



# ETAP II

03.02.2006

## Zadania teoretyczne

### Zadanie 1

#### Heksacyjanożelaziany

Jony żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ , tworzą z jonami cyjankowymi trwałe kompleksy o wzorach:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  i  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

Po zmieszaniu roztworów  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  i  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  powstaje ciemnoniebieski osad o składzie zależnym od proporcji użytych składników (*produkt ten bywa stosowany jako pigment malarski od początku XVIII w. i był używany m.in. do barwienia mundurów żołnierzy pruskich*).

Reakcja między  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  i  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  w obecności nadmiaru  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  prowadzi do powstania osadu związku **Z1**, który nie zawiera potasu, zawiera natomiast 45,5 % mas. żelaza.

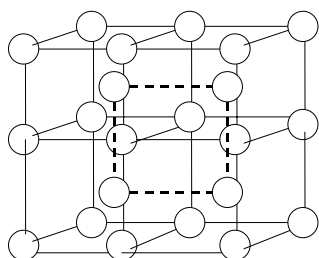
Gdy nie stosuje się nadmiaru  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , produktem reakcji jest inny trudnorozpuszczalny związek (**Z2**), zawierający 12,7 % masowych potasu.

Jony żelaza w związku **Z2** tworzą sieć przestrzenną typu NaCl, gdzie jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  zostały zastąpione odpowiednio przez kationy  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  (jon  $\text{Fe}^{3+}$  sąsiaduje z 6 jonami  $\text{Fe}^{2+}$  a jon  $\text{Fe}^{2+}$  sąsiaduje z 6 jonami  $\text{Fe}^{3+}$ ). Jony  $\text{CN}^-$  ulokowane są na linii prostej łączącej jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ .

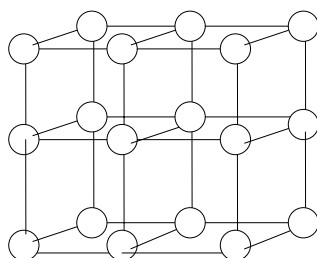
#### Polecenia:

- Przeprowadź obliczenia pozwalające stwierdzić, czy roztwór, w którym stężenie jonów kompleksowych  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  wynosi  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ , nie jest toksyczny ze względu na obecność wolnych jonów  $\text{CN}^-$ , tzn. czy zawartość tych jonów nie przekracza  $0,07 \text{ mg/dm}^3$  (można założyć, że jedynymi produktami dysocjacji kompleksu są jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{CN}^-$ ). Stała trwałości kompleksu  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\beta = 10^{37}$ .
- Zapisz w formie skróconej jonowej równanie reakcji, prowadzącej do otrzymania produktu **Z1**.
- Wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności powstałego związku wynosi  $K = 3 \cdot 10^{-41}$ , wyznacz jego rozpuszczalność molową (przyjmij dla uproszczenia, że jon kompleksowy nie ulega dysocjacji).
- Zapisz w formie skróconej jonowej, równanie reakcji, w wyniku której powstaje produkt **Z2**.
- Poniżej, na rysunkach **A**, **B** i **C**, przedstawione są struktury trzech rodzajów sieci przestrzennych. Wybierz spośród nich tę, która odpowiada związkowi **Z2** i przerysuj ją do swojego arkusza odpowiedzi. Opisz puste kółka symbolami jonów  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$ , zgodnie z ich rzeczywistym rozmieszczeniem w sieci krystalicznej.

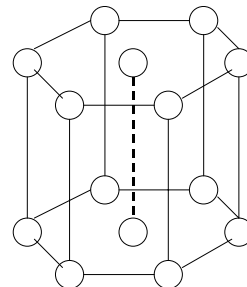
**A**



**B**



**C**



- f. Wiedząc, że jon  $K^+$  sąsiaduje łącznie z 8 jonami żelaza ( $Fe^{2+}$  lub  $Fe^{3+}$ ) znajdującymi się w jednakowej odległości od niego, naszkicuj rozmieszczenie tych jonów wokół jednego jonu  $K^+$ .

Wartości mas molowych wynoszą:

C - 12,011 g/mol, N - 14,01 g/mol, K - 39,10 g/mol, Fe - 55,85 g/mol.

## ZADANIE 2

### **Związki siarki**

W 100 g wody rozpuszczono 93,3 g uwodnionego siarczanu(IV) sodu o wzorze  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  i otrzymany roztwór umieszczono w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Do roztworu dodano 12,0 g siarki (lekko zwilżonej alkoholem) i otrzymaną zawiesinę gotowano przez dłuższy czas. Po zakończeniu reakcji gorący roztwór przesączono. Przesącz po zateżeniu ochłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze  $20^\circ C$ . Otrzymano 59,6 g krystalicznej, bezbarwnej soli **X**.

Stwierdzono, że związek ten poddany ostrożnemu suszeniu pod próżnią zmniejsza swoją masę o około 36,3%.

Związek **X** ma właściwości redukujące i jest często stosowany w przemyśle do usuwania chloru. Stąd też wzięła się jego potoczna nazwa *antychlor*. Próbkę 0,923 g ługu (roztworu) pokryształacyjnego rozcieńczono wodą i nasycono gazowym chlorem. Roztwór poreakcyjny, wykazujący odczyn kwasowy, zadano następnie nadmiarową ilością roztworu chlorku baru. Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono. Masa osadu wyniosła 1,120 g.

### Polecenia:

- a. Napisz, w formie skróconej jonowej, równanie reakcji jonów siarczanowych(IV) z siarką elementarną.
- b. Podaj wzór sumaryczny związku **X**.
- c. Przedstaw na rysunku strukturę anionu występującego w soli **X**.
- d. Zakładając, że reakcja syntezy soli **X** zachodzi ilościowo, oblicz, jaka była wydajność procesu krystalizacji.
- e. Napisz, w formie skróconej jonowej, równanie reakcji chloru z głównym składnikiem ługu pokryształacyjnego.
- f. Oblicz rozpuszczalność soli **X** w wodzie, w temperaturze  $20^\circ C$  i podaj ją w:
  - f.1. procentach masowych, w przeliczeniu na bezwodną sól;
  - f.2. molach soli na 1 kg roztworu.

Wartości mas molowych wynoszą:

Na – 22,99 g/mol; Ba – 137,33 g/mol; S – 32,07 g/mol; O – 16,00 g/mol; H – 1,008 g/mol

## ZADANIE 3

### **Tlenek węgla i wodór w wielkiej syntezie chemicznej**

A. Rozwiązując zadanie I etapu zapoznała(e)s się z metodą otrzymywania tlenku węgla(II) i wodoru w reakcji konwersji metanu parą wodną. W pewnej, dość wysokiej temperaturze, termostатовano równomolową mieszaninę metanu i pary wodnej, w obecności katalizatora heterogenicznego. Ciśnienie początkowe ( $p_{pocz}$ ) w tym układzie wynosiło 150 hPa, a po osiągnięciu stanu równowagi ciśnienie końcowe ( $p_k$ ) miało wartość 240 hPa.

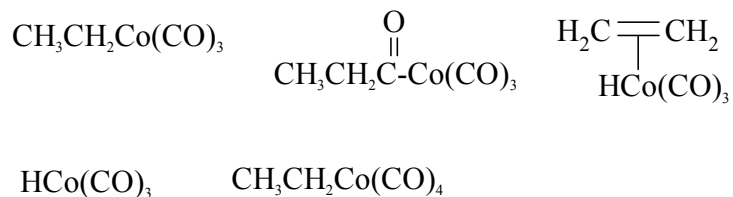
### Oblicz:

- a.1. stopień konwersji metanu  $\alpha$ ,

- a.2.** równowagowe ciśnienie cząstkowe wodoru  $p(\text{H}_2)$ ,  
**a.3.** bezwymiarową stałą równowagi reakcji  $K$ .  
 Przyjmij wartość ciśnienia standardowego  $p^0 = 1000 \text{ hPa}$ .

**B.** Mieszanina tlenku węgla i wodoru jest stosowana w wielu procesach nowoczesnej przemysłowej syntezy organicznej. Przykładem może być reakcja alkenów z wodorem i tlenkiem węgla (hydroformylowanie), prowadząca do utworzenia aldehydów. Stechiometria substratów jest prosta (1:1:1), ale przedstawiając mechanizm tego procesu trzeba uwzględnić udział katalizatora (zwykle homogenicznego). Stosowane są w tej roli różne związki kompleksowe metali przejściowych (najczęściej Co, Mn, Rh).

Niżej podane są, w przypadkowej kolejności, wzory związków występujących w etapach pośrednich procesu hydroformylowania etenu, oraz wzór katalizatora.



Przedstawione tu związki są zaliczane do tzw. karbonylków, czyli połączeń metali z tlenkiem węgla. Występuje w nich wiązanie metal-węgiel  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$ .

Polecenia:

- b.1.** Napisz sumaryczne równanie reakcji hydroformylowania etenu.  
**b.2.** Zaproponuj 5-etapowy mechanizm reakcji, w którym katalizator będzie jednym z substratów 1 etapu i jednym z produktów 5 etapu.

#### ZADANIE 4

##### **Organiczne związki azotu**

Związki **A**, **B**, **C** i **D** są izomerami, dla których pik molekularny w widmach spektrometrii mas ma wartość  $m/e = 123$ .

Związek **A**, ciecz o zapachu migdałów, można otrzymać w wyniku reakcji benzenu z mieszaniną kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu siarkowego(VI). Związek **B** powstaje podczas reakcji utleniania znanej trucizny - nikotyny.

Związek **C** reaguje z chlorkiem żelaza(III) tworząc barwny kompleks, a związek **D** redukuje odczynnik Tollensa i reaguje m.in. z hydroksyloaminą ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ).

W cząsteczkach związków **A**, **C** i **D** występują wiązania azot-tlen.

W widmach  $^1\text{H}$  NMR (niskiej rozdzielczości) uzyskanych dla związków **C** i **D**, w zakresie  $\delta = 6,5 - 9,5 \text{ ppm}$ , występuje symetryczny układ dwóch dubletów, podczas gdy dla związków **A** i **B** obserwuje się w tym zakresie, bardziej skomplikowany (niesymetryczny) obraz sygnałów. Dla związku **B** można wśród tych sygnałów wyróżnić jeden singlet.

Podaj:

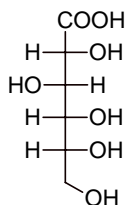
- a.** wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D**;
- b.** uzasadnienia wyprowadzonych struktur, w oparciu o informacje podane w treści zadania;
- c.** schemat reakcji otrzymywania związku **A** z benzenu;
- d.** schemat reakcji związku **D** z odczynnikiem Tollensa;
- e.** schemat reakcji związku **D** z hydroksyloaminą;
- f.** propozycję (schemat reakcji) otrzymywania związku **C** z fenolu.

### Zadanie 5

#### **Struktura koniferyny**

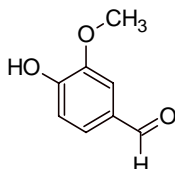
W drzewach iglastych i w szparagach występuje związek chemiczny, nazywany zwyczajowo koniferyną. Określ budowę tego związku, na podstawie podanych niżej informacji.

W wyniku enzymatycznej hydrolizy koniferyny, z udziałem  $\beta$ -glikozydazy, powstają 2 związki: **A** i **B**. Substancja **A**, podczas próby Trommera ulega przemianie w związek opisany wzorem:

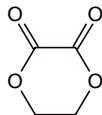


Związek **B** poddano ozonolizie, przeprowadzonej w warunkach redukujących. Produktem tej reakcji była równomolowa mieszanina związków **C** i **D**. Mieszaninę tę rozdzielono.

Budowę związku **C**, ustaloną na podstawie spektrometrii mas i widma NMR, można przedstawić następująco:



Związek **D** utleniono manganianem(VII) potasu i wyizolowany produkt nazwano związkiem **E**. Związek **E** poddano reakcji z chlorkiem tionylu, a następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono glikol etylenowy. Produktem tych przemian był cykliczny związek **F**:



Przy ustalaniu budowy koniferyny pomocna będzie informacja, że związek ten zawiera 2 pierwszorzędowe grupy hydroksylowe.

#### Polecenia:

- Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **D**, **E** i uzasadnij swoje odpowiedzi.
- Napisz równanie związku **A** z wodorotlenkiem miedzi(II) i nazwij główny produkt.
- Napisz schemat reakcji ozonolizy związku **B**.
- Napisz równanie reakcji związku **D** z jonami  $\text{MnO}_4^-$ , w środowisku kwasowym.
- Napisz schemat przemiany związku **E** w związek **F**.
- Narysuj wzór strukturalny koniferyny, wiedząc, że jest ona izomerem o konfiguracji E.

**PUNKTACJA:** wszystkie zadania po 12 pkt., łącznie 60 pkt.

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW:** 240 minut

Uwaga: Jeżeli chcesz obliczyć pierwiastek n-tego stopnia z jakiejś liczby, a Twój kalkulator nie ma takiej funkcji, możesz skorzystać z właściwości logarytmów:

$$x = \sqrt[n]{a} = a^{1/n}$$

$$\log x = \frac{1}{n} \log a$$

$$x = 10^{\frac{1}{n} \log a}$$



# ETAP II

03.02.2006

## Rozwiązania zadań teoretycznych

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Dysocjacja kompleksu przebiega zgodnie z równaniem:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$ , a ustalającą się równowagę opisuje wyrażenie:

$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}$$

Przyjmując, że  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0,001 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = x$ ,  $[\text{CN}^-] = 6x$ , otrzymujemy:

$$\beta = \frac{0.001}{x \cdot (6x)^6}$$

$$x^7 = 0,001 / (10^{37} \cdot 6^6), \quad x = 4,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3,$$

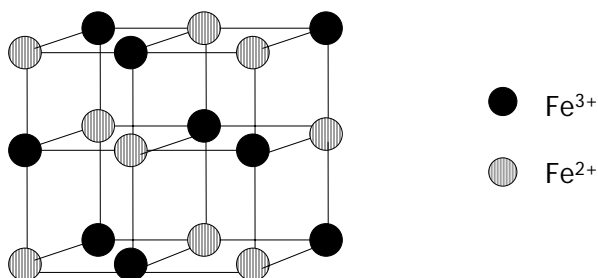
czyli  $[\text{CN}^-] = 6 \cdot 4,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ .

Masa molowa jonów  $\text{CN}^-$  wynosi 26,02 g/mol, więc zawartość 0,07 mg/dm<sup>3</sup> odpowiada stężeniu jonów  $\text{CN}^-$  w wodzie 0,07/26,02 mmol/dm<sup>3</sup>, czyli  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ .

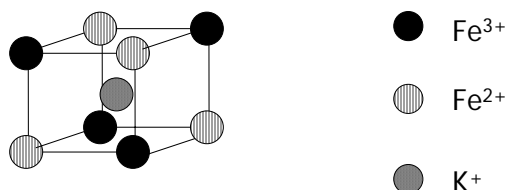
(lub: zawartość jonów  $\text{CN}^- = 26,02 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ g/dm}^3 = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3 = 0,065 \text{ mg/dm}^3$ )

Stężenie jonów  $\text{CN}^-$  pochodzących z dysocjacji kompleksu nie prowadzi więc do wytworzenia toksycznej zawartości jonów  $\text{CN}^-$ .

- b.  $4\text{Fe}^{3+} + 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$  (związek **Z1** to  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ )  
(masa molowa: 859,33 g/mol; zawartość żelaza:  $(7 \cdot 55,85 / 859,33) \cdot 100\% = 45,5 \%$ ).
- c. Oznaczając rozpuszczalność molową jako  $S$ , można przyjąć, że  $[\text{Fe}^{3+}] = 4S$ , oraz  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 3S$ . Iloczyn rozpuszczalności  $K = [\text{Fe}^{3+}]^4 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^3$ , czyli  $K = (4S)^4 (3S)^3 = 6912 S^7$ . Po przekształceniu i podstawieniu:  $S = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ .
- d.  $\text{K}^+ + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$  (związek **Z2** to  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )  
(masa molowa: 306,93 g/mol, zawartość potasu:  $(39,10 / 306,93) \cdot 100\% = 12,7 \%$ ).
- e. Strukturę sieci utworzonej przez jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  w związku **Z2** przedstawia rysunek **B**:



- f. Rozmieszczenie jonów żelaza wokół jonu  $\text{K}^+$ :

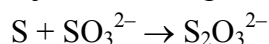


## Punktacja:

<b>a.</b> Za wyprowadzenie zależności, pozwalającej obliczyć stężenie jonów $\text{CN}^-$ w roztworze kompleksu	1,5 pkt.
Za obliczenie stężenia jonów $\text{CN}^-$ w roztworze kompleksu	1 pkt.
Za przeliczenie dopuszczalnej zawartości jonów $\text{CN}^-$ na stężenie molowe lub przeliczenie stężenia jonów $\text{CN}^-$ w roztworze kompleksu na $\text{mg/dm}^3$	0,5 pkt.
<b>b.</b> Za napisanie równania reakcji tworzenia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (w tym 1 pkt. za samo podanie wzoru związku <b>Z1</b> )	1,5 pkt.
<b>c.</b> Za podanie sposobu obliczenia rozpuszczalności molowej $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Za obliczenie rozpuszczalności molowej tego związku	2 pkt. 1 pkt.
<b>d.</b> Za napisanie równania reakcji tworzenia $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (w tym 1 pkt. za samo podanie wzoru związku <b>Z2</b> )	1,5 pkt.
<b>e.</b> Za wybranie sieci <b>B</b> Za określenie rozmieszczenia jonów $\text{Fe}^{3+}$ i $\text{Fe}^{2+}$ w kryształach (sieci <b>B</b> )	0,5 pkt. 1 pkt.
<b>f.</b> Za naszkicowanie rozmieszczenia jonów $\text{Fe}^{3+}$ i $\text{Fe}^{2+}$ wokół jonu $\text{K}^+$	1,5 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>12 pkt.</b>

## Rozwiązanie zadania 2

- a.** Roztworzenie siarki w roztworach siarczanów(IV) jest dogodną i szeroko stosowaną metodą syntezy tiosiarczanów. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:

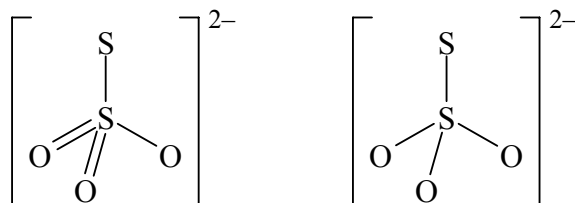


- b.** Ponieważ do reakcji użyty był siarczan(IV) sodu, powstaje w niej tiosiarczan sodu, o wzorze  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ubytek masy w trakcie suszenia wskazuje, że sól krystalizuje w postaci uwodnionej, a liczbę moli wody przypadającą na 1 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  można obliczyć następująco:

$$\frac{\Delta_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}}{(100 - \Delta_{\text{H}_2\text{O}})/M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{36,3/18,02}{63,7/158,12} = \frac{2,014}{0,403} \approx 5$$

Sumaryczny wzór związku **X** ma więc postać:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

- c.** Anion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ma budowę tetraedryczną, analogiczną do struktury anionu  $\text{SO}_4^{2-}$  przy czym jeden z ligandów tlenkowych  $\text{O}^{2-}$  jest zastąpiony przez ligand siarczkowy  $\text{S}^{2-}$ . Struktura anionu tiosiarczanowego może być przedstawiona np. jednym z poniższych schematów:



Istotne jest tu tylko przestrzenne rozmieszczenie atomów a nie rodzaj (krotność) wiązań.

- d.** Masa molowa  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wynosi  $252,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , czyli w reakcji użyto:

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 93,3 / 252,19 = 0,370 \text{ mola } \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

Odpowiednio dla siarki:

$$n_s = m_s / M_s = 12,0 / 32,07 = 0,374 \text{ mola, czyli użyto jej niewielki nadmiar (0,004 mola).}$$

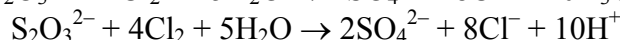
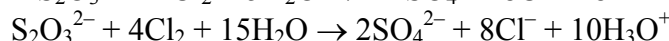
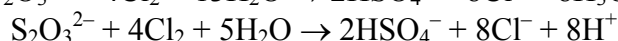
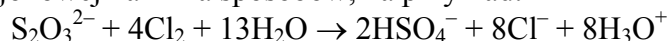
Ponieważ ilość otrzymanej krystalicznej soli wynosi:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 59,6 \text{ g} / 248,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,240 \text{ mola,}$$

wydajność procesu krystalizacji związku **X** można wyrazić jako:

$$\frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = \frac{0,240}{0,370} \cdot 100\% = 64,9\% \approx 65\%$$

- e. Ze względu na bardzo silne utleniające właściwości chloru, jego reakcja z tiosiarczanem prowadzi do powstawania związków siarki na maksymalnym stopniu utlenienia (+VI), czyli siarczanów(VI), a roztwór po reakcji wykazuje odczyn kwasowy. Reakcję można zapisać w formie jonowej na kilka sposobów, na przykład:



Można tutaj zauważyć, że wykorzystywana w jodometrii, znana reakcja z jodem (słabszym utleniaczem), prowadzi do utworzenia anionów czterotlionianowych  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :



- f. Powstające w reakcji z chlorem jony siarczanowe tworzą w obecności soli barowej trudnorozpuszczalny osad  $\text{BaSO}_4$ .

$$n_{\text{BaSO}_4} = m_{\text{BaSO}_4} / M_{\text{BaSO}_4} = 1,120 \text{ g} / 233,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,00480 \text{ mola BaSO}_4.$$

Ilość wytrąconego  $\text{BaSO}_4$  wskazuje, że w pobranej próbce ługu było 0,00240 mola  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Rozpuszczalność liczona dla soli bezwodnej wynosi więc:

$$f.1. \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{m_r} = \frac{0,00240 \text{ mol}}{0,923 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 2,60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$f.2. \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{m_r} \cdot 100\% = \frac{0,00240 \cdot 158,12 \text{ g}}{0,923 \text{ g}} \cdot 100\% = 41,1\%$$

### Punktacja:

- |    |  |                     |
|----|--|---------------------|
| a. | Za napisanie równania reakcji siarczanu(IV) z siarką                         | 2 pkt.              |
| b. | Za podanie wzoru związku <b>X</b>  | 2 pkt.              |
| c. | Za naszkicowanie struktury przestrzennej anionu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  | 2 pkt.              |
| d. | Za obliczenie wydajności procesu krystalizacji soli                          | 2 pkt.              |
| e. | Za napisanie równania reakcji jonów tiosiarczanowych z chlorem               | 2 pkt.              |
| f. | Za obliczenie rozpuszczalności $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (f.1 i f.2) | 2 × 1 pkt. = 2 pkt. |

---

RAZEM

12 pkt

### Rozwiązanie zadania 3

- a.1. Równanie reakcji przebiegającej w układzie ma postać:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$

W celu obliczenia stopnia konwersji metanu  $\alpha$ , sporządzamy bilans reagentów, przyjmując jako podstawę 1 mol  $\text{CH}_4$  i 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  w chwili początkowej:

Związek	Początkowa liczba moli	Zmiana liczby moli	Równowagowa liczba moli	Równowagowy ułamek molowy $x$
CH <sub>4</sub>	1	- $n$	1- $n$	(1- $n$ )/(2+2 $n$ )
H <sub>2</sub> O (para)	1	- $n$	1- $n$	(1- $n$ )/(2+2 $n$ )
CO	0	+ $n$	$n$	$n$ /(2+2 $n$ )
H <sub>2</sub>	0	+3 $n$	3 $n$	3 $n$ /(2+2 $n$ )
$\Sigma$	2	+2 $n$	2+2 $n$	-

Ciśnienie całkowite jest proporcjonalne do łącznej liczby moli reagentów, a zatem prawdziwa jest równość:

$$\frac{p_{pocz}}{p_k} = \frac{2}{2+2n}$$

Po przekształceniach uzyskujemy  $2+2n = 480/150 = 3,2$  mol, oraz:  $n = 0,6$  mol

Stopień konwersji metanu wynosi więc:  $\alpha = (0,6/1) \cdot 100\% = 60\%$

**a.2.** Równowagowe ciśnienie cząstkowe wodoru obliczamy następująco:

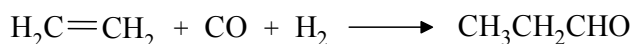
$$p_{H_2} = x_{H_2} \cdot p_k = \frac{3n}{2+2n} \cdot p_k = \frac{3 \cdot 0,6}{2+2 \cdot 0,6} \cdot 240 = 135 \text{ hPa}$$

**a.3.** Obliczamy stałą równowagi (ciśnienie standardowe  $p^0 = 1000$  hPa):

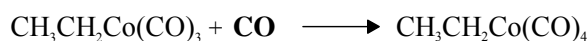
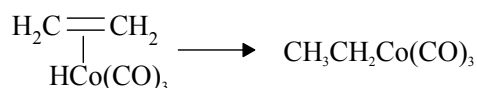
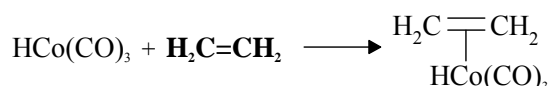
$$K = \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O} (p^0)^2} = \frac{x_{CO} p_k (x_{H_2} p_k)^3}{x_{CH_4} p_k x_{H_2O} p_k (p^0)^2} = \frac{x_{CO} x_{H_2}^3}{x_{CH_4} x_{H_2O}} \cdot \frac{p_k^2}{(p^0)^2} = \frac{27n^4 / (2+2n)^4}{(1-n)^2 / (2+2n)^2} \cdot \frac{p_k^2}{(p^0)^2} =$$

$$= \frac{27n^4}{(1-n)^2 (2+2n)^2} \cdot \frac{p_k^2}{(p^0)^2} = \frac{27 \cdot 0,6^4}{0,4^2 \cdot 3,2^2} \cdot \left( \frac{240}{1000} \right)^2 = 0,123$$

**b.1.** Produktem reakcji hydroformylowania etenu jest propanal, czyli w układzie przebiega reakcja opisana równaniem :



**b.2.** Katalizatorem jest związek o wzorze  $HCo(CO)_3$  i kolejne etapy reakcji można przedstawić następująco:





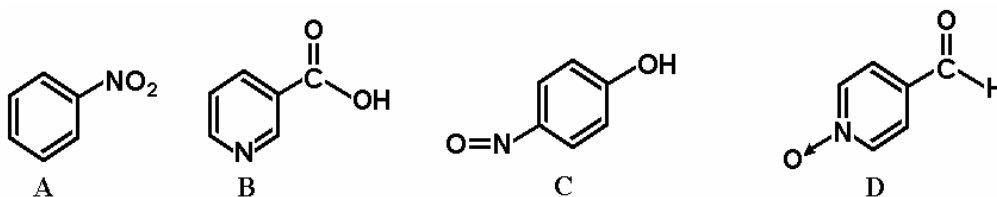
**Punktacja:**

<b>a.1.</b> Za obliczenie stopnia konwersji metanu (w tym, za poprawne sporządzenie bilansu materiałowego 2,0 pkt)	3,0 pkt.
<b>a.2.</b> Za obliczenie równowagowego ciśnienia cząstkowego wodoru	1,0 pkt.
<b>a.3.</b> Za obliczenie stałej równowagi reakcji	2,0 pkt.
<b>b.1.</b> Za napisanie równania sumarycznego	1,0 pkt.
<b>b.2.</b> Za prawidłowy zapis 5 etapów mechanizmu	5 × 1 pkt. = 5,0 pkt.

---

RAZEM

12,0 pkt

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 4****a.**

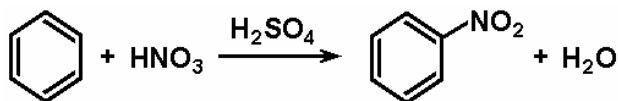
**b.** Związek **A** to nitrobenzen o wzorze sumarycznym  $C_6H_5NO_2$  i masie molowej zgodnej z wartością piku molekularnego  $m/e = 123$ . W widmie  $^1H$  NMR nitrobenzenu obserwuje się trzy grupy sygnałów pochodzące od protonów aromatycznych, których obraz nie jest symetryczny.

Z uwagi na charakterystyczny zakres sygnałów w widmach  $^1H$  NMR wszystkich czterech związków, stwierdzamy, że każdy z nich zawiera układ aromatyczny.

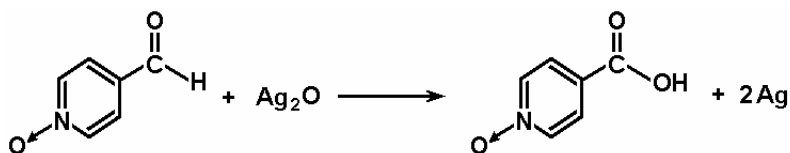
Wynik próby z  $FeCl_3$  wskazuje, że związek **C** jest fenolem. Występowanie dwóch symetrycznych dubletów w widmie  $^1H$  NMR tego związku sugeruje obecność pierścienia aromatycznego 1,4-dwupodstawionego. Drugi podstawnik ma zawierać wiązanie azot-tlen, więc musi nim być grupa nitrozowa.

Związek **D** zawiera grupę aldehydową, co wskazuje, że nie jest on pochodną benzenu, tylko pirydyny. Występowanie dwóch symetrycznych dubletów w widmie  $^1H$  NMR tego związku sugeruje, że grupa aldehydowa znajduje się w pozycji 4 pierścienia. Aby był spełniony warunek obecności wiązania azot-tlen, należy przyjąć dla związku **D**, strukturę N-tlenku pirydyny.

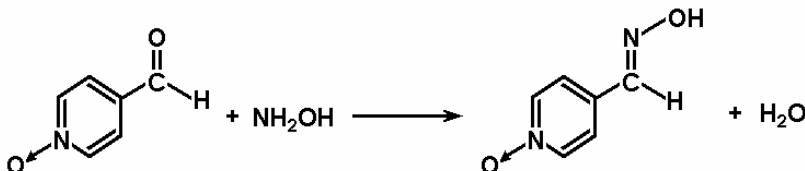
Związek **B** to kwas nikotynowy (3-pirydynokarboksylowy), który powstaje w wyniku degradacji podstawnika w pozycji 3 pierścienia pirydynowego w nikotynie, w warunkach reakcji utleniania (stąd nazwa zwyczajowa tego kwasu). O położeniu grupy karboksylowej w pozycji 3 wnioskujemy poza tym z widma  $^1H$  NMR. Sygnał protonu w pozycji 2 jest singletem (w rzeczywistości jest on nieco rozszczepiony wskutek sprzężeń dalekiego zasięgu z pozostałymi protonami aromatycznymi w cząsteczce).

**c.**

d.

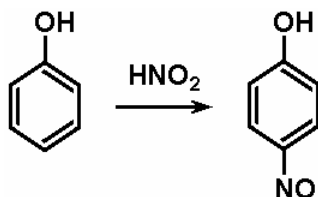


e.



Produktem reakcji aldehydów z hydroksyloaminą są oksymy.

f.



### Punktacja:

a. Za poprawne wzory strukturalne związków A, B, C i D	4 × 1 pkt. = 4 pkt.
b. Za uzasadnienia wyprowadzonych struktur A, B, C i D	4 × 1 pkt. = 4 pkt.
c. Za schemat reakcji otrzymywania związku A z benzenu	1 pkt.
d. Za schemat reakcji związku D z odczynnikiem Tollensa	1 pkt.
e. Za schemat reakcji związku D z hydroksyloaminą (NH <sub>2</sub> OH)	1 pkt.
f. Za schemat reakcji otrzymywania związku C z fenolu	1 pkt.
RAZEM	12 pkt.

Uwaga do odpowiedzi na podpunkty c. – f.: wyżej zostały podane przykładowe zapisy schematów reakcji. Za inne, poprawne wersje tych zapisów należy przyznawać również po 1 pkt.

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

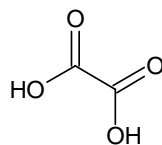
a. Produktem utlenienia związku A jest kwas glukonowy, co wskazuje na to, że związkiem A była D-glukoza.



Fakt, że koniferyna poddana działaniu β-glikozydazy hydrolizuje do glukozy, świadczy o tym, że glukoza jest połączona z aglikonem wiązaniem β-glikozydowym.

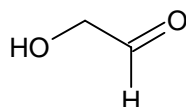
Jednym z 2 produktów (występujących w stosunku 1:1) reakcji ozonolizy, prowadzonej w warunkach redukujących, jest aldehyd (związek **C**), więc substratem tej reakcji był alken (związek **B**). Drugim produktem mógł być aldehyd lub keton (związek **D**).

Powstanie związku cyklicznego **F** wskazuje, że do reakcji z glikolem etylenowym został użyty kwas etanodiowy **E**, który w reakcji z chlorkiem tionylu został przeprowadzony w chlorek kwasowy.



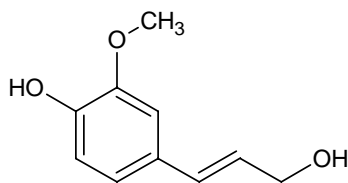
**E**

Otrzymanie kwasu etanodiowego, w wyniku utlenienia związku **D**, świadczy o tym, że w związku tym występuje co najmniej jedna grupa aldehydowa (produkt ozonolizy) i może występować druga grupa aldehydowa albo grupa karboksylowa, bądź hydroksylowa. Ostatnia informacja w zadaniu (związek zawiera 2 pierwszorzędowe grupy hydroksylowe) wskazuje, że w związku **D** występuje grupa hydroksylowa. Jego wzór jest więc następujący:



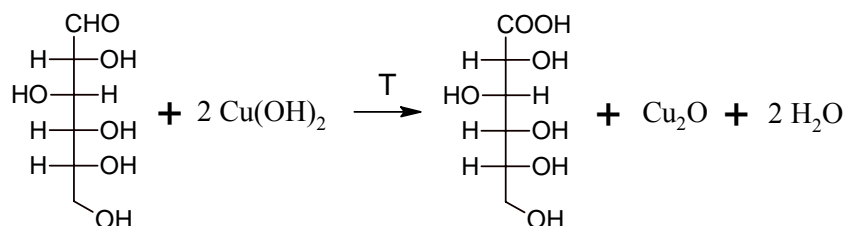
**D**

Analiza produktów ozonolizy oraz informacja o konfiguracji **E** prowadzi do następującej struktury związku **B**:

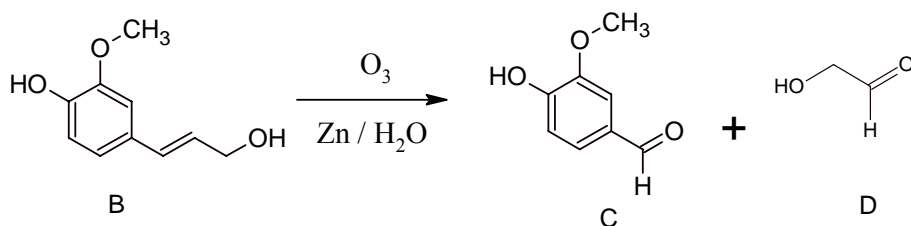


**B**

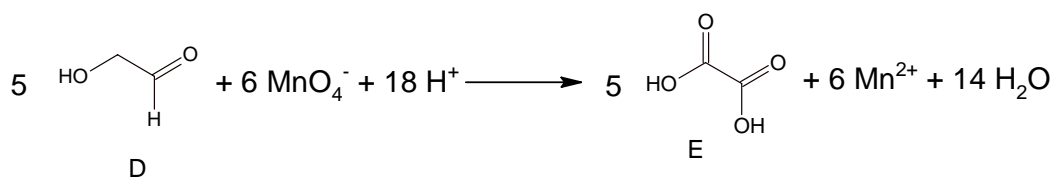
**b.** W wyniku reakcji związku **A** z wodorotlenkiem miedzi(II) powstaje kwas glukonowy:



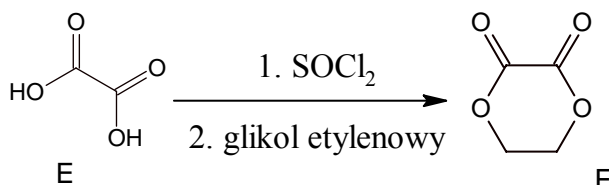
**c.** Reakcja ozonolizy ma następujący przebieg:



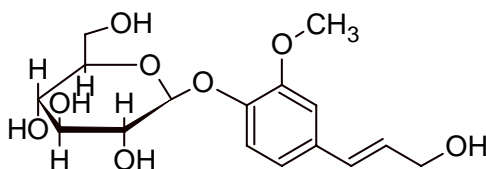
d. Reakcję utleniania związku **D** można opisać równaniem:



e. Związek **E** ulega przemianie w związek **F**, zgodnie ze schematem:



f. Wzór koniferyny można przedstawić następująco:



**Punktacja:**

a. Za podanie wzorów strukturalnych związków <b>A</b> , <b>B</b> , <b>D</b> , <b>E</b> , z uzasadnieniem	4 x 1 pkt = 4 pkt.
b. Za napisanie równania reakcji związku <b>A</b> , z wodorotlenkiem miedzi i nazwę produktu	2 pkt.
c. Za przedstawienie schematu ozonolizy	1 pkt.
d. Za napisanie równania reakcji utleniania związku <b>D</b>	2 pkt.
e. Za przedstawienie schematu przemiany <b>E</b> w <b>F</b>	1 pkt.
f. Za prawidłowy wzór koniferyny uwzględniający konfigurację	2 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>12 pkt.</b>