



ETAP I

17.11.2007

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Rozpuszczalność wodorotlenków

A. Wodorotlenek wapnia jest związkami o umiarkowanej rozpuszczalności w wodzie. Dlatego wartość jego iloczynu rozpuszczalności można dość łatwo wyznaczyć mieszając ze sobą roztwory soli wapnia i mocnej zasady o znanych stężeniach i obserwując, czy wytrąca się osad.

Do trzech naczyń wprowadzono roztwór NaOH o stężeniu $0,15 \text{ mol/dm}^3$ i objętości V . Następnie do każdego z tych naczyń dodano porcję roztworu CaCl_2 o tej samej objętości V , ale o różnych stężeniach. Do pierwszego naczynia wprowadzono roztwór CaCl_2 o stężeniu $0,0010$, do drugiego: $0,0020$, a do trzeciego: $0,020 \text{ mol/dm}^3$. W dwóch roztworach (powstałych po zmieszaniu roztworów CaCl_2 i NaOH) wytrącił się osad. Wszystkie eksperymenty przeprowadzono w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Polecenia:

- a1. Określ, w jakich granicach zawiera się wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku wapnia, w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- a2. Oblicz, w jakim zakresie mieści się stężenie oraz wartość pH nasyconego roztworu tego wodorotlenku.
- a3. Opisz i wyjaśnij (bez prowadzenia obliczeń), jak zmieni się wartość pH nasyconego roztworu wodorotlenku wapnia w wyniku:
 - (I) rozcieńczenia,
 - (II) dodatku roztworu mocnego kwasu,
 - (III) dodatku roztworu mocnej zasady.

Założ, że w każdym przypadku, przed dodaniem wody lub odpowiedniego roztworu oraz po ich dodaniu, istnieje równowaga między osadem i roztworem.

B. Niektóre wodorotlenki są znacznie trudniej rozpuszczalne niż wodorotlenek wapnia i wytracają się już w środowisku kwaśnym.

Polecenia:

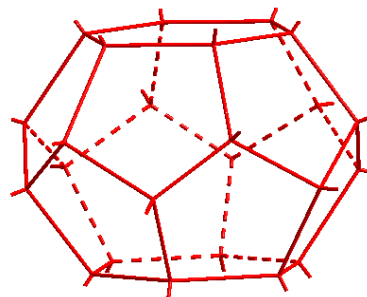
- b1. Oblicz, przy jakiej wartości pH może wytrącić się osad z roztworu zawierającego $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ o stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$, jeżeli iloczyn rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$ można przyjąć za równy $2 \cdot 10^{-39}$.
- b2. W kolbie przygotowano roztwór zawierający $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ w stężeniu $0,010 \text{ mol/dm}^3$ i kwas azotowy(V). Wartość pH tego roztworu wynosiła 1,5. Czy w wyniku 10-krotnego rozcieńczenia takiego roztworu (czystą wodą) może wytrącić się osad?

Odpowiedź uzasadnij przeprowadzając odpowiednie obliczenia.

ZADANIE 2

Klatrat chloru

Chlor jest gazem dość dobrze rozpuszczalnym w wodzie. W roztworze nazywanym wodą chlorową, jest on rozpuszczony głównie fizycznie, a tylko w niewielkim stopniu ulega reakcji z wodą. W temperaturach niższych niż 8°C z wody chlorowej można wydzielić krystaliczny hydrat chloru, przy czym w zależności od warunków prowadzenia krystalizacji otrzymuje się związki o różnym składzie. Ze względu na swoją budowę związki takie nazywane są klatratami (od łacińskiego słowa *clathratus* – zamknięty w klatce).



Na rysunku przedstawiono fragment struktury klatratu chloru – „klatkę” utworzoną z 24 połączonych ze sobą cząsteczek wody (w węzłach przedstawionej sieci znajdują się atomy tlenu cząsteczek wody), wewnątrz której może znaleźć się cząsteczka Cl₂ lub inna cząsteczka o zbliżonych rozmiarach, np. CH₄.

Z roztworu wody chlorowej wykrysztalizowano jasnożółty klatrat chloru, którego gęstość wynosiła 1,310 g/cm³. W celu wyznaczenia jego składu chemicznego wykonano jodometryczne oznaczenie chloru zgodnie z poniższym opisem. Do kolby stożkowej zawierającej 50 cm³ wody pozbawionej chlorków dodano około 2 g jodku potasu (KI) i 25 cm³ roztworu H₂SO₄ o stężeniu 2 mol/dm³, a następnie wprowadzono próbkę hydratu chloru o masie 0,1649 g. Otrzymany roztwór miareczkowano roztworem Na₂S₂O₃ o stężeniu 0,100 mol/dm³, w obecności wskaźnika skrobiowego i zużyto 18,90 cm³ titranta.

Polecenia:

- Podaj równanie reakcji ilustrujące równowagę, jaka ustala się w roztworze wody chlorowej.
- Napisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas jodometrycznego oznaczenia chloru.
- Określ, jakie oddziaływania międzycząsteczkowe są głównie odpowiedzialne za tworzenie się „klatki” z cząsteczek wody?
- Podaj skład stechiometryczny otrzymanego hydratu w przeliczeniu na 46 cząsteczek wody (taka liczba cząsteczek wody jest równa liczbie cząsteczek wody w komórce elementarnej kryształu hydratu).
- Oblicz gęstość klatratu metanu analogicznego do opisanego klatratu chloru, zakładając, że w obu hydratych wszystkie klatki są zajęte przez pojedyncze cząsteczki gazów.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

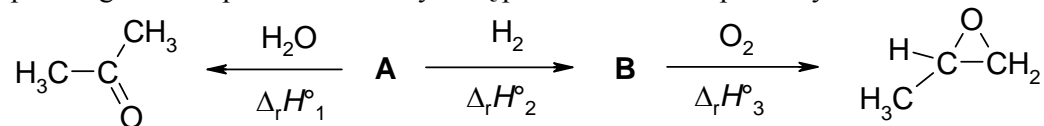
Cl – 35,45 g/mol; H – 1,01 g/mol; O – 16,00 g/mol, C – 12,01 g/mol

ZADANIE 3

Struktura a trwałość izomerów

A. Propanon (aceton) i 1,2-epoksypropan, izomery o wzorze sumarycznym C₃H₆O, są substancjami o dużym znaczeniu technologicznym. Dogodnym substratem do syntezy obu związków (przy użyciu odpowiednich katalizatorów!) jest nie zawierająca tlenu substancja A.

Propanon otrzymuje się w procesie jednoetapowym natomiast synteza 1,2-epoksypropanu przebiega dwuetapowo. Przemiany te są przedstawione na poniższym schemacie:



Polecenia:

- a1. Uzupełnij schemat wpisując w miejsce symboli A i B wzory strukturalne odpowiednich substancji i dobierz współczynniki stechiometryczne reagentów. Podaj nazwy systematyczne związków A i B.
- a2. Korzystając z danych zamieszczonych w Tabeli 1 oblicz wartości standardowych entalpii poszczególnych reakcji oraz sumaryczną wartość standardowej entalpii syntezy 1,2-epoksypropanu z substratu A.
- a3. Oblicz wartość standardowej entalpii hipotetycznej reakcji izomeryzacji acetonu z utworzeniem 1,2-epoksypropanu.

Tabela 1

Związek	Standardowa entalpia tworzenia (T = 298 K) $\Delta_{\text{tw}}H^{\circ}$, kJ mol ⁻¹
A (g)	184,9
B (g)	20,0
propanon (c)	-248,4
1,2-epoksypropan (c)	-123,0
H ₂ O (c)	-285,8

B. Projektując syntezę chemiczną należy rozważyć, czy planowana reakcja w danych warunkach rzeczywiście zachodzi lub czy oczekiwany produkt jest wystarczająco trwały. Pewna funkcja termodynamiczna **X** jest znanym kryterium samorzutności przemian. Znając wartość zmiany funkcji **X** podczas jakiegoś procesu możemy stwierdzić, czy jest on termodynamicznie korzystny.

Polecenia:

- b1. Podaj symbol i nazwę funkcji **X** oraz przedstaw jej zależność od innych funkcji termodynamicznych. Wyjaśnij, w jaki sposób wartość zmiany tej funkcji wskazuje czy dany proces przebiega samorzutnie. Biorąc pod uwagę efekt entalpowy izomeryzacji acetonu oceń, czy przemiana ta jest termodynamicznie korzystna.
- b2. Podaj ogólną zależność łączącą zmianę funkcji **X** podczas reakcji, z jej stałą równowagi oraz wynikający z tej zależności wzór na stałą równowagi izomeryzacji acetonu. Wiedząc, że standardowe entropie molowe izomerów zwykle mało się różnią, zaproponuj takie uproszczenie tej zależności, które pozwoli Ci oszacować wartość stałej równowagi izomeryzacji acetonu na podstawie danych z Tabeli 1. Podaj odpowiedni uproszczony wzór i oblicz przybliżoną wartość tej stałej równowagi w temperaturze 298 K.
- b3. Wyjaśnij krótko przyczynę różnicy trwałości propanonu i 1,2-epoksypropanu.

ZADANIE 4

Alkohole

Trzy monohydroksylowe alkohole **A**, **B** i **C**, będące izomerami, poddano reakcji utleniania w takich samych warunkach. Produktem utleniania alkoholu **A** jest związek **D**, który zawiera: C 66,61%, H 11,20%, a produktem utleniania alkoholu **B** - związek **E** zawierający: C 54,52%, H 9,17% (resztę w obu przypadkach stanowi tlen). Alkohol **C** nie ulega utlenianiu. W wyniku reakcji eliminacji cząsteczki wody z alkoholi **B** i **C** tworzy się taki sam produkt.

Polecenia:

- Podaj (wraz z obliczeniami i uzasadnieniem) wzór sumaryczny związku **D**.
- Podobnie wyprowadź wzór sumaryczny związku **E**.
- Podaj wzory strukturalne związków **A** – **E**.
- Podaj wzór strukturalny produktu eliminacji alkoholi **B** i **C**.
- Podaj wzory strukturalne trzech teoretycznie możliwych produktów eliminacji (cząsteczki wody) z alkoholu **A** i wskaż, który z nich powstaje w przeważającej ilości (główny produkt).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,01 g/mol; O – 16,00 g/mol, C – 12,01 g/mol

ZADANIE 5

Analiza tłuszczu

Pewien naturalny tłuszcz **A** poddano reakcji z wodorem w obecności niklu. Okazało się, że z optycznie czynnego substratu **A** powstał nieczynny optycznie produkt **B**.

Ten sam tłuszcz **A** poddano hydrolizie i z mieszaniny poreakcyjnej wyizolowano 2 kwasy karboksylowe **C** i **D** w stosunku molowym 1 : 2. Natomiast po zredukowaniu otrzymanego hydrolizatu wodorem (w obecności katalizatora Ni), wyizolowano tylko jeden kwas **D**.

Kwas **C** poddany reakcji z KMnO_4 w środowisku kwasowym na gorąco, daje mieszaninę związków **E** i **F**, posiadających nierozgałęziony łańcuch węglowy o tej samej liczbie atomów węgla. Próbką związku **E** o masie 0,395 g ulega zobojętnieniu roztworem NaOH o objętości $12,5 \text{ cm}^3$ i stężeniu $0,20 \text{ mol/dm}^3$, podczas gdy do zobojętnienia 0,470 g związku **F** zużywa się dwukrotnie większą objętość roztworu zasady o tym samym stężeniu.

Polecenia:

- Podaj wzory strukturalne związków **C**, **D**, **E**, **F** wraz z uzasadnieniem. Dla związku **C** podaj również wzór jego izomeru geometrycznego nie występującego w tłuszczach naturalnych.
- Przedstaw schemat reakcji kwasu **C** z KMnO_4 .
- Podaj wzory tłuszczów **A** i **B**. Czy istnieje taki izomer związku **A**, który nie wykazuje czynności optycznej? Odpowiedź uzasadnij.
- Napisz równanie reakcji hydrolizy tłuszczu **A**.

PUNKTACJA: wszystkie zadania po 20 pkt., łącznie 100 pkt.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 240 minut



ETAP I

17.11.2007

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a1. Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku wapnia jest opisany równaniem:

$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Osad nie wytrącił się po dodaniu najbardziej rozcieńzonego roztworu CaCl_2 , czyli iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku wapnia jest większy niż iloczyn stężeń jonów $[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ w pierwszym naczyniu (I), a mniejszy niż analogiczny iloczyn stężeń jonów w drugim naczyniu (II). Uwzględniając zmiany stężeń jonów Ca^{2+} i OH^- po zmieszaniu roztworów CaCl_2 i NaOH (objętość wzrosła dwukrotnie) obliczamy iloczyny stężeń w tych dwóch naczyniach:

$$\text{I: } [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,0005 \cdot (0,075)^2 = 2,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{II: } [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,001 \cdot (0,075)^2 = 5,6 \cdot 10^{-6}$$

Iloczyn rozpuszczalności $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mieści się więc w przedziale od $2,8 \cdot 10^{-6}$ do $5,6 \cdot 10^{-6}$.

a2. Przyjmując, że w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stężenie jonów Ca^{2+} wynosi S (gdzie S jest stężeniem molowym nasyconego roztworu wodorotlenku wapnia), a stężenie jonów $\text{OH}^- = 2S$, wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności można zapisać w postaci: $K_{s0} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$. Stąd $S = (K_{s0}/4)^{1/3}$. Po podstawieniu obliczonych wartości K_{s0} uzyskujemy wartość S w zakresie od 0,0089 do 0,011 mol/dm³. Ponieważ $[\text{OH}^-] = 2S$, a $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, dla nasyconego roztworu pH może zawierać się w granicach od 12,25 do 12,34 (czyli wyniesie około 12,3).

a3. (I) W wyniku rozcieńczenia wartość pH nie zmieni się, ponieważ w obecności stałego $\text{Ca}(\text{OH})_2$, w stanie równowagi roztwór wodorotlenku wapnia będzie stale nasycony i w rezultacie stężenie jonów pochodzących z dysocjacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ będzie stałe.

(II) Dodawanie roztworu mocnego kwasu spowoduje zobojętnianie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ połączone z rozpuszczaniem osadu. W wyniku tego będzie wzrastało stężenie jonów Ca^{2+} w roztworze. Ponieważ w stanie równowagi między osadem a roztworem iloczyn stężeń $[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ jest stały i równy iloczynowi rozpuszczalności, stężenie jonów OH^- będzie się zmniejszać, czyli nastąpi obniżenie pH .

(III) Podczas dodawania roztworu mocnej zasady zostaną wprowadzone dodatkowe jony OH^- (obniżające rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$), co doprowadzi do wzrostu pH .

b1. Iloczyn rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$ opisany jest równaniem: $K_{s0} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$. Ponieważ $[\text{Fe}^{3+}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$, to stężenie jonów OH^- , przy którym wytrąci się osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wyniesie $(K_{s0}/[\text{Fe}^{3+}])^{1/3}$. Po podstawieniu uzyskamy $[\text{OH}^-] = 2,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$. Odpowiada to stężeniu jonów wodorowych $[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/2,7 \cdot 10^{-13} = 0,037 \text{ mol/dm}^3$. Stąd $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 1,4$.

b2. Przed rozcieńczeniem stężenie jonów H^+ jest równe $10^{-1,5} \text{ mol/dm}^3$, a stężenie jonów OH^- wynosi wtedy $10^{-14}/10^{-1,5} = 10^{-12,5} \text{ mol/dm}^3$. Wówczas iloczyn $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ wyniesie $0,010(10^{-12,5})^3 = 3 \cdot 10^{-40}$. Jest to wartość mniejsza od iloczynu rozpuszczalności, czyli roztwór będzie klarowny. W wyniku 10-krotnego rozcieńczenia stężenie jonów Fe^{3+} obniży się do $0,0010 \text{ mol/dm}^3$, ale jednocześnie stężenie jonów OH^- wzrośnie do $10^{-11,5} \text{ mol/dm}^3$.

Iloczyn $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ wyniesie $0,0010(10^{-11,5})^3 = 3 \cdot 10^{-38}$, czyli będzie wyższy od iloczynu rozpuszczalności. Oznacza to, że po rozcieńczeniu wytrąci się osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ponieważ jony Fe^{3+} są kwasami Brønsteda, wytrącenie osadu w wyniku rozcieńczenia można też tłumaczyć przesunięciem w prawo stanu równowagi:

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow$ hydroksoformy, w tym polimeryczne + $n\text{H}_3\text{O}^+$
z wytworzeniem form polimerycznych odpowiedzialnych za zmętnienie roztworu.

Punktacja:

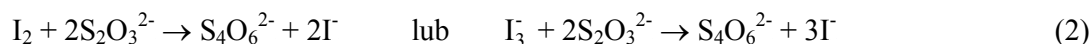
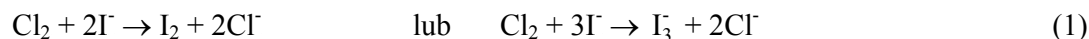
a1. Za wyznaczenie przedziału, w jakim zawiera się iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku wapnia (w tym za uwzględnienie zmiany stężeń $[\text{Ca}^{2+}]$ i $[\text{OH}^-]$ po zmieszaniu roztworów 2 pkt.)	5 pkt.
a2. Za wyznaczenie przedziału w jakim zawiera się stężenie roztworu nasyconego Za obliczenie pH roztworu nasyconego (lub wyznaczenie przedziału)	2 pkt. 2 pkt.
a3. Za określenie zmiany pH w wyniku rozcieńczania Za określenie zmiany pH w wyniku dodatku mocnego kwasu Za określenie zmiany pH w wyniku dodatku mocnej zasady	2 pkt. 2 pkt. 2 pkt.
b1. Za obliczenie wartości pH odpowiadającej wytrąceniu $\text{Fe}(\text{OH})_3$	3 pkt.
b2. Za wykazanie (za pomocą obliczeń), że w wyniku rozcieńczenia wytrąci się osad	2 pkt.
RAZEM:	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2:

a. W roztworze wody chlorowej ustala się następująca równowaga:



b. Podczas jodometrycznego oznaczania chloru zachodzą reakcje opisane równaniami:



c. Głównie wiązania wodorowe.

d. Obliczamy liczbę moli $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ użytego do zmiareczkowania I_2 :

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0,0189 \text{ dm}^3 = 18,9 \cdot 10^{-4} \text{ mola.}$$

Na podstawie równania (2) obliczamy liczbę moli jodu w miareczkowanym roztworze:

$n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \times n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 9,45 \cdot 10^{-4} \text{ mola.}$ Ze stechiometrii reakcji (1) wynika, że przed miareczkowaniem w roztworze było tyle samo moli Cl_2 , czyli $n(\text{Cl}_2) = 9,45 \cdot 10^{-4} \text{ mola.}$

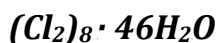
Przeliczając tę ilość na masę chloru otrzymujemy:

$$m(\text{Cl}_2) = 9,45 \cdot 10^{-4} \text{ mola} \times 70,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0670 \text{ g Cl}_2.$$

Badana próbka zawierała więc $m(\text{H}_2\text{O}) = 0,1649 \text{ g} - 0,0670 \text{ g} = 0,0979 \text{ g}$ wody, co stanowi $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0979 \text{ g} / 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,43 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$ wody.

Stosunek molowy Cl_2 do H_2O wynosi: $9,45 \cdot 10^{-4} / 5,43 \cdot 10^{-3} = 0,174,$

stąd po przemnożeniu przez 46 otrzymujemy wartość 8,0 czyli skład stechiometryczny klatratu jest następujący:



- e. Ponieważ struktura tych klatratów jest identyczna, objętość 1 mola klatratu metanu będzie taka sama jak objętość 1 mola klatratu chloru. Stosunek gęstości tych związków jest więc równy stosunkowi ich mas molowych. Masa molowa klatratu chloru wynosi $M(\text{Cl}_2 \text{ aq.}) = 1396,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a klatratu metanu $M(\text{CH}_4 \text{ aq.}) = 957,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Stąd gęstość $d(\text{CH}_4 \text{ aq.}) = 1,310 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 957,32 \text{ g} / 1396,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,898 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Punktacja:

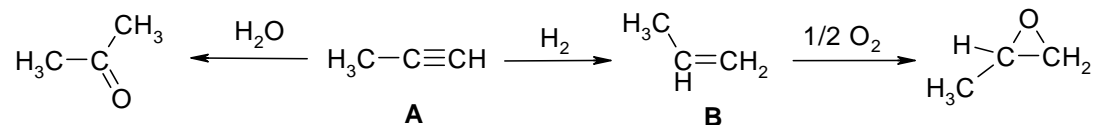
- a. Za napisanie równania ilustrującego równowagę, jaka ustala się w roztworze wody chlorowej 3 pkt.
- b. Za napisanie równań reakcji zachodzących podczas jodometrycznego oznaczania chloru $2 \times 2 \text{ pkt.} = 4 \text{ pkt}$
- c. Za podanie typu oddziaływania odpowiedzialnego za tworzenie się „klatki” hydratu chloru z cząsteczek wody 3 pkt.
- d. Za obliczenie składu stechiometrycznego klatratu 6 pkt.
- e. Za obliczenie gęstości klatratu metanu 4 pkt.

RAZEM:

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a1.



Związek **A** to propyn, związek **B** to propen.

a2. Obliczamy wartości standardowych entalpii poszczególnych reakcji:

$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{propanon}) - \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{propyn}) - \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -248,4 - 184,9 - (-285,8) = -147,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{propen}) - \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{propyn}) - \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{H}_2) = 20,0 - 184,9 - 0 = -164,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_{\text{tw}} H^\circ(1,2\text{-epoksypropan}) - \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{propen}) - 1/2 \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{O}_2) = -123,0 - 20,0 - 0 = -143,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Obliczamy wartość sumarycznej standardowej entalpii syntezy 1,2-epoksypropanu:

$$\Delta_r H^\circ_{2,3} = \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 = -164,9 + (-143,0) = -307,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a3. Obliczamy wartość standardowej entalpii hipotetycznej reakcji izomeryzacji acetonu z utworzeniem 1,2-epoksypropanu:

$$\Delta_r H^\circ_{\text{izom}} = \Delta_{\text{tw}} H^\circ(1,2\text{-epoksypropan}) - \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{propanon}) = -123,0 - (-248,4) = +125,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b1. Funkcja X to entalpia swobodna oznaczana symbolem G . Jest ona związana z entalpią (H) i entropią (S) zależnością: $G = H - TS$ (lub dla reakcji przebiegającej w warunkach standardowych: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$)

Aby reakcja była termodynamicznie korzystna musi być spełniona nierówność: $\Delta_r G < 0$.

Entalpię swobodną izomeryzacji acetonu z utworzeniem 1,2-epoksypropanu można opisać wzorem: $\Delta_r G^\circ_{\text{izom}} = \Delta_r H^\circ_{\text{izom}} - T\Delta_r S^\circ_{\text{izom}}$

Silnie dodatni efekt entalpowy tej reakcji ($\Delta_r H^\circ_{\text{izom}} = +125,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) sprawia, że jej przebieg jest termodynamicznie niekorzystny.

b2. Standardowa entalpia swobodna reakcji jest związana z jej stałą równowagi zależnością:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

więc stałą równowagi izomeryzacji acetonu opisuje wzór: $K_{\text{izom}} = \exp(-\Delta_r G^\circ_{\text{izom}}/RT)$

Uproszczenie: Jeśli (jak przyjmujemy) standardowe entropie molowe izomerów są zbliżone, to wartość $\Delta_r S^\circ$ jest mała. Jeśli jednocześnie standardowa entalpia reakcji jest duża, to zachodzi nierówność: $|\Delta_r H^\circ_{\text{izom}}| \gg |T\Delta_r S^\circ_{\text{izom}}|$, a więc czynnik entropowy można zaniedbać i wtedy $\Delta_r G^\circ_{\text{izom}} \cong \Delta_r H^\circ_{\text{izom}}$ czyli

$$K_{\text{izom}} \cong \exp(-\Delta_r H^\circ_{\text{izom}}/RT)$$

(Uwaga: prawidłowe uzasadnienie bez podania przedstawionej wyżej nierówności jest dopuszczalne)

Po podstawieniu danych liczbowych otrzymujemy:

$$K_{\text{izom}} \cong \exp[-125400/(8,314 \cdot 298)] = 1,04 \cdot 10^{-22}$$

b3. Przyczyną mniejszej trwałości 1,2-epoksypropanu jest naprężenie pierścienia trójczłonowego.

Punktacja:

a1. Za podanie wzorów strukturalnych reagentów A i B	2 × 1,0 = 2,0 pkt.
Za podanie prawidłowej stechiometrii reakcji	1,0 pkt.
Za podanie nazw systematycznych A i B	2 × 0,5 = 1,0 pkt.
a2. Za obliczenie entalpii reakcji 1-3:	3 × 1,0 = 3,0 pkt.
Za obliczenie sumarycznej entalpii reakcji	1,0 pkt.
a3. Za obliczenie entalpii izomeryzacji	1,0 pkt.
b1. Za podanie nazwy entalpii swobodnej i symbolu G (ΔG)	1,0 pkt.
Za podanie zależności wiążącej funkcje G , H i S	1,0 pkt.
Za wskazanie kryterium $\Delta G < 0$	1,0 pkt.
Za stwierdzenie, że izomeryzacja jest termodynamicznie niekorzystna	1,0 pkt.
b2. Za podanie zależności wiążącej $\Delta_r G^\circ$ i K	1,0 pkt.
Za podanie wzoru na K_{izom}	1,0 pkt.
Za uzasadnienie uproszczenia wzoru na K_{izom}	2,0 pkt.
Za podanie przybliżonej postaci wyrażenia na K_{izom}	1,0 pkt.
Za obliczenie stałej równowagi	1,0 pkt.
b3 Za podanie przyczyny nietrwałości 1,2-epoksypropanu	1,0 pkt.

RAZEM

20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a. 66,61 / 12,01 : 11,20 / 1,01 : 22,19 / 16 = 5,55 : 11,09 : 1,387 = 4 : 8 : 1

Wzór elementarny i sumaryczny związku **D**: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

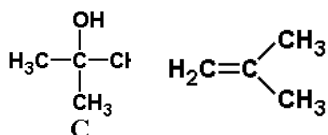
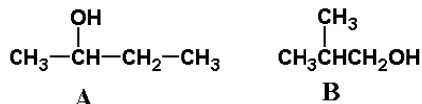
b. 54,52 / 12,01 : 9,17 / 1,01 : 36,31 / 16 = 4,54 : 9,08 : 2,27 = 2 : 4 : 1

Wzór elementarny związku **E** $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, wzór sumaryczny **E**: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Uzasadnienie do **a.** i **b.**: Wzór elementarny związku **D** wskazuje na obecność jednego atomu tlenu i podwójnego wiązania, a więc może być to keton lub aldehyd. Wzór elementarny związku **E** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) należy pomnożyć przez dwa, aby liczba atomów węgla w obu związkach była taka sama. Wtedy okazuje się, że cząsteczka związku **E** zawiera dwa atomy tlenu, czyli że jest to kwas karboksylowy. Stąd wnioskujemy, że związek **D** jest ketonem, czyli produktem utleniania alkoholu drugorzędowego, bo gdyby związkiem **A**

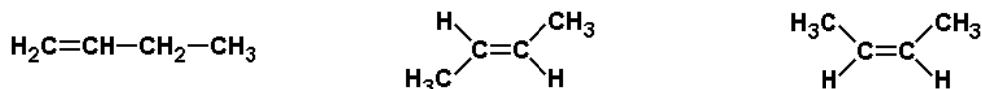
był alkohol pierwszorzędowy, to produktem reakcji utleniania byłby kwas karboksylowy, (podobnie jak w przypadku utleniania alkoholu **B**). Większe krotności wzorów elementarnych odrzucamy, gdyż z alkoholu monohydroksylowego w warunkach zwykłej reakcji utleniania nie mogą tworzyć się związki o większej liczbie atomów tlenu w cząsteczce.

c.



d.

e.



Głównym produktem jest *trans*-but-2-en.

Punktacja:

- | | |
|--|----------------------|
| a. Za poprawne wyprowadzenie wzoru elementarnego i sumarycznego związku D | 2 pkt. |
| b. Za poprawne wyprowadzenie wzoru elementarnego i sumarycznego związku E | 2 pkt. |
| a., b. Za uzasadnienie wzorów sumarycznych związków D i E | 1 pkt. |
| c. Za poprawne wzory strukturalne związków A – E | 5 × 2 pkt. = 10 pkt. |
| d. Za prawidłowy wzór strukturalny 2-metylopropenu | 1 pkt. |
| e. Za poprawne podanie wzorów butenów | 3 × 1 pkt. = 3 pkt. |
| Za wskazanie na <i>trans</i> -but-2-en. | 1 pkt. |

RAZEM:

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

Tłuszcze to estry gliceryny i kwasów tłuszczowych.

- a. Z treści zadania wiadomo, że kwasy **C** i **D** powstają w wyniku hydrolizy tłuszczu **A** oraz, że jeśli hydrolizat poddano następczej redukcji to wyizolowano tylko jeden kwas **D**. Można więc stwierdzić, że kwasy **C** i **D** posiadają taką samą liczbę atomów węgla, a kwas **C** jest kwasem nienasyconym.

Nienasycony kwas **C** ulega reakcji z KMnO_4 w środowisku kwaśnym na gorąco, co prowadzi do otrzymania dwóch związków. Wiadomo, że związki te mają taką samą liczbę atomów węgla, a żaden z nich nie może posiadać wiązania wielokrotnego, ponieważ ulegałby wtedy reakcji z KMnO_4 . Skoro związki **E** i **F** ulegają reakcji zobojętnienia roztworem NaOH , to znaczy, że są kwasami. Zużyte ilości roztworu zasady sugerują, że kwasy te różnią się ilością grup karboksylowych w cząsteczce. Ponieważ na reakcję ze związkiem **F** zużywa się 2-krotnie większą objętość roztworu NaOH niż na reakcję z kwasem **E**, zatem związek **E** to kwas monokarboksylowy, podczas gdy kwas **F** posiada dwie grupy COOH .

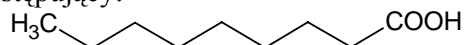
Obliczamy masę molową związku **E**: $M_{(E)} = \frac{0,395\text{g}}{0,0125\text{dm}^3 \cdot 0,2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 158\text{g} \cdot \text{mol}^{-3}$

Ze wzoru ogólnego kwasów nasyconych $C_nH_{2n+1}COOH$ wyznaczamy n :

$$(12n+2n+1) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3} = (158 - 45) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3}, \quad \text{czyli } n = 8$$

A więc wzór sumaryczny kwasu **E** to: $C_8H_{17}COOH$

Z treści zadania wiadomo, że kwas posiada prosty łańcuch węglowy, dlatego jego wzór strukturalny musi być następujący:



Jeżeli na reakcję z kwasem **F** zużywa się 2-krotnie większą liczbę moli zasady niż na reakcję z kwasem **E**, to oznacza, że do zobojętnienia kwasu **F** potrzeba:

$$2 \cdot 0,0125 \text{ dm}^3 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3 = 0,005 \text{ mola zasady.}$$

Ponieważ kwas **F** ma 2 grupy karboksylowe, zatem jego masa molowa jest następująca:

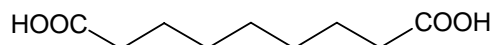
$$M_{(F)} = 0,47 \text{ g} / 0,0025 \text{ mol} = 188 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3}.$$

Wzór ogólny kwasu dikarboksylowego to: $C_nH_{2n}(COOH)_2$

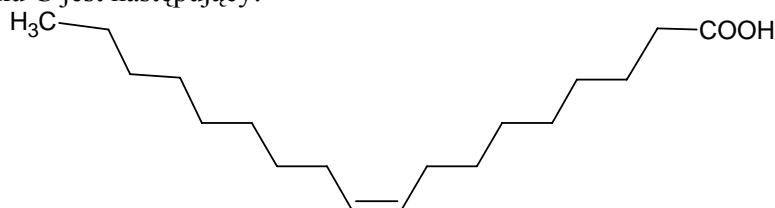
$$(12n+2n) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3} = (158 - 2 \cdot 45) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3}, \quad \text{czyli } n=7$$

Stąd otrzymujemy wzór sumaryczny kwasu **F**: $C_7H_{14}(COOH)_2$

Wzór strukturalny **F** można przedstawić następująco:

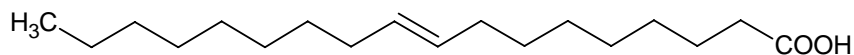


Z powyższych rozważań i z treści zadania wynika, że wiązanie podwójne w kwasie **C** musi występować po 9 atomie węgla. Wiadomo, że tłuszcze naturalne zawierają kwasy tłuszczowe posiadające konfigurację *cis* wokół wiązań podwójnych. Wzór strukturalny związku **C** jest następujący:

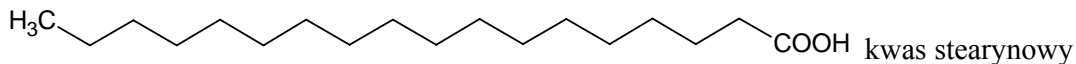


kwas oleinowy

Nienaturalny izomer geometryczny (*trans*) ma więc wzór:

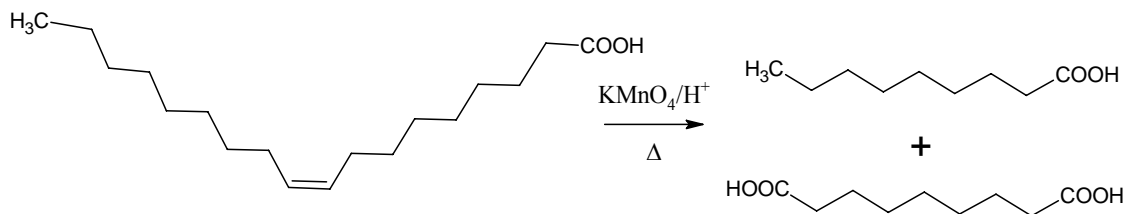


Kwas **D** powstaje w wyniku reakcji kwasu **C** z H_2 , ma więc następujący wzór strukturalny:

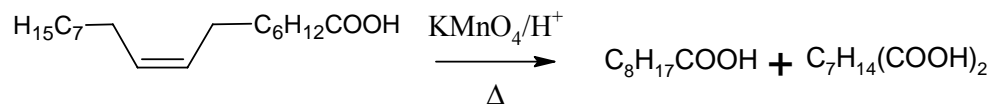


kwas stearynowy

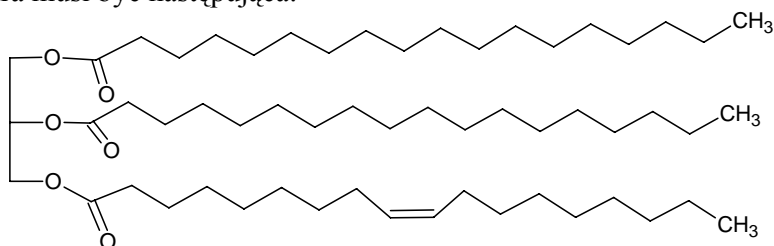
b. Schemat reakcji kwasu **C** z $KMnO_4$:



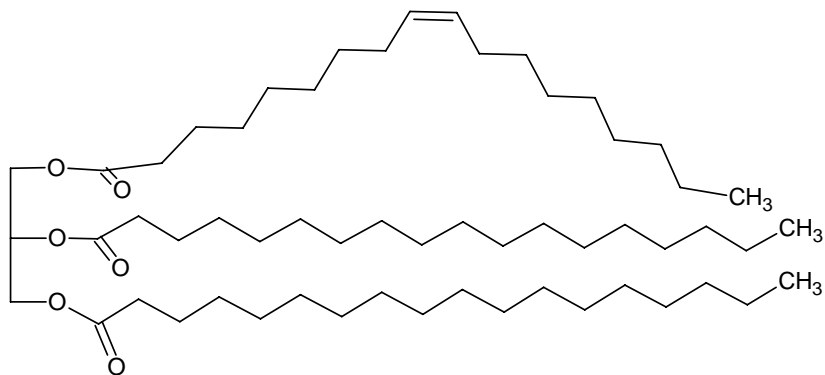
lub



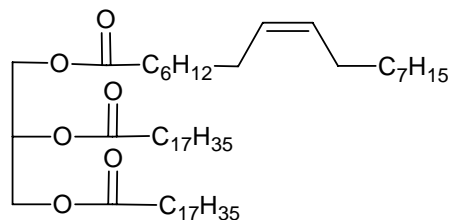
c. Z treści zadania wiadomo, że w tłuszczu **A** gliceryna jest zestryfikowana 2 resztami kwasu staerynowego i jedną resztą kwasu oleinowego. Skoro tłuszcz ten jest czynny optycznie, to jego struktura musi być następująca:



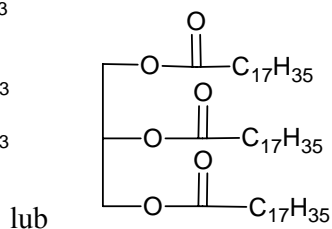
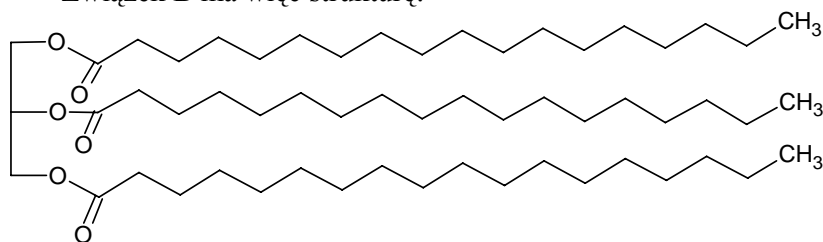
lub



lub

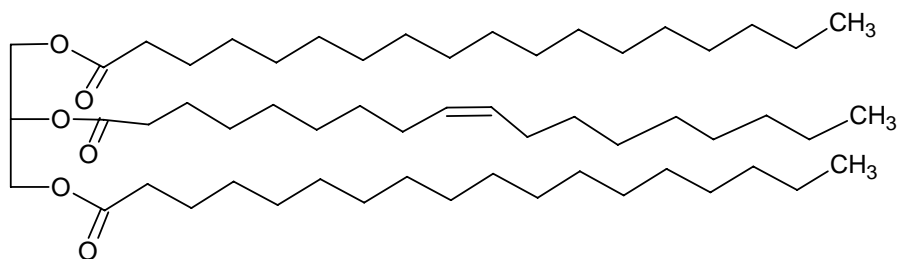


Związek **B** ma więc strukturę:

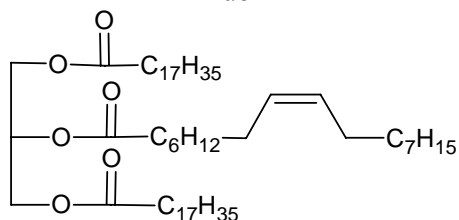


lub

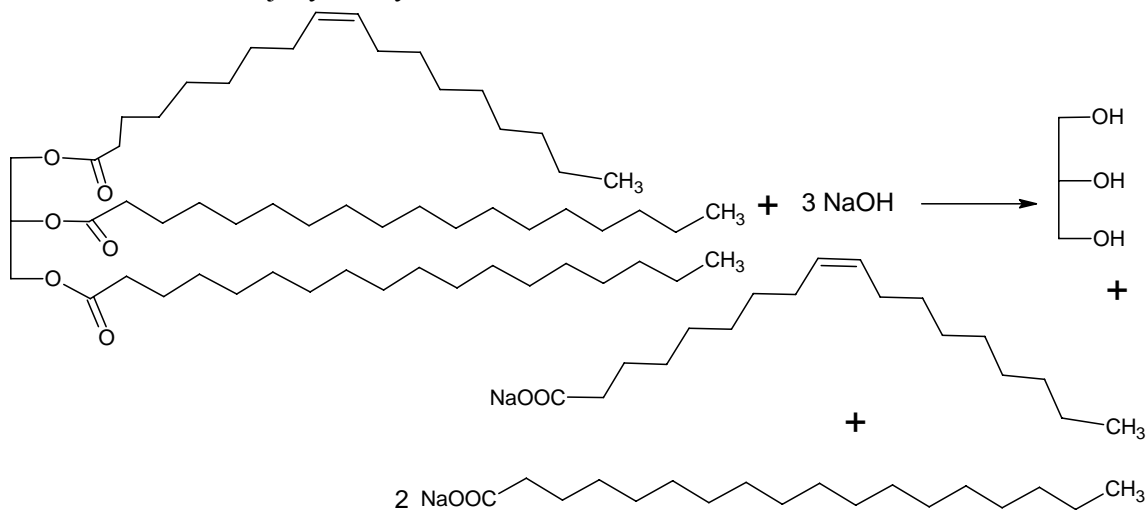
Izomerem tłuszczu **A** nieczynnym optycznie będzie związek, w którym skrajne grupy hydroksylowe glicerolu są zestryfikowane kwasem stearynowym:



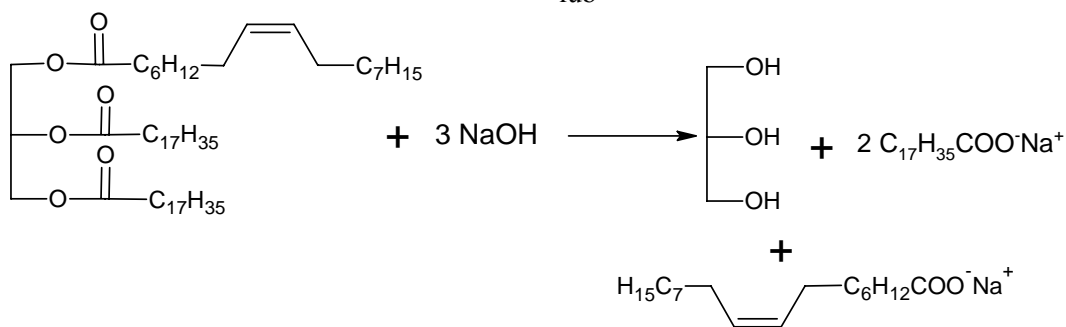
lub



d. Równanie reakcji hydrolizy tłuszczu A:



lub



UWAGA: za niewłaściwy izomer geometryczny proszę odejmować punkty tylko raz. Jeśli zostały odjęte w punkcie 2 (schemat reakcji z KMnO_4) w punktach 3 i 4 za niewłaściwy izomer geometryczny proszę nie odejmować punktów.

Punktacja:

- | | | |
|-----------|---|---------------------|
| <i>a.</i> | Za podanie wzorów sumarycznych związków C, D, E, F | 4 × 1 pkt. = 4 pkt. |
| | Za uzasadnienie dotyczące struktury związków C, D | 2 pkt. |
| | Za uzasadnienie dotyczące struktury związków E, F | 2 × 2 pkt. = 4 pkt. |
| | Za podanie nienaturalnego izomeru związku C | 1 pkt. |
| <i>b.</i> | Za podanie schematu reakcji kwasu C z KMnO_4 | 2 pkt. |
| <i>c.</i> | Za podanie wzoru tłuszczu A | 2 pkt. |
| | Za podanie wzoru izomeru związku A nie wykazującego czynności optycznej,
wraz z uzasadnieniem | 2 pkt. |
| | Za podanie wzoru związku B | 1 pkt. |
| <i>d.</i> | Za równanie hydrolizy tłuszczu A | 2 pkt. |
-

RAZEM: 20 pkt.