



Etap 0

Zadania teoretyczne

CZĘŚĆ A: Zadania obowiązkowe

Zadanie 1A

Pierwiastki i ich zastosowania

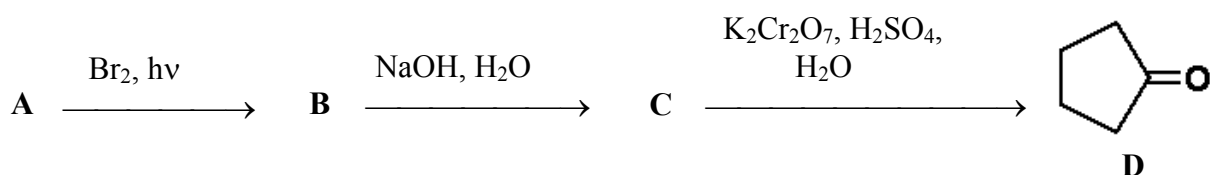
Każdy z następujących pierwiastków: H, F, Al, P, S, Zn, As, Co, Ag, Pt znajduje określone zastosowania praktyczne, bezpośrednio jako pierwiastek lub w związku chemicznym. Twoim zadaniem będzie przypisanie każdego z tych pierwiastków do jednego z wymienionych poniżej zastosowań, które jest dla niego najbardziej typowe.

1. Katalizatory samochodowe.
2. Materiały fotograficzne.
3. Elementy półprzewodnikowe.
4. Środki zmiękczające wodę.
5. Środki powierzchniowo czynne, detergenty.
6. Składnik past do zębów.
7. Prawdopodobne paliwo przyszłości.
8. Radioterapia przeciwnowotworowa.
9. Składnik baterii jednorazowego użytku.
10. Materiały polerskie.

Zadanie 2A

Synteza organiczna

Analizując podany niżej ciąg reakcji zidentyfikuj związki A - C.



Podaj nazwy systematyczne związków A - D.

Zadanie 3A

Równowagowy stopień przemiany. Wpływ ciśnienia i rozcieńczenia gazem obojętnym.

Wartość stałej równowagi reakcji rozkładu N_2O_4 w temperaturze 325 K wynosi $K = 1$. Poddano reakcji:

- a) czysty N_2O_4
- b) mieszaninę N_2O_4 i gazu obojętnego (np. argonu) w stosunku molowym 1 : n

Przyjmując, że układ ma charakter gazu doskonałego, oblicz równowagowy stopień α przemiany dla przypadku a) jako funkcję ciśnienia całkowitego w stanie równowagi i zilustruj odpowiednim wykresem $\alpha = f(p_c)$. W analogiczny sposób wykonaj obliczenia w punkcie b) dla różnych składów początkowych. Przedstaw wyniki graficznie w postaci zależności $\alpha = f(n)$. Przyjmij, że w stanie równowagi ciśnienie całkowite w obu przypadkach jest równe standardowemu, tj. wynosi $p_c = p^\circ = 1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa}$. Wyciągnij wnioski dotyczące wpływu ciśnienia i rozcieńczenia gazem obojętnym na skład równowagowy mieszaniny reakcyjnej.

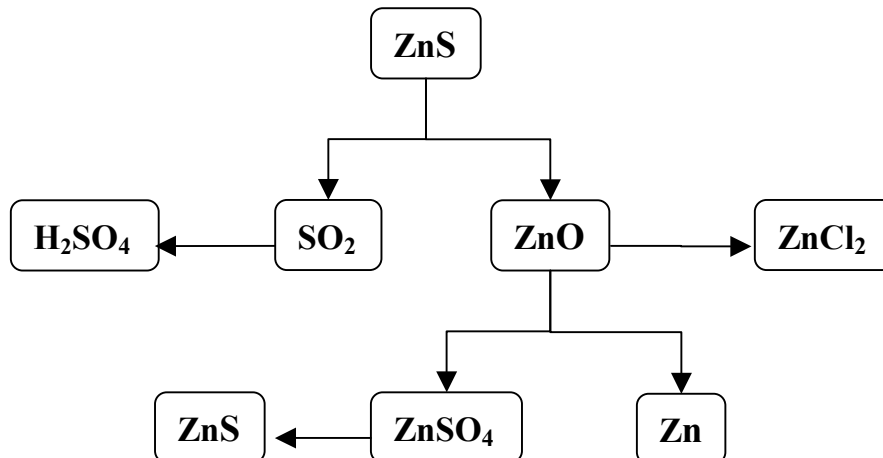
Zadanie 4A

Otrzymywanie związków cynku

Rudy cynkowe występują w przyrodzie głównie w postaci blendy cynkowej ZnS (sfalerytu lub walcytu). Zawierają one jednak tak znaczne domieszki tzw. złoże, że aby otrzymać z nich czysty cynk lub jego pochodne należy poddać rudę procesowi flotacji. Na przedstawionym poniżej schemacie zaprezentowano szereg substancji, które można otrzymać w wyniku przeróbki blendy cynkowej.

Dysponujesz wzbogaconą rudą cynkową oraz wodą, węglem (koksem), tlenem z powietrza, gazowym chlorowodorem oraz wszelkimi niezbędnymi urządzeniami.

1. Zaproponuj schemat procesów pozwalających na uzyskanie wszystkich podanych poniżej związków. Napisz równania reakcji opisujące te procesy.
2. Podaj nazwy systematyczne wszystkich otrzymywanych substancji.
3. Ile metalicznego cynku i kwasu siarkowego można otrzymać z 1 tony blendy cynkowej zawierającej 55% właściwego minerału. Załóż 30% wydajność otrzymywania metalicznego cynku oraz 90% wydajność otrzymywania kwasu siarkowego(VI).



Zadanie 5A

Analiza tlenu

Pewien tlenek **X**, jest ciemnobrunatną substancją stałą, o dość wysokim przewodnictwie elektrycznym, trudno rozpuszczalną w wodzie. Rozpuszcza się w gorącym kwasie solnym z wydzielaniem chloru (i), z ewentualnym wydzielaniem osadu (w zależności od temperatury i ilości kwasu) oraz gorącym stężonym roztworze NaOH lub KOH (ii). W obecności HNO₃ nadaje roztworowi jonów Mn²⁺ fioletoworóżowe zabarwienie (iii). Zidentyfikuj tlenek **X**, zapisz jonowo równania reakcji (i), (ii), (iii).

Tlenek ten stanowi niezbędny element urządzenia wchodzącego w skład każdego samochodu. Jakie to urządzenie? Wyjaśnij rolę związku **X**.

Zadanie 6A**Teoretyczna temperatura płomienia**

Przedmiotem rozważań jest proces spalania węglowodorów takich jak etan i acetylen w powietrzu. W celu zapewnienia całkowitego spalania korzystne jest użycie utleniacza w 2-krotnym nadmiarze. Na podstawie poniższych danych termodynamicznych (entalpii tworzenia i pojemności cieplnych pod stałym ciśnieniem) należy obliczyć teoretyczną temperaturę płomienia T_k , tj. odpowiadającą procesowi ściśle adiabatycznemu i izobarycznemu ($p = 1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa}$). Temperatura początkowa $T_0 = 298 \text{ K}$. Dla uproszczenia można przyjąć, że powietrze jest mieszaniną azotu i tlenu w stosunku molowym 4:1.

Dane dla temperatury 298 K

	$\Delta H_{\text{tw}} [\text{kJ mol}^{-1}]$	$c_p [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}$	-85	-
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$	227	-
$\text{N}_{2(\text{g})}$	0	29
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	29
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393	37
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-242	34

Zadanie 7A**Budowa związku naturalnego**

Z błon komórkowych wyodrębniono kwas fosfatydowy **A** w postaci soli disodowej. Całkowita hydroliza tego związku prowadzi do otrzymania kwasu fosforowego, glicerolu i kwasu tłuszczowego o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym. Z próbki 10,00 mg tej soli związku **A**, otrzymuje się w wyniku analizy elementarnej (spaleniowej) 22,89 mg CO_2 i 8,99 mg H_2O . Zawartość fosforu wynosi 4,13 %. Podaj wzór strukturalny uproszczony (grupowy) kwasu fosfatydowego **A**.

Masy molowe przyjmując z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku.

Zadanie 8A**Zmiany pH roztworów wodnych**

Oblicz pH roztworów powstałych w wyniku opisanych niżej czynności:

- przygotowano 50 cm^3 0,2 mol/dm^3 roztworu chlorku amonu,
- tak otrzymany roztwór rozcieńczono 2-krotnie,
- do tego roztworu dodano 10 cm^3 0,5 mol/dm^3 roztworu NaOH,
- dodano jeszcze jedną porcję 10 cm^3 0,5 mol/dm^3 roztworu NaOH.

$$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,2$$

Zadanie 9A**Izomeria**

Narysuj uproszczone (grupowe) wzory strukturalne wszystkich izomerów konstytucyjnych alkanu o wzorze sumarycznym C_6H_{14} . i podaj ich nazwy. Podaj liczbę produktów monochlorowania (ewentualne pary enancjomerów należy liczyć jako jeden produkt), które można otrzymać z każdego z tych izomerycznych alkanów. Podaj wzory (grupowe) tych produktów monochlorowania, które będą wykazywały czynność optyczną.

CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne

Zadanie 1B

Rozpuszczalność a iloczyn rozpuszczalności

Oblicz rozpuszczalność molową w wodzie następujących związków: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i Hg_2Cl_2 .

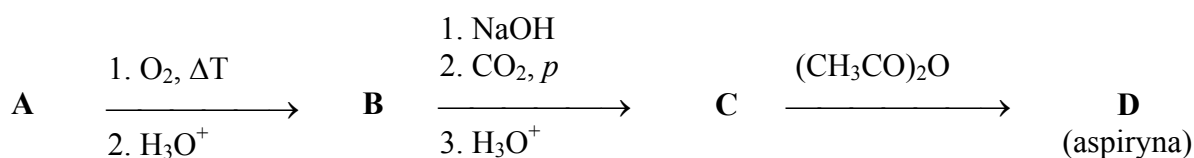
Iloczyny rozpuszczalności, K_{s0} wynoszą:

$2 \cdot 10^{-13}$ ($\text{Mn}(\text{OH})_2$); $5 \cdot 10^{-34}$ ($\text{In}(\text{OH})_3$); $1 \cdot 10^{-41}$ ($\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$); $1,3 \cdot 10^{-18}$ (Hg_2Cl_2)

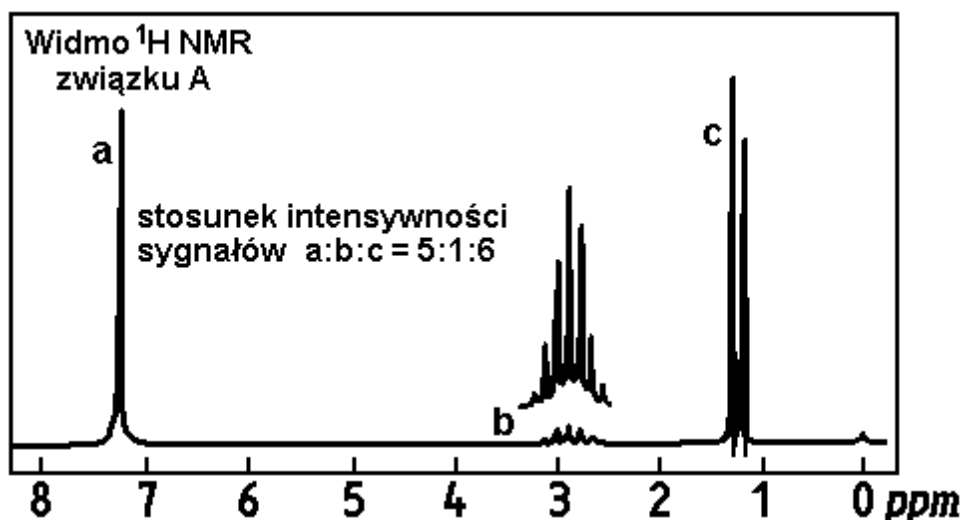
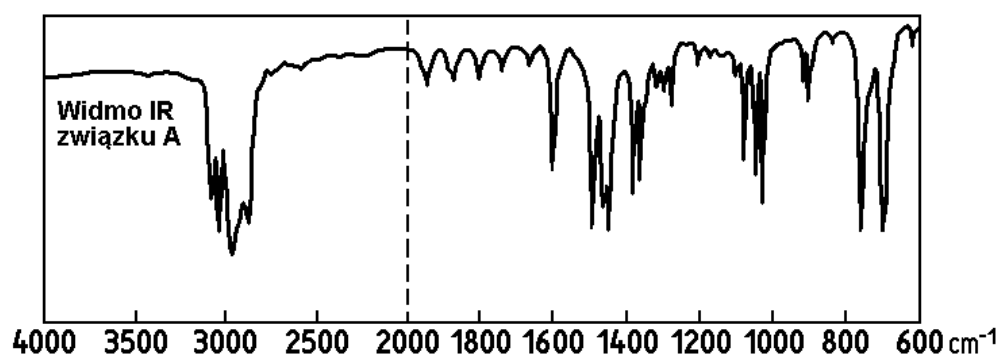
Zadanie 2B

Synteza związków fizjologicznie czynnych

Jedną z opłacalnych metod przemysłowego otrzymywania związku **B** jest działanie tlenem z powietrza w wysokiej temperaturze na związek **A** i następnie rozkład produktu przejściowego pod działaniem kwasu. Związek **B** znajduje duże zastosowanie w przemyśle chemicznym, między innymi do syntezy leków. Podany poniżej ciąg reakcji stanowi przykład takiego wykorzystania związku **B**:



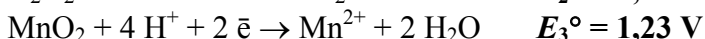
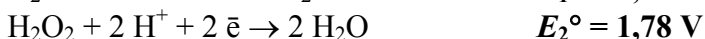
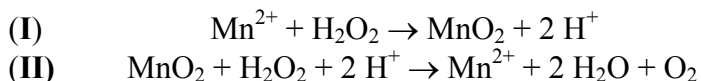
Podaj wzory strukturalne związków **A - D**. Widma IR (film cieczy) i ^1H NMR (w CDCl_3 z TMS jako wzorcem wewnętrznym) związku **A** pokazane są poniżej:



Zadanie 3B**Nadtlenek wodoru - utleniacz czy reduktor?**

Nadtlenek wodoru jest substancją o powszechnie znanych i wykorzystywanych właściwościach utleniających. Niemniej jednak, potencjalnie, może także ulegać utlenieniu z wydzielaniem tlenu cząsteczkowego.

a) Na podstawie podanych poniżej wartości potencjałów standardowych wskaż czy powinny przebiegać następujące reakcje:



b) Nadtlenek wodoru jest w normalnych warunkach substancją nietrwałą termodynamicznie. Napisz równanie reakcji rozkładu. Korzystając z danych i wyników obliczeń w punkcie a) oblicz jej entalpię swobodną ΔG (w kJ/mol H_2O_2) i skomentuj otrzymany wynik.

Zadanie 4B**Mieszanina oziębiająca**

1. Rozpuszczanie w wodzie pewnej bezwodnej, krystalicznej soli **X** następuje z wydzielaniem znacznych ilości ciepła. Jej forma uwodniona w trakcie tego samego procesu rozpuszczania, pochłania ciepło, co spowodowało, że mieszanina hydratu soli **X** z lodem stanowi układ oziębiający za pomocą którego, można uzyskać stosunkowo niską temperaturę.

Aby określić przybliżony skład stosowanej mieszaniny oziębiającej, 10,000g tej mieszaniny rozpuszczono w wodzie. Mieszaninę doprowadzono za pomocą roztworu amoniaku do pH = 6,0 i do tak otrzymanego roztworu dodano około 10% nadmiar jonów szczawianowych ▼ (A).

Uzyskany osad O_1 odsączono, przemyto roztworem szczawianu amonu i prażono w temperaturze 500 °C ▼ (B).

Do roztworu R_1 pozostałego po odsączeniu osadu O_1 dodano nadmiaru azotanu(V) srebra ▼ C.

Uzyskaną mieszaninę osadów oddzielono od roztworu, przemyto wodą, po czym dodano do niej nadmiar HCl o stężeniu 2 mol/dm³ ▼ (D).

Nierozpuszczalny w kwasie osad O_2 oddzielono od roztworu, przemyto wodą i suszono w temperaturze 120°C, zaś uzyskany po oddzieleniu osadu O_2 , roztwór R_2 , ogrzano do około 70°C, po czym miareczkowano roztworem KMnO_4 o stężeniu 0,05000 mola/dm³ do wystąpienia trwałego słabo różowego zabarwienia ▼ (E).

Masa osadu O_1 po procesie prażenia wyniosła 2,525g zaś do miareczkowania roztworu R_2 zużyto 6 cm³ roztworu KMnO_4 .

Wiedząc, że:

- wodny roztwór soli **X** nie reaguje z HCl, H_2S ani $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
- pierwiastek będący kationem w soli **X** barwi płomień palnika na ceglastoczerwono
- anion w soli **X** jest prostym jednopierwistkowym anionem
- dodanie do niewielkiej ilości roztworu soli **X** kilku kropel CCl_4 i następnie kilku kropel świeżo przygotowanej wody chlorowej nie powoduje zmiany zabarwienia warstwy organicznej
- hydrat soli **X** stosowany w mieszaninie oziębiającej ma masę molową równą 219,08g/mol.

- Napisz równania (o ile jest to możliwe w formie jonowej) wszystkich reakcji zaznaczonych znakiem ▼.
- Oblicz skład mieszaniny oziębiającej. Podaj sposób wykonania obliczeń.
- Podaj liczbę gramów szczawianu amonu wprowadzonego w początkowej fazie do 10g roztworu soli **X**.
- Podaj wzór chemiczny oraz nazwę hydratu soli **X**.
- Korzystając z danych zawartych w poniższej tabeli określ jaką minimalną temperaturę można osiągnąć za pomocą mieszaniny o składzie określonym w punkcie b.

CaCl ₂ g/g mieszaniny	5	10	15	20	25	30	32,5
Temp. zamarzania °C	-2,4	-5,9	-11,0	-16,6	-29,9	-48,0	-51,0

Zadanie 5B

Analiza produktów reakcji Williamsona

Roztargniony eksperymentator przeprowadził cztery syntezy różnych eterów stosując w tym celu metodę Williamsona. Kolby zawierające produkty reakcji podpisał kolejno 1, 2, 3 i 4. Niestety eksperymentator zapomniał zanotować nazwy związków, które udało mu się otrzymać. Przeglądając odczynniki na stole laboratoryjnym stwierdził, że w trakcie syntez mógł, (ale NIE musiał) korzystać z następujących związków: bromometan, bromoetan, chlorek *tert*-butylu (2-chloro-2-metylopropan), chlorek *izo*-propylu (2-chloropropan), chlorobenzen oraz etanolan sodu, metanolan sodu, *tert*-butanolan sodu, *izo*-propanolan sodu, fenolan sodu. Wykonał zatem widma ¹H NMR związków z kolb 1, 2, 3 i 4 co pozwoliło mu jednoznacznie stwierdzić, jakie etery udało mu się zsyntetyzować. W tabeli umieszczone są dane spektralne, jakie eksperymentator odczytał z widm NMR. Biorąc pod uwagę dostępne reagenty i widma NMR narysuj uproszczone wzory strukturalne i podaj nazwy eterów z kolb 1-4. Napisz równania reakcji otrzymywania tych eterów. W przypadku eterów niesymetrycznych pokaż dwie (teoretycznie) możliwe drogi syntezy, wskazując korzystniejszą z nich (należy uwzględnić tylko r. Williamsona). Wybór korzystniejszej drogi krótko uzasadnij.

Nr kolby	Przesunięcie chemiczne δ [ppm]	Multipletowość	Integracja
1	1,1	tryplet	3
	3,4	kwartet	2
2	0,9	dublet	6
	3,2	singlet	3
	4,0	septet	1
3	1,2	singlet	3
	3,2	singlet	1
4	3,7	singlet	3
	7,2	multiplet	5

Zadanie 6B

Badanie kinetyki reakcji metodą pomiaru ciśnienia całkowitego

Badano kinetykę reakcji rozkładu gazowego pięciotlenku azotu N₂O₅ mierząc ciśnienie całkowite w układzie zamkniętym w funkcji czasu. Wyniki pomiarów przedstawiono w poniższej tabeli. W chwili początkowej w układzie występował wyłącznie substrat.

<i>t</i> [min]	0	20	40	60	80	100	150	200	300	500
<i>p</i> _c [hPa]	430	461	490	517	544	569	625	678	763	881

- a) Napisz równanie reakcji rozkładu przyjmując, że jedynym produktem zawierającym azot jest dwutlenek azotu NO_2 .
- b) Zakładając, że reakcja jest pierwszego rzędu napisz wyrażenie na szybkość reakcji rozkładu N_2O_5 (równanie kinetyczne). Wyznacz stałą szybkości tej reakcji i potwierdź słuszność przyjętego założenia na podstawie wyników uzyskanych obliczeń.

Zadanie 7B

Struktura kryształów jonowych

W kryształach jonowych kationy i aniony są powiązane ze sobą dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym. Oddziaływania te nie są ukierunkowane i nie ulegają wysyceniu, dlatego struktura kryształu w dużej mierze zależy od stosunku promieni jonowych anionu, r_A i kationu, r_K . Im stosunek ten jest bliższy jedności, tym liczba koordynacyjna (liczba anionów bezpośrednio związanych z kationem) jest większa, jak obrazują to podane niżej relacje.

Dla $r_K/r_A > 0,732$ liczba koordynacyjna = 8,
 dla $0,414 < r_K/r_A < 0,732$ liczba koordynacyjna = 6,
 dla $0,225 < r_K/r_A < 0,414$ liczba koordynacyjna = 4,
 dla $0,155 < r_K/r_A < 0,225$ liczba koordynacyjna = 3.

Zakładając wartości promienia jonowego: 0,102 nm (dla Na^+), 0,167 nm (dla Cs^+), 0,181 nm (dla Cl^-), określ liczbę koordynacyjną i naszkicuj strukturę sieci kryształów jonowych NaCl i CsCl .

Zadanie 8B

Zastosowanie tiosiarczanu sodu w procesie fotograficznym

Tiosiarczan (VI) sodu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, jest substancją wykorzystywaną jako utrwalacz fotograficzny. Jego działanie polega na usuwaniu nienaświetlonego bromku srebra z emulsji przez tworzenie trwałych kompleksów z jonami Ag^+ .

Odbitka fotograficzna o formacie 13 x 18 cm, jest pokryta emulsją, w której zawartość srebra wynosi $0,4 \text{ mg/cm}^2$. Odbitka ta jest utrwalana w $0,25 \text{ dm}^3$ roztworu utrwalacza.

- a) Zapisz równanie reakcji przebiegającej w procesie utrwalania.
- b) Jakiej minimalnej ilości $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (w gramach) należy użyć w celu sporządzenia $0,25 \text{ dm}^3$ roztworu utrwalacza, aby mieć pewność, że utrwalanie będzie całkowite, tzn. że nienaświetlony AgBr zostanie całkowicie usunięty z emulsji ?

Iloczyn rozpuszczalności AgBr : $K_{\text{SO}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$

Stała trwałości kompleksu $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$: $\beta = 3,16 \cdot 10^{13}$

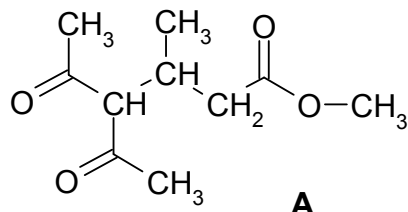
Zadanie 9B

Identyfikacja związków organicznych

Siedem różnych związków (1-7) poddano spalaniu, w wyniku czego, otrzymano dwutlenek węgla i wodę. Z jednogramowych próbek otrzymano po 2,2 g CO_2 i 0,72 g H_2O . Stosując spektrometrię mas ustalono, że pik molekularny w przypadku wszystkich próbek ma wartość $m/e = 100$. Narysuj wzory strukturalne wszystkich analizowanych związków wiedząc, że:

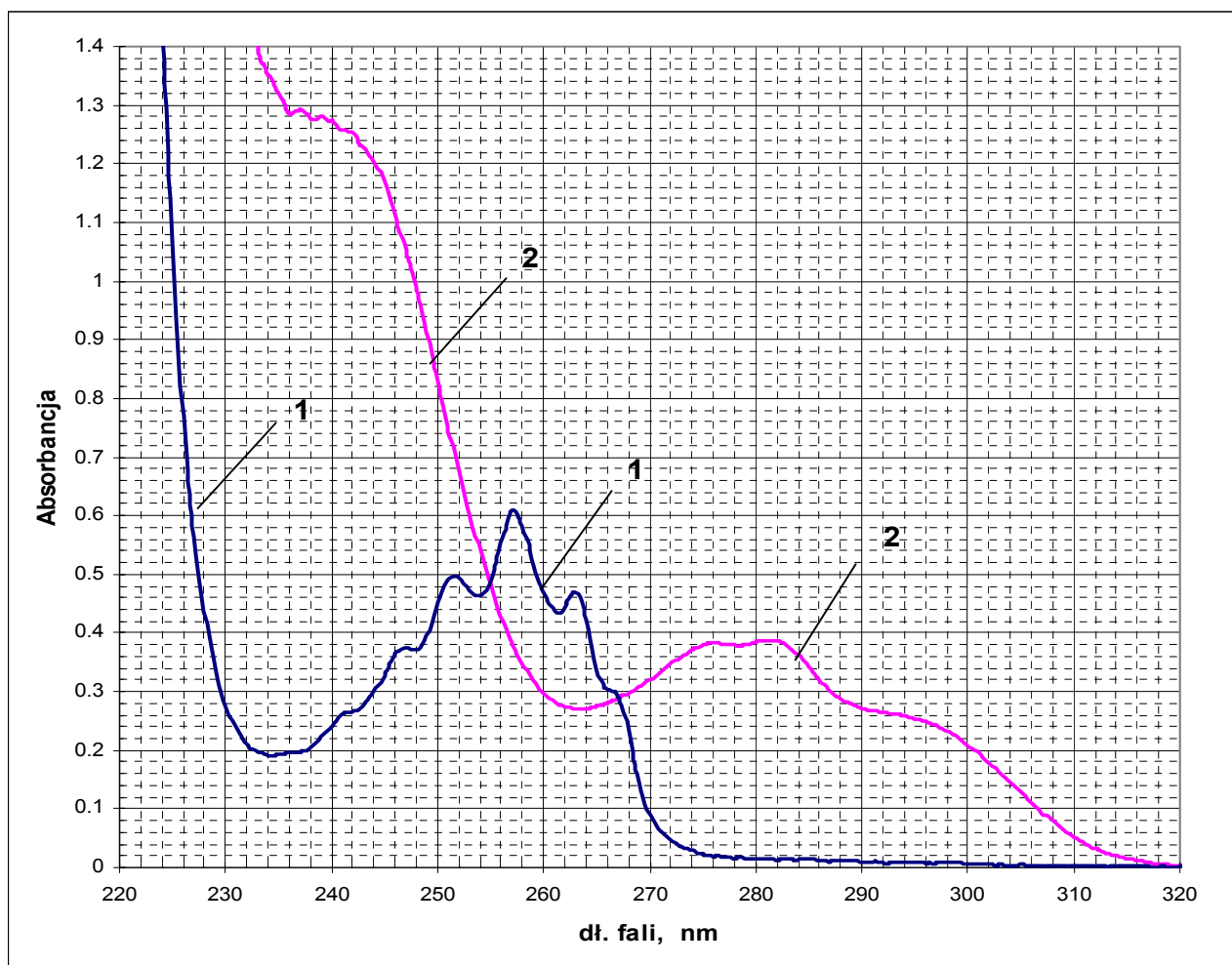
- Związek 1 i 2 reagują ze sobą (addycja Michaela), w wyniku czego powstaje przedstawiony na schemacie produkt A. Związek 1 daje pozytywny wynik w próbie jodoformowej.
- Związek 3 jest sześcioczłonowym związkiem cyklicznym. Pod wpływem zasady ulega hydrolizie do związku acyklicznego, który w kwaśnym środowisku może ponownie ulegać cyklizacji.

- Związek **4 i 5** dają pozytywny wynik w próbie Tollensa. W widmie $^1\text{H-NMR}$ tych związków obserwujemy po sygnały, przy czym w widmie związku **5** obserwujemy wyłącznie singlety. Związek **5** ma budowę cykliczną, a **4** - acykliczną.
- Związek **6** jest termodynamicznie trwalszym produktem reakcji Wittiga związku karbonylowego z ylidem fosforowym, który otrzymano z trifenylofosfiny i kwasu β -bromopropionowego.
- Związek **7** tworzy się w wyniku reakcji symetrycznego cyklopentenolu z kwasem nadbenzoesowym (nie uwzględniać możliwych stereoizomerów).



Zadanie 10B

Spektrofotometria UV-VIS



Na rysunku pokazano widma absorpcji wodnych roztworów dwóch aminokwasów fenyloalaniny (krzywa 1) i tyrozyny (krzywa 2). Roztwór fenyloalaniny ma stężenie $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, widmo zarejestrowano w kuvecie o długości drogi optycznej 50,0 mm. Stężenie roztworu tyrozyny wynosi $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, zaś długość drogi optycznej kuwety to 10,0 mm. Korzystając z danych odczytanych z rysunku wykonaj następujące polecenia:

- 1) wyznacz analityczne długości fali dla każdej substancji
- 2) dla wybranych długości fali oblicz molowe współczynniki absorpcji oraz absorpcje właściwe

- 3) czy wybrane długości fali są odpowiednie do oznaczania stężenia tych aminokwasów w ich mieszaninie, odpowiedź uzasadnij
- 4) zakładając porównywalne stężenia obydwu aminokwasów podaj, jakie może być ich maksymalne stężenie w mieszaninie, aby absorbancja w zakresie 250 – 270 nm dla roztworu zmierzonego w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm, nie była większa od 1.
- 5) Jaką transmitancję (przepuszczalność) będzie miał roztwór o stężeniu $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ tyrozyny i $30 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ alaniny przy długości fali 263 nm, jeśli dokonano pomiaru w kuwecie o długości drogi optycznej 2 cm.

Rozwiązania zadań etapu wstępnego

CZEŚĆ A - zadania obowiązkowe

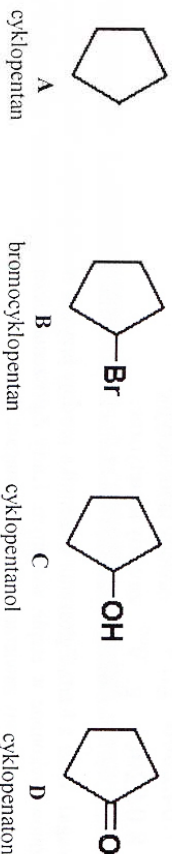
Zadanie 1A

Pierwiaszki i ich zastosowania

1. Pt. Katalizator ułatwiający pełne spalanie paliwa.
2. Ag. Tradycyjne materiały fotograficzne zawierają AgBr, który pod wpływem światła, a następnie wywołacza ulega redukcji do rozdrobnionego metalicznego srebra, odpowiedzialnego za zacementowanie obrazu.
3. As. Inym oprócz krzemu materiałem półprzewodnikowym stosowanym w elektronice jest arsenek galu, GaAs.
4. P. Niektóre fosforany, np. $P_3O_{10}^{5-}$ są ligandami kompleksującymi jony Ca^{2+} , dzięki czemu po dodaniu do twardej wody zapobiegają wytrącaniu trudno rozpuszczalnych związków wapnia, czyli zmiękcza ją wodę.
5. S. Ważną grupą środków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) są aniony zawierające część hydrofobową w postaci długiego łańcucha węglowodorowego oraz część hydrofilową: grupę sulfonową - najczęściej w postaci anionowej ($-SO_3^-$).
6. F. Pasty do zębów zawierają związki fluoru umożliwiające remineralizację szkliwa poprzez tworzenie trudno rozpuszczalnych związków wapnia z jonami F⁻.
7. H. Wódor dzięki małej masie, dużej wartości ciepła spalania (na jednostkę masy) i czystym produktom spalania (H_2O) może w przyszłości znaleźć szersze zastosowanie jako paliwo.
8. Co. Promieniotwórczy kobalt, ^{60}Co , stanowi źródło promieniotwórczości gamma (w tzw. bombie kobaltowej), stosowane do niszczenia komórek nowotworowych.
9. Zn. W zwykłych bateriach jednoznacznych (Leclanche'go) cynk jest anodą ulegającą utlenianiu w czasie pracy ogniw.
10. Al. Bardzo twardy korund, Al_2O_3 , stanowi składnik materiałów polerskich.

Zadanie 2A

Synteza organiczna



Zadanie 3A

Równowagowy stopień przemiany. Wpływ ciśnienia i rozcieńczenia gęstem obojętnym

a) Sporządzamy bilans materiałowy przyjmując jako podstawę 1 mol N_2O_4 .

	liczba moli		równowagowy utłamek molowy x	
	przed reakcją	zmiana	w równowadze	
N_2O_4	1	$-\alpha$	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$
NO_2	0	2α	2α	$2\alpha/(1+\alpha)$
sumarycznie	1	α	$1+\alpha$	-

Zapisujemy wyrażenie na stałą równowagi w powiązaniu ze stopniem przemiany i ciśnieniem całkowitym w stanie równowagi:

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4} P^\circ} = \frac{(x_{NO_2} P_c)^2}{x_{N_2O_4} P_c P^\circ} = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} \cdot \frac{P_c}{P^\circ} = \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right)^2 \div \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right) \cdot \frac{P_c}{P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \cdot \frac{P_c}{P^\circ}$$

Dalsze przekształcenia, po podstawieniu wartości liczbowych $K = 1$ i $P^\circ = 1$ bar prowadzą do wyrażenia na stopień przemiany:

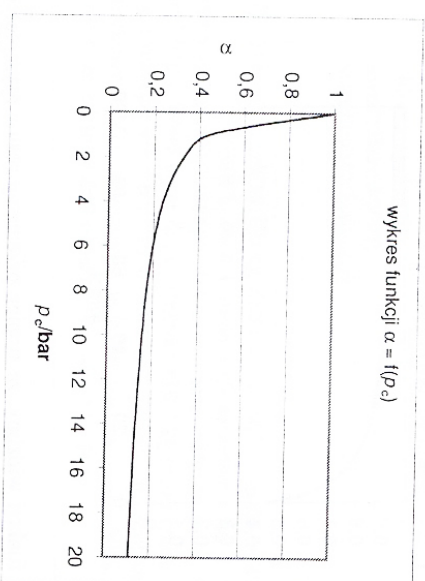
$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = K \cdot \frac{P_c}{P^\circ} = 1$$

$$4\alpha^2 P_c = 1 - \alpha^2$$

$$\alpha^2(1+4P_c) = 1$$

$$\alpha = \pm \frac{1}{\sqrt{1+4P_c}}$$

Oczywiście tylko dodatni pierwiastek ma sens fizyczny. Jak widać stopień przemiany maleje wraz ze wzrostem ciśnienia całkowitego. Poniżej przedstawiono wykres funkcji $\alpha = f(P_c)$:



Na podstawie przebiegu funkcji można stwierdzić, że stopień przemiany początkowo bardzo silnie maleje ze wzrostem ciśnienia (w przedziale od 0 do ok. 2-4 bar). Dalszy wzrost ciśnienia ma już mniejszy wpływ.

b) Sporządzając bilans materiałowy analogicznie jak w punkcie a) uzyskujemy:

	liczba moli		równowagowy utłamek molowy x	
	przed reakcją	zmiana	w równowadze	
N_2O_4	1	$-\alpha$	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/(1+\alpha+n)$
NO_2	0	2α	2α	$2\alpha/(1+\alpha+n)$
gaz ob. (np. Ar)	n	n	n	$n/(1+\alpha+n)$
sumarycznie	1	α	$1+\alpha+n$	-

Zapisujemy wyrażenie na stałą równowagi analogicznie jak w punkcie a) uwzględniając inną postać wyrażen na utłamek molowe reagentów w stanie równowagi:

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4} P^\circ} = \frac{(x_{NO_2} P_c)^2}{x_{N_2O_4} P_c P^\circ} = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} \cdot \frac{P_c}{P^\circ} = \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha+n} \right)^2 \div \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha+n} \right) \cdot \frac{P_c}{P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha+n)(1-\alpha)} \cdot \frac{P_c}{P^\circ}$$

Dalsze przekształcenia, po podstawieniu wartości liczbowych K , p_c , p° prowadzą do wyrażenia na stopień przemiany:

$$\frac{4\alpha^2}{(1+\alpha+n)(1-\alpha)} = 1$$

$$4\alpha^2 = 1 + \alpha + n - \alpha - \alpha^2 - n\alpha$$

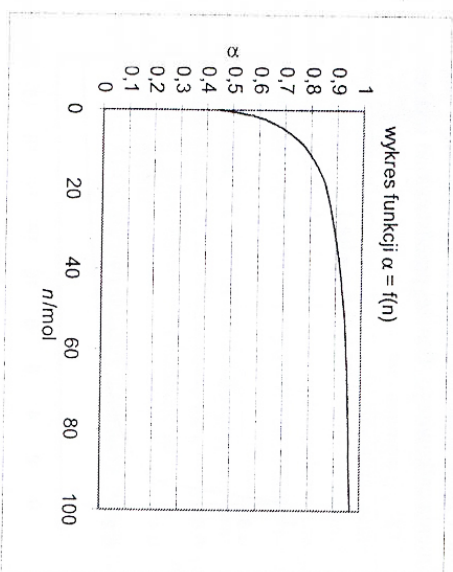
$$5\alpha^2 + n\alpha - (n+1) = 0$$

Jest to równanie kwadratowe ze względu na α . Rozwiązanie ma więc dwa pierwiastki.

$$\Delta = n^2 - 4 \cdot 5 \cdot (n+1) = n^2 + 20(n+1)$$

$$\alpha = \frac{-n \pm \sqrt{n^2 + 20(n+1)}}{10}$$

Jedynie wyrażenie zawierające znak + w sumie licznika ma sens fizyczny (nieujemne wartości α).



Analizując przebieg funkcji widzimy, że stopień przemiany rośnie asymptotycznie w miarę rozcieńczania gazem obojętnym od wartości $\alpha = 1/\sqrt{5} \approx 0,45$ dla układu bez tego gazu ($n=0$) do $\alpha = 1$ dla układów nieskończone rozcieńczenia. Należy zauważyć, że wpływ ten jest szczególnie silny w początkowym przedziale do wartości $n < \text{ok. } 20$, dalsze rozcieńczanie jest już mniej efektywne.

Zadanie 4A

Otrzymywanie związków cynku

1. Dysponując blendą cynkową i tlenem z powietrza oraz odpowiednim piecem otrzymujemy (przez ich ogrzewanie w wysokiej temperaturze) ZnO i SO_2 .



/ 1 /



/ 2 /



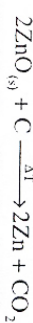
/ 3 /

Dysponując chłorowodorem, uzyskujemy ZnCl_2 .



/ 4 /

Z tlenku cynku otrzymujemy metaliczny cynk...



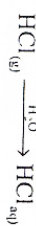
/ 5 /

...oraz siarczan cynku, stosując otrzymany uprzednio kwas siarkowy (VI)



/ 6 /

Wzbogacona ruda cynkowa może być także źródłem siarkowodoru



/ 7 /



/ 8 /

Siarczek cynku można uzyskać z ZnSO_4 w wyniku jego reakcji z siarkowodorem:



/ 9 /

Siarczek cynku jest rozpuszczalny już w niezbyt stężonych roztworach kwasu siarkowego. W celu jego wytrącenia, mieszaninę reakcyjną należy rozcieńczać wodą.

2. Nazwy systematyczne:

ZnS	-	siarczek cynku(II)
ZnO	-	tlenek cynku(II)
SO_2	-	ditenek siarki(IV), dwutlenek siarki
ZnCl_2	-	chlorek cynku(II)
H_2SO_4	-	kwas siarkowy(VI)
ZnSO_4	-	siarczan(VI) cynku(II)

3. Obliczenia

1 tona blendy cynkowej zawiera 550 kg ZnS i jest to 5643,6 mola tej substancji.

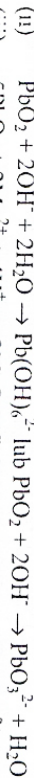
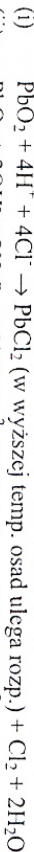
Z reakcji / 1 / i / 5 / wynika, że z 1 mola ZnS otrzymuje się 1 mol Zn . Ponieważ wydajność otrzymywania metalicznego cynku wynosi 30% więc z 5643,6 mola ZnS otrzymuje się 5643,6 * 0,3 = 1693 mole Zn , co stanowi 110,7 kg tego metalu.

Analogicznie z reakcji / 1 /, / 2 / i / 3 / wynika, że z 1 mola ZnS otrzymuje się również 1 mol kwasu siarkowego(VI). Wydajność tego procesu wynosi 90%. Proste obliczenia pozwalają stwierdzić, że z 1 tony ZnS uzyskuje się 498,2 kg H_2SO_4 .

Zadanie 5A

Analiza tlenku

Związek X to ditlenek ołowiu, PbO_2 .



PbO_2 , dzięki dość dobremu przewodnictwu i wysokiemu potencjelowi redoks wchodzi w skład akumulatora ołowiowego stanowiąc materiał elektrody – katody. W czasie rozładowywania akumulatora, w środowisku H_2SO_4 , przebiega reakcja redukcji:

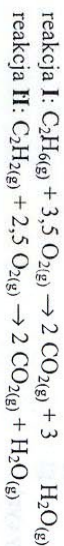


W czasie ładowania akumulatora przebiega reakcja odwrotna.

Zadanie 6A

Teoretyczna temperatura płonienia

Równania reakcji spalania:



Ponieważ założono adiabatyczność i izobaryczność procesu spalania, zmiana entalpii układu jest równa zeru. Proces ten można rozbić na 2 etapy:

1. izotermiczne ulewanie (w temp. $T_p = 298 \text{ K}$) z efektem ΔH_{sp}
2. zmiana entalpii mieszaniny produktów od T_p do poszukiwanej T_k z efektem ΔH_{prod}

$$\text{Sumaryczny efekt } \Delta H_{adiab} = \Delta H_{sp} + \Delta H_{prod} = 0$$

W dalszych rozważaniach przyjmujemy jako podstawę bilansu 1 mol węglowodoru. Obliczamy entalpie spalania:

$$\Delta H_{sp(I)} = 2 \Delta H_{w(CO_2)} + 3 \Delta H_{w(H_2O)} - \Delta H_{w(C_2H_6)} = 2 * (-393) + 3 * (-242) - (-85) = -1427 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{sp(II)} = 2 \Delta H_{w(CO_2)} + \Delta H_{w(H_2O)} - \Delta H_{w(C_2H_2)} = 2 * (-393) + (-242) - 227 = -1255 \text{ kJ}$$

W składzie mieszaniny produktów oprócz dwutlenku węgla i wody należy uwzględnić również nieprzereagowany tlen i azot:

	liczba moli produktów spalania reakcja I	reakcja II
$CO_{2(g)}$	2	2
$H_2O_{(g)}$	3	1
$O_{2(g)}$	3,5	2,5
$N_{2(g)}$	7*4 = 28	5*4 = 20

Zmianę entalpii produktów związaną ze zmianą temperatury obliczamy w oparciu o wartości c_p uwzględniając liczbę moli każdego ze składników:

$$\Delta H_{prod(I)} = [2 c_p(CO_2) + 3 c_p(H_2O) + 3,5 c_p(O_2) + 28 c_p(N_2)] (T_{k(I)} - T_0) = [2*37 + 3*34 + 3,5*29 + 28*29]/1000 * (T_{k(I)} - T_0) = 1,0895 * (T_{k(I)} - T_0)$$

$$\Delta H_{prod(II)} = [2 c_p(CO_2) + c_p(H_2O) + 2,5 c_p(O_2) + 20 c_p(N_2)] (T_{k(II)} - T_0) = [2*37 + 34 + 2,5*29 + 20*29]/1000 * (T_{k(II)} - T_0) = 0,7605 * (T_{k(II)} - T_0)$$

Po podstawieniu otrzymanych wyrażeń do wyrażenia na ΔH_{adiab} obliczamy poszukiwane wartości temperatury płomienia T_k :

$$-1427 + 1,0895 * (T_{k(I)} - T_0) = 0$$

$$T_{k(I)} = 298 + 1427/1,0895 = 1608 \text{ K}$$

$$-1255 + 0,7605 * (T_{k(II)} - T_0) = 0$$

$$T_{k(II)} = 298 + 1255/0,7605 = 1948 \text{ K}$$

Oczywiście warunek adiabatyczności trudno jest zrealizować i w praktyce temperatury płomienia są zawsze niższe od teoretycznych ze względu na wymianę ciepła z otoczeniem.

Zadanie 7A

Budowa związku naturalnego

- a) Ustalamy liczbę atomów węgla i wodoru w cząsteczce związku A.

$$M(CO_2) = 44,02 \text{ g/mol,}$$

w 22,89 mg CO_2 zawarte jest 22,89 : 44,02 = 0,520 mmola C.

$$M(H_2O) = 18,02 \text{ g/mol,}$$

w 8,99 mg wody zawarte jest 8,99 : 9,01 = 0,998 mmola H

W 10 mg związku A zawarte jest 0,413 : 30,97 = 0,0133 mmola P.

A zatem: C : H : P = 0,520 : 0,998 : 0,0133 $\approx$ 39,09 : 75,04 : 1 $\approx$ 39 : 75 : 1

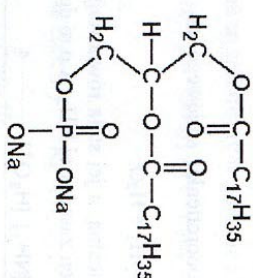
Wzór elementarny soli disodowej związku A można przedstawić następująco:



- b) Ustalamy wzór kwasu tłuszczowego.

Stwierdzamy, że wyprowadzony powyżej wzór jest wzorem sumarycznym, ponieważ jego wielokrotność zawierałaby zbyt dużą, jak na kwas fosfatydowy, liczbę atomów węgla i nie miałaby realnego sensu chemicznego. Na resztę glicerolu związanego w cząsteczce związku A przypada 3 atomy węgla i 5 atomów wodoru, a zatem na resztę kwasu tłuszczowego pozostaje 36 atomów węgla i 70 atomów wodoru. Wartości te odpowiadają dwóm reszkom kwasu oktadekanowego (stearynowego).

- c) Wzór strukturalny związku A (soli disodowej):



Zadanie 8A

Zmiany pH roztworów wodnych

- a) Jony NH_4^+ ulegają dysocjacji kwasowej zgodnie z równaniem reakcji



Stan równowagi tej reakcji określa równość

$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

gdzie K_a oznacza stałą dysocjacji kwasowej NH_4^+ (równą $10^{-9,2} = 6,31 \cdot 10^{-10}$), a wyrażenia w nawiasach kwadratowych - stężenia molowe odpowiednich reagentów odniesione do stężenia standardowego równego 1 mol/dm³.

Jeżeli wyrazimy stężenia poszczególnych reagentów poprzez stopień dysocjacji (α) oraz stężenie chlorku amonu (c):

$$[NH_3] = [H_3O^+] = \alpha \cdot c, \quad [NH_4^+] = c - \alpha \cdot c = (1 - \alpha)c,$$

to warunek równowagi można przedstawić w postaci

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

a zakładając, że jony amonowe ulegają w niewielkim stopniu dysocjacji ($\alpha \ll 1$) otrzymujemy jeszcze prostszą postać

$$K_a = \alpha^2 c,$$

z której można łatwo obliczyć stopień dysocjacji

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{6,31 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 5,62 \cdot 10^{-5}$$

Otrzymana wartość α jest istotnie mniejsza od jedności, co oznacza, że obliczenia są poprawne. Kontynuując obliczenia otrzymamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c = 5,62 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3,$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,12 \cdot 10^{-5}) = 4,95.$$

a stąd:

b) Po dwukrotnym rozcieńczeniu roztworu: $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Korzystając z uproszczonej postaci równania równowagi, podobnie jak w punkcie a), otrzymamy

$$\alpha = \sqrt{\frac{6,31 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,94 \cdot 10^{-5}.$$

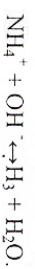
Ponieważ otrzymana wartość α jest również znacznie mniejsza od jedności, więc i w tym przypadku można obliczenia uznać za poprawne. Kontynuując obliczenia otrzymamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,94 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3,$$

$$\text{pH} = -\log(7,94 \cdot 10^{-6}) = 5,12$$

stąd:

c) Po dodaniu roztworu wodorotlenku sodowego do roztworu chlorku amonowego zajdzie reakcja



Reakcja ta jest reakcją odwracalną, a jej stała równowagi – co nie trudno dowiedzieć jest równa odwrotności stałej dysocjacji zasadowej NH_3 . A o to dowód:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{K_b} \quad \square$$

Znając wartości stałej dysocjacji kwasowej NH_4^+ ($K_a = 6,31 \cdot 10^{-10}$) oraz iloczyn jonowego wody ($K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$) nie trudno obliczyć wartość stałej dysocjacji zasadowej NH_3

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-10}} = 1,58 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{stąd: } K = \frac{1}{1,58 \cdot 10^{-5}} = 6,31 \cdot 10^4.$$

Duża wartość stałej równowagi wskazuje, że reakcja zobojętnienia jonów amonowych zajdzie praktycznie do końca, tzn. do wyczerpania któregoś z substratów.

W rozpatrywanym przypadku substratem tym będą jony wodorotlenowe:

ich początkowa ilość jest bowiem równa ilości dodanego NaOH , wynosi zatem 5 mmoli ($0,010 \text{ dm}^3 \cdot 0,5 \text{ mol/dm}^3$), podczas gdy początkowa ilość jonów amonowych jest dwukrotnie większa i wynosi 10 mmoli ($0,050 \text{ dm}^3 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3$). Oznacza to, że połowa początkowej ilości NH_4^+ ulegnie zobojętnieniu i powstanie 5 mmoli NH_3 oraz pozostanie 5 mmoli NH_4^+ .

Powstały roztwór jest roztworem buforowym, a jego pH można określić korzystając z przekształconej postaci równania określającego równowagę dysocjacji NH_4^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]};$$

po zlogarytmowaniu i zmianie znaku równanie to przybiera postać

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]},$$

a ponieważ wykazaliśmy, że $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ więc

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2.$$

d) Po dodaniu kolejnej porcji roztworu NaOH (kolejna porcja 5 mmoli jonów OH^-) reakcja zobojętniania jonów amonowych zakończy się wyczerpaniem zarówno jonów OH^- , jak i NH_4^+ , powstanie przy tym 10 mmoli NH_3 . Ponieważ łączna objętość roztworu wynosi:

$$50 \text{ cm}^3 + 50 \text{ cm}^3 + 10 \text{ cm}^3 + 10 \text{ cm}^3 = 120 \text{ cm}^3 \text{ czyli } 0,120 \text{ dm}^3,$$

więc w rezultacie otrzymamy roztwór słabej zasady NH_3 o stężeniu $c_2 = 0,010/0,120 = 0,083 \text{ mol/dm}^3$.

Warunek równowagi dla reakcji dysocjacji tej zasady

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

można przekształcić podobnie jak to zrobiliśmy w punkcie a), podstawiając

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_2, \quad [\text{NH}_3] = (1 - \alpha) c_2$$

otrzymamy

$$K_b = \frac{\alpha^2 c_2}{1 - \alpha},$$

a po uproszczeniu (zakładając, że $\alpha \ll 1$): $K_b = \alpha^2 c_2$;

stąd:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_2}} = \sqrt{\frac{1,58 \cdot 10^{-5}}{0,083}} = 0,014,$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_2 = 0,014 \cdot 0,083 = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

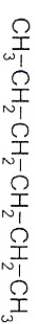
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1,15 \cdot 10^{-3}) = 2,94,$$

$$\text{a zatem: } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,06.$$

Zadanie 9A

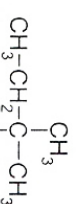
Izomeria

Jest pięć izomerów konstytucyjnych alkanu o wzorze C_6H_{14}

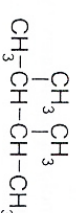


heksan

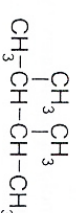
3 produkty
monochlorowania



2-metylopentan
5 produktów
monochlorowania



3-metylopentan
4 produkty
monochlorowania



2,2-dimetylobutan

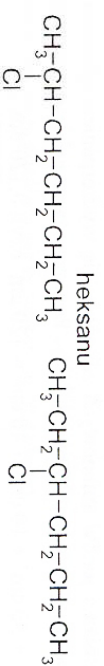
3 produkty
monochlorowania

2,3-dimetylobutan

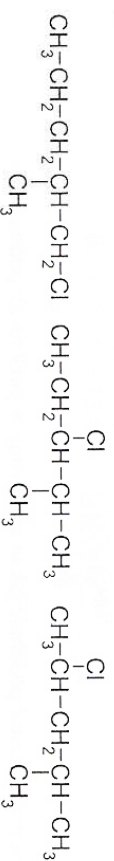
2 produkty
monochlorowania

Można z nich otrzymać 9 chiralnych produktów monochlorowania:

chiralne produkty monochlorowania:



2-metylopentanu

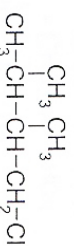


3-metylopentanu



2,2-dimetylobutanu

2,3-dimetylobutanu



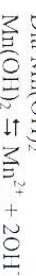
CZEŚĆ B - zadania fakultatywne

Zadanie 1B

Rozpuszczalność a iloczyn rozpuszczalności

Rozpuszczalność molową oznaczamy symbolem S .

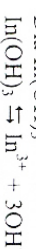
Dla $\text{Mn}(\text{OH})_2$



Przyjmując $[\text{Mn}^{2+}] = S$ oraz $[\text{OH}^-] = 2S$, otrzymujemy:

$$K_{s0} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3, \text{ czyli } S = (K_{s0}/4)^{1/3}, S = (2 \cdot 10^{-13}/4)^{1/3} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Dla $\text{In}(\text{OH})_3$



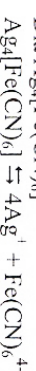
Przyjmując $[\text{In}^{3+}] = S$ oraz $[\text{OH}^-] = 3S$, otrzymujemy:

$$K_{s0} = [\text{In}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = S(3S)^3 = 27S^4, \text{ czyli } S = (K_{s0}/27)^{1/4}, S = (5 \cdot 10^{-34}/27)^{1/4} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3.$$

Oznaczałoby to, że $[\text{OH}^-] = 3S = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$. W rzeczywistości $[\text{OH}^-]$ nie może być mniejsze niż w czystej wodzie, czyli $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$. Dlatego

$$K_{s0} = [\text{In}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = S \cdot (10^{-7})^3, \text{ Stąd, } S = 5 \cdot 10^{-34}/(10^{-7})^3 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$$

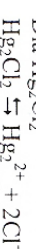
Dla $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Przyjmując $[\text{Ag}^+] = 4S$ oraz $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = S$, otrzymujemy:

$$K_{s0} = [\text{Ag}^+]^4[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = (4S)^4 \cdot S = 256S^5, \text{ czyli } S = (K_{s0}/256)^{1/5}, S = (1 \cdot 10^{-41}/256)^{1/5} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3.$$

Dla Hg_2Cl_2



Przyjmując $[\text{Hg}_2^{2+}] = S$ oraz $[\text{Cl}^-] = 2S$, otrzymujemy:

$$K_{s0} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3, \text{ czyli } S = (K_{s0}/4)^{1/3}, S = (1,3 \cdot 10^{-18}/4)^{1/3} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

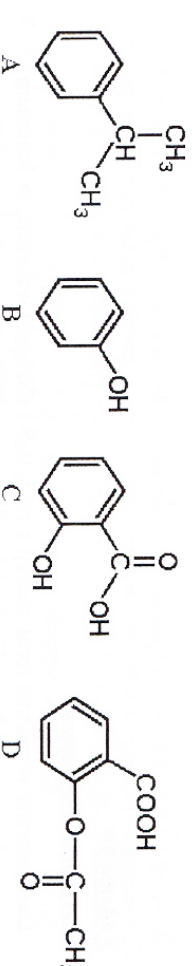
Zadanie 2B

Synteza związków fizjologicznie czynnych

a) Ustalamy wzór związku **A** na podstawie widm. W widmie ^1H NMR obserwujemy trzy grupy sygnałów. Sygnał przy ok. $\delta = 7,25$ ppm jest charakterystyczny dla układu aromatycznego, a jego intensywność wskazuje na monopodstawiony pierścień benzenowy. Brak rozszczepienia tego sygnału wyklucza obecność bezpośredniego wiązania pierścienia z atomem tlenu, azotu czy grupą karbonylową. Pozostałe sygnały w zakresie "alifatycznym" ($\delta = 1 - 3$ ppm) o stosunku intensywności 1:6 wskazują na obecność grupy izopropylowej o charakterystycznym sprzężeniu spinowym dublet - septet. W widmie w podczerwieni nie znajdujemy pasm grupy karbonylowej ani grupy OH czy NH , a tylko pasma charakterystyczne dla wiązań benzenu i grup alkilowych. Wniosek: związek **A** to izopropylobenzen (kumen).

b) Związek **D** czyli aspiryna to kwas acetylosalicylowy, który otrzymuje się w wyniku acetylowania kwasu salicylowego (*o*-hydroksybenzoesowego). Zatem związek **C** to właśnie kwas *o*-hydroksybenzoesowy. Z kolei, metodą otrzymywania kwasu salicylowego jest tzw. synteza Kolbego, polegająca na karboksylowaniu fenolanu. **A** więc związkiem **B** jest fenol.

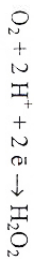
c) Wzory związków **A - D**:



d) Należy dodać, że reakcje **A** $\rightarrow$ **B** oraz **B** $\rightarrow$ **C** nie są typowymi reakcjami, o jakich się mówi w podręcznikach z podstaw chemii organicznej. Synteza **A** $\rightarrow$ **B** przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego z wewnątrzcząsteczkowym przegrupowaniem produktu pośredniego. Reakcja Kolbego zaś to szczególny przypadek podstawienia elektrofilowego w pierścieniu aromatycznym, możliwa do wykonania tylko pod ciśnieniem i w pierścieniu silnie aktywowanym, jakim jest jon fenolanowy.

Zadanie 3B**Nadlenek wodoru. Utleniacz czy reduktor?**

- a) Porównanie potencjałów standardowych. $E_2^\circ > E_3^\circ$, prowadzi do wniosku, że reakcja I powinna przebiegać, a zatem nadlenek wodoru powinien utleniać jony Mn^{2+} do MnO_2 . W drugim przypadku konieczne jest obliczenie potencjału standardowego E_4° reakcji:



Proces redukcji tlenu z utworzeniem wody możemy przedstawić jako proces dwuetapowy. Jego entalpia swobodna jest sumą entalpii swobodnych każdego z tych etapów:

$$\Delta G_1 = \Delta G_4 + \Delta G_2$$

Korzystając z relacji pomiędzy standardową entalpią swobodną i potencjałem standardowym $\Delta G^\circ = -zFE^\circ$ możemy napisać:

$$-4FE_1^\circ = -2FE_4^\circ - 2FE_2^\circ$$

Po przekształceniu obliczamy E_4° :

$$E_4^\circ = 2E_1^\circ - E_2^\circ = 2 \cdot 1,23 \text{ V} - 1,78 \text{ V} = 0,68 \text{ V}$$

W tym przypadku $E_3^\circ > E_4^\circ$, a zatem MnO_2 będzie utleniał nadlenek wodoru z wydzieleniem tlenu.

- b) Równanie reakcji rozkładu:



Reakcję tę można rozpisać na dwa procesy półokwowe:

utlenianie:



redukcja:



Aby obliczyć entalpię swobodną reakcji sumarycznej należy zastosować podany wyżej wzór biorąc różnicę potencjałów standardowych redukcji i utleniania. W przeliczeniu na 1 mol uzyskane wyrażenie należy dodatkowo podzielić przez 2:

$$\Delta G_{rozkl} = -zF(E_2^\circ - E_4^\circ)/2 = -2 \cdot 96487 \text{ C/mol} \cdot (1,78 \text{ V} - 0,68 \text{ V})/2 = -106,1 \text{ kJ/mol}$$

Silnie ujemna wartość ΔG_{rozkl} dowodzi, że nadlenek wodoru powinien ulegać całkowitemu rozkładowi. W istocie reakcja ta przebiega jednak szybko dopiero w obecności katalizatorów.

Zadanie 4B**Mieszaminy oziębiągca**

Dane zawarte w zadaniu (brak reakcji z HCl, H₂S i (NH₄)₂S) wskazują, że kationem soli X może być pierwiastek z IV, V lub VI grupy analitycznej. Jednak ceglastoczerwone zabarwienie płomienia wskazuje jednoznacznie na wapń.

Prostymi rozpuszczalnymi solami wapnia są: CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, CaS (słabo rozpuszczalny). Brak reakcji z HCl wskazuje, że solą tą nie jest siarczek. Brak zmiany zabarwienia warstwy organicznej po dodaniu wody chlorowej (Cl_{2(aq)}) wskazuje, że anionem w soli X jest anion chlorkowy. Szukana solą X jest więc CaCl₂.

- a) Równania reakcji



- b) Obliczenie składu mieszaniny:

Osad O₁ jest szczawianem wapnia. Osad ten w temperaturze 500°C ulega rozkładowi do węglań wapnia i CO. Zważonym osadem jest więc CaCO₃. Liczba moli jonów wapnia w próbce wynosi:

$$n_{Ca^{2+}} = \frac{m_{CaCO_3}}{M_{mol(CaCO_3)}} = \frac{2,525g}{100,09g/mol} = 0,0252mol \text{ Ca}^{2+}$$

Z tą liczbą moli związanych jest

$$n_{Cl^-} = 2 \cdot 0,0252mol = 0,0504 \text{ mole Cl}^- \text{ co stanowi}$$

$$m_{CaCl_2} = 0,0252mol \cdot 110,98g/mol = 2,797g \text{ CaCl}_2$$

Mieszaminy składała się z 2,797g CaCl₂ i 7,203g wody.

- c) Obliczenie liczby gramów dodanego szczawianu amonu:

Ilość jonów szczawianowych wprowadzonych do roztworu jest sumą ilości jonów wytrąconych w reakcji / 1 / oraz / 4/. Wytrącony w reakcji / 4 / szczawian srebra po rozpuszczeniu w kwasie jest odmierczkowywany za pomocą roztworu KMnO₄. Reakcja przebiega w proporcji 2mole KMnO₄ na 5moli H₂C₂O₄. Liczbę moli H₂C₂O₄ obliczamy

$$n_{H_2C_2O_4} = \frac{V_{KMnO_4} \cdot c_{KMnO_4} \cdot 5}{2} = 0,00075mol$$

Łączna ilość moli jonów szczawianowych wprowadzonych do roztworu równa się

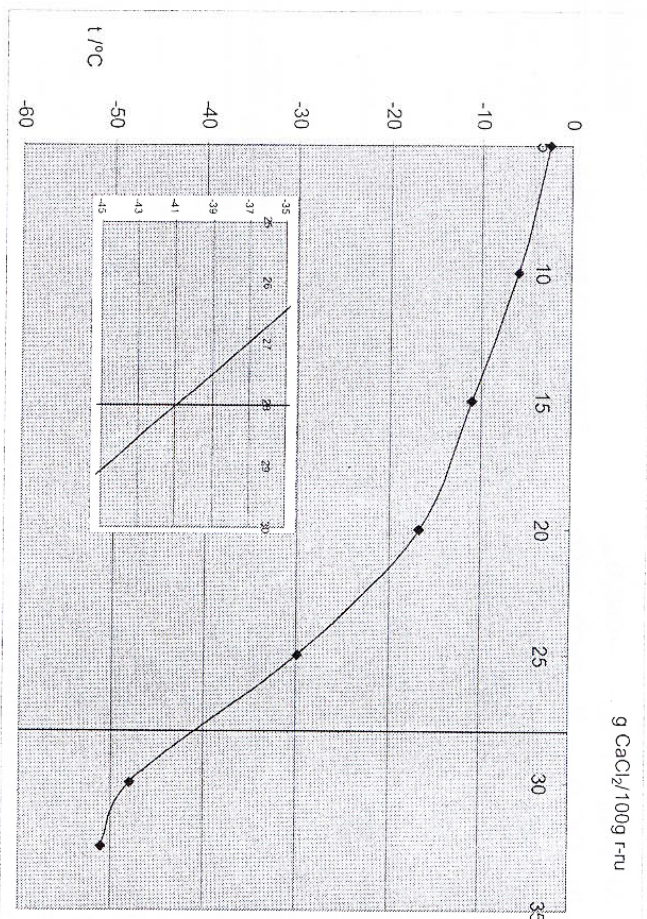
$$n_{C_2O_4^{2-}} = 0,00075 + 0,0252 = 0,002595mol$$

Co stanowi $m_{(NH_4)_2C_2O_4} = 0,002595mol \cdot 124,10g/mol = 0,322g$ szczawianu amonu.

- d) Ponieważ solą X jest CaCl₂ którego masa molowa wynosi 110,98g/mol różnica pomiędzy podaną w zadaniu masą molową hydratu i masą molową chlorku wapnia będzie stanowiła masę wody. W hydracie znajduje się więc $(219,08 - 110,98)/18 = 6$ moli wody.

Wzór hydratu to CaCl₂·6H₂O. Jego nazwa: 6-hydrat chlorku wapnia.

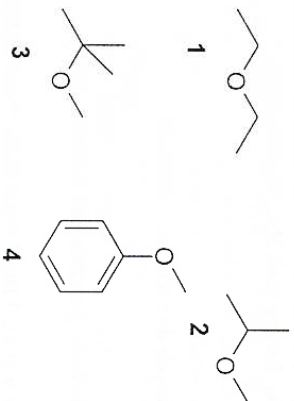
- e) Korzystając z zamieszczonego poniżej wykresu można określić, że minimalna temperatura możliwa do uzyskania dla zastosowanego mieszaniny wynosi -41°C



Zadanie 5B

Analiza produktów reakcji Willmanson

Na podstawie danych spektralnych oraz zestawu dostępnych odczynników możemy jednoznacznie zidentyfikować etery znajdujące się w kolumnach 1-4.



1. eter dietylowy
2. eter metylo-izo-propylowy
3. eter *tert*-butylowo-metylowy
4. eter fenylowo-metylowy

1. eter dietylowy

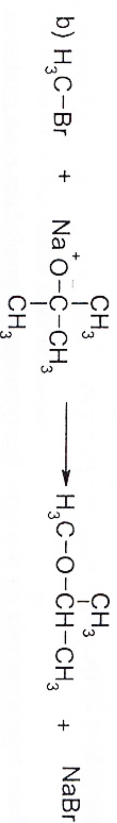
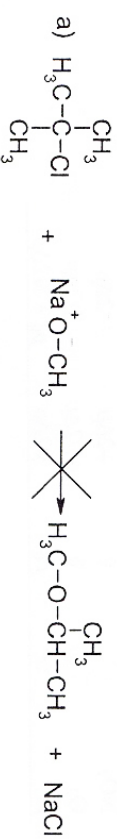


2. eter metylo-izo-propylowy



W przypadku a), gdy stosuje się chlorek izopropylu (drugorzędowy halogenek) w obecności jonów alkoholowych (stosunkowo silnej zasady), w znaczącym stopniu może zachodzić reakcja eliminacji (tworzy się alken), zamiast substytucji nukleofilowej co znacząco obniża wydajność reakcji otrzymywania eteru. Dlatego znacznie lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie reakcji b).

3. eter *tert*-butylowo-metylowy



W tym przypadku, w opcji a) w zatłoczonym przestrzennym chlorku *tert*-butylu będzie trudno zachodzić reakcja substytucji nukleofilowej, praktycznie wyłącznym produktem będzie alken (produkt eliminacji). W reakcji b) eter można otrzymać z dobrą wydajnością.

4. eter fenylowo-metylowy



Halogenki arylowe są mało reaktywne w reakcjach substytucji nukleofilowej dlatego też reakcja a) nie ma żadnego praktycznego znaczenia dla otrzymywania eterów. Jedyną możliwą drogą w tym przypadku jest reakcja b).

Zadanie 6B

Badanie kinetyki reakcji metodą pomiaru ciśnienia całkowitego

a) Równanie reakcji rozkładu:



b) Reakcja przebiega w fazie gazowej, więc szybkość reakcji można przedstawić jako zmianę

prężności cząstkowej substratu (lub dowolnego z produktów) w funkcji prężności cząstkowej substratu. Po uwzględnieniu rzędu reakcji otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$v = -\frac{dp_{N_2O_5}}{dt} = kp_{N_2O_5}, \quad k - \text{stała szybkości reakcji}$$

Scalkowanie tego wyrażenia prowadzi do liniowej zależności $\ln p_{N_2O_5}$ w funkcji czasu:

$$\ln p_{N_2O_5} = \ln p_0 - kt, \quad \text{gdzie } p_0 - \text{prężność początkowa } N_2O_5$$

Aby wyznaczyć stałą szybkości k , należy przedstawić prężność cząstkową N_2O_5 jako funkcję ciśnienia całkowitego. Sporządzamy odpowiedni bilans prężności cząstkowych i ciśnienia całkowitego:

	$t = 0$	zmiana	w czasie reakcji
N_2O_5	p_0	$-\Delta p$	$p_0 - \Delta p$
NO_2	0	$+2\Delta p$	$2\Delta p$
O_2	0	$+1/2\Delta p$	$1/2\Delta p$
p_c	p_0	$3/2\Delta p$	$p_0 + 3/2\Delta p$

$$\text{Stąd wyznaczamy } \Delta p = 2/3(p_c - p_0) \text{ i } p_{N_2O_5} = \frac{5}{3}p_0 - \frac{2}{3}p_c$$

Po podstawieniu tego wyrażenia do równania kinetycznego i odpowiednim przekształceniu obliczamy stałą szybkości k dla kolejnych punktów (t, p_c):

$$\ln \frac{p_0}{p_c} = \frac{5}{3}p_0 - \frac{2}{3}p_c$$

$$k = \frac{\ln \frac{p_0}{p_c}}{t}$$

Wyniki obliczeń przedstawiono w poniższej tabeli:

t [min]	20	40	60	80	100	150	200	300	500
$k \cdot 10^3$ [min ⁻¹]	2,46	2,44	2,42	2,43	2,43	2,40	2,43	2,42	2,40

$$\text{Wartość średnia } k_{sr} = 2,43 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$$

Uzyskane zbliżone wyniki świadczą, że założenie dotyczące rzędowości reakcji było słuszne.

Zadanie 7B

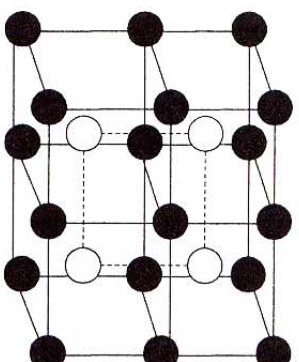
Struktura kryształów jonowych

Dla NaCl $r_K/r_A = 0,564$, czyli liczba koordynacyjna = 6.

Dla CsCl $r_K/r_A = 0,167/0,181 = 0,923 > 0,732$, czyli liczba koordynacyjna = 8.

Struktury sieci krystalicznej można przedstawić następująco:

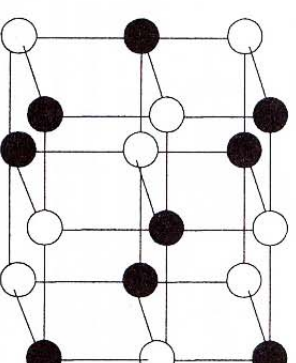
CsCl



● Cs⁺

○ Cl⁻

NaCl



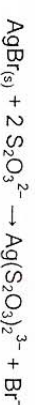
● Na⁺

○ Cl⁻

Zadanie 8B

Zastosowanie tiostarczynu sodu w procesie fotograficznym

a) Usuwanie bromku srebra z emulsji odbywa się zgodnie z równaniem reakcji



b) Ponieważ nie wiemy, jaka część bromku srebra nie została naświetlona, więc bezpiecznie będzie przyjąć, że powinniśmy dobrać takie stężenie tiostarczynu (VI) sodu, które zagwarantuje usunięcie całej ilości bromku zawartej w emulsji. Znając masę molową srebra (108 g/mol) oraz zawartość srebra w emulsji (0,4 mg/cm²) można łatwo obliczyć, że ilość moli srebra w emulsji odbitki fotograficznej o wymiarach 13 x 18 cm wynosi

$$n_{Ag} = \frac{13 \times 18 \times 0,4 \cdot 10^{-3}}{108} = 8,67 \cdot 10^{-4} \text{ mola,}$$

co w przeliczeniu na objętość roztworu ($v = 0,25 \text{ dm}^3$) prowadzi do stężenia

$$S = \frac{n_{Ag}}{v} = \frac{8,67 \cdot 10^{-4}}{0,25} = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol / dm}^3.$$

Zgodnie z podanym w punkcie a) równaniem reakcji taką wartość będzie miało stężenie jonów $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, a także jonów Br^-

$$S = [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [Br^-],$$

Ponieważ interesuje nas ilość $Na_2S_2O_3$ w utrwalczu, więc musimy obliczyć całkowitą ilość moli jonów $S_2O_3^{2-}$ w roztworze – zarówno tych, które zostały związane w kompleks $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, jak i tych, które pozostały niezwiązane, tj.

$$n_{S_2O_3^{2-}} = v \cdot (2 \cdot [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] + [S_2O_3^{2-}]) = v \cdot (2S + [S_2O_3^{2-}]).$$

Aby obliczyć stężenie niezwiązanych jonów $S_2O_3^{2-}$ w roztworze skorzystamy z równania określającego stan równowagi omawianej reakcji

$$K = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][Br^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = \left(\frac{S}{[S_2O_3^{2-}]} \right)^2$$

łatwo znajdujemy, że $[S_2O_3^{2-}] = \frac{S}{\sqrt{K}}$,

$$\text{stąd: } n_{S_2O_3^{2-}} = v \cdot S \left(2 + \frac{1}{\sqrt{K}} \right)$$

Jedyny problem to obliczenie wartości stałej równowagi K tej reakcji. Rozwiązanie tego problemu staje się proste, jeśli wziąć pod uwagę, że reakcja ta jest równoważna sumie reakcji



Nie trudno zauważyć, że reakcja R.1 jest reakcją tworzenia kompleksu $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, jej stała równowagi jest zatem stałą trwałości tego kompleksu, natomiast stała równowagi reakcji R.2 jest równa iloczynowi rozpuszczalności $AgBr(s)$. Ponieważ stała równowagi reakcji, która jest sumą kilku reakcji jest równa iloczynowi stałych równowagi tych reakcji, więc

$$K = \beta \cdot K_{so} = 3,16 \cdot 10^{13} \times 5,0 \cdot 10^{-13} = 15,8$$

$$a \quad n_{S_2O_3^{2-}} = 0,25 \times 3,47 \cdot 10^{-3} \times \left(2 + \frac{1}{\sqrt{15,8}} \right) = 1,953 \cdot 10^{-3} \text{ mola,}$$

stąd, znając masę molową $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (248,2 g/mol) łatwo znajdujemy, że minimalna ilość tego odczynnika, jakiej należy użyć do sporządzenia roztworu utrwalacza wynosi:

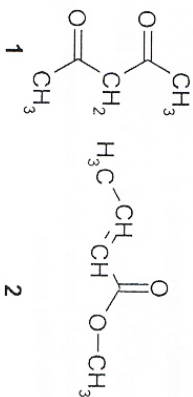
$$m_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 1,953 \cdot 10^{-3} \times 248,2 = 0,485 \text{ g.}$$

Zadanie 9B

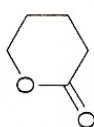
Identyfikacja związków organicznych

Masy molowe związków wynoszą 100 g/mol. Na podstawie analizy spaleninowej obliczamy wzory sumaryczne siedmiu izomerów. Z 0,01 mola związku uzyskivano 0,05 mola CO_2 i 0,04 mola H_2O . Oznacza to, że związek zawierał w jednej cząsteczce 5 atomów C i 8 atomów H. Suma mas tych składników to 68 u. 100 u – 68 u = 32 u, co stanowi masę dwóch atomów tlenu. Wzór sumaryczny siedmiu izomerów to $C_5H_8O_2$.

Addycja Michaela polega na ataku karbanionu na α,β -nienasycony związek karbonylowy. Karbanion generowany jest ze związku, który pod wpływem zasady jest zdolny utracić proton przylączony do atomu węgla, czyli jest tzw. C-H kwasem. Znajdąc przebieg reakcji i strukturę produktu ustalamy budowę substratów. Spośród nich tylko zw. 1 daje pozytywny wynik w próbie jodoformowej (jako metyloketon) i stąd wynika, który z substratów w reakcji addycji Michaela jest zw. 1, a który zw. 2.

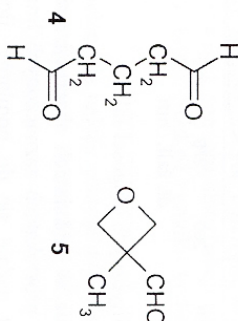


Na podstawie danych dotyczących związku 3 stwierdzamy, że jest to δ -laktone.

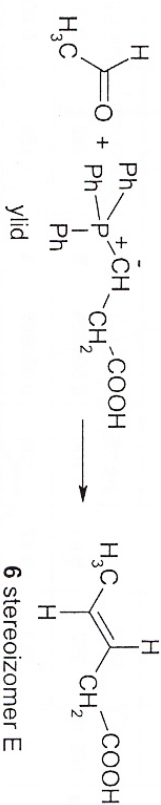


3

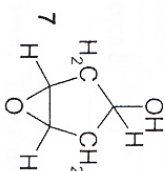
Związki 4 i 5 są aldehydami gdyż dają pozytywny wynik w próbie Tollensa. Co więcej, ze względu na małą ilość sygnałów w widmie NMR w stosunku do liczby protonów, związki te muszą zawierać pewne elementy symetrii (płaszczyna symetrii). W związku 5 grupy metwinocennych protonów są odseparowane, o czym wnioskujemy na podstawie braku sprzężeń pomiędzy nimi (wyłącznie singlety w widmie). Dodatkowa informacja o cyklicznej budowie zw. 5 i acyklicznej budowie zw. 4 jednoznacznie określa strukturę tych związków.



W reakcji trienylofosfiny z kwasem β -bromopropionowym powstanie ylid fosforowy o strukturze przedstawionej poniżej. Reaguje on ze związkiem karbonylowym tworząc wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Związek karbonylowy musi w tym przypadku składać się z dwóch atomów węgla (produkt musi mieć wzór sumaryczny $C_5H_8O_2$), więc jest to aldehyd octowy. Bardziej trwały termodynamicznie jest stereoisomer E związku 6.



Kwas nadbenzoesowy uległ wiązaniu podwójne w symetrycznym hydroksycyklopiencie w wyniku czego powstanie epoksyd.

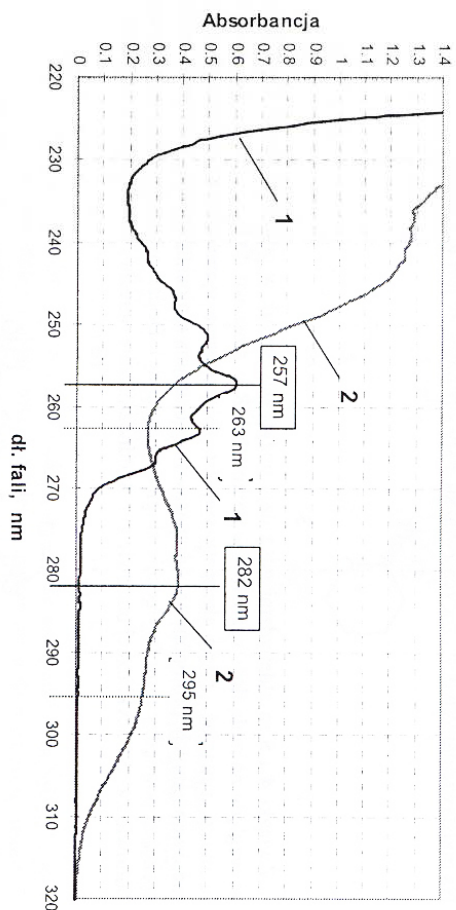


7

Zadanie 10B

Spektrofotometria UV-VIS

1. Wyznaczenie analitycznych długości fali dla czystych substancji pokazano na rys. 2



Rys. 2. Wyznaczanie analitycznych długości fali

Są to długości fali wyznaczone w maksimach absorpcji zaznaczone liniami ciągłymi, wartości długości fali podano w prostokątach zaznaczonych linią ciągłą. Widmo tyrozyny w obszarze 235-245 nm nieczyli nadaje się do pomiarów ilościowych, ze względu na występujące szumy.

2. Dla wybranych długości fali odczytuje się absorbancję poszczególnych rozwiązań. Odczytane wartości oraz wyniki obliczeń podano w tabelce

Nazwa substancji	masa molowa	analityczna długość fali	absorbancja	stężenie substancji		grubość kuweły	Molowy współczynnik absorpcji	absorpcja właściwa
				[$\mu\text{g mL}^{-1}$]	[mol L^{-1}]			
Fenylalanina	165,19	257	0,61	100	0,000605	5	202	0,00122
		263	0,47	100	0,000605	5	155	0,00094
		295	0,01	100	0,000605	5	3	0,00002
		282	0,39	50	0,000276	1	1413	0,0078
Tyrozyna	181,19	263	0,27	50	0,000276	1	978	0,0054
		295	0,26	50	0,000276	1	942	0,0052

Sposób obliczeń:

Pomiaru absorbancji lub transmitancji rozwiązań dokonuje się za pomocą spektrofotometru. Przez rozwiór umieszczony w kuwecie, o określonej grubości warstwy absorbującej l , przechodzi promieniowanie monochromatyczne o długości fali λ . Promieniowanie padające na kuwetę na natężenie I_0 po przejściu przez rozwiór natężenie I . Absorbancją nazywany wartość wyrażenia:

$$A = \log \frac{I_0}{I}, \quad I_0 = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Jest to miara absorpcji promieniowania przez barwny rozwiór. Zgodnie z prawem Lamberta-Beera zależy od stężenia substancji barwnej w rozwiórze c (wyrażonego w mol L^{-1}), grubości warstwy l [cm] i molowego współczynnika absorpcji ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Absorbancja jest wielkością bezwymiarową. Tak więc:

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

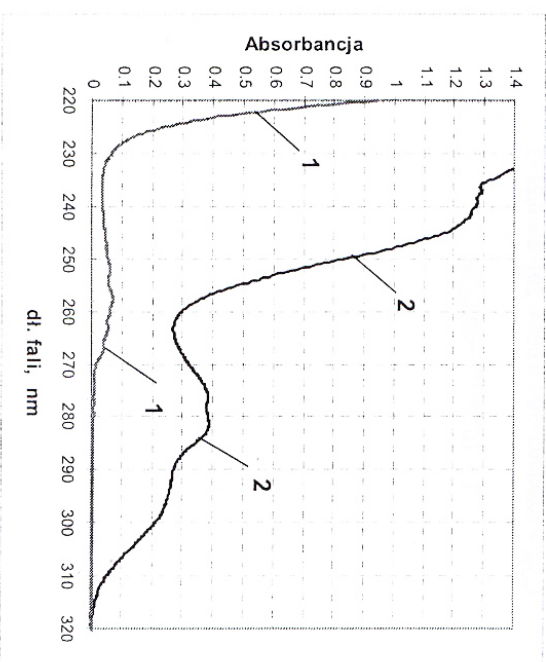
Jeśli stężenie substancji wyrażone jest w $\mu\text{g mL}^{-1}$ prawo Lamberta-Beera przyjmuje postać:

$$A = a \cdot c \cdot l \quad \text{i} \quad a = \frac{A}{c \cdot l}$$

gdzie a to absorpcja właściwa, odpowiada ona liczbowo wartości absorbancji rozwióru o stężeniu substancji $1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3. Do oznaczania stężenia substancji w mieszaninie wybiera się długości fali takie, aby wartość absorbancji jednej substancji była możliwie duża, a dla drugiej substancji była możliwie mała. Unika się również pomiaru absorpcji na stromym zboczach widma (długość fali 257 nm dla widma tyrozyny). Stąd na rysunku wybrane długości fali zaznaczone liniami przerywaną 263 i 295 nm.

4. Dla rozwiązania tego polecenia należy przedstawić widma obydwu substancji zmierzone w kuwecie o tej samej długości drogi optycznej i dla takiego samego stężenia. Pokazuje to rysunek 3;

Rys. 3. Widma absorpcji fenylalaniny i tyrozyny (stężenie substancji $50 \mu\text{g mL}^{-1}$, kuweta 1 cm)

Widać, że widmo tyrozyny w zakresie 250 – 270 nm ma zdecydowanie większą absorbancję i to od obecności tyrozyny zależać będzie głównie absorbancja mieszaniny. Wystarczy więc, że zbada się absorbancję na początku poszukiwanego zakresu tj. przy 250 nm, gdzie widmo tyrozyny ma największą absorbancję. Obliczone na podstawie danych z 1. rysunku molowe współczynniki absorpcji wynoszą 35 i $3003 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, zaś absorbacje właściwe $0,0002$ i $0,0083 \text{ mL} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ odpowiednio dla fenylalaniny i tyrozyny

Absorbancja jest wielkością addytywną, będzie więc sumą absorbancji fenylalaniny (F) i tyrozyny (T) co można zapisać:

$$A_{m,\lambda} = A_{F,\lambda} + A_{T,\lambda}$$

Uwzględniając stężenie i molowe współczynniki absorpcji lub absorpcje właściwe

$$A_{m,250} = \varepsilon_{F,250} \cdot C_F \cdot l + \varepsilon_{T,250} \cdot C_T \cdot l$$

Ponieważ z założenia $C_F = C_T$ i $A_m = 1$ oraz $l = 1$ można stwierdzić:

$$c = (\varepsilon_F + \varepsilon_T)^{-1} [\text{mol L}^{-1}]$$

$$\text{lub } c = (a_F + a_T)^{-1} [\mu\text{g mL}^{-1}]$$

po podstawieniu wartości otrzymuje się stężenie $0.00033 \text{ mol L}^{-1}$, lub $59,6 \mu\text{g mL}^{-1}$

5. Korzystając z oznaczeń jak w punkcie 2 można zdefiniować pojęcie transmitancji:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

zależności pomiędzy absorbancją i transmitancją są następujące:

$$A = \log \frac{100}{T} = 2 - \log T \quad \text{wartość } T \text{ w } \%, \text{ stąd } T = 10^{(2-A)} [\%]$$

Oblicza się wartość absorbancji mieszaniny określonej w zadaniu

$$A_{m,263} = A_{F,263} + A_{T,263}$$

a po uwzględnieniu absorpcji właściwej:

$$A_{m,263} = (a_{F,250} \cdot C_F + a_{T,250} \cdot C_T) \cdot l$$

Podstawiając wartości:

$$A_{m,263} = (0,00002 \cdot 30 + 0,0054 \cdot 20) \cdot 2 = 0,2172$$

$$T = 10^{(2-0,2172)} = 60,6 [\%]$$