



ETAP III

27.03.2010

Zadania teoretyczne

ZADANIE I

Usuwanie rdzy

Do substancji ułatwiających usuwanie śladów korozji oraz jej skutków, np. umożliwiających otwieranie zardzewiałych kłódek, należy roztwór kwasu fosforowego(V). Jego skuteczność wynika zarówno z niskiej wartości pH, sprzyjającej rozpuszczaniu tlenków / wodorotlenków żelaza(III), jak i zdolności kompleksowania jonów żelaza(III) przez jony fosforanowe(V).

Produkty korozji stali mają złożony skład, ale dla uproszczenia przyjmiemy, że zawierają wyłącznie wodorotlenek żelaza(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Polecenia:

- (6 pkt.) Oblicz pH roztworu H_3PO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Wyznacz stopień dysocjacji tego kwasu oraz oblicz stężenia wszystkich form fosforanu(V) w tym roztworze: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} .
- (3 pkt.) Do roztworu H_3PO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ dodano azotanu(V) żelaza(III), tak aby całkowite stężenie żelaza(III) wynosiło 10^{-4} mol/dm^3 . Oblicz udział procentowy (w stosunku do całkowitej zawartości żelaza(III) w roztworze) kompleksów $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ oraz wolnych jonów (akwajonów) Fe^{3+} .
- (3 pkt.) Oblicz rozpuszczalność molową $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w czystej wodzie. Oceń, jaką wartość pH ma nasycony roztwór $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Odpowiedź uzasadnij.
- (4 pkt.) Wyprowadź równanie umożliwiające obliczenie rozpuszczalności molowej $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w roztworze H_3PO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (zakładamy dla uproszczenia, że pH roztworu i stężenie poszczególnych form fosforanów(V) nie zmieniają się w wyniku rozpuszczania $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
- (2 pkt.) Oblicz, czy porcja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o masie $0,10 \text{ g}$ ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu w 1 dm^3 roztworu H_3PO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.
- (2 pkt.) Oblicz, ile razy rozpuszczalność molowa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w roztworze H_3PO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ jest większa od rozpuszczalności w roztworze o tej samej wartości pH, lecz nie wykazującym właściwości kompleksujących wobec jonów Fe^{3+} .

Uwaga: Jeżeli w obliczeniach przyjmowane są jakieś uproszczenia, to należy je uzasadnić.

Iloczyn rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-39}$

Stałe dysocjacji H_3PO_4 : $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$

Stałe trwałości kompleksów Fe^{3+} : z jednym jonem HPO_4^{2-} $\beta_1 = 2 \cdot 10^8$,

z jednym jonem H_2PO_4^- $\beta_1^* = 3 \cdot 10^3$

Masy molowe: Fe: $55,85 \text{ g/mol}$; O: $16,00 \text{ g/mol}$; H: $1,01 \text{ g/mol}$.

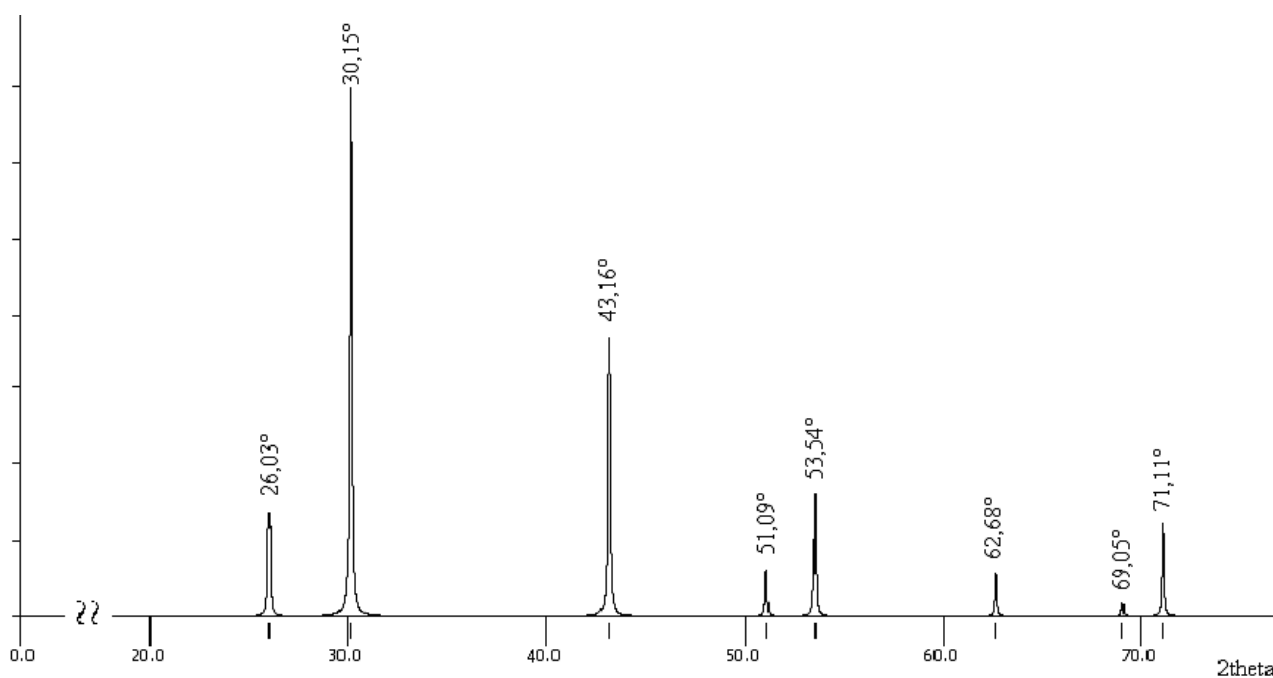
ZADANIE 2

Analiza rentgenostrukturalna

Do roztworu, uzyskanego przez rozpuszczenie ditlenku selenu(IV) w wodzie, dodano roztwór azotanu(V) strontu w stosunku molowym 1:1. Roztwór zobojętniono amoniakiem, a wytrącony osad soli **A** przemyto kilkakrotnie wodą, wysuszono w temperaturze 200°C i zważono. Następnie otrzymaną sól **A** umieszczono w kwarcowej łódce i ogrzewano przez około 3h w temperaturze 860°C w piecu rurowym, przez który przepuszczano osuszony amoniak. Stwierdzono, że ubytek masy wyniósł 22,4%. Otrzymany produkt poddano badaniu z zastosowaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej. Na poniższym rysunku przedstawiono dyfraktogram proszkowy badanej próbki (z użyciem promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda=1,5406\text{\AA}$). Na podstawie analizy uzyskanego obrazu dyfrakcyjnego stwierdzono, że badana próbka składa się z jednej fazy krystalicznej – beztlenowej soli **B**, która jest izostrukturalna z NaCl.

Chlorek sodu krystalizuje w układzie regularnym (grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$). W wypadku sieci translacyjnej typu F dopuszczalne są refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych, dla których wszystkie wskaźniki Millera są parzyste lub wszystkie są nieparzyste (zero uważa się za liczbę parzystą). Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma następującą postać:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$
 gdzie: a – parametr komórki elementarnej; d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa; h, k, l – wskaźniki Millera płaszczyzny sieciowej.



Polecenia:

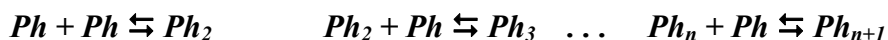
- a.** (3 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równania wszystkich reakcji prowadzących do otrzymania soli **B**.
- b.** (2 pkt.) Potwierdź wzory sumaryczne związków **A** oraz **B** stosownymi obliczeniami.
- c.** (3 pkt.) Korzystając z zamieszczonego w arkuszu odpowiedzi rysunku komórki elementarnej oblicz liczbę kationów i anionów (Z) związku **B**, wchodzących w skład tej komórki.
- d.** (5 pkt.) Przypisz wskaźniki Millera poszczególnym refleksom widocznym na obrazie dyfrakcyjnym.
- e.** (3 pkt.) Wyznacz parametry sieciowe oraz objętość komórki elementarnej związku **B**.
- f.** (4 pkt.) Oblicz gęstość komórki elementarnej soli **B**.

W obliczeniach przyjmij wartość liczby Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ i wartości mas molowych: N – 14,01 g/mol, O – 16,00 g/mol, Se – 78,96 g/mol, Sr – 87,62 g/mol, H – 1,01 g/mol

ZADANIE 3

Asocjacja i równowagi fazowe

Fenol (Ph) w roztworze w czterochlorku węgla jest silnie zasocjowany tworząc większe, prawdopodobnie łańcuchowe grupy cząsteczek (asocjaty) Ph_2 , Ph_3 itd., ogólnie Ph_n , przy czym stopień agregacji n może osiągać bardzo duże, praktycznie "nieskończone" wartości. Wyniki pomiarów absorpcji światła o długości fali 2968 nm (pasmo absorpcji podczerwieni przez grupy -OH) można wyjaśnić przyjmując, że wszystkie kolejne reakcje asocjacji:



mają tę samą wartość stałej równowagi K .

Inaczej jest w roztworach wodnych, gdzie fenol występuje wyłącznie w postaci pojedynczych cząsteczek (monomerów) ze względu na tworzące się silniejsze wiązania wodorowe fenol - woda niż fenol - fenol.

W dwóch doświadczeniach przeprowadzonych w temperaturze 298 K doprowadzono do równowagi trójskładnikowy układ fenol - woda - czterochlorek węgla wprowadzając do układu różne ilości fenolu. Uzyskany układ dwufazowy rozdzielono na fazę wodną i organiczną. Oznaczono stężenia równowagowe fenolu w poszczególnych fazach, a otrzymane wyniki podaje poniższa tabela (stężenie fenolu w fazie wodnej oznaczono jako a natomiast całkowite stężenie fenolu w fazie czterochlorku węgla jako c). Należy przyjąć brak rozpuszczalności wody w czterochlorku węgla i odwrotnie.

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$c/(\text{mol}/\text{dm}^3)$	1,536	2,903
$a/(\text{mol}/\text{dm}^3)$	0,137	0,158

Proponujemy wprowadzenie następujących oznaczeń stężeń monomerów i asocjatów w czterochlorku węgla: monomer - $[Ph]$, dimer - $[Ph_2]$, trimer - $[Ph_3]$ i n -mer - $[Ph_n]$.

Polecenia:

- (7 pkt.) Wyprowadź zależność całkowitego stężenia fenolu w fazie organicznej (c) od stężenia w fazie wodnej (a), od stałej równowagi reakcji asocjacji (K) i od współczynnika podziału fenolu między fazę organiczną i fazę wodną (k).
- (6 pkt.) Oblicz wartości stałej równowagi (K) wspólnej dla wszystkich reakcji asocjacji, oraz współczynnika podziału fenolu między fazę organiczną i fazę wodną (k).
- (6 pkt.) Wyprowadź zależność średniej liczby cząsteczek fenolu (n) w asocjatach Ph_n od stężenia fenolu w fazie wodnej (a), od stałej równowagi asocjacji (K), i od współczynnika podziału fenolu między fazę organiczną i fazę wodną (k).
- (1 pkt.) Oblicz wartości n (średniej liczby cząsteczek fenolu w asocjatach Ph_n) w dwóch doświadczeniach.

Wskazówki:

Termodynamiczna stała równowagi, zgodnie z przyjętymi zasadami, jest bezwymiarowa i w obliczeniach używa się stężeń podzielonych przez jednostkowe stężenia standardowe. Należałoby zatem wprowadzić stężenia standardowe, np. dla monomerów $c_1^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ i podobnie, odpowiednie stężenia standardowe asocjatów, co skomplikowałoby zapis równań. Dlatego proponujemy posłużyć się w rozwiązaniu zadania stężeniową stałą równowagi, która ma jednostkę, ale jest liczbowo równa termodynamicznej stałej równowagi i zabieg ten w żaden sposób nie zmieni sposobu rozwiązania zadania, ani nie wpłynie na jego wynik.

W rozwiązaniu zadania pojawiają się sumy pewnych ciągów liczbowych czyli szeregi nieskończone, ale zbieżne. Przypominamy odpowiednie wzory:

Suma ciągu geometrycznego o ilorazie kolejnych wyrazów $x < 1$ wynosi:

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots + x^n + \dots = (1-x)^{-1} \quad (\text{I})$$

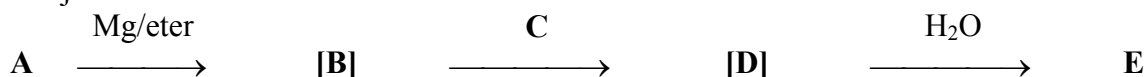
Różniczkując obie strony powyższego szeregu otrzymujemy kolejny szereg:

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots + nx^{n-1} + \dots = (1-x)^{-2} \quad (\text{II})$$

ZADANIE 4

Zagadka z chemii organicznej czyli coś dla arachnofobów

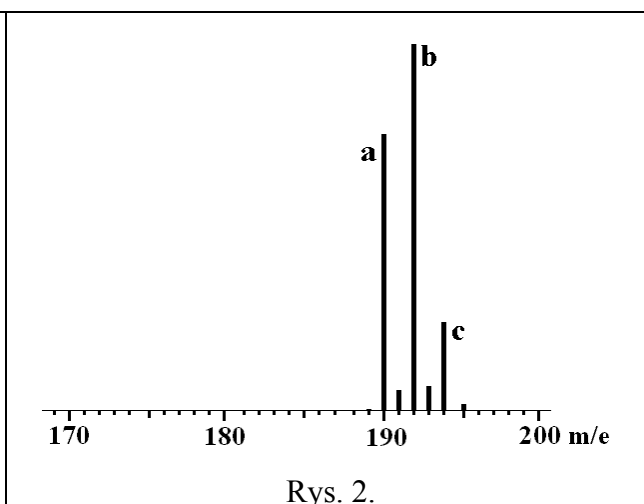
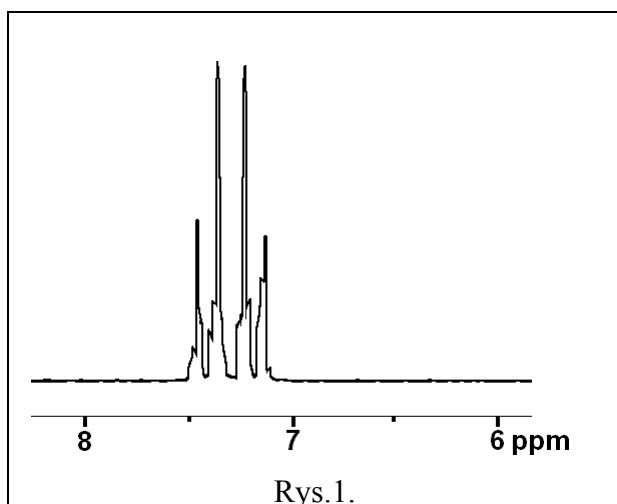
Środek przeciwko roztoczom i pajakom (Związek **E**) można otrzymać w wyniku następujących reakcji:



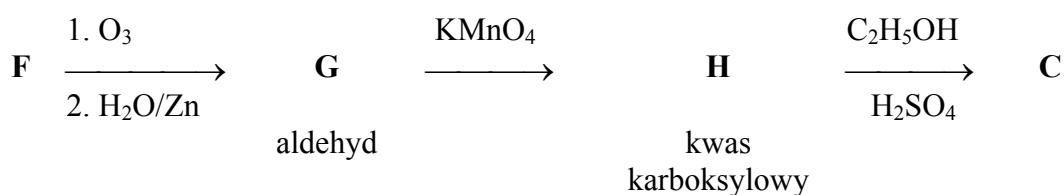
stopniowe wkraplanie dwukrotnego nadmiaru molowego eterowego roztworu związku **B** do roztworu eterowego związku **C**

Związków **B** i **D** nie wyodrębnia się. Końcowy produkt **E** zawiera w cząsteczce 21,85 % chloru i oprócz tego atomy węgla, wodoru i tlenu.

Masa molowa związku **A** wynosi 191,5 g/mol. Jego widmo ^1H NMR (100 MHz) wykazuje tylko dwa sygnały o przesunięciach chemicznych: $\delta = 7,21$ i $7,39$ ppm (Rys. 1.). Układ pików izotopowych w widmie MS (spektroskopia mas) związku **A** w rejonie jonu molekularnego przedstawia Rys. 2.



Związek **C** można otrzymać w wyniku ozonolizy cyklobutadienu (związek **F**) według następującego schematu:



Polecenia:

- (6 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **G**, **H** i **C**.
- (1,5 pkt.) Zinterpretuj piki izotopowe na widmie MS związku **A**, podając skład izotopowy poszczególnych sygnałów **a**, **b** i **c** (wskazanych na Rys. 2.) według wzoru podanego w karcie odpowiedzi. W interpretacji tej może być pomocna informacja, że nie tylko chlor stanowi mieszaninę izotopów różniącą się liczbą masową o 2.
- (1 pkt.) Wyjaśnij obserwowany stosunek intensywności tych trzech pików izotopowych.
- (4 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **A** i **E**.
- (6 pkt.) Przedstaw schemat ciągu reakcji, w wyniku których można otrzymać związek **A** z nitrobenzenu, dysponując następującymi odczynnikami: bezwodnik octowy, Br_2 , CuCl , Fe , HCl , H_2O , H_2SO_4 , kwas octowy, Na_2CO_3 , NaNO_2 , NaOH .
- (1,5 pkt.) Odpowiedz na następujące pytania dotyczące widma ^1H NMR (Rys. 1).
 - czy protony, którym odpowiadają sygnały o $\delta = 7,21$ i $7,39$ ppm, są ze sobą sprzężone?
 - dlaczego obserwowane składowe sygnałów mają nierówną intensywność?
 - dlaczego obserwowane składowe sygnałów są znacznie poszerzone?

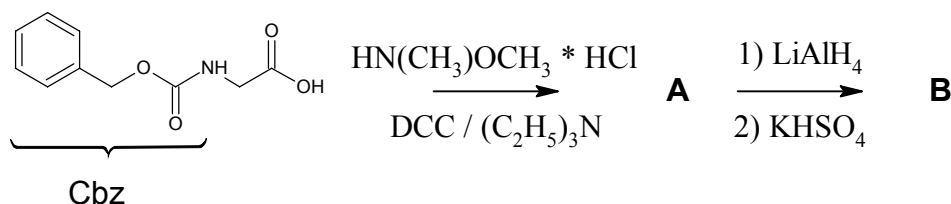
ZADANIE 5

Cykliczne analogi aminokwasów aromatycznych

W chemii aminokwasów i peptydów od wielu lat stosuje się analogi aminokwasów aromatycznych, charakteryzujące się ograniczoną rotacją łańcuchów bocznych. Zastosowanie takich związków ma pomóc w poznawaniu przestrzennych struktur peptydów bioaktywnych.

W zeszłym roku jedno z zadań III etapu Olimpiady dotyczyło sposobu otrzymywania takich analogów a w tym roku poznacie kolejny typ aminokwasu aromatycznego z ograniczoną labilnością łańcucha bocznego.

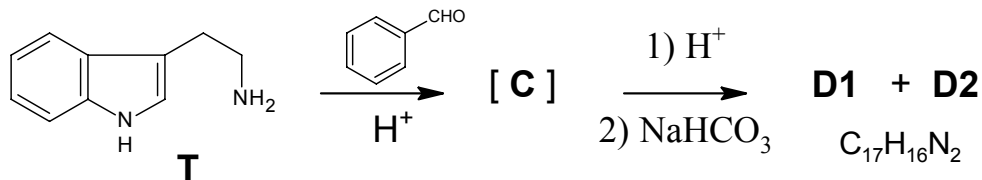
W wielu syntezach organicznych jako tzw. bloki budulcowe używane są aminoaldehydy z zabezpieczoną grupą aminową, otrzymywane z aminokwasów. Związków tych nie można otrzymać w wyniku bezpośredniej redukcji aminokwasów z zabezpieczoną grupą aminową. Otrzymuje się je przez redukcję tzw. amidu Weinreba **A** (DCC – to tzw. odczynnik sprzęgający), co pokazane jest na schemacie I.



Schemat I

Otrzymywano pochodne tryptaminy **T** w sposób pokazany na schemacie II. Związek **C** jest produktem pośrednim. W środowisku kwaśnym ulega izomeryzacji polegającej na wytworzeniu nowego wiązania węgiel-węgiel na drodze substytucji elektrofilowej (powstaje stabilny pierścień).

W wyniku reakcji powstaje mieszanina enancjomerów **D1** i **D2**. Produkty **D1** i **D2** można w prosty sposób odróżnić od tryptaminy za pomocą testu ninhydrynowego: tryptamina powoduje fioletowe zabarwienie, a związki **D1** i **D2** wykazują żółtą barwę.



Schemat II

W przekształceniach przedstawionych na schemacie II, zamiast benzaldehydu można zastosować aminoaldehyd **B** oraz ester metylowy tryptofanu. Otrzymuje się wtedy mieszaninę izomerów **E1** i **E2**.

Polecenia:

- a. (6 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne związków **A**, **B**. Uzasadnij, dlaczego aminoaldehydów z zabezpieczoną grupą aminową nie można otrzymać w wyniku bezpośredniej redukcji aminokwasów z zabezpieczoną grupą aminową.
- b. (6 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne związków **C**, **D1**, **D2**, wiedząc, że związek **D1** ma konfigurację *R*, a **D2** ma konfigurację absolutną *S*.
- c. (2 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny produktu reakcji związku **D1** z chlorkiem kwasu octowego wobec trietyloaminy. Uzasadnij krótko taki przebieg reakcji.
- d. (6 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne związków **E1**, **E2** wiedząc, że do reakcji użyto estru metylowego tryptofanu o konfiguracji *S*. Określ, jakiego typu izomerami są związki **E1** i **E2**.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP III

27.03.2010

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

- a. Na podstawie wartości stałych dysocjacji można założyć, że o pH roztworu decyduje pierwszy etap dysocjacji: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ opisywanej stałą dysocjacji K_{a1} .

Przyjmując, że całkowite stężenie kwasu wynosi c , stężenie formy H_3PO_4 wyniesie $c - [\text{H}^+]$, a $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+]$. W rezultacie $K_a = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+])$.

Przyjmując $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, po rozwiązaniu równania kwadratowego otrzymujemy:

$[\text{H}^+] = 0,022 \text{ mol/dm}^3$, czyli $\text{pH} = 1,66$. W rezultacie:

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+] = 0,022 \text{ mol/dm}^3$. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = (0,10 - 0,022) \text{ mol/dm}^3 = 0,078 \text{ mol/dm}^3$.

Stopień dysocjacji kwasu $= [\text{H}^+] / c = 0,022 / 0,10 = 0,22$ (22 %)

Stała dysocjacji $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ więc przyjmując $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+]$, otrzymamy $[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$.

Oznacza to jednocześnie, że udział jonów H^+ z drugiego etapu dysocjacji ($6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$) jest do pominięcia w porównaniu z udziałem z etapu pierwszego ($0,022 \text{ mol/dm}^3$).

Stała dysocjacji $K_{a3} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}]$, więc po przekształceniu otrzymamy:

$[\text{PO}_4^{3-}] = K_{a3} [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}^+]$. Po podstawieniu za $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}^+] = 0,022 \text{ mol/dm}^3$, otrzymujemy $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-18} \text{ mol/dm}^3$.

- b. Całkowite stężenie żelaza(III) można opisać równaniem:

$$c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+] + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]).$$

Ułamki molowe poszczególnych form (w odniesieniu do c_{Fe}) wynoszą:

- dla Fe^{3+} :

$$\text{ułamek molowy} = [\text{Fe}^{3+}] / c_{\text{Fe}} = 1 / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]);$$

- dla $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$:

$$\text{ułamek molowy} = [\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+] / c_{\text{Fe}} = \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]);$$

- dla $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$:

$$\text{ułamek molowy} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}] / c_{\text{Fe}} = \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]);$$

Po podstawieniu wyznaczonych w punkcie a wartości stężeń HPO_4^{2-} i H_2PO_4^- , otrzymamy:

	Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$
ułamki molowe	0,01	0,15	0,84
zawartości procentowe	1 %	15 %	84 %

- c. Równowaga rozpuszczania $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$, opisywana jest iloczynem rozpuszczalności: $K_{s0} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$.

Ze względu na małą rozpuszczalność $\text{Fe}(\text{OH})_3$ można przyjąć, że $[\text{OH}^-]$ jest takie, jak w czystej wodzie, czyli 10^{-7} mol/dm^3 . Przyjmując, że rozpuszczalność molowa, $S = [\text{Fe}^{3+}]$,

$$S = K_{s0} / [\text{OH}^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39} / (10^{-7})^3 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ mol/dm}^3$$

Oznacza to, że stężenie jonów OH^- pochodzących z rozpuszczenia wodorotlenku wynosi $6 \cdot 10^{-18} \text{ mol/dm}^3$, a więc jest dużo mniejsze niż stężenie jonów OH^- z dysocjacji wody.

W rezultacie dla nasyconego roztworu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{pH} = 7$.

- d.** Korzystamy z równania opisującego iloczyn rozpuszczalności: $K_{s0} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$.
 Można przyjąć, że rozpuszczalność molowa, $S = c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$,
 czyli $[\text{Fe}^{3+}] = S / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$; $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,022 = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$.
 $K_{s0} = \{S / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])\} [\text{OH}^-]^3$.
 Po przekształceniu; $S = K_{s0} (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) / [\text{OH}^-]^3$ lub
 $S = K_{s0} [\text{H}^+]^3 (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) / (10^{-14})^3$
- e.** Masa molowa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ to 106,88 g/mol. Rozpuszczenie 0,10 g w 1 dm³ wody odpowiada stężeniu $c_{\text{Fe}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Ponieważ po podstawieniu do równania na rozpuszczalność (punkt **d**), formalnie obliczona wartość $S = 1,7 \text{ mol/dm}^3$, to oznacza, że porcja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ulegnie rozpuszczeniu. Można to też obliczyć w inny sposób, biorąc pod uwagę ułamek molowy Fe^{3+} wyznaczony w punkcie **b**: $[\text{Fe}^{3+}] = 9,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Uwzględniając $[\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$ (wyznaczone w punkcie **d**), iloczyn $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ wynosi $9 \cdot 10^{-43}$, czyli jest mniejszy od K_{s0} ; osad całkowicie się rozpuści.
- f.** W nieobecności kompleksowania wyrażenie wyprowadzone w punkcie **d** przybierze uproszczoną postać: $S = K_{s0} [\text{H}^+]^3 / (10^{-14})^3$. Stosunek wartości rozpuszczalności w obecności i nieobecności kompleksowania można więc opisać zależnością: $1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$. Po podstawieniu wartości liczbowych, stosunek ten wyniesie 79.

Punktacja:

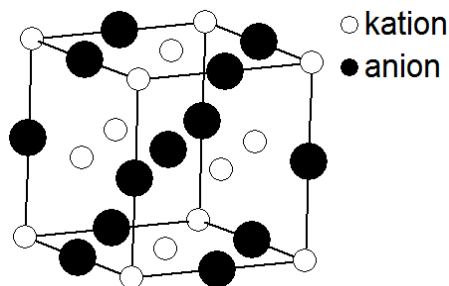
- | | |
|--|--------|
| a. Za obliczenie wartości pH | 2 pkt. |
| Za obliczenie stopnia dysocjacji | 1 pkt. |
| Za obliczenie stężeń czterech form fosforanu(V)
(w tym po 0,5 pkt. za H_3PO_4 i H_2PO_4^- , po 1 pkt. za HPO_4^{2-} i PO_4^{3-}) | 3 pkt. |
| b. Za obliczenie udziałów procentowych trzech form żelaza | 3 pkt. |
| c. Za obliczenie rozpuszczalności | 1 pkt. |
| Za podanie wartości pH | 1 pkt. |
| Za uzasadnienie | 1 pkt. |
| d. Za wyprowadzenie równania | 4 pkt. |
| e. Za sprawdzenie rozpuszczalności próbki $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 2 pkt. |
| f. Za wyznaczenie stosunku rozpuszczalności | 2 pkt. |

RAZEM: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- | |
|---|
| <p>a. $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3$ (1)</p> <p>$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{SrSeO}_3$ (sól A) (2)</p> <p>$\text{SrSeO}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{SrSe}$ (sól B) (3)</p> |
| <p>b. Z równania reakcji redukcji SrSeO_3 amoniakiem wynika, że z 1 mola SeSrO_3 otrzymujemy 1 mol SrSe. Teoretyczny ubytek masy towarzyszący tej reakcji wynosi:</p> <p>$\Delta m = [(214,58 \text{ g} - 166,58 \text{ g}) / 214,58 \text{ g}] \cdot 100\% = 22,4\%$.</p> <p>Zgodność tego wyniku z wartością podaną w treści zadania potwierdza, że sól A to selenian(IV) strontu – SrSeO_3, natomiast sól B, to selenek strontu o wzorze SrSe.</p> |

c.



Liczba kationów Sr^{2+} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$,

liczba anionów Se^{2-} : $12 \times 1/4 + 1 = 4$, czyli $Z = 4$.

d.

L.p.	2theta	(h k l)	$h^2 + k^2 + l^2$
1	26,03°	1 1 1	3
2	30,15°	2 0 0	4
3	43,16°	2 2 0	8
4	51,09°	3 1 1	11
5	53,54°	2 2 2	12
6	62,68°	4 0 0	16
7	69,05°	3 3 1	19
8	71,11°	4 2 0	20
9	79,14°	4 2 2	24

e. Korzystając z równania Braggów–Wulfa obliczamy odległość między płaszczyznami sieciowymi dla dowolnego refleksu, np. (1 1 1): $d_{(111)} = \frac{1 \cdot 1,54056 \text{ \AA}}{2 \cdot \sin(26,03/2)} = 3,420 \text{ \AA}$.

Następnie korzystając z równania kwadratowego obliczamy parametr komórki elementarnej:

$$\frac{1}{3,420^2} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{a^2} \Rightarrow a = 5,924 \text{ \AA}$$

Objętość komórki elementarnej dla układu regularnego obliczamy z wzoru: $V = a^3 = 207,9 \text{ \AA}^3$.

f. Gęstość komórki elementarnej (tzw. gęstość rentgenowska) możemy obliczyć pamiętając, że masa jednej komórki elementarnej wynosi $m = \frac{M_m \cdot Z}{N_A}$, czyli wzór na gęstość przyjmuje

$$\text{postać: } \rho_r = \frac{M_m \cdot Z}{V \cdot N_A}$$

Dla SrSe gęstość komórki elementarnej (gęstość rentgenowska) wynosi:

$$\rho_r = \frac{166,58 \cdot 4}{207,9 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 5,32 \text{ g/cm}^3$$

Komentarz do rozwiązania zadania 2

- b. Potwierdzeniem faktu, że **B** to związek, w którym stosunek liczby kationów do anionów wynosi 1:1 jest fakt, iż jest on izostrukturalny z chlorkiem sodu, co eliminuje spośród produktów reakcji redukcji amoniakiem SrSeO_3 na przykład azotek strontu.
- c. Korzystając z rysunku komórki elementarnej selenku strontu możemy obliczyć ilość kationów i anionów (Z) związku **B**, pamiętając iż jony leżące w narożach komórki należą w $1/8$ do danej komórki elementarnej, leżące na krawędziach w $1/4$, na ścianach w $1/2$, natomiast leżące wewnątrz komórki należą w całości do danej komórki.

Punktacja:

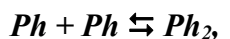
a. Za napisanie trzech równań reakcji (W tym za równanie (1) 0,5 pkt., za równanie (2) 1 pkt., za równanie (3) 1,5 pkt.)	3,0 pkt.
b. Za obliczenia potwierdzające wzory związków A i B	2,0 pkt.
c. Za obliczenie liczby kationów i anionów (Z) w komórce elementarnej	3,0 pkt.
d. Za przypisanie wskaźników Millera refleksom na obrazie dyfrakcyjnym	5,0 pkt.
e. Za wyznaczenie parametrów komórki elementarnej związku B Za obliczenie objętości komórki elementarnej	2,0 pkt. 1,0 pkt.
f. Za obliczenie gęstości komórki elementarnej soli B	4,0 pkt.
RAZEM:	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

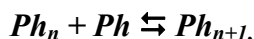
- a. Ponieważ w wodzie występują jedynie monomery fenolu, współczynnik podziału jest równy stosunkowi stężeń monomerów w czterochlorku węgla i w wodzie:

$$k = \frac{[Ph]}{a} \quad (1)$$

W fazie organicznej (CCl_4) zachodzi równocześnie wiele reakcji asocjacji:



.....



które opisują odpowiednie stałe równowagi liczbowo równe K . W celu uproszczenia zapisu równań wprowadzamy nieformalną stężeniową stałą równowagi, K_i , obliczoną bez uwzględniania odniesienia do stężeń standardowych,

Z tych równowag wyznaczamy stężenia wszystkich asocjatów:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[Ph_2]}{[Ph]^2} = K & \Rightarrow & [Ph_2] = K \cdot [Ph]^2 \\ K_2 &= \frac{[Ph_3]}{[Ph] \cdot [Ph_2]} = \frac{[Ph_3]}{K \cdot [Ph]^3} = K & \Rightarrow & [Ph_3] = K^2 \cdot [Ph]^3 \\ K_3 &= \frac{[Ph_4]}{[Ph] \cdot [Ph_3]} = \frac{[Ph_4]}{K^2 \cdot [Ph]^4} = K & \Rightarrow & [Ph_4] = K^3 \cdot [Ph]^4 \\ & \dots & & \dots \\ K_n &= \frac{[Ph_{n+1}]}{[Ph] \cdot [Ph_n]} = \frac{[Ph_{n+1}]}{K^{n-1} \cdot [Ph]^{n+1}} = K & \Rightarrow & [Ph_{n+1}] = K^n \cdot [Ph]^{n+1} \end{aligned} \quad (2)$$

W układzie wszystkie równowagi istnieją obok siebie, a dodatkowo w fazie czterochlorku węgla musi być spełnione równanie bilansu:

$$[Ph] + 2[Ph_2] + 3[Ph_3] + \dots + n[Ph_n] + (n+1)[Ph_{n+1}] + \dots = c. \quad (3)$$

Podstawiając w r-niu (3) stężenia poszczególnych asocjatów z równań (2) i zastępując **[Ph]** zgodnie z r-niem (1) przez **a·k** otrzymujemy:

$$a \cdot k + 2a^2 \cdot k^2 \cdot K + 3a^3 \cdot k^3 \cdot K^2 + \dots + (n+1)a^{n+1} \cdot k^{n+1} \cdot K^n + \dots = c,$$

a po wyłączeniu wspólnego czynnika przed nawias:

$$a \cdot k \cdot \{1 + 2a \cdot k \cdot K + 3a^2 \cdot k^2 \cdot K^2 + \dots + (n+1)a^n \cdot k^n \cdot K^n\} + \dots = c. \quad (4)$$

Należy zauważyć, że szereg w nawiasach $\{...\}$ w równaniu (4) jest równoważny szeregowi z r-nia (II) podanego we wskazówce w treści zadania. Możemy zatem zapisać r-nie (4) jako:

$$c = a \cdot k \cdot (1 - a \cdot k \cdot K)^{-2}. \quad (5)$$

b. Z równania (5) wyznaczamy stałą równowagi reakcji:

$$K = (a \cdot k)^{-1} - (a \cdot c \cdot k)^{-1/2} \quad (6)$$

Stała równowagi opisana równaniem (6) musi być równa w dwóch eksperymentach, których wyniki podaje tabelka w treści zadania. Możemy zatem przyrównać wyrażenia z prawej strony równania (6) dla doświadczeń 1 i 2. Zapisujemy równość z odpowiednimi indeksami i wyznaczamy **k**:

$$\frac{1}{a_1 \cdot k} - \frac{1}{\sqrt{k} \cdot \sqrt{a_1 \cdot c_1}} = \frac{1}{a_2 \cdot k} - \frac{1}{\sqrt{k} \cdot \sqrt{a_2 \cdot c_2}},$$

$$\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} = \frac{k}{\sqrt{k}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{a_1 \cdot c_1}} - \frac{1}{\sqrt{a_2 \cdot c_2}} \right)$$

$$\sqrt{k} = \frac{\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}}{\frac{1}{\sqrt{a_1 \cdot c_1}} - \frac{1}{\sqrt{a_2 \cdot c_2}}} \quad k = \left(\frac{\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}}{\frac{1}{\sqrt{a_1 \cdot c_1}} - \frac{1}{\sqrt{a_2 \cdot c_2}}} \right)^2.$$

Po podstawieniu wartości stężeń z tabelki (w mol/dm³) otrzymujemy **k = 1,90**.

Wstawiając do r-nia (6) obliczoną wartość **k** wraz z dowolną parą stężeń z tabelki obliczamy **K = 2,26 (mol/dm³)⁻¹**.

c. Średnia liczba cząsteczek fenolu w asocjatach (**n**) jest równa ilorazowi całkowitej liczby cząsteczek (monomerów) w jednostce objętości (**m**), przez liczbę asocjatów (**p**), w tej samej objętości roztworu. Liczba cząsteczek fenolu w jednostce objętości roztworu w CCl₄ jest proporcjonalna do całkowitego stężenia fenolu (**c**). Stężenie to odpowiada liczbie moli monomerów, czyli każda cząsteczka zasocjowana jest tu traktowana jako odpowiednia liczba monomerów. Równanie (3) przedstawia właśnie sumę stężeń wszystkich zasocjowanych cząsteczek przeliczonych na monomery. Liczbę monomerów (**m**), obliczamy zatem korzystając z równania (3) przekształconego do równania (5) i otrzymujemy:

$$m = A \cdot \{a \cdot k + 2 \cdot a^2 \cdot k^2 \cdot K + 3 \cdot a^3 \cdot k^3 \cdot K^2 + \dots + (n+1) \cdot a^{n+1} \cdot k^{n+1} \cdot K^n + \dots\} = \\ = A \cdot a \cdot k \cdot (1 - a \cdot k \cdot K)^{-2}, \quad (7)$$

gdzie **A** jest liczbą Avogadro (mnożenie przez liczbę Avogadro nie jest konieczne, ponieważ liczbę cząsteczek można też wyrazić w molach).

Liczbę wszystkich asocjatów (**p**) (w tej samej objętości jak wyżej) liczymy jako sumę liczb monomerów, dimerów, trimerów itd. Zapisujemy to jako:

$$p = A \cdot \{a \cdot k + a^2 \cdot k^2 \cdot K + a^3 \cdot k^3 \cdot K^2 + \dots + a^{n+1} \cdot k^{n+1} \cdot K^n + \dots\} = \\ = A \cdot a \cdot k \cdot \{1 + a \cdot k \cdot K + a^2 \cdot k^2 \cdot K^2 + \dots + a^n \cdot k^n \cdot K^n + \dots\}. \quad (8)$$

Wyrażenie w nawiasach $\{...\}$ jest szeregiem geometrycznym o ilorazie kolejnych wyrazów :

$q = a \cdot k \cdot K < 1$, a więc szereg p jest zbieżny i jego suma (na podstawie r-nia (I) z wskazówki) wynosi:

$$p = A \cdot a \cdot k \cdot (1 - a \cdot k \cdot K)^{-1} \quad (9)$$

Średnia liczba cząsteczek (merów) w asocjatach wynosi zatem:

$$n = m/p = (1 - a \cdot k \cdot K)^{-1}$$

Jak widać z powyższego wzoru liczba n zależy od stężenia fenolu i w obu doświadczeniach wynosi odpowiednio $n_1 = 2,4$ oraz $n_2 = 3,1$.

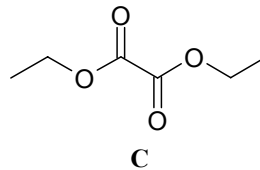
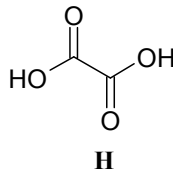
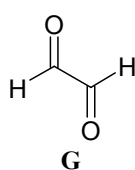
Punktacja:

a. Za wyprowadzenie zależności c od a , k , i K	7 pkt.
b. Za obliczenie współczynnika podziału k	4 pkt.
Za obliczenie stałej równowagi reakcji asocjacji K	2 pkt.
c. Za wyprowadzenie zależności n od a , k , i K	6 pkt.
d. Za obliczenie wartości n	1 pkt.

RAZEM: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

a. Wzory związków:



b. Interpretacja plików izotopowych – obliczenia:

$$a = 6 \times 12 (^{12}\text{C}) + 4 \times 1 (^1\text{H}) + 35 (^{35}\text{Cl}) + 79 (^{79}\text{Br}) = 190$$

$$b = 6 \times 12 (^{12}\text{C}) + 4 \times 1 (^1\text{H}) + 37 (^{37}\text{Cl}) + 79 (^{79}\text{Br}) = 192$$

$$i \quad 6 \times 12 (^{12}\text{C}) + 4 \times 1 (^1\text{H}) + 35 (^{35}\text{Cl}) + 81 (^{81}\text{Br}) = 192$$

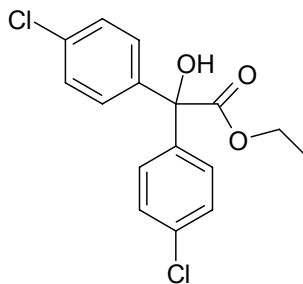
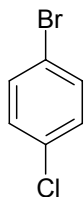
$$c = 6 \times 12 (^{12}\text{C}) + 4 \times 1 (^1\text{H}) + 37 (^{37}\text{Cl}) + 81 (^{81}\text{Br}) = 194$$

c. Odpowiedź:

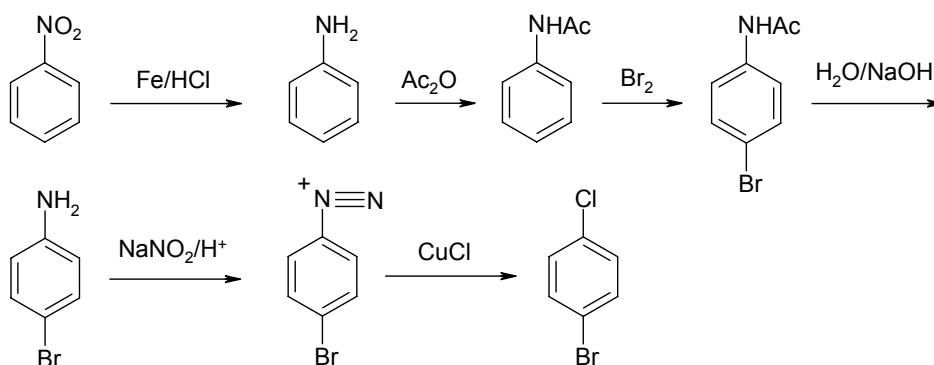
Naturalny brom jest mieszaniną izotopów ^{79}Br i ^{81}Br o mniej więcej równej zawartości. Chlor natomiast składa się z izotopów ^{35}Cl i ^{37}Cl o zawartości względnej 3 : 1.

Dlatego pasmo zawierające kombinację $^{79}\text{Br}/^{37}\text{Cl}$ + $^{81}\text{Br}/^{35}\text{Cl}$ (na widmie pasmo **b**) ma intensywność ok. 130 % pasma podstawowego ($^{79}\text{Br}/^{35}\text{Cl}$ – na widmie pasmo **a**), a intensywność pasma $^{81}\text{Br}/^{37}\text{Cl}$ (**c**) wynosi ok. 30 % pasma podstawowego.

d. Wzory związków:



e. Schemat ciągu reakcji:



f. Odpowiedzi:

Tak, te protony są sprzężone;

Różnice w intensywności wynikają z tzw. efektu dachówkowego (układ typu AM, w którym odległość sygnałów w Hz (18 Hz) jest tylko dwukrotnie większa od stałej sprzężenia (9 Hz));

Poszerzenie sygnałów wynika ze sprzężeń dalszego zasięgu rozpatrywanych protonów, z protonami, które są względem nich w pozycjach *meta* i *para*.

Punktacja:

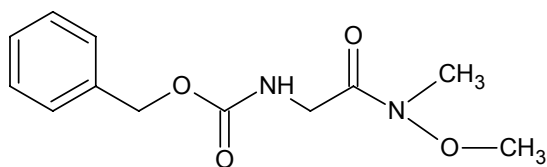
- | | |
|--|-------------------------|
| a. Za podanie wzorów związków G, H i C. | 3 × 2,0 pkt. = 6,0 pkt. |
| b. Za podanie składu izotopowego dla poszczególnych sygnałów a, b i c | 1,5 pkt |
| c. Za wyjaśnienie stosunku intensywności pików izotopowych. | 1,0 pkt. |
| d. Za podanie wzorów związków A i E. | 2 × 2,0 pkt. = 4,0 pkt. |
| e. Za podanie schematu reakcji otrzymywania związku A z nitrobenzenu | 6,0 pkt. |
| f. Za odpowiedzi na pytania dotyczące widma ¹ H NMR | 3 × 0,5 pkt. = 1,5 pkt. |

RAZEM: 20 pkt.

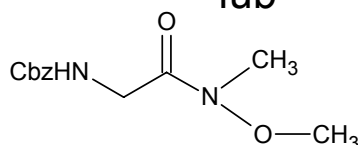
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. Wzory związków

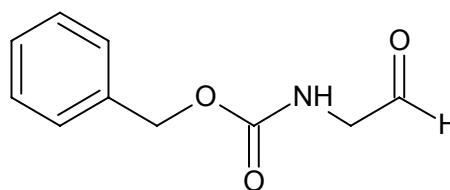
A



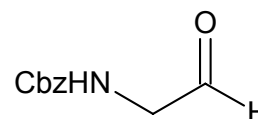
lub



B

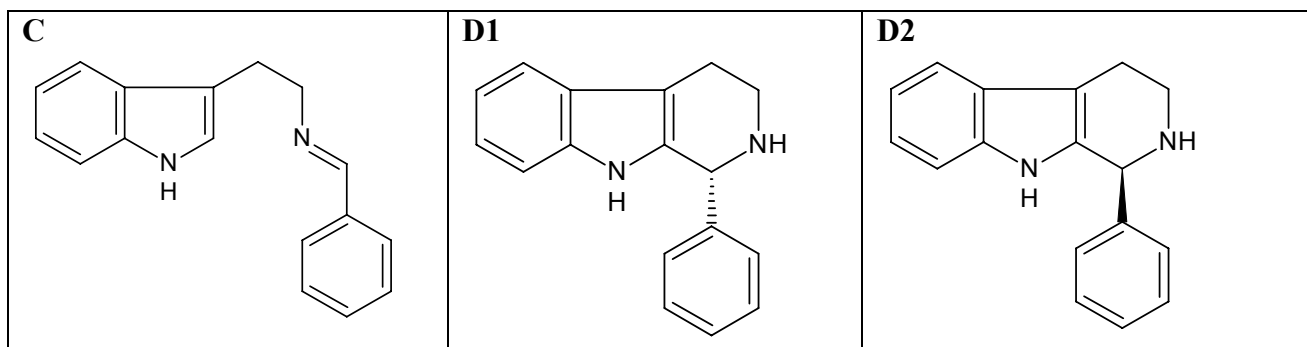


lub

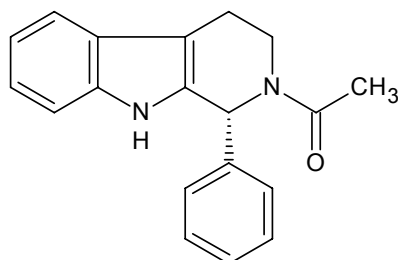


Odpowiedź: Bezpośrednia redukcja aminokwasu z zabezpieczoną grupą aminową prowadzi do aminoalkoholu.

b. Wzory związków

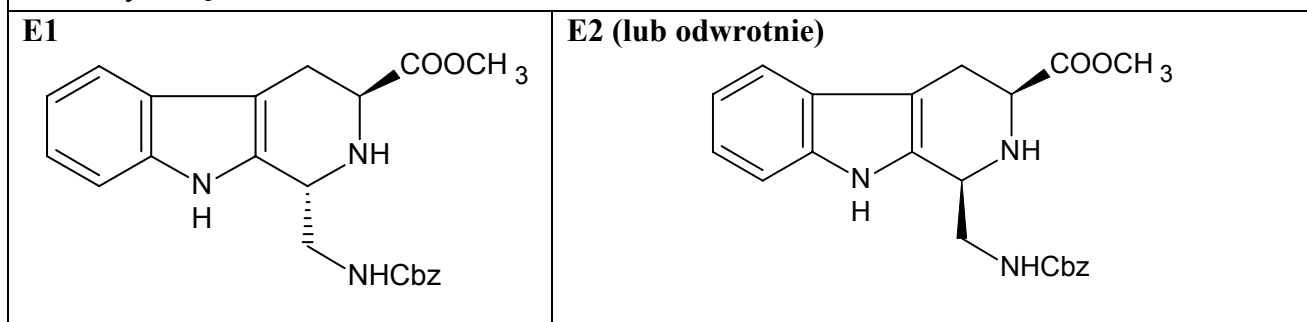


c. Wzór związku



Odpowiedź: W reakcji z chlorkiem kwasu octowego wobec trietyloaminy bierze udział II-rzędowa grupa aminowa. W takich warunkach nie może reagować grupa NH wchodząca w skład układu indolowego, gdyż wolna para elektronowa atomu azotu bierze udział w tworzeniu układu zdelokalizowanych elektronów.

d. Wzory związków



Odpowiedź: Związki **E1** i **E2** są diastereoizomerami lub izomerami geometrycznymi (izomeria cis/trans).

Punktacja:

- | | |
|--|-------------------------|
| a. Za podanie wzorów związków A i B . | 2 × 2,0 pkt. = 4,0 pkt. |
| Za wyjaśnienie problemu dotyczącego syntezy aminoaldehydów | 2,0 pkt. |
| b. Za podanie wzoru związku C | 1,0 pkt. |
| Za podanie stereochemicznych wzorów związków D1 i D2 | 2 × 2,5 pkt. = 5,0 pkt. |
| c. Za podanie odpowiedniego wzoru produktu opisanej reakcji | 2,0 pkt. |
| d. Za podanie stereochemicznych wzorów związków E1 i E2 | 2 × 2,0 pkt. = 4,0 pkt. |
| Za określenie jakiego typu izomerami są związki E1 i E2 | 2 × 1,0 pkt. = 2,0 pkt. |

RAZEM: 20 pkt.