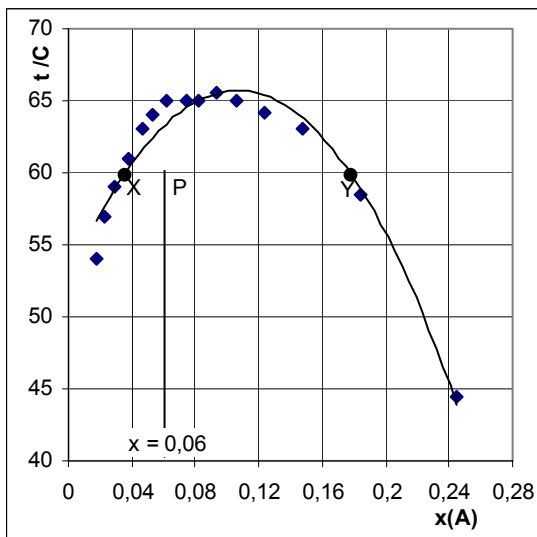
- β (w β -D-ksylopiranozie), α (w α -L-arabinopiranozie - wiązanie glikozydowe z aglikonem).
- 2-*O*-acetylo-3-[2-*O*-(4-metoksybenzoilo)- β -D-ksylopiranozylo]-L-arabinoza albo 2-*O*-(4-metoksybenzoilo)- β -D-ksylopiranozylo-(1 \rightarrow 3)-2-*O*-acetylo-L-arabinoza.

Zadanie 10B

- Obliczenie ułamka x_A :

| $\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$ | $n(\text{H}_2\text{O})$ | x_A |
|---|-------------------------|-------|
| 5 | 0,639 | 0,245 |
| 10 | 0,917 | 0,185 |
| 15 | 1,194 | 0,148 |
| 20 | 1,472 | 0,124 |
| 25 | 1,750 | 0,106 |
| 30 | 2,028 | 0,093 |
| 35 | 2,306 | 0,084 |
| 40 | 2,583 | 0,074 |
| 50 | 3,139 | 0,062 |
| 60 | 3,694 | 0,053 |
| 70 | 4,250 | 0,047 |
| 90 | 5,361 | 0,037 |
| 120 | 7,028 | 0,029 |
| 150 | 8,694 | 0,023 |
| 200 | 11,472 | 0,018 |

- Diagram fazowy:



Współrzędne punktu krytycznego oszacowane na podstawie wykresu:

$$x_A \approx 0,10; T_{kr} \approx 65,5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

3. Luka mieszalności maleje wraz ze wzrostem temperatury. Po osiągnięciu tzw. górnej krytycznej temperatury rozpuszczalności układ jest jednofazowy dla całego zakresu składów.

4. Średni skład mieszaniny odpowiada $x_A = 0,06$. Na podstawie diagramu fazowego można odczytać orientacyjnie składy faz w równowadze w temp. $60 \text{ } ^\circ\text{C}$: $x_{A1} = 0,035$ i $x_{A2} = 0,175$. Ilości faz określić można na podstawie reguły dźwigni: $d_{XP}n_1 = d_{PY}n_2$, d_{XP} , d_{PY} - długości odcinków XP i PY; n_1 , n_2 - liczby moli odpowiednio fazy bogatej w wodę i fazy „fenolowej”.

Na podstawie diagramu fazowego szacujemy $d_{XP} \approx 0,025$ i $d_{PY} \approx 0,115$. Stąd $n_1/n_2 \approx 4,6$.

W przeliczeniu na skład wagowy odpowiada to dla fazy bogatej w wodę mieszaninie około 9,6 g fenolu i 50,6 g wody natomiast faza „fenolowa” składa się z około 10,4 g fenolu i 9,4 g wody.