



ETAP II

25.01.2008

Zadania teoretyczne

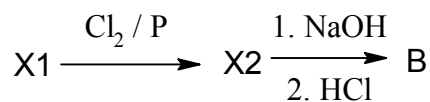
ZADANIE 1

Analiza antybiotyku

Próbkę pewnego antybiotyku, zdolnego do transportu jonów potasowych przez błonę komórkową, poddano hydrolizie w środowisku kwaśnym, w wyniku czego powstały trzy związki: **A**, **B** i **C**. Przeprowadzone analizy pozwoliły sformułować następujące wnioski:

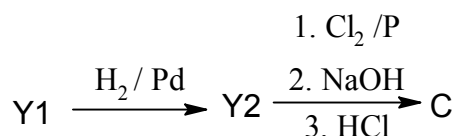
1. wszystkie trzy substancje (**A**, **B** i **C**) zawierają asymetryczny atom węgla,
2. wszystkie trzy substancje (**A**, **B** i **C**) zawierają w cząsteczce grupę karboksylową,
3. wszystkie trzy substancje (**A**, **B** i **C**) ulegają reakcji z bezwodnikiem octowym (Ac_2O),
4. związki **A** i **C** mają taki sam szkielet węglowy,
5. związek **A** wykazuje pozytywny wynik próby z ninhydriną, natomiast związki **B** i **C** negatywny.

Związek **B** można otrzymać z pewnego kwasu karboksylowego **X1**, poddając go reakcjom opisanym poniższym schematem:

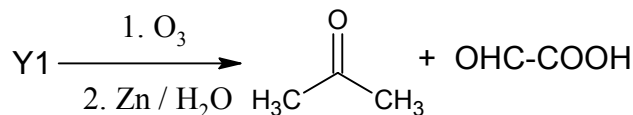


Masa molowa związku **X2** wynosi 108,5 g/mol.

Analogiczne reakcje prowadzą do otrzymania związku **C**, przy czym substratem jest związek **Y2**, powstający w wyniku redukcji wodorem (w obecności katalizatora Pd) związku **Y1**.



Strukturę związku **Y1** można określić analizując przebieg jego ozonolizy w warunkach redukujących, którą ilustruje schemat:



Polecenia:

- a. Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **X1**, **X2**, **Y1**, **Y2**, z krótkim uzasadnieniem.
- b. Nazwij typy wiązań, jakimi mogą być połączone fragmenty cząsteczki antybiotyku odpowiadające związkom **A**, **B** i **C** oraz narysuj przykładowe połączenia.
- c. Narysuj wzory obu enancjomerów związku **A** w konwencji Fischera i wyznacz konfigurację absolutną.
- d. Podaj wzór strukturalny związku **B** oraz narysuj jego enancjomer S (konwencja Fischera).
- e. Podaj wzór strukturalny związku **C** oraz narysuj enancjomer R (konwencja Fischera).

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

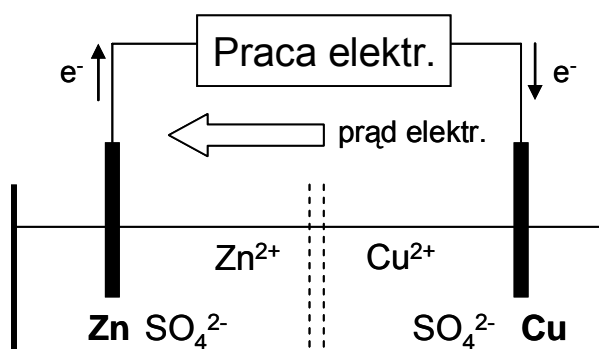
C- 12,0 g/mol, H – 1,0 g/mol, O – 16 g/mol, Cl – 35,5 g/mol.

ZADANIE 2

Ogniwa elektrochemiczne

W ogniwie elektrochemicznym można teoretycznie wykorzystać dowolną reakcję utleniania-redukcji, o ile reakcje półkowe są rozdzielone przestrzennie. Jednak z praktycznego punktu widzenia muszą być spełnione jeszcze inne warunki i jednym z nich jest niewiele zmieniające się napięcie ogniwa w czasie pracy (rozładowywania).

A. Jednym z modelowych układów, opisywanych w podręcznikach chemii, jest ogniwo Daniella (rys.) składające się z prętów (blaszek) miedziowej i cynkowej, zanurzonych w roztworach soli tych metali, tzn. miedź w roztworze CuSO_4 a cynk w roztworze ZnSO_4 . Roztwory te są rozdzielone przegrodą, która utrudnia wnikanie jonów Cu^{2+} do półogniwa cynkowego i jonów Zn^{2+} do półogniwa miedziowego.



Polecenia:

- a1.** Zapisz półkowe równania reakcji elektrodowych oraz sumaryczne równanie reakcji redoks przebiegającej podczas pracy (rozładowywania) ogniwa Daniela. Uzasadnij jej kierunek porównując wartości odpowiednich potencjałów standardowych.
- a2.** Zapisz równanie Nernsta dla każdego z półogniw oraz równanie opisujące różnicę potencjałów obu elektrod.
- a3.** Oblicz różnicę potencjałów dla ogniwa, które zawiera po 100 cm^3 roztworów CuSO_4 i ZnSO_4 o jednakowym stężeniu, równym $0,100 \text{ mol/dm}^3$ (w temperaturze 25°C).
- a4.** Zakładając, że w wyniku częściowego rozładowania ogniwa stężenie CuSO_4 obniżyło się do 1 % swej początkowej wartości, oblicz jak zmieniło się stężenie ZnSO_4 w drugim półogniwie (przyjmujemy, że żaden z metali nie uległ całkowitemu zużyciu). Oblicz zmianę napięcia ogniwa towarzyszącą temu rozładowaniu.
- a5.** Oblicz wartość ładunku, jaki przepłynął przez obwód zewnętrzny podczas opisanego procesu rozładowania.

B. Układami o dużym znaczeniu praktycznym są ogniwa stosowane w akumulatorze ołowiowym. Jedną z elektrod to ołów pokryty siarczanem(VI) ołowiu(II), a druga to tlenek ołowiu(IV) pokryty siarczanem(VI) ołowiu(II). Przyjmujemy, że w modelowym akumulatorze elektrody zanurzone są w 100 cm^3 30,0 % roztworu H_2SO_4 o gęstości $1,22 \text{ g/cm}^3$.

Polecenia:

- b1.** Zapisz półkowe równania reakcji elektrodowych oraz sumaryczne równanie reakcji redoks przebiegającej w czasie pracy (rozładowywania) akumulatora ołowiowego. Uzasadnij jej kierunek porównując wartości odpowiednich potencjałów standardowych. (Założ, że dla warunków podanych w zadaniu kwas siarkowy(VI) ulega całkowitej dysocjacji wyłącznie na jony H^+ i HSO_4^-).

- b2.** Podaj równanie Nernsta dla każdego z półogniw oraz równanie opisujące różnicę potencjałów obu elektrod.
- b3.** Oblicz stężenie molowe jonów H^+ i HSO_4^- oraz różnicę potencjałów dla rozpatrywanego ogniwa.
- b4.** Oblicz, jak zmieniają się stężenia jonów H^+ i HSO_4^- po przepłynięciu ładunku o takiej wartości, jaka była obliczona wcześniej dla ogniwa Daniella.
- b5.** Oblicz, jak zmieni się napięcie ogniwa w trakcie wspomnianego procesu rozładowania. Porównaj otrzymany wynik ze zmianą wyznaczoną dla ogniwa Daniella i wyjaśnij różnicę.
- Dla uproszczenia, w obliczeniach należy posługiwać się stężeniami molowymi, a nie aktywnościami.*

W obliczeniach przyjmij następujące wartości:

Masa molowa:	Potencjał standardowy(E^0):	Stała:
H 1,01 g/mol	Cu^{2+}/Cu 0,337 V	Faraday'a (F) 96484 C/mol
O 16,00 g/mol	Zn^{2+}/Zn -0,763 V	gazowa (R) 8,314 J/(mol K)
S 32,07 g/mol	$PbSO_4/Pb$ -0,294 V	
	$PbO_2/PbSO_4$ 1,624 V	

ZADANIE 3

Reakcja z powietrzem?

W tyglu platynowym umieszczono próbkę metalicznego sodu i ogrzewano przez dłuższy czas w atmosferze osuszonego, pozbawionego CO_2 powietrza, w temperaturze około $400^\circ C$. Równocześnie w drugim piecu ogrzewano próbkę tlenku pewnego metalu **X** (berylowca) w takiej samej atmosferze, ale w nieco wyższej temperaturze, wynoszącej około $600^\circ C$.

Po ochłodzeniu otrzymane produkty reakcji poddano badaniom dyfrakcyjnym i stwierdzono, że w pierwszej próbce występuje tylko jedna faza krystaliczna – związek **A**, natomiast próbka druga zawiera związek **B** oraz niewielką ilość nieprzereagowanego tlenku metalu **X**. (Na podstawie otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego próbki oszacowano zawartość tego tlenku w mieszaninie poreakcyjnej na kilka % masowych). Stwierdzono także, że związki **A** i **B** mają budowę jonową i zawierają takie same aniony.

Próbkę związku **A** poddano działaniu wody i otrzymano roztwór, który miał odczyn zasadowy. Podczas przygotowywania tego roztworu nie zaobserwowano wydzielania się gazu, ale gdy dodano do niego zakwaszony roztwór manganianu(VII) potasu, gaz się wydzielął.

Próbkę mieszaniny poreakcyjnej zawierającej związek **B** rozтворzono w wodzie otrzymując roztwór **R_B**, który zadano nadmiarem kwasu siarkowego(VI). Wytrącony biały osad odsączono, przemyto i wysuszono. Masa osadu była o 38,2% większa od masy użytej próbki.

Sporządzono roztwór wodorotlenku chromu(III) w NaOH i po dodaniu do niego roztworu związku **A** lub **B** zaobserwowano zmianę barwy roztworu z zielonej na żółtą.

Polecenia:

- Podaj nazwę metalu **X**. Odpowiedź uzasadnij uwzględniając przedstawione w treści zadania właściwości chemiczne substancji oraz potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Zapisz równania reakcji zachodzących podczas ogrzewania metalicznego sodu oraz tlenku metalu **X**.
- Wyjaśnij dlaczego roztwór wodny związku **A** ma odczyn zasadowy i zapisz w formie jonowej odpowiednie równanie reakcji.

- d.** Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji zachodzących podczas:
- otrzymywania roztworu **R_B**,
 - mieszania tego roztworu z kwasem siarkowym(VI).
- e.** Zapisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze związku **A** po dodaniu do niego zakwaszonego roztworu manganianu(VII) potasu.
- f.** Zapisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas:
- roztwarzania wodorotlenku chromu(III) w NaOH,
 - dodawania do tego roztworu, roztworu związku **A** lub **B**.
- g.** Oblicz stopień przereagowania tlenku metalu **X** w reakcji prowadzonej w powietrzu w temperaturze około 600°C.

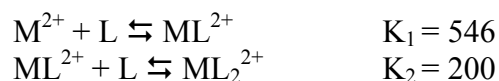
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych: O – 16,00 g/mol;
S – 32,07 g/mol; Mg – 24,31 g/mol; Ca – 40,08 g/mol; Sr – 87,62 g/mol; Ba – 137,33 g/mol

ZADANIE 4

Absorpcja światła przez roztwory związków kompleksowych

Roztwory kompleksowych związków metali często silnie pochłaniają światło o pewnych długościach fali. Dlatego związki te są czasami stosowane do konstrukcji skutecznych, a jednocześnie bardzo tanich filtrów optycznych. Kompleksy rozłożone w wyniku oddziaływania z promieniowaniem mogą się łatwo odtwarzać, zatem filtry oparte na kompleksach metali mogą być nawet używane w pracy z wiązkami laserowymi o dużej mocy.

Jony metalu M^{2+} tworzą ze związkiem L (ligandem) kompleksy ML^{2+} i ML_2^{2+} . Stałe równowagi reakcji tworzenia kompleksów wynoszą:



Powyższe reakcje kompleksowania można badać spektrofotometrycznie. W toku tych badań stwierdzono, że jeśli dla danego stężenia jonów metalu stopniowo zwiększa się stężenie ligandu L, to absorbancja mierzona przy długości fali 500 nm, przechodzi przez wartość maksymalną. Molowe współczynniki absorpcji kompleksów ML^{2+} i ML_2^{2+} przy długości fali 500 nm wynoszą odpowiednio:

$$\epsilon_{ML^{2+}} = 7,50 \cdot 10^3 \text{ i } \epsilon_{ML_2^{2+}} = 5,00 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Absorpcję światła przez nieskompleksowane jony M^{2+} , wolny ligand L i wodę można pominąć.

A. W zlewce znajduje się 100 cm³ wodnego roztworu soli metalu M o stężeniu $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Do zlewki dodano taką ilość moli związku L, że otrzymano roztwór, którego absorbancja przy długości fali 500 nm była bliska maksymalnej, możliwej do uzyskania wartości. Dodatek związku L nie spowodował zmiany objętości roztworu. Stwierdzono, że w otrzymanym roztworze 31,5 % metalu występuje w postaci kompleksu ML^{2+} (innymi słowy, ułamek molowy kompleksu ML^{2+} wynosi: $x_{ML^{2+}} = 0,315$).

Polecenia:

- a1.** Oblicz wartość stałej równowagi reakcji: $M^{2+} + 2L \rightleftharpoons ML_2^{2+}$
- a2.** Napisz równanie wiążące ułamek molowy kompleksu ML^{2+} ze stężeniem wolnego ligandu w roztworze.

- a3.** Oblicz stężenie wolnego ligandu L (pamiętaj, że absorbancja uzyskanego roztworu jest bliska maksymalnej możliwej do uzyskania wartości).
- a4.** Oblicz ułamki molowe kompleksu ML_2^{2+} i nieskompleksowanych jonów M^{2+} w uzyskanym roztworze.
- a5.** Oblicz, ile moli związku L dodano do roztworu soli metalu M.

B. W innym eksperymencie do zlewki zawierającej sól metalu M o stężeniu $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ dodano tyle związku L, że w otrzymanym roztworze 1,9 % metalu występowało w postaci jonów nieskompleksowanych, 20,3 % metalu w postaci kompleksu ML_2^{2+} a 77,8 % metalu w postaci kompleksu ML_2^{2+} . Dodatek związku L nie spowodował zmiany objętości roztworu. Tak uzyskanym roztworem napełniono kuwetę o grubości $l = 0,500 \text{ cm}$.

Polecenie:

- b.** Oblicz, ile procent promieniowania o długości fali 500 nm przechodzi przez kuwetę napełnioną otrzymanym roztworem.

ZADANIE 5

Ścieżki syntezy organicznej

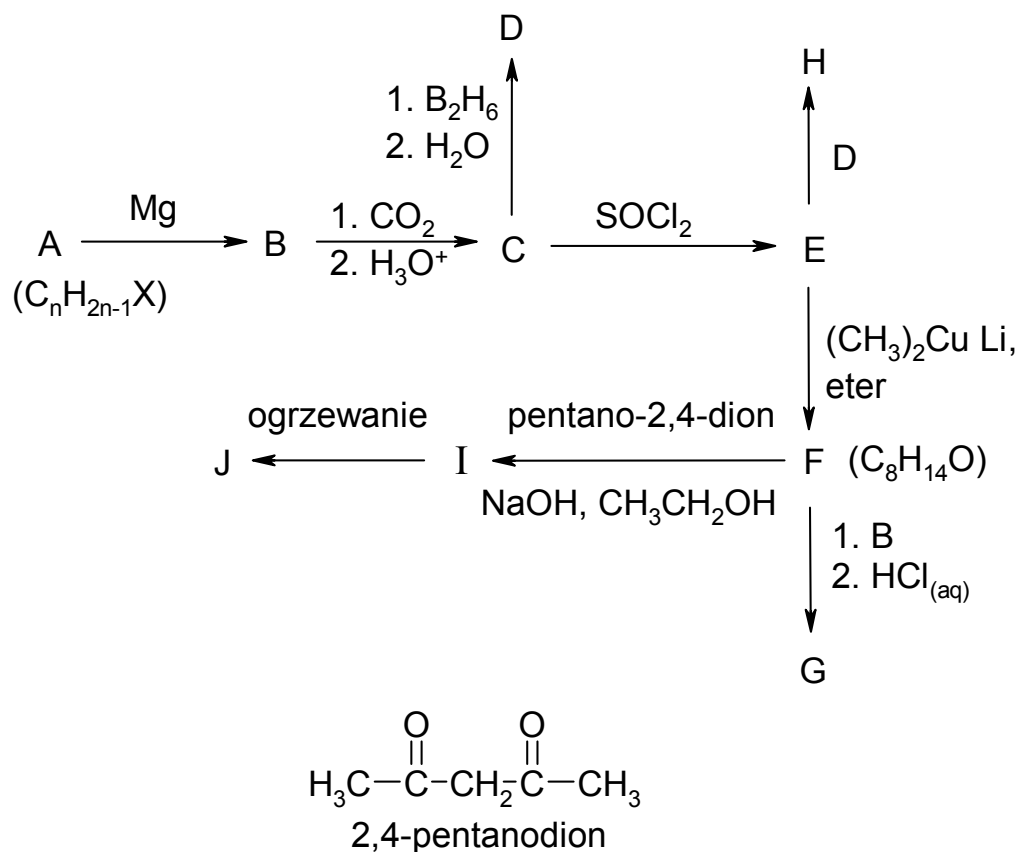
Najważniejsze zadania współczesnej chemii organicznej to synteza nowych związków oraz poszukiwanie bardziej efektywnych metod otrzymywania znanych już substancji. Aby zadania te realizować, konieczne jest swobodne posługiwanie się zestawem reakcji chemicznych, pozwalających na przekształcanie jednych grup funkcyjnych w inne, łączenie prostszych związków w celu otrzymania innych, o bardziej złożonej strukturze.

Poniżej przedstawiony jest schemat cyklu reakcji chemicznych, w którym występują substancje, oznaczone literami od **A** do **J**.

Związek **A** jest halogenkiem alkilu o budowie cyklicznej, bez łańcuchów bocznych. Wykonano widmo masowe dla tego związku i stwierdzono obecność pików molekularnego $m/z = 162 M^+$ oraz pików izotopowego $m/z = 164 [M+2]^+$ o bardzo zbliżonych intensywnościach. W widmie ^{13}C NMR tego związku obserwuje się tylko 4 sygnały.

Przemiany chemiczne przedstawione na schemacie można opisać następująco:

- * Związek **A** poddano reakcji z metalicznym magnezem w eterze otrzymując związek **B**.
- * Roztwór związku **B** nasycono gazowym CO_2 i po zakwaszeniu powstał produkt **C**.
- * Gdy związek **C** poddano reakcji z boranem, a następnie hydrolizie, otrzymano związek **D**.
- * Jeśli natomiast związek **C** poddano reakcji z chlorkiem tionylu powstał związek **E**.
- * Związek **E** poddano reakcji z odpowiednim odczynnikiem Gilmana (związek dialkylomiedziowy, patrz schemat) otrzymując produkt **F**, o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$.
- * Na związek **F** podziało eterowym roztworem związku **B** a następnie rozcieńczonym kwasem solnym, w wyniku, czego powstał związek **G**.
- * Związek **D** reaguje ze związkiem **E** dając produkt **H**.
- * Jeśli związek **F** podda się kondensacji aldolowej z pentano-2,4-dionem, głównym produktem tej reakcji będzie związek **I**, który po podgrzaniu przekształca się w związek **J** (w cząsteczce związku **J** występuje układ sprzężonych wiązań podwójnych).



Polecenia:

- a.** Podaj wzory szkieletowe (lub półstrukturalne) związków **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J**.
- b.** Uzasadnij strukturę związku **A** korzystając z danych spektroskopowych.
- c.** Wyjaśnij, jaka jest korzyść z użycia odczynnika Gilmana, w porównaniu z użyciem odpowiedniego odczynnika Grignarda w analogicznej reakcji (etap od **E** do **F**).
- d.** Wyjaśnij, dlaczego w podanej kondensacji aldolowej powstaje głównie jeden związek, choć teoretycznie możliwe są inne produkty.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP II

25.01.2008

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

Z treści zadania wiadomo, że wszystkie związki uzyskane w wyniku hydrolizy antybiotyku posiadają grupę karboksylową. Ponadto wszystkie ulegają reakcji z bezwodnikiem kwasu octowego (Ac_2O). Reakcja z Ac_2O świadczy o tym, że związki te muszą dodatkowo zawierać grupy, które mogą ulegać acetylacji, a więc grupę aminową lub hydroksylową.

a. Związek **X1** jest kwasem karboksylowym więc w wyniku jego reakcji z Cl_2 w obecności P powstaje kwas chlorokarboksylowy z atomem chloru w pozycji α .

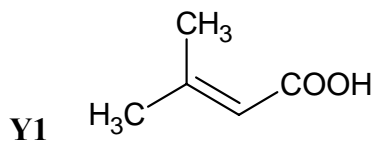
Masa 108,5 g/mol świadczy o tym, że liczba atomów chloru z cząsteczki musi być nieparzysta, ale nie mogą to być 3 atomy, ponieważ $3 \times 35,5 = 106,5$. Odejmując masę molową chloru i grupy karboksylowej otrzymujemy masę molową części węglowodorowej: $(108,5 - 35,5 - 45) \text{ g/mol} = 28 \text{ g/mol}$ co odpowiada wzorowi C_2H_4 .

Po przeprowadzeniu reakcji związku **X2** z NaOH , a następnie zakwaszeniu, otrzymuje się żądany związek **B**. Z treści zadania wiadomo, że wszystkie substancje otrzymane w wyniku hydrolizy antybiotyku, zawierają asymetryczny atom węgla, czyli atom chloru musi być przyłączony do węgla α .

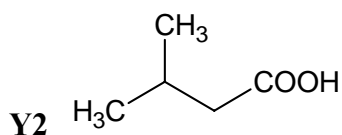
Wzory związków **X1** oraz **X2** są następujące (we wzorach szkieletowych grupy CH_3 mogą nie być podawane):



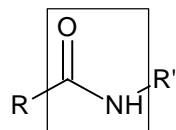
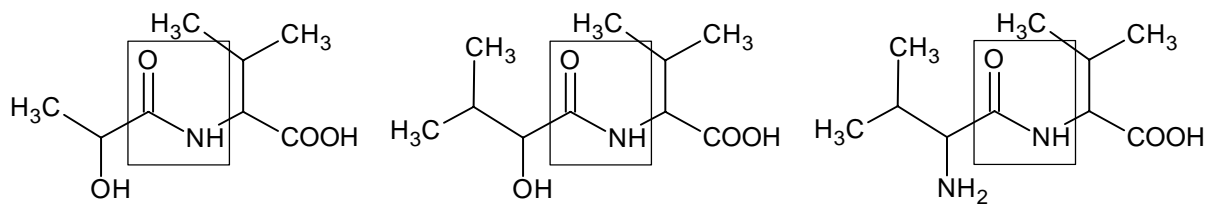
Związek **Y1** ulega ozonolizie dając dwa związki z grupami karbonyłowymi. **Y1** musi więc być nienasyconym kwasem karboksylowym o następującej strukturze:



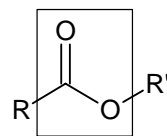
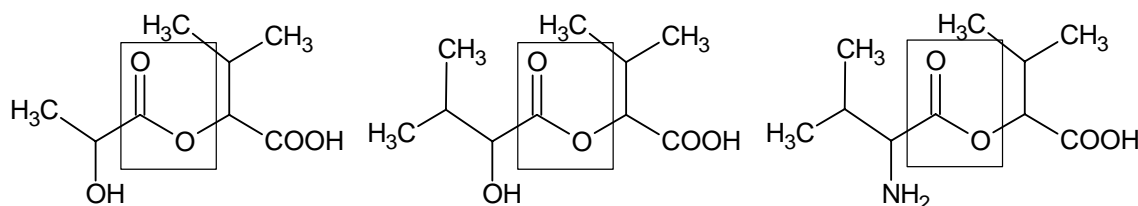
Reakcja związku **Y1** z H_2 w obecności katalizatora Pd prowadzi do uwodornienia wiązania podwójnego, dlatego wzór związku **Y2** jest następujący:



b. Szukane związki to jeden aminokwas i dwa hydroksykwasy. Związki te mogą być połączone w antybiotyku wiązaniami amidowymi (peptydowymi) lub estrowymi.



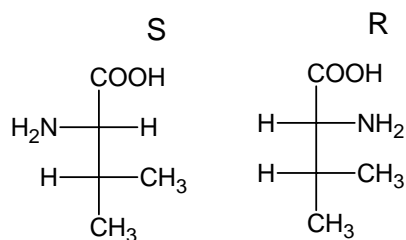
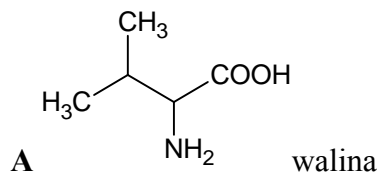
wiązanie amidowe (peptydowe)



wiązanie estrowe

Wystarczy podanie jednego przykładu dla każdego typu wiązania.

c. Związek **A** ma taki sam szkielet węglowy jak związek **C**, dlatego jego wzór strukturalny jest następujący:

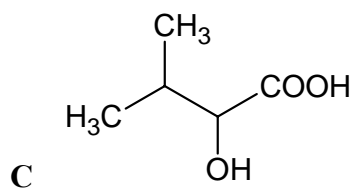


d. Związek **B** musi być hydroksykwasem, ponieważ nie daje próby ninhydrynowej, a ulega reakcji z Ac_2O . Ma on wzór:

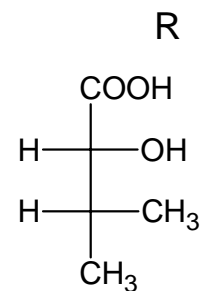


Enancjomer S związku **B**:

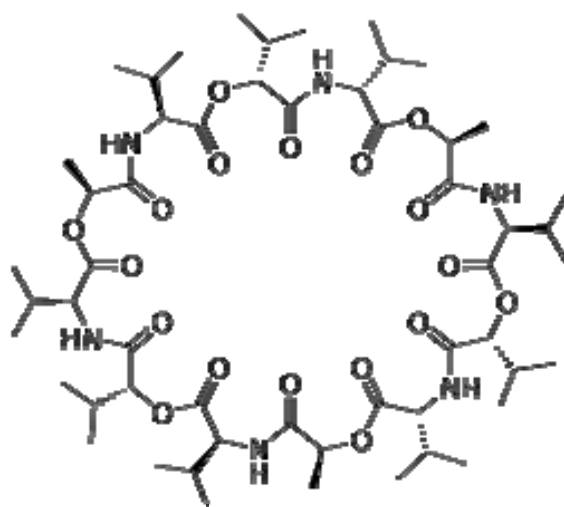
e. Związek **Y2** ulega takim samym przekształceniom (a więc α -halogenowaniu a następnie substytucji nukleofilowej) jak związek **X2**, co prowadzi do otrzymania związku **C** o wzorze:



Enancjomer R związku **C**:



Badany antybiotyk to walinomycyna, zdolna do kompleksowania jonów potasowych. Utworzony kompleks może transportować jon potasu przez błony komórkowe obniżając naturalny potencjał elektrochemiczny komórki. W skład walinomycyny wchodzi: kwas mlekowy, walina i kwas hydroksyzowalerianowy. Związki te połączone są na przemian wiązaniami peptydowymi i estrowymi, tworząc poniższą strukturę cykliczną:



Punktacja:

- | | |
|---|-------------------------|
| a. Za wzory związków X1, X2, Y1, Y2. | 4 × 2,0 pkt. = 8,0 pkt. |
| b. Za podanie typów wiązań oraz narysowanie przykładowych połączeń. | 2 × 1,0 pkt. = 2,0 pkt. |
| c. Za narysowanie enancjomerów związku A wraz z przypisaniem konfiguracji absolutnej. | 2 × 2,0 pkt. = 4,0 pkt. |
| d. Za podanie wzoru związku B, | 2,0 pkt. |
| za poprawny enancjomer związku B. | 1,0 pkt. |
| e. Za podanie wzoru związku C, | 2,0 pkt. |
| za poprawny enancjomer związku C. | 1,0 pkt. |

RAZEM: 20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a1.** Ponieważ w ogniwie Daniella $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, będą przebiegały reakcje:
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$, $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ i sumarycznie: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$
- a2.** Dla półogniwa miedziowego: $E(\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + (RT/2F) \ln[\text{Cu}^{2+}]$,
dla półogniwa cynkowego: $E(\text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (RT/2F) \ln[\text{Zn}^{2+}]$.
Różnica potencjałów:
 $\Delta E = E(\text{Cu}) - E(\text{Zn}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (RT/2F) \ln([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}])$.
- a3.** Po podstawieniu do równania, początkowa wartość różnicy potencjałów wynosi:

$$\Delta E = 0,337 + 0,763 + 8,314 \cdot 298 / (2 \cdot 96484) \ln(0,100/0,100) = 1,100 \text{ V.}$$

- a4.** W wyniku rozładowania, nowe $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
 a $[\text{Zn}^{2+}] = 0,100 \text{ mol/dm}^3 + (0,100 - 10^{-3}) \text{ mol/dm}^3 = 0,199 \text{ mol/dm}^3$.
 Nowa wartość $\Delta E = 0,337 + 0,763 + 8,314 \cdot 298 / (2 \cdot 96484) \ln(0,001/0,199) = 1,032 \text{ V}$.
 Napięcie ogniwa obniżyło się o $1,100 - 1,032 \text{ V} = 0,068 \text{ V}$.
- a5.** W wyniku procesu rozładowania n moli miedzi(II) wydzielilo się w postaci metalu,
 $n = 0,100 \text{ dm}^3 \cdot (0,100 - 10^{-3}) \text{ mol/dm}^3 = 0,0099 \text{ mola}$. W procesie redukcji jonów Cu^{2+}
 zużyto $2 \cdot 0,0099 \text{ mola elektronów}$, czyli $0,0198 \text{ mola} \cdot 96484 \text{ C/mol} = 1910 \text{ C}$.
- b1.** Ponieważ dla ogniwa akumulatora ołowiowego $E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) > E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb})$, będą
 przebiegały reakcje:
 $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}$
 $\text{PbO}_2 + 3\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 2\text{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 i sumarycznie: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^- \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- b2.** Dla półogniwa $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$: $E(\text{PbO}_2) = E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) + (RT/2F) \ln([\text{H}^+]^3[\text{HSO}_4^-])$,
 dla półogniwa PbSO_4/Pb : $E(\text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) + (RT/2F) \ln([\text{H}^+]/[\text{HSO}_4^-])$
 Różnica potencjałów $\Delta E = E(\text{PbO}_2) - E(\text{Pb}) = E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) +$
 $(RT/2F) \ln([\text{H}^+]^2[\text{HSO}_4^-]^2)$.
- b3.** Stężenie molowe H_2SO_4 wynosi: $1220 \text{ g/dm}^3 \cdot 0,300 / (98,09 \text{ g/mol}) = 3,73 \text{ mol/dm}^3$
 $[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] = 3,73 \text{ mol/dm}^3$. Początkowa różnica potencjałów:
 $\Delta E = 1,624 + 0,294 + (8,314 \cdot 298 / 2 \cdot 96484) \ln(3,73^2 \cdot 3,73^2) = 1,986 \text{ V}$.
- b4.** Jeżeli w procesie rozładowania przepłyne $0,0198 \text{ mola elektronów}$ (jak poprzednio w
 ogniwie Daniella), to zużyje się $0,0198 \text{ mola jonów HSO}_4^-$ (do wytrącenia osadu PbSO_4) i
 $0,0198 \text{ mola jonów H}^+$. Nowe stężenie jonów HSO_4^- to $(3,73 \cdot 0,100 - 0,0198) \text{ mola/}$
 $0,100 \text{ dm}^3 = 3,53 \text{ mol/dm}^3$, nowe stężenie jonów również wyniesie $\text{H}^+ = 3,53 \text{ mol/dm}^3$.
- b5.** Po rozładowaniu różnica potencjałów wyniesie:
 $\Delta E = 1,624 + 0,294 + (8,314 \cdot 298 / 2 \cdot 96484) \ln(3,53^2 \cdot 3,53^2) = 1,983 \text{ V}$.
 W wyniku rozładowania różnica potencjałów zmniejszyła się o $0,003 \text{ V}$, czyli znacznie
 mniej niż dla ogniwa Daniella. Wynika to z obecności buforu redoks – utworzonego
 dzięki dużemu stężeniu jonów H^+ i HSO_4^- decydujących o wartościach potencjałów.

Punktacja:

- a1.** Za uzasadnienie kierunku reakcji i zapisanie 3 równań reakcji: 2,0 pkt.
- a2.** Za zapisanie równań Nernsta dla półogniw
 i równania na różnicę potencjałów: $2 \times 1,0 \text{ pkt.} + 0,5 \text{ pkt.} = 2,5 \text{ pkt.}$
- a3.** Za obliczenie początkowej różnicy potencjałów: 1,0 pkt.
- a4.** Za obliczenie zmiany stężenia ZnSO_4 oraz zmiany napięcia: $2 \times 1,0 \text{ pkt.} = 2,0 \text{ pkt.}$
- a5.** Za obliczenie ładunku jaki przepłynął podczas rozładowania ogniwa: 1,0 pkt.
- b1.** Za uzasadnienie kierunku reakcji i zapisanie 3 równań reakcji: 2,0 pkt.
- b2.** Za zapisanie równań Nernsta dla półogniw
 i równania na różnicę potencjałów: $2 \times 1,0 \text{ pkt.} + 0,5 \text{ pkt.} = 2,5 \text{ pkt.}$
- b3.** Za obliczenie stężenia jonów H^+ i HSO_4^- 2,0 pkt.
 oraz początkowej różnicy potencjałów: 1,0 pkt.
- b4.** Obliczenie nowych stężeń jonów H^+ i HSO_4^- (po rozładowaniu): 2,0 pkt.
- b5.** Obliczenie zmiany napięcia i jej skomentowanie: 2,0 pkt.

RAZEM: 20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Z danych dostępnych w zadaniu można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące tlenku metalu **X** oraz produktu jego reakcji z powietrzem:

- w suchym, pozbawionym CO₂ powietrzu, z tlenkiem berylowca może reagować jedynie tlen;
- powstający związek **B** posiada zarówno właściwości redukujące (reaguje w środowisku kwaśnym z KMnO₄) oraz utleniające (reakcja z roztworem zawierającym aniony tetrahydroksychromu(III)); takie własności posiada anion nadtlenkowy, więc produktem reakcji tlenku metalu **X** z tlenem jest nadtlenek; do tego samego wniosku można dojść na podstawie reakcji sodu z tlenem, ponieważ w wyniku tej reakcji powstaje nadtlenek sodu, a z treści zadania wiadomo, że związki **A** i **B** zawierają takie same aniony, czyli nadtlenkowe;
- w wyniku reakcji roztworu zawierającego kationy tego metalu z H₂SO₄ powstaje trudno rozpuszczalny siarczan(VI), może być to siarczan baru, wapnia lub strontu; spośród tlenków tych metali jedynie tlenek baru reaguje z tlenem z utworzeniem nadtlenku, pozostałe tlenki nie reagują z tlenem.

Ogrzewanym tlenkiem był więc BaO, czyli metal **X** to bar.

Obliczenia:

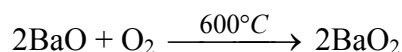
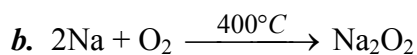
W treści zadania podany jest procentowy przyrost masy spowodowany przekształceniem związku **B** w siarczan(VI) metalu **X**. Należy więc obliczyć teoretyczne zmiany masy próbki podczas otrzymywania siarczanów wapnia, strontu i baru z nadtlenków i przyrównać wyniki do podanej wartości przyrostu masy. (Beryl i magnez można odrzucić bez wykonywania obliczeń, ponieważ nie tworzą one trudno rozpuszczalnego siarczanu). Możemy zaniedbać obecność tlenku w mieszaninie, ponieważ jego zawartość wynosząca tylko kilka % będzie w bardzo małym stopniu wpływała na całkowity przyrost masy próbki.

$$\Delta m(\%) = \frac{M_{\text{XSO}_4} - M_{\text{XO}_2}}{M_{\text{XO}_2}} \cdot 100\%$$

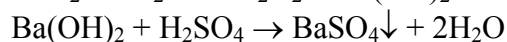
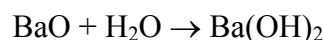
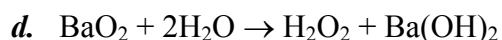
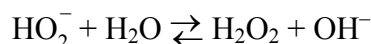
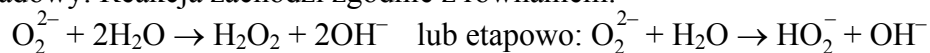
	Ca	Sr	Ba
$M_{\text{MeO}_2} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	72,08	119,62	169,33
$M_{\text{MeSO}_4} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	136,15	183,69	233,40
$\Delta m / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	64,07	64,07	64,07
$\Delta m / \%$	88,9 %	53,6 %	37,8 %

Jedynie dla baru przyrost masy podczas tworzenia siarczanu(VI) z nadtlenku jest bliski wartości zmierzonej – 38,20%, co potwierdza że ogrzewanym tlenkiem był BaO.

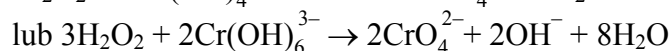
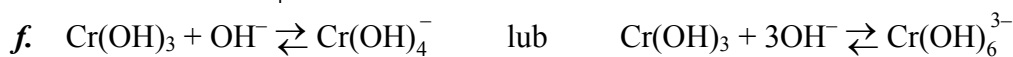
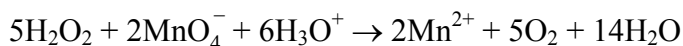
Jeżeli zawodnik zidentyfikował bar na podstawie właściwości chemicznych to otrzymuje pełną punktację za obliczenia dotyczące tylko związków baru.



c. Nadtlenek sodu w reakcji z wodą daje nadtlenek wodoru (*słabo zdysocjowany w roztworze wodnym – $pK_a=11,8$*) oraz aniony wodorotlenkowe nadające roztworowi odczyn zasadowy. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:



e. W reakcji bierze udział nadtlenek wodoru, powstający w reakcji nadtlenku sodu (związek **A**) z wodą.



- g. Zakładając, że do reakcji z kwasem siarkowym(VI) użyto np. 1g produktów reakcji tlenku baru z tlenem możemy napisać równanie:

$$x + y = 1\text{g}; \quad \text{gdzie: } x - \text{masa BaO, } y - \text{masa BaO}_2$$

Wzrost masy spowodowany był przemianami, które opisują równania:



Przyrost masy w reakcji (1) wynosi: $(80,07\text{g/mol}/153,33\text{g/mol}) \cdot 100\% = 52,2\%$, natomiast w reakcji (2) 37,8 %, co obliczono w punkcie a. Uwzględniając udział poszczególnych związków w mieszaninie w oparciu o zaobserwowany w eksperymencie przyrost masy wynoszący 0,382g możemy napisać równanie:

$$0,522x + 0,378y = 0,382$$

Rozwiązując powyższy układ równań otrzymujemy:

$$x = 0,028 \text{ g (masa tlenku baru BaO)} \text{ i } y = 0,972 \text{ g (masa nadtlenu baru BaO}_2\text{)}.$$

Aby obliczyć stopień przereagowania musimy znać masę tlenku baru przed reakcją z tlenem. Ze stechiometrii reakcji: $\text{BaO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2$ obliczamy ile gramów BaO przereagowało: $(153,33 \cdot 0,972) / 169,33 = 0,880\text{g}$, czyli ilość tlenku użyta do reakcji wynosiła: $0,880 + 0,028 = 0,908 \text{ g}$.

Stąd stopień przereagowania tlenku baru w reakcji z tlenem wynosi:

$$0,880\text{g} / 0,908\text{g} = 0,969.$$

Punktacja:

- a. Za podanie, nazwy metalu X
- na podstawie właściwości chemicznych z treści zadania; 2,0 pkt.
 - na podstawie przeprowadzonych obliczeń. 2,0 pkt.
- b. Za napisanie równań reakcji zachodzących podczas ogrzewania metalicznego sodu oraz tlenku baru z tlenem. $2 \times 1,0 \text{ pkt.} = 2,0 \text{ pkt.}$
- c. Za wyjaśnienie przyczyny zasadowego odczynu roztworu zw. A. 1,0 pkt.
Za napisanie równania reakcji związku A z wodą. 1,0 pkt.
- d. Za napisanie równań reakcji:
- otrzymywania wodorotlenku baru (roztwór R_B); 1,0 pkt.
 - strącania siarczanu baru. 1,0 pkt.
- e. Za napisanie równania reakcji nadtlenu wodoru z jonami MnO₄⁻. 2,5 pkt.
- f. Za napisanie równania reakcji:
- wodorotlenku chromu(III) z jonami OH⁻; 1,0 pkt.
 - nadtlenu wodoru z jonami Cr(OH)₄⁻. 2,5 pkt.
- g. Za obliczenie stopnia przereagowania tlenku baru 4,0 pkt.

RAZEM: 20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a1. Stała równowagi reakcji: $\text{M}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_2^{2+}$ wynosi:

$$K_{\text{sum}} = K_1 \cdot K_2 = 546 \cdot 200 = 1,09 \cdot 10^5.$$

a2.
$$x_{\text{ML}^{2+}} = \frac{[\text{ML}^{2+}]}{[\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^{2+}] + [\text{ML}_2^{2+}]} = \frac{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{L}] \cdot K_1}{[\text{M}^{2+}] + K_1 \cdot [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{L}] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{L}]^2}$$

czyli:

$$x_{ML_2^{2+}} = \frac{K_1 \cdot [L]}{1 + K_1 \cdot [L] + K_1 \cdot K_2 \cdot [L]^2}$$

a3. $x_{ML_2^{2+}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [L]^2 - (1 - x_{ML_2^{2+}}) \cdot K_1 \cdot [L] + x_{ML_2^{2+}} = 0$

Podstawiamy wartości K_1 , K_2 i $x_{ML_2^{2+}}$:

$$0,315 \cdot 546 \cdot 200 \cdot [L]^2 - 0,685 \cdot 546 \cdot [L] + 0,315 = 0$$

a następnie rozwiązujemy otrzymane równanie kwadratowe. Otrzymujemy dwie wartości $[L]$, dla których $x_{ML_2^{2+}} = 0,315$, to jest: $[L] = 9,2 \cdot 10^{-4}$ oraz $9,95 \cdot 10^{-3}$ $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$.

Dla pierwszej wartości stężenia ligandu metal będzie występował w roztworze głównie w postaci nieskompleksowanych jonów M^{2+} i kompleksów ML^{2+} , podczas gdy dla drugiego stężenia ligandu w roztworze będą dominowały jony ML_2^{2+} i ML^{2+} . Ponieważ wkład do absorpcji wnoszą kompleksy ML_2^{2+} a nie wnoszą jony M^{2+} , stężenie wolnego ligandu L w roztworze o absorpcji bliskiej maksymalnej **wynosi: $9,95 \cdot 10^{-3}$ $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$**

a4. $x_{M^{2+}} = \frac{1}{1 + K_1 \cdot [L] + K_1 \cdot K_2 \cdot [L]^2}$ $x_{ML_2^{2+}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [L]^2}{1 + K_1 \cdot [L] + K_1 \cdot K_2 \cdot [L]^2}$

dla $[L] = 9,95 \cdot 10^{-3}$ $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ otrzymujemy: $x_{M^{2+}} = 0,058$; $x_{ML_2^{2+}} = 0,627$

a5. n – liczba moli związku L, którą należy dodać aby uzyskać roztwór o maksymalnej absorpcji (ułamek molowy ML_2^{2+} bierzemy z poprzedniego punktu):

$$n = 0,100 \cdot (9,95 + 2,00 \cdot 0,315 + 2 \cdot 2,00 \cdot 0,627) \cdot 10^{-3} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ [mol]}$$

b. Absorbancję roztworu w kuwecie obliczamy ze wzoru:

$$A = (\varepsilon_{ML^{2+}} \cdot x_{ML^{2+}} + \varepsilon_{ML_2^{2+}} \cdot x_{ML_2^{2+}}) \cdot [\Sigma M] \cdot l$$

gdzie: $[\Sigma M] = [M] + [ML^{2+}] + [ML_2^{2+}]$ wynosi $2,00 \cdot 10^{-3}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$A = (7,50 \cdot 10^3 \cdot 0,203 + 5,00 \cdot 10^3 \cdot 0,778) \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,500 = 5,41, \text{ stąd: } I/I_0 = 10^{-5,41} = 3,9 \cdot 10^{-6}$$

Tak więc, przez kuwetę napełnioną roztworem kompleksu przechodzi $3,9 \cdot 10^{-4}\%$ początkowego natężenia promieniowania.

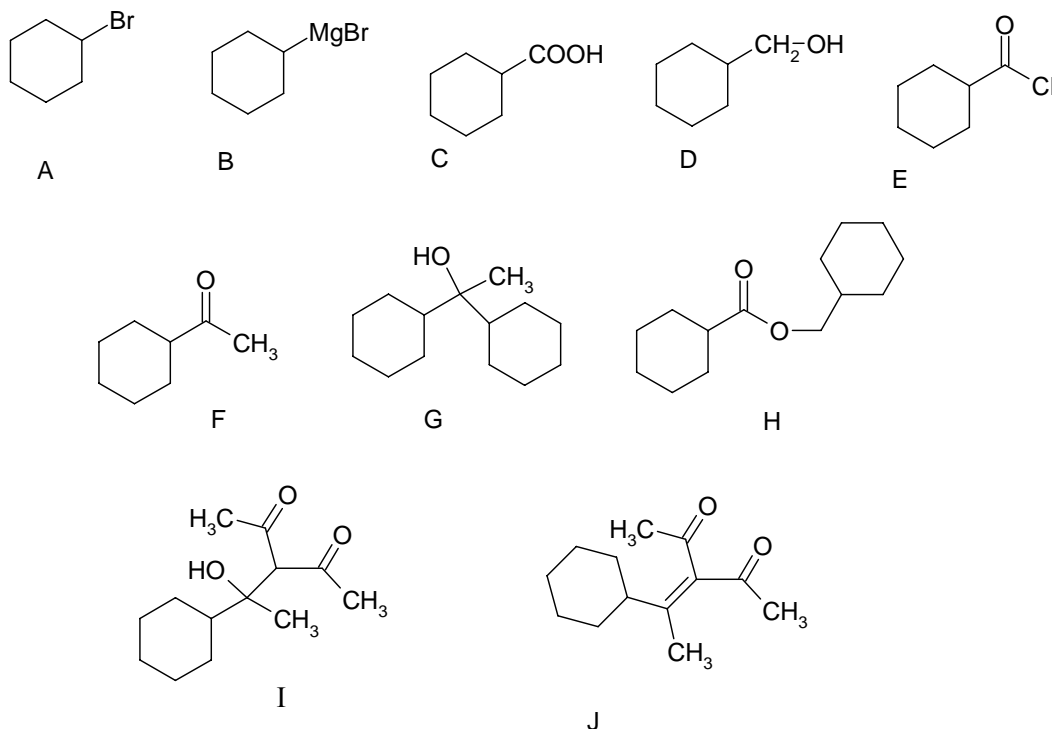
Punktacja:

- a1.** Za obliczenie stałej równowagi reakcji tworzenia kompleksu ML_2^{2+} . 2,0 pkt.
- a2.** Za równanie wiążące ułamek molowy kompleksu ML_2^{2+} ze stężeniem wolnego ligandu w roztworze. 2,0 pkt.
- a3.** Za obliczenie stężenia wolnego ligandu L. 5,0 pkt.
(w tym za uzasadnienie wyboru pierwiastka równania – 2 pkt.).
- a4.** Za obliczenie ułamków molowych kompleksu ML_2^{2+} i jonów M^{2+} w roztworze. $2 \times 2,0 \text{ pkt.} = 4,0 \text{ pkt.}$
- a5.** Za obliczenie liczby moli związku L dodanego do roztworu soli metalu M. 2,0 pkt.
- b.** Za obliczenie, ile procent promieniowania przechodzi przez kuwetę z roztworem. 5,0 pkt.
(za obliczenie tylko wartości A przyznajemy 3 pkt., przy czym podanie tej wartości nie jest konieczne do uzyskania pełnej punktacji)

RAZEM: 20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.



- b. Widmo masowe wskazuje, że halogenkiem tym jest bromek, ponieważ brom w przyrodzie występuje jako mieszanina izotopów 79 i 81 w stosunku 50,54: 49,46 (daje to bardzo charakterystyczny obraz w MS). Po odjęciu masy bromu na część węglowodorową pozostaje 83 u, co odpowiada C_6H_{11} . Tylko 4 sygnały w widmie ^{13}C NMR wskazują, że związek jest symetryczny. Brak łańcuchów bocznych powoduje, że z możliwych izomerów powyższe warunki spełnia jedynie bromocykloheksan.
- c. Odczynnik Grignarda można wykorzystać do tej reakcji, ale powstały keton reaguje dalej tworząc odpowiedni alkohol III rzędowy, podczas gdy reakcja z odczynnikiem Gilmana kończy się na etapie ketonu.
- d. Pierwszym etapem kondensacji aldolowej jest utworzenie karboanionu poprzez oderwanie protonu w pozycji α w stosunku do grupy karbonylowej. Choć obydwa substraty posiadają protony α , to uprzywilejowane jest powstawanie karboanionu poprzez oderwanie jednego z protonów w pozycji 3 penta-2,4-dionu. Protony te wykazują względnie dużą kwasowość ze względu na sąsiedztwo dwóch grup karbonylowych. Taki karboanion będzie atakował grupę karbonylową drugiego substratu, co prowadziło będzie do produktu I.

Punktacja:

- a. Za narysowanie wzorów strukturalnych związków **A, B, C, D, E.** $5 \times 1,0$ pkt. = 5,0 pkt.
za narysowanie wzorów strukturalnych związków **F, G, H, I, J.** $5 \times 2,0$ pkt = 10,0 pkt.
- b. Za uzasadnienie struktury związku **A.** 2,0 pkt.
- c. Za ocenę możliwości zastosowania odczynnika Grignarda.
zamiast odczynnika Gilmana. 1,0 pkt.
- d. Za uzasadnienie, dlaczego w wyniku reakcji kondensacji aldolowej powstaje
głównie jeden produkt. 2,0 pkt.

RAZEM: 20,0 pkt.