



ETAP III

24.03.2007

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Metoda dodatku wzorca w analizie potencjometrycznej

A. Badano stężenie jonów Cu(II) w roztworze A (c_A), metodą dodatku wzorca. Najpierw zmierzono potencjał drutu miedzianego zanurzonego w tym roztworze. Pomiar prowadzono w temperaturze 25 °C, względem pewnej elektrody odniesienia. Następnie do próbki roztworu A o objętości $V = 50 \text{ cm}^3$ wprowadzono porcję roztworu (wzorca) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o objętości $v = 2 \text{ cm}^3$ i stężeniu $c_{wz} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Po wymieszaniu roztworów stwierdzono, że potencjał wzrósł o $\Delta E = 13 \text{ mV}$ w stosunku do wartości przed dodaniem wzorca.

Polecenia:

a1. (3,5 pkt.) Wyprowadź równanie wyrażające nieznanne stężenie, c_A , jako funkcję ΔE , c_{wz} , V i v .

a2. (1,0 pkt.) Korzystając z wyprowadzonego równania oblicz stężenie c_A .

a3. (1,0 pkt.) Oblicz stężenie c'_A bezpośrednio z równania Nernsta, wiedząc, że przed dodaniem wzorca potencjał elektrody (drutu miedzianego zanurzonego w roztworze A) wynosił 36 mV, a potencjał standardowy takiej elektrody, mierzony względem tej samej elektrody odniesienia, jest równy $E^0 = 115 \text{ mV}$. Porównaj wartości stężenia c_A i c'_A .

B. Dla próbek rzeczywistych wyniki uzyskane z pomiaru bezpośredniego, (czyli z równania Nernsta) i wyznaczone metodą dodatku wzorca mogą się znacznie różnić. Jest to wpływ tzw. efektu „matrycy” wynikający m.in. z oddziaływań analizowanych jonów z różnymi składnikami próbki.

Rolę „matrycy” w tym zadaniu będzie pełnił ligand kompleksujący, EDTA, występujący w znacznym nadmiarze w stosunku do jonów miedzi.

Potencjał opisanego powyżej drutu miedzianego zanurzonego w 50 cm^3 roztworu B zawierającego EDTA w stężeniu 0,05 mol/dm^3 oraz jony Cu(II) o nieznanym stężeniu całkowitym c_B (jony wolne i skompleksowane) wynosił -514 mV. Po dodaniu do tego roztworu 0,1 cm^3 roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu 0,1 mol/dm^3 potencjał wzrósł o 11 mV (można zaniedbać zmianę stężenia EDTA w wyniku wprowadzenia wzorca).

Polecenia:

b1. (4,0 pkt.) Wykaż, że do obliczenia całkowitego stężenia jonów miedzi(II) w wyjściowym roztworze trzeba wykorzystać metodę dodatku wzorca. Oblicz to stężenie (c_B) oraz wyznacz wartość stałej trwałości kompleksu Cu^{2+} z EDTA, β .

b2. (2,5 pkt.) Sprawdź, jak efekt „matrycy” wpływa na zależność potencjału od rozcieńczenia próbki. W tym celu oblicz, jak zmieni się potencjał elektrody, jeżeli dwa wyjściowe roztwory $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o pewnym określonym stężeniu, zostaną rozcieńczone 10-krotnie. Jeden z wyjściowych roztworów nie zawierał EDTA, natomiast drugi zawierał nadmiar tego ligandu.

$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$, stała Faradaya, $F = 96484 \text{ C}$.

ZADANIE 2

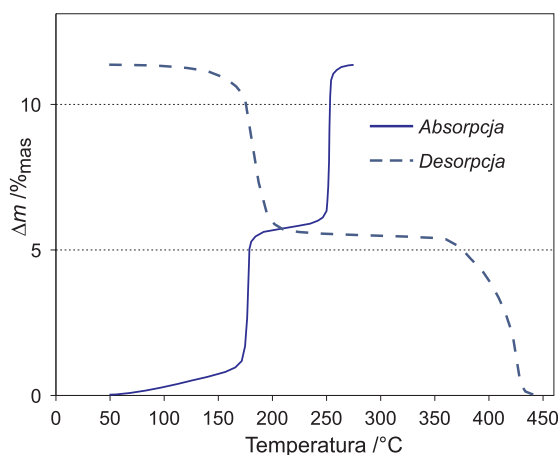
Magazyny przyszłości?

Już w 1910 roku F. W. Dafert i R. Miklaur stwierdzili, że gazowy wodór łatwo reaguje z azotkiem litu, jednak badania te ograniczone były tylko do stwierdzenia tego faktu oraz określenia stechiometrii produktów reakcji. Pomimo prostoty tej reakcji (a może właśnie dlatego) dopiero w 2002 roku w prestiżowym czasopiśmie naukowym „Nature” przedstawiono szczegółowe badania opisujące jej przebieg.

Badacze stwierdzili, iż gazowy wodór pod ciśnieniem ok. $3 \cdot 10^5$ Pa ulega absorpcji w azotku litu już od temperatury 50°C , a po obniżeniu ciśnienia wodoru (~ 1 Pa) zachodzi jego desorpcja (patrz rysunek). Absorpcja i desorpcja wodoru związane są z zachodzącymi w układzie reakcjami chemicznymi. Zbadano reakcję azotku litu z wodorem w funkcji temperatury i stwierdzono, że może ona być zastosowana do magazynowania wodoru - paliwa przyszłości. Na wykresie przedstawiono przebieg zmian masy próbek (w % masowych) w czasie ogrzewania, zarówno dla reakcji uwodornienia Li_3N , jak i dla reakcji odwrotnej. Charakter krzywych wskazuje, że oba procesy zachodzą dwuetapowo.

Próbkę czystego azotku litu umieszczono w piecu w atmosferze wodoru i ogrzewano przez 1h w temperaturze 260°C . Produkty reakcji poddano badaniom dyfrakcyjnym i stwierdzono, że występują w nich krystaliczne fazy związków litu: związek **A** o strukturze typu chlorku sodu, związek **B** (tetragonalny) oraz niewielka ilość związku **C** (regularny). Nie stwierdzono obecności substratu. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej o masie 2,6674 g zadano ostrożnie nadmiarem kwasu solnego o stężeniu $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wydzielający się bezbarwny gaz przepuszczono przez złożę zawierające tlenek miedzi(II), ogrzane do temperatury 180°C . Masa złoża zmniejszyła się o 2,096 g w wyniku reakcji zachodzącej pomiędzy gazem a CuO .

Do dalszych doświadczeń użyto dwie cienkie rurki reakcyjne, które przygotowano w następujący sposób: jeden odcinek rurki wypełniono związkami **A** a drugi odcinek związkami **B**. Ilości związków **A** i **B** dobrano tak, żeby ich stosunek molowy wynosił 1:1. Rurki wygrzewano w piecu w temperaturze ok. 350°C przepuszczając przez nie jednocześnie obojętny gaz nośny (He). Gaz opuszczający reaktor wprowadzano do płuczki zawierającej wodę z dodatkiem fenoloftaleiny.



eksperyment I:



W pierwszym eksperymencie gaz przechodził najpierw przez warstwę związku **A**, a następnie przez warstwę związku **B**. Na podstawie badań rentgenowskich stwierdzono, że związek **A** w czasie ogrzewania nie uległ żadnej reakcji, zaś związek **B** przekształcił się w związek **C**. Jednocześnie zauważono, że woda w płuczce zabarwiła się na kolor malinowy.

eksperyment II:



W eksperymencie drugim kierunek przepływu gazu został odwrócony. Tym razem, w obu warstwach zidentyfikowano po reakcji obecność przeważającej ilości krystalicznej fazy związku **C**, a woda w płuczce pozostała bezbarwna.

Polecenia:

- a. (2,0 pkt.) Korzystając z załączonego wykresu napisz równania reakcji zachodzących na poszczególnych etapach absorpcji i desorpcji wodoru w azotku litu.
- b. (1,0 pkt.) Oblicz maksymalną objętość wodoru (w przeliczeniu na warunki normalne), jaką można zmagazynować w 1,000 kg azotku litu.
- c. (4,5 pkt.) Napisz równania reakcji zachodzących pomiędzy kwasem solnym a związkami wchodzącymi w skład produktów uwodornienia w temperaturze 260°C i określ skład stałych produktów w ułamkach molowych.
- d. (3,5 pkt.) Podaj wzory związków **A**, **B** i **C** oraz równania reakcji zachodzących w trakcie ogrzewania związków **A** i **B** w strumieniu helu.
- e. (1,0 pkt.) Naszkicuj komórkę elementarną związku **A**.

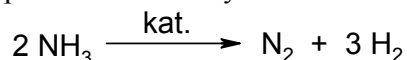
W obliczeniach należy przyjąć następujące wartości mas molowych:
Li – 6,94 g/mol; H – 1,008 g/mol; N – 14,01 g/mol; O – 16,00 g/mol

ZADANIE 3

Kinetyka i mechanizm reakcji na stałych katalizatorach

Reakcje na stałych katalizatorach są podstawą wielu ważnych procesów technologicznych stosowanych obecnie na wielką skalę w przemyśle chemicznym. Należą do nich m. in. kraking i reforming produktów destylacji ropy naftowej, procesy utleniania i uwodorniania. Mechanizm tych przemian zwykle jest złożony i opiera się na wstępnej adsorpcji substratów na powierzchni katalizatora. O kinetyce reakcji katalitycznej (podobnie jak i innych reakcji wieloetapowych) decyduje szybkość etapu najwolniejszego.

A. Amoniak ulega rozkładowi na pierwiastki na stałym katalizatorze zgodnie z równaniem:



W najwolniejszym etapie procesu bierze udział zaadsorbowana forma substratu, którą możemy przedstawić jako $\text{NH}_3\text{-M}_{\text{akt}}$ (M_{akt} – miejsce aktywne katalizatora), a szybkość reakcji rozkładu jest wprost proporcjonalna do stopnia pokrycia powierzchni katalizatora amoniakiem.

Polecenia:

- a1. (2,0 pkt.) Podaj wyrażenie na szybkość tej reakcji (równanie kinetyczne) w postaci $v = k \cdot f(p_{\text{NH}_3})$ w warunkach pomijalnej adsorpcji produktów i wysokich ciśnień amoniaku.
- a2. (1 pkt.) Określ rząd reakcji dla podanych wyżej warunków.

Przyjmij, że do opisu adsorpcji amoniaku można zastosować model Langmuir'a, z którym zapoznałeś się we wcześniejszych etapach tegorocznej Olimpiady.

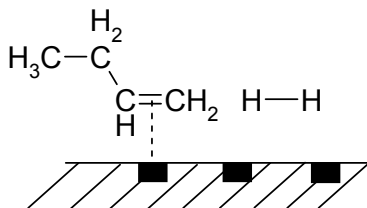
B. W szczególnych przypadkach adsorpcja może mieć charakter dysocjacyjny. Oznacza to, że cząsteczka wiążąc się z powierzchnią katalizatora ulega rozpadowi na izolowane fragmenty, np. dwuatomowa cząsteczka dysocjuje homolitycznie a tworzące ją atomy wiążą się z miejscami aktywnymi katalizatora niezależnie. Wodór może ulegać adsorpcji dysocjacyjnej na niektórych katalizatorach. Ma to znaczenie w wielu reakcjach uwodorniania.

Polecenia:

- b1. (2 pkt.) Napisz równanie opisujące adsorpcję dysocjacyjną wodoru.
- b2. (1 pkt.) Podaj wyrażenie na stałą równowagi adsorpcji K_d .

- b3. (2 pkt.) Wyprowadź wyrażenie na równowagowy stopień pokrycia atomowym wodorem $\theta_H = f(p_{H_2})$.

C. Uwodornienie alkenów. Na poniższym rysunku przedstawiono schematycznie pierwszy etap kilkuetapowego mechanizmu uwodorniania but-1-enu.



Etap 1. Adsorpcja but-1-enu zachodząca w wyniku oddziaływania elektronów π z miejscem aktywnym katalizatora.

Polecenia:

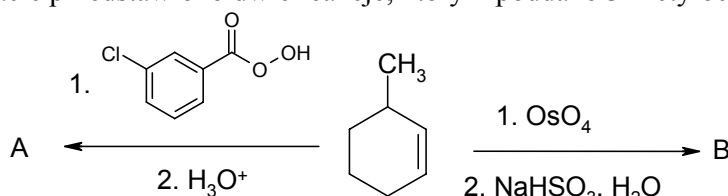
- c1. (3 pkt.) Zaproponuj pozostałe etapy w analogicznej formie i właściwej kolejności. Załóż, że wodór ulega adsorpcji dysocjacyjnej.
- c2. (1 pkt.) Wyjaśnij powstawanie but-2-enów jako produktów ubocznych. (wskazówka: reakcja uwodorniania but-1-enu jest odwracalna).

ZADANIE 4

Izomeria cis-trans w układach pierścieniowych

Jednym z przykładów zjawiska izomerii jest izomeria *cis-trans* w układach pierścieniowych. Odkrycie występowania tego typu izomerii w wielu związkach naturalnych, a także lekach i innych związkach aktywnych biologicznie spowodowało dynamiczny rozwój metod w syntezie organicznej pozwalających na otrzymywanie związków o ściśle określonym sposobie rozmieszczenia podstawników w stosunku do płaszczyzny pierścienia. Rozważ opisane niżej problemy, ściśle związane z tego typu izomerią i udziel poprawnych odpowiedzi.

A. Na schemacie przedstawiono dwie reakcje, którym poddano 3-metylocykloheksen.



(ew. A', A'' itd. jeśli więcej niż jeden produkt)

(ew. B', B'' itd. jeśli więcej niż jeden produkt)

Polecenia:

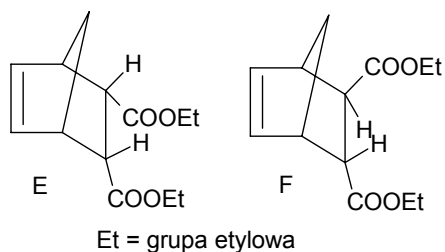
- a1. (2 pkt.) Narysuj wszystkie produkty które mogą powstać w tych reakcjach, biorąc pod uwagę, że do reakcji wzięto mieszaninę racemiczną 3-metylocykloheksenu.
- a2. (1 pkt.) Przypisz konfigurację absolutną wszystkim asymetrycznym atomom węgla występującym w produktach.
- a3. (1 pkt.) Narysuj wzór krzesłowy produktu, w którym wszystkie asymetryczne atomy węgla mają konfiguracje R.
- a4. (1 pkt.) Narysuj produkty pośrednie powstające w obydwu reakcjach (w tym podpunkcie zaniedbaj stereochemię).

B. Izomery geometryczne 3,4-dimetylocyklopentanonu C i D (Uwaga: jeden z izomerów jest w postaci racematu) poddano reakcji z NaBH_4 w etanolu, a powstałe związki pośrednie zhydrolizowano w środowisku kwaśnym. W widmie protonowym NMR produktów redukcji izomeru C, otrzymano jeden zestaw sygnałów. Z izomeru D powstała natomiast mieszanina dwóch produktów rozróżnialnych przy użyciu ^1H NMR.

Polecenia:

- b1.** (3,0 pkt.) Narysuj wzory strukturalne C i D oraz wzory odpowiadających im końcowych produktów reakcji.
- b2.** (2,0 pkt.) Podaj, ile grup sygnałów będą wykazywały w widmie protonowym NMR związki C i D. Na wzorach strukturalnych tych związków zaznacz grupy protonów wykazujących takie same przesunięcia chemiczne.

C. Izomeryczne związki E i F, o podanych niżej wzorach, otrzymano w wyniku reakcji Dielsa -Aldera.



Polecenie:

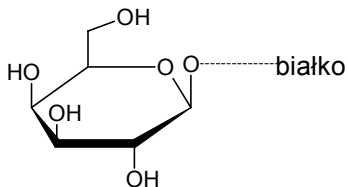
- c.** (2,0 pkt.) Narysuj wzory strukturalne substratów pozwalających na otrzymanie związków E i F.

ZADANIE 5

Grupy krwi

Jeżeli zachodzi konieczność przeprowadzenia transfuzji krwi, należy zawsze wcześniej oznaczyć grupę krwi pacjenta, ponieważ zmieszanie ze sobą krwi o niezgodnych grupach powoduje sklejanie czerwonych ciałek krwi (aglutynacja), co może doprowadzić do zgonu. Rozróżnia się 4 podstawowe grupy krwi A, B, AB i 0. Rodzaj grupy zależy od składu oligosacharydu związanego z białkiem błonowym czerwonych ciałek krwi.

Łańcuch cukrowy różni się w zależności od grupy krwi, jednak zawsze zawiera centralną cząsteczkę galaktozy.

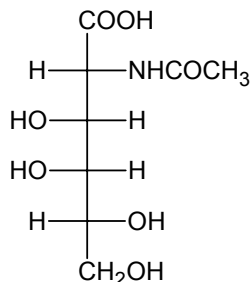


Galaktoza połączona jest z:

- cukrem C wiązaniem α -1,2' we krwi grupy 0
- cukrem C wiązaniem α -1,2' oraz cukrem A wiązaniem α -1,3' we krwi grupy A
- cukrem C wiązaniem α -1,2' oraz cukrem B wiązaniem α -1,3' we krwi grupy B

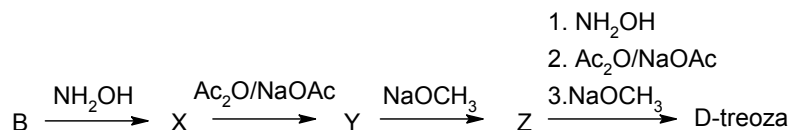
Oznaczenie cukru A:

Wyzolowany cukier **A** dał pozytywny wynik próby srebrowej (próba Tollensa) tworząc związek:



Oznaczenie cukru B:

Cukier **B** poddany działaniu hydroksyloaminy utworzył związek **X**, który następnie po ogrzewaniu z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodu przeszedł w związek **Y**. Hydroliza zasadowa związku **Y** prowadzi do cukru **Z** (krótszego od wyjściowego związku o jeden atom węgla), który poddany takim samym reakcjom daje D-treozę. Opisane przemiany przedstawione są na poniższym schemacie:



Skład procentowy związku **Y** jest następujący: 49,6% C, 41,3% O, 3,6% N, resztę stanowi wodór. Wiadomo też, że w wyniku utleniania cukru **B** kwasem azotowym(V) powstaje produkt, który nie wykazuje czynności optycznej.

Oznaczenie cukru C:

Cukier **C**, zaliczany jest do szeregu konfiguracyjnego L i ma konfigurację absolutną *R* na atomie węgla C-3. Redukcja cukru **C**, przeprowadzona w takich warunkach, że grupa CHO przekształciła się w grupę CH₃, dała związek o konfiguracji mezo. Ponadto wiadomo, że 1 mol cukru **C** w wyniku reakcji z kwasem jodowym(VII) daje: 1 mol CH₃CHO i 4 mole HCOOH.

Polecenia:

a. na podstawie powyższych informacji podaj wzory rzutowe Fischera:

- a1.** (0,5 pkt.) cukru **A**;
- a2.** (4,5 pkt.) cukru **B** oraz pochodnych **X**, **Y**, **Z**;
- a3.** (2,0 pkt.) cukru **C**.

Uzasadnij podane struktury związków **B**, **Y** oraz **C**.

b. wiedząc, że jednostki monosacharydowe tworzą pierścienie piranozowe, podaj wzory Hawortha:

- b1.** (2,0 pkt.) disacharydu występującego we krwi grupy 0;
- b2.** (1,5 pkt.) trisacharydu występującego we krwi grupy A;
- b3.** (1,5 pkt.) trisacharydu występującego we krwi grupy B.

W obliczeniach należy przyjąć przybliżone wartości mas molowych:
C – 12 g/mol; H – 1 g/mol; N – 14 g/mol; O – 16 g/mol.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP III

24.03.2007

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a1. Przed dodaniem wzorca $E_1 = E^0 + S \log c_A$ ($S = 2,3RT/2F = 29,5$ mV). Po wprowadzeniu wzorca, nowy potencjał $E_2 = E^0 + S \log \{(Vc_A + \nu c_{wz})/(V + \nu)\}$. Odejmując równania stronami i przyjmując $\Delta E = E_2 - E_1$, otrzymamy: $\Delta E = S \log [\{(Vc_A + \nu c_{wz})\}/\{c_A(V + \nu)\}]$. Po przekształceniu:

$$\frac{c_A V + c_{wz} \nu}{c_A V + c_A \nu} = 10^{\frac{\Delta E}{S}} \quad (1R)$$

można uzyskać formę końcową:

$$c_A = \frac{c_{wz} \nu}{(V + \nu) \cdot 10^{\frac{\Delta E}{S}} - V} \quad (2R)$$

a2. Po podstawieniu do równania (2R) wartości: $c_{wz} = 0,1$ mol/dm³, $V = 50$ cm³, $\nu = 2$ cm³, $\Delta E = 13$ mV i $S = 29,5$ mV, otrzymujemy $c_A = 2,14 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

a3. Po podstawieniu do równania Nernsta: $E = E^0 + 2,3RT/(2F) \log [Cu^{2+}]$ (T : temperatura, w K), otrzymujemy: $36 = 115 + 2,3 \cdot 1000 \cdot 8,314 \cdot 298 / (2 \cdot 96484) \cdot \log c_A = 115 + 29,5 \cdot \log c_A$; stąd $c_A = 2,10 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ (współczynnik 1000 przed logarytmem wprowadzono, aby potencjał wyrazić w mV). Stężenia c_A' i c_A są zbliżone.

b1. Całkowitego stężenia jonów miedzi(II) nie można wyznaczyć w tym przypadku z pomiaru bezpośredniego, dla podanej wartości E^0 , ponieważ zmierzony potencjał dostarcza informacji o stężeniu wolnych (nieskompleksowanych) jonów Cu^{2+} . Stężenie wolnych jonów Cu^{2+} i EDTA jest powiązane ze stężeniem kompleksów, $Cu(EDTA)$, wyrażeniem na stałą trwałości, β :

$$\beta = \frac{[Cu(EDTA)]}{[Cu^{2+}][EDTA]} \quad (3R)$$

Z tego równania można uzyskać wyrażenie opisujące stężenie wolnych jonów, $[Cu^{2+}]$:

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Cu(EDTA)]}{\beta [EDTA]} \quad (4R)$$

Po podstawieniu do równania Nernsta otrzymujemy:

$$E = E^0 + 29,5 \log [Cu^{2+}] = E^0 + 29,5 \log \frac{[Cu(EDTA)]}{\beta [EDTA]} \quad (5R)$$

a dla stałego stężenia EDTA

$$E = const + 29,5 \log [Cu(EDTA)] \quad (6R)$$

gdzie $const = E^0 - 29,5 \log (\beta [EDTA])$.

Ponieważ zakładamy, że praktycznie wszystkie jony miedzi(II) są skompleksowane, mierzony potencjał jest liniową funkcją logarytmu całkowitego stężenia jonów miedzi(II). Do wyznaczenia tego stężenia można zastosować metodę dodatku wzorca (nie trzeba wtedy znać wartości *const*). Po podstawieniu do równania (2R) (gdzie c_B zastąpiło c_A) wartości: $c_{wz} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V = 50 \text{ cm}^3$, $v = 0,1 \text{ cm}^3$, $\Delta E = 11 \text{ mV}$ i $S = 29,5 \text{ mV}$, otrzymujemy $c_B = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = [\text{Cu(EDTA)}]$.

Po podstawieniu do równania (5R) wartości: $E = -514 \text{ mV}$, $E^0 = 115 \text{ mV}$, $S = 29,5 \text{ mV}$, $[\text{EDTA}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ i $[\text{Cu(EDTA)}] = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, otrzymamy $\beta = 6,2 \cdot 10^{18}$.

b2. Po dziesięciokrotnym rozcieńczeniu roztworu $\text{Cu(NO}_3)_2$ o stężeniu c , zmiana potencjału $\Delta E = 29,5 \log(c/10) - 29,5 \log c = -29,5 \log 10 = -S = -29,5 \text{ mV}$.

W obecności nadmiaru EDTA, potencjał zależy od stężenia wolnych jonów Cu^{2+} . Stężenie to jest opisane równaniem (4R).

Po dziesięciokrotnym rozcieńczeniu roztworu, stężenia Cu(EDTA) i EDTA obniżą się 10-krotnie. W rezultacie:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu(EDTA)}]/10}{\beta[\text{EDTA}]/10} \quad (7R)$$

czyli stężenie wolnych jonów Cu^{2+} nie zmieni się. Oznacza to, że mierzony potencjał również nie ulegnie zmianie w wyniku rozcieńczenia próbki. Efekt „matrycy” prowadzi więc do zmniejszenia bądź wyeliminowania zależności potencjału od rozcieńczenia próbki.

Punktacja:

- | | |
|--|----------|
| a1. Za wyprowadzenie równania dla metody dodatku wzorca
(w tym za podanie równania Nernsta 1 pkt.) | 3,5 pkt. |
| a2. Za obliczenie stężenia c_A metodą dodatku wzorca: | 1,0 pkt. |
| a3. Za obliczenie stężenia c'_A na podstawie równania Nernsta i porównanie z wartością wyznaczoną metodą dodatku wzorca | 1,0 pkt. |
| b1. Za wykazanie, że do obliczenia całkowitego stężenia Cu(II) trzeba wykorzystać metodę dodatku wzorca: | 1,5 pkt. |
| Za obliczenie całkowitego stężenia miedzi(II): | 1,0 pkt. |
| Za obliczenie stałej trwałości Cu(EDTA) : | 1,5 pkt. |
| b2. Za obliczenie zmiany potencjału po 10-krotnym rozcieńczeniu roztworu $\text{Cu(NO}_3)_2$: | 1,0 pkt. |
| Za obliczenie zmiany potencjału po 10-krotnym rozcieńczeniu roztworu $\text{Cu(NO}_3)_2$ z nadmiarem EDTA: | 1,5 pkt. |

RAZEM:

12,0 pkt.

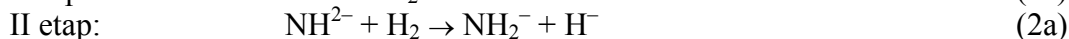
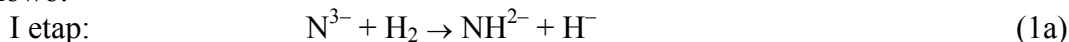
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a.** Azotek litu Li_3N reaguje z wodorem dwuetapowo i jak wynika z zamieszczonego w treści zadania rysunku, przedstawiającego ilość związanego wodoru w funkcji temperatury, na każdym z tych etapów wiązana (uwalniana) jest w przybliżeniu taka sama ilość wodoru. Wodór posiada za słabe właściwości redukujące, aby w warunkach reakcji zredukować lit. Jest również za słabym utleniaczem, aby utlenić azot. Dlatego reakcja z Li_3N zachodzi na drodze dysproporcjonowania *red-ox* ($\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$) dzięki obecności silnie zasadowych

anionów azotkowych, które będą wiązać kationy wodorowe. Reakcja uwodornienia azotku litu zachodzi więc zgodnie z następującymi równaniami:



lub jonowo:



Taki przebieg reakcji znajduje potwierdzenie w obserwowanych przyrostach masy Li_3N .

Dla I etapu wynosi on ok. 5,5%_{mas} (p. wykres), co jest zgodne z wartością obliczoną dla reakcji (1):

$$\Delta_1 = \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{Li}_3\text{N}}} \cdot 100\% = \frac{2,016}{34,83} \cdot 100\% = 5,79\%_{\text{mas}}$$

a dla reakcji sumarycznej (1)+(2): $\Delta_2 = 2 \cdot \Delta_1 = 11,6\%$

Reakcje rozkładu (desorpcji) są reakcjami odwrotnymi do reakcji (1) i (2).

Uwaga: Wykonanie przedstawionych powyżej obliczeń nie jest wymagane.

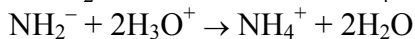
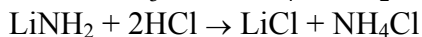
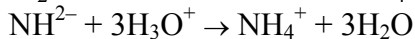
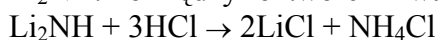
b. Zakładając 100% wydajność reakcji sumarycznej:



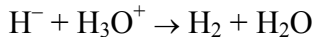
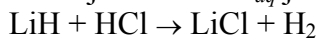
można obliczyć, że 1,00 kg Li_3N może związać:

$$V = 2 \cdot \frac{1000\text{g}}{M_{\text{Li}_3\text{N}}} \cdot 22,4\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 1286\text{ dm}^3 \text{ wodoru.}$$

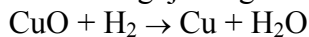
c. Związkami wchodzącymi w skład produktów uwodornienia w temperaturze 260°C (drugi etap uwodornienia) są: amidek litowy LiNH_2 , wodorek litowy LiH oraz niewielka ilość Li_2NH . Pomiedzy roztworem kwasu solnego a Li_2NH oraz LiNH_2 zachodzą reakcje:



Reakcja LiH z HCl_{aq} jest reakcją synproporcjonowania *red-ox* :



Jedynym gazowym produktem reakcji jest więc wodór, powstający z LiH . Uwolniony wodór reaguje z ogrzanym CuO zgodnie z równaniem:



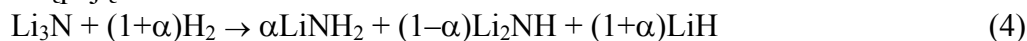
Ubytek masy złoża świadczy o zachodzącej redukcji i na tej podstawie można obliczyć liczbę moli LiH (n_{LiH}) w produktach oraz liczbę moli związanego H_2 (n_{H_2}):

$$n_{\text{LiH}} = n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cu}} = \frac{\Delta m}{M_{\text{O}}} = \frac{2,096}{16,00} \approx 0,1310 \text{ mola LiH (H}_2\text{)}$$

Stąd łatwo można obliczyć liczbę moli Li_3N przed reakcją uwodornienia:

$$n_{\text{Li}_3\text{N}} = \frac{m_{\text{Li}_3\text{N}}}{M_{\text{Li}_3\text{N}}} = \frac{m - n_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}}{M_{\text{Li}_3\text{N}}} = \frac{2,6674 - 0,2641}{34,83} \approx 0,0690 \text{ moli Li}_3\text{N}$$

Z obliczeń tych wynika, że nie nastąpiło całkowite uwodornienie, gdyż stosunek liczby moli H_2 do Li_3N jest równy $n_{\text{H}_2}/n_{\text{Li}_3\text{N}} \approx 1,9$ i jest mniejszy od 2. Zatem reakcję sumaryczną można zapisać następująco:



gdzie $\alpha \approx 0,9$, co wyjaśnia obecność trzech związków w produktach.

Na podstawie równania (4) można łatwo obliczyć liczbę moli LiNH_2 :

$$n_{\text{LiNH}_2} = n_{\text{LiH}} - n_{\text{Li}_3\text{N}} = 0,1310 - 0,0690 = 0,0620 \text{ mola}$$

oraz liczbę moli Li_2NH :

$$n_{\text{Li}_2\text{NH}} = n_{\text{Li}_3\text{N}} - n_{\text{LiNH}_2} = 0,0690 - 0,0620 = 0,0070 \text{ mola}$$

Ułamki molowe poszczególnych składników wynoszą więc:

$$x_{\text{LiH}} = \frac{0,1310}{0,1310 + 0,0620 + 0,0070} = \frac{0,1310}{0,2000} = 0,655$$

$$x_{\text{LiNH}_2} = \frac{0,0620}{0,2000} = 0,310$$

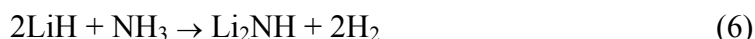
$$x_{\text{Li}_2\text{NH}} = \frac{0,0070}{0,2000} = 0,035$$

- d.** Związek **C**, występujący tylko w niewielkiej ilości w uwodornionej próbce jest produktem pierwszego etapu reakcji i jest to imidek litu Li_2NH .

Związek **B** w wyniku ogrzewania w strumieniu helu ulega rozkładowi z utworzeniem gazowego produktu, który rozpuszcza się w wodzie tworząc roztwór o odczynie alkalicznym. Stałym produktem reakcji jest imidek litu (**C**). Można na tej podstawie wywnioskować, że związkiem **B** jest amidek litu, ulegający rozkładowi do imidku i amoniaku:

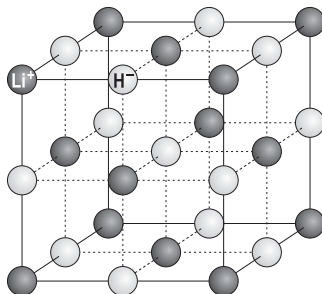


Związkiem **A** jest więc wodorek litowy, który jest trwały w temperaturze 350°C (eksperyment I) ale łatwo reaguje w tych warunkach z amoniakiem (eksperyment II):



Reakcja (6) wyjaśnia tworzenie się soli **C** (Li_2NH) i brak amoniaku w produktach gazowych.

- e.** Ponieważ związek **A** (wodorek litu LiH) jest izotypowy z chlorkiem sodu, więc komórka elementarna tego związku jest następująca:



Punktacja:

- | | |
|--|-------------------------|
| a. Za podanie reakcji zachodzących na kolejnych etapach: | 4 × 0,5 pkt. = 2,0 pkt. |
| b. Za obliczenie objętości wodoru: | 1,0 pkt. |
| c. Za napisanie równań reakcji zachodzących pomiędzy roztworem kwasu solnego a LiNH_2 i Li_2NH | 2 × 0,5 pkt. = 1,0 pkt. |
| Za napisanie równania reakcji pomiędzy roztworem HCl a LiH | 0,5 pkt. |
| Za wyznaczenie składu stałych produktów w ułamkach molowych | 3 × 1,0 pkt. = 3,0 pkt. |
| d. Za przypisanie wzorów związkom A , B i C | 3 × 0,5 pkt. = 1,5 pkt. |
| Za napisanie równania reakcji rozkładu LiNH | 1,0 pkt. |
| Za napisanie równania reakcji NH_3 z LiH | 1,0 pkt. |
| e. Za narysowanie komórki elementarnej LiH | 1,0 pkt. |

RAZEM

12,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

A. Ponieważ adsorpcja jest znacznie szybsza niż reakcja rozkładu na powierzchni katalizatora, układ „nadaża” z ustaleniem równowagi adsorpcji, a zatem stopień pokrycia można opisać równaniem izotermi Langmuir’a.

a1. Prowadzi to do następującej postaci równania kinetycznego (pomijamy w tym przypadku adsorpcję produktów):

$$v = k\theta_{NH_3}$$
$$v = k \frac{K_{NH_3} p_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} p_{NH_3}}$$

Kiedy ciśnienie amoniaku jest wysokie $K_{NH_3} p_{NH_3} \gg 1$, więc

$$\frac{K_{NH_3} p_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} p_{NH_3}} \cong 1$$

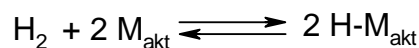
Równanie kinetyczne przyjmuje postać:

$$v = k$$

a2. Jest to zatem reakcja rzędu zerowego.

B. Adsorpcję dysocjacyjną wodoru można przedstawić jako odwracalną reakcję z miejscami aktywnymi powierzchni, z utworzeniem zaadsorbowanych atomów.

b1. Reakcję tę opisuje równanie:



b2. Adsorpcję dysocjacyjną charakteryzuje stała równowagi:

$$K_d = \frac{\theta_H^2}{p(1 - \theta_H)^2}$$

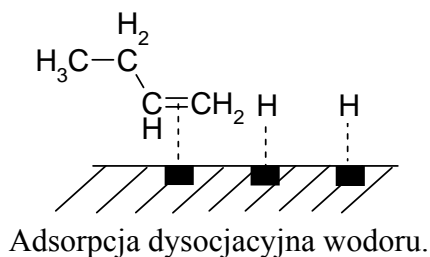
b3. Po przekształceniu powyższego równania otrzymujemy zależność:

$$\pm \sqrt{K_d p} = \frac{\theta_H}{1 - \theta_H}$$

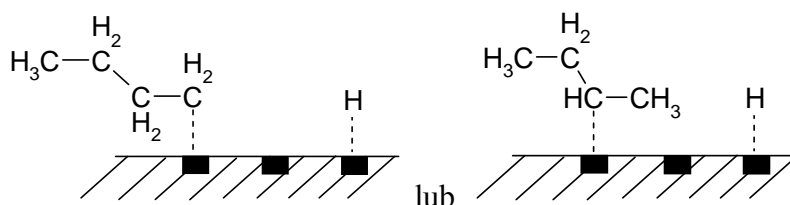
Sens fizyczny ma jedynie dodatni pierwiastek, ponieważ tylko wtedy spełniony jest warunek $\theta_H \in \langle 0,1 \rangle$. Dalsze przekształcenia prowadzą do równania izotermi:

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_d p}}{1 + \sqrt{K_d p}}$$

c1. Etap 2.:

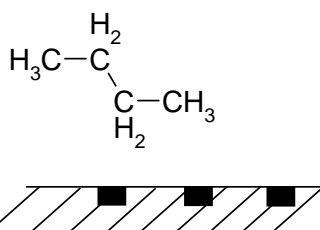


Etap 3.:



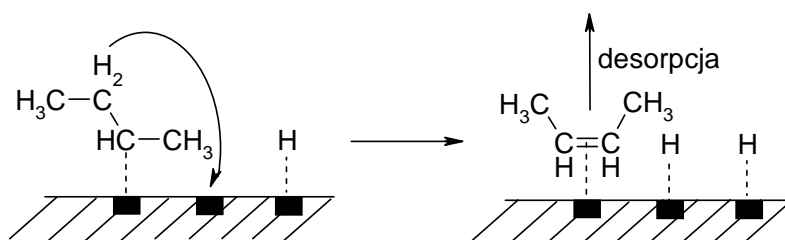
Przyłączenie atomu wodoru z utworzeniem zaadsorbowanej formy półwodornionej, pierwszo- lub drugorzędowej.

Etap 4.:



Przyłączenie drugiego atomu wodoru z utworzeniem butanu.

c2. W wyniku eliminacji atomu wodoru z drugorzędowej formy półwodornionej powstaje but-2-en (*E* lub *Z*), który następnie ulega desorpcji:



Punktacja:

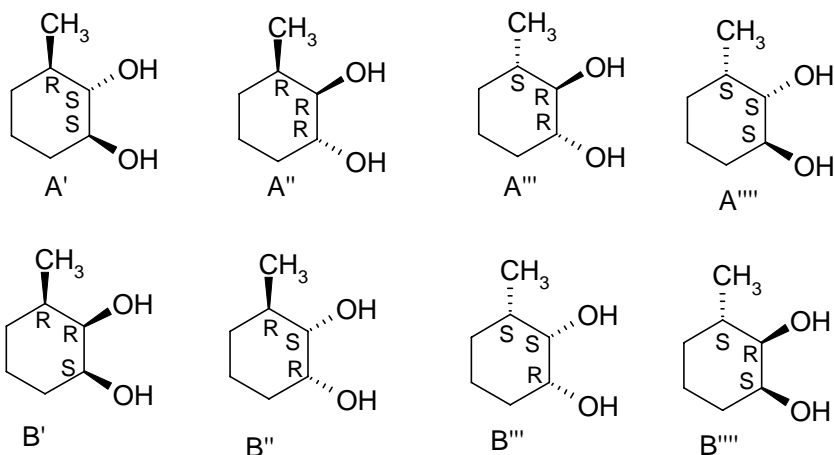
- | | |
|---|----------|
| a1. Za podanie postaci równania kinetycznego | 2,0 pkt. |
| a2. Za podanie rzędu reakcji | 1,0 pkt. |
| b1. Za napisanie równania opisującego adsorpcję dysocjacyjną wodoru | 2,0 pkt. |
| b2. Za podanie wyrażenia na stałą równowagi adsorpcji K_d . | 1,0 pkt. |
| b3. Za wyprowadzenie wyrażenia na stopień pokrycia | 2,0 pkt. |
| c1. Za zaproponowanie mechanizmu reakcji uwodorniania but-1-enu | 3,0 pkt. |
| c2. Za wyjaśnienie powstawania but-2-enów | 1,0 pkt. |

RAZEM

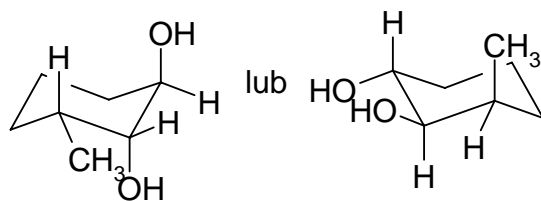
12,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

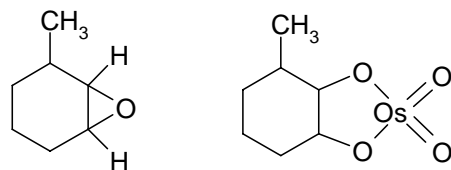
a1. i a2.



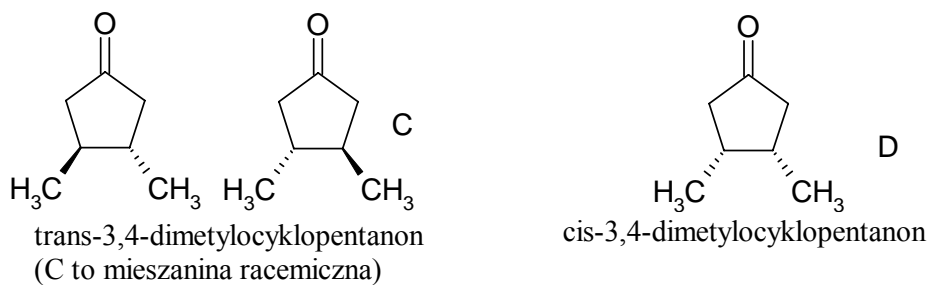
a3.



a4.

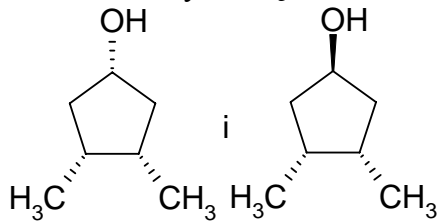


b1.



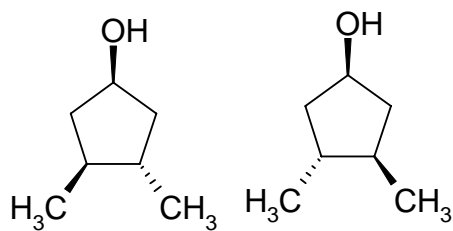
Redukcja poszczególnych izomerów prowadzi do następujących alkoholi:

- z izomeru D powstaną dwa diastereoizomery - związki rozróżnialne w widmie protonowym.



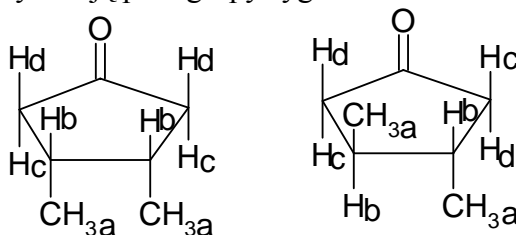
dwa diastereoizomery

- z izomeru C powstanie mieszanina dwóch enancjomerów, które nie są rozróżnialne w widmie protonowym.

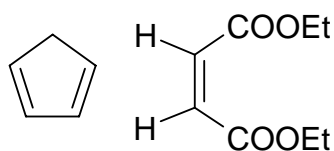


enancjomery (nierozróżnialne w widmie ^1H NMR)

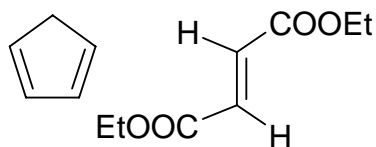
b2. Izomery *cis* oraz *trans*, wykazują po 4 grupy sygnałów w widmie ^1H NMR.



c. Związek E otrzymano substratów o wzorach:



natomiast związek F otrzymano z następujących substratów:



Punktacja:

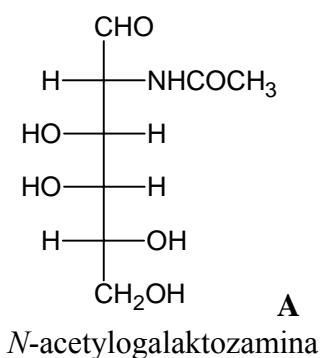
a1. Za narysowanie wszystkich produktów reakcji	2,0 pkt.
a2. Za prawidłowe zaznaczenie konfiguracji absolutnej	1,0 pkt.
a3. Za narysowanie prawidłowego wzoru krzesłowego produktu	1,0 pkt.
a4. Za narysowanie produktów pośrednich	1,0 pkt.
b1. Za narysowanie wzorów związków C i D	2,0 pkt.
Za narysowanie wzorów produktów redukcji związków C i D	1,0 pkt.
b2. Za podanie liczby sygnałów w widmie NMR dla izomeru C i D	1,0 pkt.
Za zaznaczenie na wzorze strukturalnym izomeru C i D równocennych protonów	1,0 pkt.
c. Za narysowanie wzorów substratów do otrzymywania związków E i F	2,0 pkt.

RAZEM

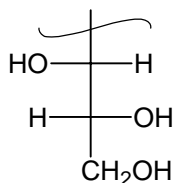
12,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

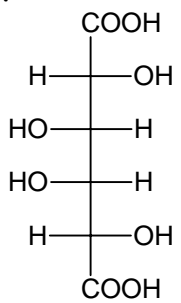
a1. W wyniku próby Tollensa następuje utlenienie grupy aldehydowej do grupy karboksylowej, co wskazuje, że wzór związku **A** jest następujący:



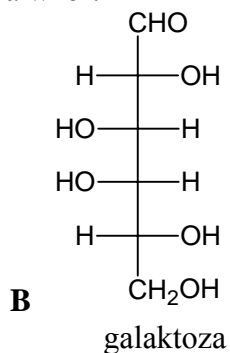
a2. Z cukru **B** pod wpływem kwasu azotowego powstaje kwas aldarowy. Produktem podwójnej degradacji wyjściowego cukru **B** jest trezoza, dlatego końcowy fragment cząsteczki **B** ma następujący wzór strukturalny:



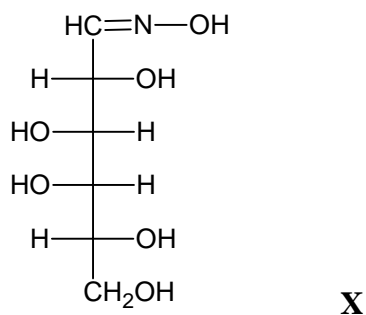
Kwas aldarowy nie wykazuje czynności optycznej wtedy, kiedy posiada płaszczyznę symetrii. Dla podanego fragmentu końcowego tylko poniższa struktura kwasu aldarowego powoduje, że związek jest nieczynny optycznie:



stąd wnioskujemy, że cukier **B** ma wzór:



Cukier **B** poddany reakcji z hydroksyloaminą daje oksym **X**, o wzorze:

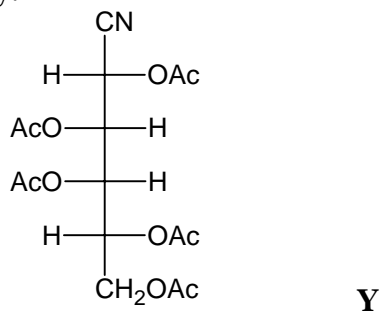


Z oksymu **X** w wyniku reakcji z bezwodnikiem octowym powstaje związek, o podanym składzie procentowym. Obliczenia:

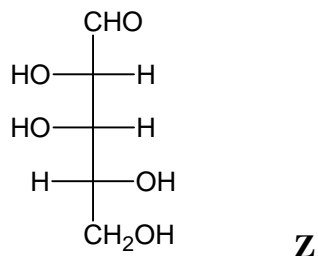
$$\text{C} : \text{O} : \text{N} : \text{H} = \frac{49,6}{12} : \frac{41,3}{16} : \frac{3,6}{14} : \frac{5,5}{1} = 4,13 : 2,58 : 0,26 : 5,5 = 16 : 10 : 1 : 21,$$

prowadzą do wzoru: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{N}$

Liczba atomów węgla i tlenu świadczy o tym, że nastąpiło acetylowanie wszystkich grup hydroksylowych. Ponadto nastąpiło odwodnienie oksymu i przekształcenie w nityl. Wzór związku **Y** jest więc następujący:

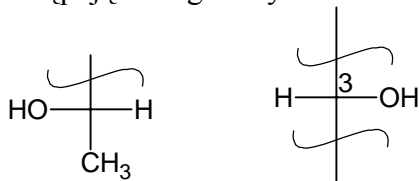


Związek **Z** jest cukrem o jeden atom węgla krótszym od wyjściowego, czyli ma on wzór:

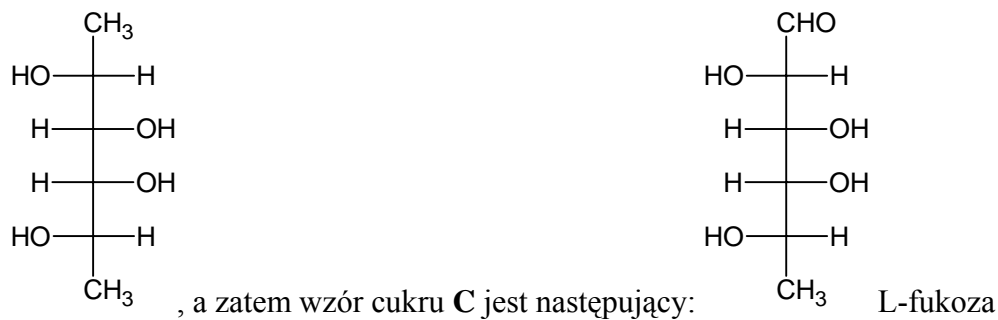


a3. W reakcji redukcji z grupy CHO powstaje grupa CH_3 . Jeżeli więc produkt tej reakcji występował w formie mezo, to cukier **C** musi także zawierać grupę metylową. Znajduje to potwierdzenie w produktach reakcji z kwasem jodowym(VII), wśród których zidentyfikowano CH_3CHO .

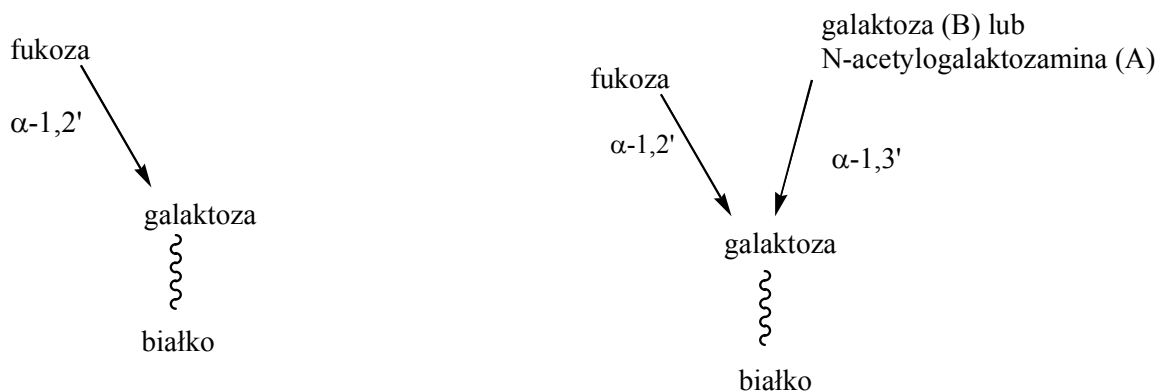
Jeśli konfiguracja na atomie węgla C-3 w wyjściowym związku **C** jest *R*, a cukier należy do szeregu L, to musi zawierać następujące fragmenty:



Tylko poniższa struktura produktu redukcji powoduje, że ma on płaszczyznę symetrii:



Ogólny schemat połączeń:



Grupa krwi 0

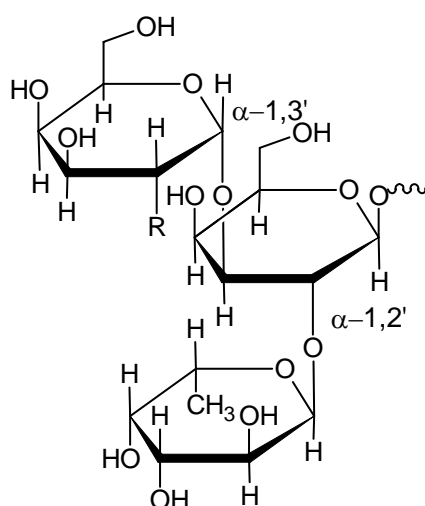
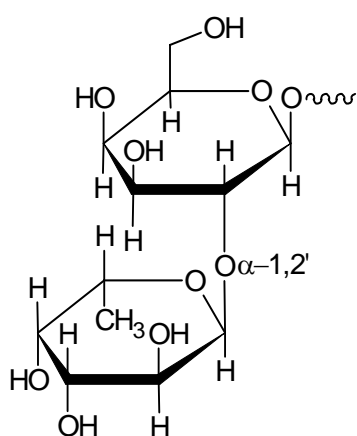
Grupa krwi A lub B

b1.

b2. i b3.

Disacharyd występujący we krwi grupy 0

Trisacharydy występujące we krwi grupy A lub B



Grupa krwi A: podstawnik R=OH

Grupa krwi B: podstawnik R=NHCOCH₃

Punktacja:

a1. Za podanie wzoru cukru A	0,5 pkt.
a2. Za podanie wzorów z uzasadnieniem przy odpowiednich strukturach: związku B związku X związku Y Za podanie wzoru związku Z	1,0 pkt. 1,0 pkt. 2,0 pkt. 0,5 pkt.
a3. Za podanie wzoru związku C wraz z uzasadnieniem	2,0 pkt.
b1. Za podanie wzoru disacharydu krwi grupy 0	2,0 pkt.
b2. Za podanie wzoru trisacharydu krwi grupy A	1,5 pkt.
b3. Za podanie wzoru trisacharydu krwi grupy B (W odpowiedzi na polecenia b2. i b3. może być podany ten sam wzór z różnymi podstawnikami R)	1,5 pkt.

RAZEM**12,0 pkt.**