



ETAP I

22.11.2008

Zadania teoretyczne

ZADANIE I

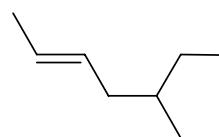
Małe co nieco z chemii organicznej

1. Wskaż, który z wymienionych związków nie reaguje z wodnym roztworem NaOH.

- a) fenol c) alanina
b) anilina d) kwas benzoesowy

2. Wybierz nazwę systematyczną alkenu o wzorze szkieletowym:

- a) *trans*-3-metylohept-5-en c) *trans*-5-etyloheks-2-en
b) *cis*-5-metylohept-2-en d) *trans*-5-metylohept-2-en

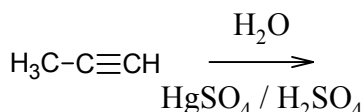


3. Cykloheksen od cykloheksanu można odróżnić, ponieważ cykloheksen:

- a) nie odbarwia roztworu $KMnO_4$ i reaguje z Cl_2 z wydzieleniem HCl
b) odbarwia roztwór $KMnO_4$ i reaguje z Cl_2 bez wydzielenia HCl
c) nie odbarwia roztworu $KMnO_4$ i reaguje z Cl_2 bez wydzielenia HCl
d) odbarwia roztwór $KMnO_4$ i reaguje z Cl_2 z wydzieleniem HCl

4. Wskaż produkt reakcji opisanej schematem:

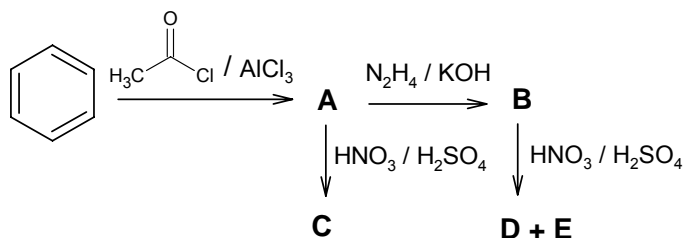
- a) propanon c) $H_3C-\underset{\text{HO}}{\underset{|}{CH}}-CH_3$
b) $H_3C-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-H$ d) propan-1-ol



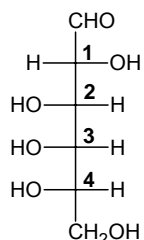
5.1. Wymień wszystkie możliwe stereoizomery dipeptydu Ala-Ala podając konfigurację absolutną asymetrycznych atomów węgla (oznaczaną symbolami R, S)

5.2. Wśród wymienionych stereoizomerów wskaż formę *mezo* lub krótko uzasadnij jej brak.

6. Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków, które kryją się pod literami **A-E** w schemacie reakcji.



7. Określ konfiguracje wszystkich asymetrycznych atomów węgla w cząsteczce opisanej wzorem:



8. Jeden z kwasów winowych (czysty optycznie) poddano reakcji z CH_3OH wobec H_2SO_4 . Rozdzielono produkty, uzyskując dwie frakcje **A** i **B**. Frakcja **A** była bardziej polarna niż frakcja **B**. Żadna z otrzymanych frakcji nie skręcała płaszczyzny światła spolaryzowanego. Podaj wzory związku/związków z frakcji **A** i **B** oraz wyjaśnij spostrzeżenia dotyczące skręcalności obu frakcji.

ZADANIE 2

Wietrzenie skał wapiennych i twardość węglanowa

Węglan wapnia (CaCO_3), wchodzący w skład skał wapiennych, jest substancją trudno rozpuszczalną w wodzie. W pewnym stopniu rozpuszcza się w wodzie zawierającej tlenek węgla(IV) (dwutlenek węgla), czego skutkiem jest tzw. twardość węglanowa wody.

Wspomniany proces rozpuszczania CaCO_3 jest przykładem wietrzenia chemicznego, czyli zjawiska niszczenia skał (minerałów) pod wpływem wody lub czynników atmosferycznych.

Tlenek węgla(IV) ulega w wodzie hydratacji a powstały produkt, który możemy opisać wzorem $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, częściowo dysocjuje na jony.

Twardość węglanowa wody może być ilościowo wyrażona w $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ (tabela).

Woda	$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$
Bardzo miękka	0-85
Miękka	85-170
Średnio twarda	170-340
Twarda	340-510
Bardzo twarda	>510

Podczas gotowania wody twardej w naczyniu pojawia się osad nazywany kamieniem kotłowym.

Jednym ze sposobów usuwania (obniżania) twardości wody jest wytrącanie jonów wapnia i magnezu za pomocą tzw. sody, czyli węglanu disodu.

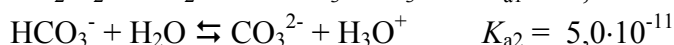
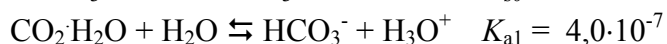
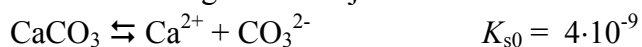
Polecenia:

- a. Zapisz jonowo równanie reakcji rozpuszczania CaCO_3 w wodzie zawierającej CO_2 .
- b. Oblicz, ile gramów CaCO_3 rozpuści się w 1 dm^3 wody pozbawionej CO_2 , zakładając dla uproszczenia, że jony węglanowe nie ulegają reakcjom protolitycznym. Oblicz stosunek stężeń jonów wapnia w nasyconym roztworze CaCO_3 i w średnio twardej wodzie, gdzie na pełne zobojętnienie jonów HCO_3^- w 1 dm^3 potrzeba 4 mmol HCl .
- c. Wartość pH wody zawierającej rozpuszczony dwutlenek węgla wynosiła $5,6$. Oblicz, jaka była masa CO_2 , który rozpuścił się 1 dm^3 tej wody, powodując jej zakwaszenie do takiej wartości pH. Porównanie podanych niżej wartości K_{a1} i K_{a2} pozwala na uproszczenie tych obliczeń. Można też pominąć wpływ dysocjacji wody.
- d. Zapisz jonowo równanie reakcji powstawania kamienia kotłowego. Określ jak, w wyniku podgrzania wody, zmieniają się stężenia reagentów uczestniczących w równowadze wytrącania / rozpuszczania kamienia kotłowego (w porównaniu z wodą zimną). Zaproponuj „domowy” chemiczny sposób usunięcia tego kamienia za pomocą substancji dostępnych w życiu codziennym i zapisz jonowo równanie odpowiedniej reakcji.
- e. Pewien zakład przemysłowy dysponował wodą o twardości odpowiadającej zawartości 136 mg jonów $\text{Ca}^{2+} / \text{dm}^3$, a do celów produkcyjnych potrzebna była woda bardzo miękka. Oblicz minimalną masę sody, jak musi być dodana na tonę wody, aby uzyskała ona żądane właściwości (*zakładamy że gęstość wody wynosi 1 g/cm^3*).

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

Ca: 40 g/mol ; Na: 23 g/mol ; C: 12 g/mol ; O: 16 g/mol ; H: 1 g/mol

Stałe równowagi dla reakcji:



ZADANIE 3

Reakcje kondensacji

Dwie bezwodne sole NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 zmieszano w stosunku molowym 1:2 i ogrzewano przez dłuższy czas w temperaturze około 500°C , w atmosferze powietrza. W wyniku reakcji kondensacji masa próbki zmniejszyła się o 8,92%.

Stałym produktem reakcji jest biały, krystaliczny związek **X**, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Stosowany jest on m.in. w proszkach do prania, jako środek zmiękczejący wodę oraz sekwestrant (związek kompleksujący jony metali).

Próbkę soli **X** o masie $m_1 = 0,938$ g rozpuszczono w wodzie. Otrzymany roztwór, wykazujący odczyn silnie zasadowy, zakwaszono kwasem solnym i pozostawiono na kilkanaście godzin. Następnie w celu ilościowego oznaczenia fosforanów(V), roztwór zadano nadmiarową ilością mieszaniny magnezowej (amoniakalny roztwór chlorków magnezu i amonu). Wytrącony osad soli o wzorze MgNH_4PO_4 (ortofosforan(V) magnezu i amonu) odsączono, przemyto i wyprażono w temperaturze 1100°C do uzyskania stałej masy, która wyniosła $m_2 = 0,851$ g. Produktem tej kondensacji była sól **Y**, zawierająca tylko jeden rodzaj kationów.

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji otrzymywania soli **X**. Potwierdź poprawność wzoru soli **X**, przeprowadzając odpowiednie obliczenia.
- Wyjaśnij przyczynę zasadowego odczynu roztworu soli **X** i napisz w formie jonowej odpowiednie równanie reakcji.
- Napisz w formie jonowej równanie reakcji, prowadzącej do powstania jonów wodorofosforanowych(V) w roztworze soli **X**.
- Napisz równanie reakcji kondensacji, prowadzącej do powstania soli **Y**. Potwierdź poprawność wzoru soli **Y**, za pomocą odpowiednich obliczeń.
- Zaproponuj budowę przestrzenną anionu soli **Y** wiedząc, że atom fosforu ma liczbę koordynacyjną 4. (Przedstaw krótki opis struktury tego anionu lub odpowiedni rysunek.)
- Aniony soli **X** i **Y** należą do wspólnego szeregu polifosforanów(V). Podaj wzór ogólny anionów tego szeregu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,01 g/mol; O – 16,00 g/mol, P – 30,97 g/mol, Na – 22,99 g/mol; Mg – 24,31 g/mol

ZADANIE 4

Dysocjacja tetratlenku diazotu

Do reaktora termostatowanego w temperaturze 298 K wprowadzono próbkę tetratlenku diazotu o masie $m = 0,4601$ g. Reaktor ten jest tak skonstruowany, że objętość mieszaniny reakcyjnej może ulegać zmianie, natomiast utrzymywane jest stałe ciśnienie $p = 1000$ hPa.

W warunkach prowadzenia eksperymentu część tetratlenku diazotu ulega odwracalnej dysocjacji do tlenku azotu(IV). Gdy w reaktorze ustalił się stan równowagi zmierzono objętość mieszaniny reakcyjnej i otrzymano wartość $V = 0,1488$ dm³.

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji dysocjacji tetratlenku diazotu.
- Oblicz stopień dysocjacji tetratlenku diazotu w stanie równowagi.
1. Oblicz wartość stałej równowagi dysocjacji tetratlenku diazotu w temperaturze 298 K. (Pamiętaj, że stała równowagi reakcji jest bezwymiarowa).
2. Oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej $\Delta G_r^0(298\text{K})$ tej reakcji.

d. Oblicz wartość standardowej entropii dysocjacji $\Delta S_r^0(298\text{K})$ jednego mola tetratlenku diazotu w temperaturze 298 K wiedząc, że w tej temperaturze standardowa entalpia reakcji ma wartość $\Delta H_r^0(298\text{K}) = + 57,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Uwaga: Należy założyć, że tetratlenek diazotu oraz tlenek azotu(IV) zachowują się jak gazy doskonałe, oraz, że w reaktorze znajdują się tylko wyżej wspomniane substancje.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej gazowej $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ oraz następujące wartości mas molowych: $M_N=14,01 \text{ g mol}^{-1}$ i $M_O=16,00 \text{ g mol}^{-1}$.

ZADANIE 5

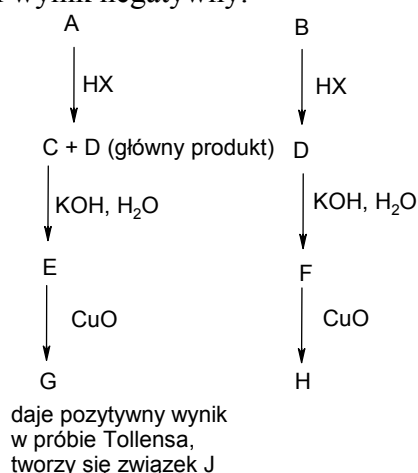
Izomery

Substancje **A** i **B**, są izomerami konstytucyjnymi o wzorze C_4H_8 , a ponadto jedna z nich występuje w postaci mieszaniny izomerów geometrycznych. Wiadomo też, że związki te ulegają reakcji z wodorem, prowadzonej z zastosowaniem katalizatora palladowego.

Substancje **A** i **B** poddano szeregowi przekształceń chemicznych pokazanych na schemacie. Po addycji halogenowodoru, ze związku **A** otrzymano dwa izomery konstytucyjne **C** i **D**, przy czym produktem głównym był **D**. Związek **B** dawał w tej reakcji tylko i wyłącznie produkt **D**. W obydwu reakcjach produkt **D** okazał się być mieszanina racemiczną.

Na podstawie widma masowego stwierdzono, że wszystkie produkty **C** i **D** miały masę molową równą $92,5 \text{ g/mol}$.

Następnie związki **C** i **D** poddano reakcji z KOH w wodzie, w wyniku czego otrzymano związki **E** i **F**. Te produkty z kolei poddano reakcji utleniania za pomocą CuO i otrzymano odpowiednio związki **G** i **H**. Związek **G** dał pozytywny wynik w próbie Tollensa (powstał związek **J**), podczas gdy **H** dał wynik negatywny.



Polecenia:

- Narysuj wzory półstrukturalne wszystkich izomerów o wzorze sumarycznym C_4H_8 .
- Narysuj wzory półstrukturalne (lub szkieletowe) związków **A-H**.
- Wskaż, który ze związków, **A** czy **B**, występuje w postaci izomerów geometrycznych.
- Wyjaśnij, dlaczego w reakcji addycji halogenowodoru do związku **A** powstaje mieszanina produktów (**C** i **D**) i dlaczego **D** jest głównym produktem.
- Stosując wzory klinowe narysuj stereoizomer **D** o konfiguracji absolutnej **R**.
- Oblicz, ile gramów enancjomeru **D** o konfiguracji absolutnej **R** otrzymano z 0,5 mola związku **B**, jeśli wydajność reakcji wyniosła 80%.
- Narysuj wzór półstrukturalny związku **J** i określ, do jakiej grupy związków organicznych on należy.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP I

22.11.2008

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA I:

1. b, 2. d, 3. b, 4. a.

5.1. Istnieją 4 stereoizomery dipeptydu Ala-Ala (**R,R**; **S,S**; **R,S**; **S,R**)

5.2. Peptyd ten nie występuje w formie *mezo* ze względu na brak płaszczyzny symetrii w cząsteczce (niezależnie od rodzaju stereoizomeru).

6.

A		C		D	
B				E	

Odwrotne przyporządkowanie związków D i E jest tak samo prawidłowe.

7. Konfiguracja poszczególnych atomów węgla jest następująca: **1R, 2S, 3S, 4S**

8. W wyniku reakcji kwasu winowego z CH_3OH wobec H_2SO_4 następuje estryfikacja grup karboksylowych. Z treści zadania wynika, że nastąpiła całkowita estryfikacja (obydwie grupy karboksylowe zostały przekształcone w estry metylowe) i niecałkowita (tylko jedna grupa karboksylowa została przekształcona w ester metylowy). Wiadomo to na podstawie analizy polarności: monoester (frakcja **A**) jest bardziej polarny niż diester (frakcja **B**). Dokonując analizy skręcalności optycznej można wydedukować, który z kwasów został wzięty do reakcji:

* jeśli reakcji poddano formę *mezo* kwasu winowego, wtedy otrzymano:

frakcja A - monoestry	frakcja B – diester
$\begin{array}{c} \text{COOH} \qquad \text{COOCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \quad \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \quad \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
mieszanina racemiczna – skręcalność optyczna wynosi 0	cząsteczka ma płaszczyznę symetrii (forma <i>mezo</i>) skręcalność optyczna wynosi 0

* jeśli reakcji poddano optycznie czynną formę kwasu winowego otrzymano:

frakcja A - monoestry	frakcja B – diester
$\begin{array}{c} \text{COOH} \qquad \text{COOCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \quad \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \quad \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
frakcja skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego, powstał tylko jeden związek (jeden enancjomer)	frakcja skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego, powstał tylko jeden związek (jeden enancjomer)

Tak samo będzie dla enancjomeru wyjściowego kwasu winowego, co oznacza, że do reakcji wzięto formę *mezo* tego kwasu.

Punktacja:

1.-4. Za wskazanie poprawnych odpowiedzi	4 × 1,0 pkt. = 4 pkt.
5.1. Za wymienienie czterech stereoizomerów	4 × 0,5 pkt. = 2 pkt.
5.2. Za wyjaśnienie dlaczego dipeptyd nie ma formy <i>mezo</i>	1 pkt.
6. Za każdy prawidłowy wzór	5 × 1,0 pkt. = 5 pkt.
7. Za każde prawidłowe określenie konfiguracji	4 × 1,0 pkt. = 4 pkt.
8. Za zidentyfikowanie frakcji A i B (mono i diester)	1 pkt.
Za wyjaśnienie skręcalności frakcji A	2 pkt.
Za wyjaśnienie skręcalności frakcji B	1 pkt.

RAZEM**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

b. Dla procesu rozpuszczania: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$, stała równowagi (iloczyn rozpuszczalności) jest opisana równaniem: $K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$.

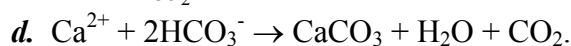
Jeżeli rozpuszczalność molową soli oznaczmy jako S , to również $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S$. Wówczas $K_{s0} = S \cdot S = S^2$, czyli $S = (K_{s0})^{1/2}$. Po podstawieniu do równania otrzymujemy: $S = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = [\text{Ca}^{2+}]$. Ponieważ masa molowa CaCO_3 wynosi 100 g/mol, w 1 dm³ roztworu (wody) rozpuszcza się $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 100 \text{ g/mol} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. Z kolei, w 1 dm³ roztworu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ znajdują się 4 milimole HCO_3^- (ulegające reakcji z wytworzeniem CO_2 : $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), czyli roztwór zawiera jony wapnia w stężeniu $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Jest to stężenie 32 razy wyższe niż w roztworze CaCO_3 .

c. Ze względu na dużą różnicę wartości K_{a1} i K_{a2} w obliczeniach można pominąć drugi etap dysocjacji (dysocjację kwasową jonów wodorowęglanowych). Rozpatrujemy tylko pierwszy etap, opisany równaniem: $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Stała równowagi tej reakcji to: $K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, czyli $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]/K_{a1}$.

Zakładając, że $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 10^{-5,6} \text{ mol/dm}^3$, po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy: $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 10^{-5,6} \cdot 10^{-5,6} / 4,0 \cdot 10^{-7} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Obliczając masę CO_2 , który rozpuścił się w 1 dm³ wody, musimy uwzględnić sumę liczb moli $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{HCO}_3^-/\text{dm}^3$: $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HCO}_3^-] = (1,6 \cdot 10^{-5} + 10^{-5,6}) \text{ mol/dm}^3 \approx 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Stąd $m_{\text{CO}_2} \approx 0,8 \text{ mg}$



W wyniku podgrzewania maleje rozpuszczalność CO_2 w wodzie i gaz ten jest usuwany do atmosfery. W rezultacie stan równowagi opisanej równaniem zamieszczonym powyżej, przesunie się w kierunku zwiększenia ilości wytrąconego CaCO_3 oraz zmniejszenia stężeń jonów Ca^{2+} i HCO_3^- (czyli zmniejszenia stężenia wodorowęglanu wapnia).

Kamień kotłowy można usunąć przez działanie roztworem słabego kwasu, np. octem:



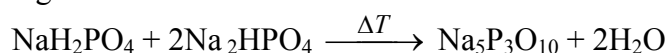
e. W reakcji wytrącania jonów wapnia na 1 mol tych jonów przypada 1 mol jonów węglanowych: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$. Jeżeli wiadomo, że w celu zmiękczenia wody należy użyć minimalnej ilości sody, to otrzymana woda będzie miała graniczną twardość odpowiadającą 85 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$. W takiej wodzie liczba moli jonów Ca^{2+} w 1 dm³ wynosi 0,085 g / 100 g/mol (jest to masa molowa CaCO_3) = $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, co daje 0,85 mol/t. Woda przed zmiękczeniem zawiera 136 mg jonów $\text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3 = 136 \text{ g Ca}^{2+}/\text{t}$. W przeliczeniu na mole otrzymujemy 3,4 mol/t. Za pomocą sody należy więc wytrącić $3,4 - 0,85 = 2,55 \text{ mol}$ jonów Ca^{2+} . Taka liczba moli Na_2CO_3 , ma masę $2,55 \cdot 106 \text{ g/mol}$ (masa molowa Na_2CO_3) = 270,3 g $\approx 270 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$

Punktacja:

- | | |
|---|--------|
| a. Za zapisanie równania reakcji rozpuszczania CaCO ₃ | 2 pkt. |
| b. Za wyznaczenie rozpuszczalności molowej CaCO ₃ | 3 pkt. |
| Za obliczenie masy CaCO ₃ rozpuszczonego w 1 dm ³ wody | 1 pkt. |
| Za porównanie stężeń jonów Ca ²⁺ w roztworze CaCO ₃ i Ca(HCO ₃) ₂ | 2 pkt. |
| c. Za obliczenie masy CO ₂ rozpuszczonego w 1 dm ³ wody | 4 pkt. |
| (w tym 1 pkt. za uwzględnienie udziału jonów HCO ₃ ⁻ w całkowitym stęż. CO ₂) | |
| d. Za zapisanie równania reakcji powstawania kamienia kotłowego | 1 pkt. |
| Za omówienie zmian stężeń reagentów w podwyższonej temperaturze | 1 pkt. |
| Za zaproponowanie domowego sposobu usuwania kamienia | 2 pkt. |
| Za zapisanie odpowiedniego równania reakcji | 1 pkt. |
| e. Za obliczenie masy sody potrzebnej do zmiękczenia wody | 3 pkt. |

RAZEM: 20 pkt.**ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

- a. W reakcjach kondensacji mniejsze cząsteczki lub jony łączą się tworząc większe i towarzyszy temu powstawanie produktu ubocznego, np. wody. W chemii nieorganicznej, przykładem takiej reakcji jest kondensacja wodorofosforanów(V), podczas której następuje odszczepienie wody i utworzenie polifosforanów(V). Znając skład mieszaniny fosforanów(V) ($n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} : n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 1:2$) można więc przypuszczać, że kondensacja tych soli zachodzi zgodnie z równaniem:

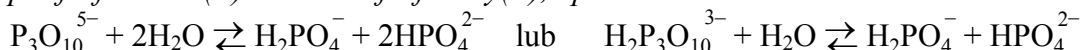


Jeżeli w reakcji bierze udział 119,98g NaH₂PO₄ (1 mol) i 283,92g Na₂HPO₄ (2 mole), to ubytek masy wynosi 403,90g × 0,0892 = 36,03g. Odpowiada to 36,03g/18,02g · mol⁻¹ = 2 molom wody, co potwierdza, że związek **X** to polifosforan(V) o wzorze **Na₅P₃O₁₀**.

- b. Na₅P₃O₁₀ w wodzie ulega reakcjom hydrolizy. Inaczej mówiąc, aniony tej soli ulegają dysocjacji zasadowej, w wyniku której pojawia się odczyn alkaliczny. Przykładowe równania takich reakcji to:



- c. Hydroliza Na₅P₃O₁₀ prowadzona przez dostatecznie długi czas oraz w odpowiednim środowisku (kwaśnym bądź zasadowym) prowadzi do całkowitego przekształcenia polifosforanów(V) w wodorofosforany(V), np:



- d. Jeżeli sól **Y** zawiera tylko jeden rodzaj anionów, to podczas jej ogrzewania musi się wydzielić amoniak, a w wyniku reakcji kondensacji, również woda. Reakcja może przebiegać zgodnie z równaniem:



Liczba moli soli **X** w próbce wynosi $m_1 / M_{\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}} = 0,938 \text{ g} / 367,86 \text{ g/mol} = 2,55 \text{ mmola}$,

z czego powstało 3 × 2,55 = 7,65 mmola jonów PO₄³⁻, a następnie 7,65/2 = 3,825 mmola Mg₂P₂O₇. Masa molowa tej soli wynosi 222,56 g/mol, czyli w wyniku kondensacji powstało jej 0,851 g. Odpowiada to wartości m₂ podanej w treści zadania.

- e. Wszystkie tlenowe aniony fosforu na stopniu utlenienia +V posiadają koordynację 4 (hybrydyzacja sp³), co odpowiada budowie tetraedrycznej. Anion P₂O₇⁴⁻ zbudowany jest z dwóch tetraedrów połączonych przez jedno z naroży (mostkowy atom tlenu). Każdy atom fosforu związany jest z jednym mostkowym atomem tlenu i trzema terminalnymi, kąty O—P—O wynoszą około 109°:



- f. Aniony $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ oraz $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ różnią się o jednostkę PO_3^- . Odejmując tę jednostkę od $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ otrzymujemy anion PO_4^{3-} , czyli aniony $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ oraz $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ wywodzą się z szeregu: $\text{PO}_4^{3-} + m\text{PO}_3^-$, którego wzór ogólny możemy zapisać jako $\text{P}_{m+1}\text{O}_{3m+4}^{(m+3)-}$ lub prościej jako $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$ (gdzie $n = m + 1$). (Ładunek jonu może być również zapisany jako: $-n - 2$)

Uwaga: W odpowiedzi na polecenie **b.** poprawne jest również przedstawienie dysocjacji zasadowej któregoś z anionów fosforanowych(V) powstających w reakcjach hydrolizy, których dotyczy polecenie **c.** W odpowiedzi na polecenie **d.** reakcja kondensacji może być przedstawiona jako dwuetapowa.

Punktacja:

- | | |
|---|--------|
| a. Za napisanie równania reakcji otrzymywania soli X | 2 pkt. |
| Za obliczenia potwierdzające poprawność wzoru soli X | 2 pkt. |
| b. Za podanie przyczyny zasadowego odczynu roztworu soli X | 1 pkt. |
| Za napisanie przykładowego równania reakcji | 2 pkt. |
| c. Za napisanie przykładowego równania reakcji prowadzącej do powstania jonów wodorofosforanowych(V) | 3 pkt. |
| d. Za napisanie równania reakcji otrzymywania soli Y | 2 pkt. |
| Za obliczenia potwierdzające poprawność wzoru soli Y | 2 pkt. |
| e. Za opis budowy lub rysunek anionu soli Y | 2 pkt. |
| f. Za podanie wzoru ogólnego anionów szeregu polifosforanów(V)
(jeżeli we wzorze ogólnym zabraknie ładunku anionu, należy przyznać tylko 1 pkt.) | 4 pkt. |

RAZEM **20 pkt.**

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

- a. Dysocjacja tetratlenku diazotu przebiega zgodnie z równaniem: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$
- b. Liczba moli N_2O_4 wprowadzonego do reaktora wynosi:
- $$m / M_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,4601 \text{ g} / 92,02 \text{ g mol}^{-1} = 5,000 \cdot 10^{-3} \text{ mola (Masa molowa } \text{N}_2\text{O}_4 = 92,02 \text{ g mol}^{-1}\text{)}$$

Korzystając z równania stanu gazu doskonałego przeliczamy objętość gazów w stanie równowagi na liczbę moli:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 1,488 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \cdot \text{K}} = 6,006 \cdot 10^{-3} \text{ mol gazu.}$$

Liczbę moli gazu można również obliczyć korzystając z wartości objętości zajmowanej przez mol gazu w warunkach standardowych lub normalnych, przy czym oczywiście trzeba uwzględnić poprawki związane z różnicą warunków.

Oznaczając przez **x** liczbę mmoli N_2O_4 , który uległ dysocjacji możemy stwierdzić, że w mieszaninie równowagowej znajduje się $(5,000 - \mathbf{x})$ mmoli N_2O_4 i $2\mathbf{x}$ mmoli NO_2 .

Obliczamy wartość **x** z równania: $5,000 + \mathbf{x} = 6,006$ i otrzymujemy $\mathbf{x} = 1,006$.

Stopień dysocjacji N_2O_4 wynosi więc: $1,006 / 5,000 = 0,2012$.

- c1. W stanie równowagi w reaktorze znajduje się:

$$5,000 - 1,006 = 3,994 \text{ mmola } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ oraz } 2 \cdot 1,006 = 2,012 \text{ mmola } \text{NO}_2.$$

Ponieważ całkowite ciśnienie panujące w reaktorze jest równe ciśnieniu standardowemu (1000 hPa), wartość ilorazu ciśnienia cząstkowego i ciśnienia standardowego równa jest dla każdego składnika jego ułankowi molowemu (χ_n).

Do wyrażenia na stałą równowagi podstawiamy odpowiednie ułamki molowe:

$$K = \frac{(p_{NO_2} / p^0)^2}{(p_{N_2O_4} / p^0)} = \frac{\chi_{NO_2}^2 \left(\frac{2,012}{6,006}\right)^2}{\chi_{N_2O_4} \frac{3,994}{6,006}} = 0,1688$$

Tak więc stała równowagi tej reakcji wynosi 0,1688.

c2. $\ln K = -\Delta G_r^0 / (RT)$

stąd: $\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K = -8,314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 \cdot K \cdot \ln 0,1688 = 4,408 \cdot 10^3 J \cdot mol^{-1}$

Tak więc: $\Delta G_r^0 = + 4,408 kJ \cdot mol^{-1}$

d. $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$ $\Delta S_r^0 = (\Delta H_r^0 - \Delta G_r^0) / T = (57,2 - 4,4) \cdot 10^3 \cdot J \cdot mol^{-1} / 298 \cdot K$
czyli: $\Delta S_r^0 = 177,2 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Punktacja:

- | | |
|---|--------|
| a. Za napisanie równania reakcji dysocjacji N ₂ O ₄ | 2 pkt. |
| b. Za obliczenie stopnia dysocjacji N ₂ O ₄ w stanie równowagi | 6 pkt. |
| c1. Za obliczenie stałej równowagi dysocjacji N ₂ O ₄ | 6 pkt. |
| c2. Za obliczenie standardowej entalpii swobodnej dysocjacji N ₂ O ₄ | 3 pkt. |
| d. Za obliczenie standardowej entropii dysocjacji N ₂ O ₄ | 3 pkt. |

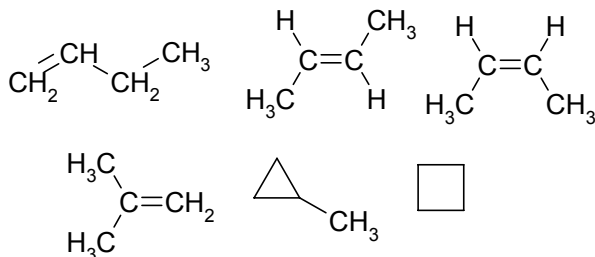
RAZEM:

20 pkt.

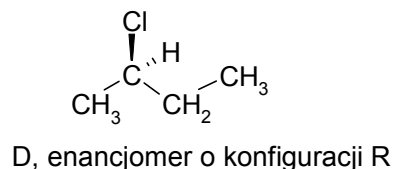
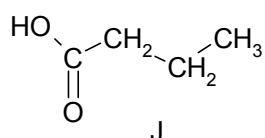
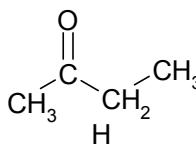
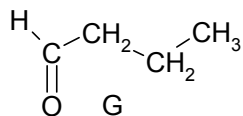
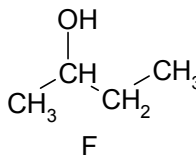
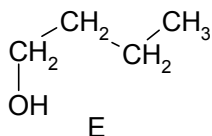
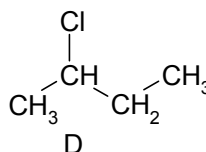
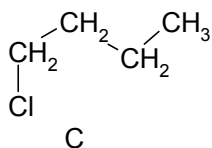
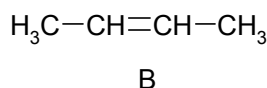
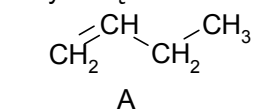
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

- a.** Rysunek poniżej.
- b.** Rysunek poniżej. Związki **A** i **B** ulegają reakcji redukcji, co oznacza, że mają w cząsteczkach wiązanie wielokrotne węgiel-węgiel, a ze wzoru sumarycznego wynika, że jest to wiązanie podwójne. Masa molowa związków **C** i **D** wskazuje, że przyłączanym halogenowodem jest HCl. Związek **B** to but-2-en, który w wyniku reakcji addycji przekształca się w 2-chlorobutan jako jedyny produkt (**D**). Związek ten zawiera jeden asymetryczny atom węgla, zatem występuje w postaci dwóch izomerów optycznych (enancjomerów). Związek **A** to but-1-en gdyż informacja, że **D** jest czynny optycznie wyklucza 2-metylopropen. W wyniku reakcji 1-chlorobutanu (związek **C**) z KOH w środowisku wodnym otrzymujemy butan-1-ol, a z 2-chlorobutanu (**D**), butan-2-ol. Łagodne utlenianie alkoholu I rz. (butan-1-olu) prowadzi do aldehydu, który daje pozytywny wynik w próbie Tollensa. Utlenianie alkoholu II rz. daje keton (stąd negatywny wynik w tej próbie).
- c.** W postaci izomerów geometrycznych występuje but-2-en, czyli związek **B**.
- d.** Związek **A** jest niesymetrycznym alkenem i dlatego w reakcji addycji możliwe są dwa produkty (**C** i **D**). **D** jest produktem głównym, czyli powstałym w wyniku addycji zgodnej z regułą Markownikowa (2-chlorobutan), natomiast **C** produktem ubocznym, niezgodnym z tą regułą (1-chlorobutan).
- e.** Rysunek poniżej.
- f.** Ponieważ wydajność reakcji wyniosła 80%, a użyto w niej 0,5 mola substratu, więc otrzymano 0,4 mola produktu **D** w postaci mieszaniny racemicznej. Zgodnie z definicją mieszaniny racemicznej, jest ona równomolowa, zatem otrzymano 0,2 mola izomeru **R**, co odpowiada masie 18,5 g.
- g.** Powstający w trakcie pozytywnej próby Tollensa związek organiczny to kwas karboksylowy (dopuszczalna jest też odpowiedź sól kwasu karboksylowego) o wzorze przedstawionym na rysunku.

Izomery o wzorze C_4H_8



Wzory związków A-J



Punktacja:

- | | |
|---|------------------------------|
| a. Za wzory półstrukturalne izomerów o wzorze C_4H_8 | $6 \times 0,5$ pkt. = 3 pkt. |
| b. Za wzory półstrukturalne związków A-H . | $8 \times 1,0$ pkt. = 8 pkt. |
| c. Za wskazanie związku występującego w postaci izomerów geometrycznych | $2 \times 0,5$ pkt. = 1 pkt. |
| d. Za wyjaśnienie, dlaczego addycja do związku A daje mieszaninę produktów (C i D) i dlaczego D jest głównym produktem | $2 \times 1,0$ pkt. = 2 pkt. |
| e. Za wzór enancjomeru D o konfiguracji absolutnej R . | 2 pkt. |
| f. Za obliczenie masy enancjomeru D o konfiguracji absolutnej R | 3 pkt. |
| g. Za wzór związku J i stwierdzenie, że należy on do kwasów karboksylowych | 1 pkt. |

RAZEM

20 pkt.