



ETAP I

19.11.2011

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Dysocjacja kwasu siarkowego(VI)

Kwas siarkowy(VI) jest nietypowym kwasem dwuprotonowym, ponieważ w roztworze wodnym dysocjacja tego kwasu w pierwszym etapie jest całkowita ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$, stała dysocjacji $K_{a1} \gg 1$), natomiast w drugim etapie częściowa ($\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$, stała dysocjacji $K_{a2} = 0,012$). Wymienione procesy wpływają też na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych siarczanów(VI), np. BaSO_4 (iloczyn rozpuszczalności, $K_{s0} = 10^{-10}$)

Polecenia:

- (10 pkt.) Wyprowadź odpowiedni wzór, a następnie oblicz stężenia jonów H^+ , HSO_4^- oraz SO_4^{2-} w dwóch roztworach kwasu siarkowego(VI): o stężeniu 2 mol/dm^3 oraz $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Wyznacz też stopień dysocjacji (%) dla drugiego etapu. Dla obu roztworów wyznacz stosunek stężeń jonów HSO_4^- i SO_4^{2-} .
- (5 pkt.) Oblicz rozpuszczalność molową BaSO_4 w wodzie oraz w (I) roztworze Na_2SO_4 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$.
- (4 pkt.) Bez potrzeby przeprowadzania szczegółowych obliczeń wykaż, jak na rozpuszczalność BaSO_4 wpłynie umieszczenie tej soli w: (II) roztworze H_2SO_4 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, (III) roztworze HNO_3 o stężeniu 2 mol/dm^3 .
- (1 pkt.) Na podstawie wyników z punktów **b.** i **c.** uszereguj roztwory (I), (II), (III) oraz wodę według rosnącej wartości rozpuszczalności molowej BaSO_4 .

ZADANIE 2

Związki cyny

Próbkę sproszkowanej, metalicznej cyny białej o masie 1,90 g rozтворzono w stężonym kwasie solnym. Otrzymany, kwaśny roztwór rozcieńczono niewielką ilością wody i dodawano do niego małymi porcjami stały węglan sodu, aż do momentu osiągnięcia lekko zasadowego odczynu. W wyniku reakcji wytrącił się biały osad, który podczas ogrzewania mieszaniny poreakcyjnej bez dostępu powietrza, w temperaturze około 120°C , przekształcił się w niebiesko-czarny związek **A**. Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono w temperaturze 120°C , w atmosferze azotu. Jego masa wyniosła 1,52 g.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że związek **A** bardzo łatwo roztwarza się zarówno w kwasie solnym o stężeniu 2 mol/dm^3 , jak i w roztworze NaOH . Otrzymane roztwory wykazują silne właściwości redukujące, na przykład roztwór kwaśny ulega reakcji z dichromianem(VI). Natomiast w wyniku ogrzewania 0,81 g związku **A** ze stechiometryczną ilością stałego NaOH bez dostępu powietrza powstaje biała, krystaliczna sól **B**. Reakcji towarzyszy 12,2% ubytek masy.

Polecenia:

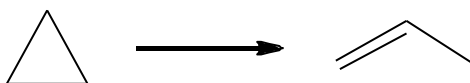
- a. (2 pkt.) Napisz w formie jonowej równanie reakcji roztwarzania metalicznej cyny w kwasie solnym.
- b. (3 pkt.) Zaproponuj wzór związku A. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami, zakładając, że wydajność otrzymywania związku A z metalicznej cyny wyniosła 70,53%.
- c. (6 pkt.) Na podstawie opisanych reakcji związku A z kwasem solnym oraz wodorotlenkiem sodu określ jego właściwości kwasowo-zasadowe. Podaj równania opisanych reakcji w formie jonowej. Ustalając wzór produktu reakcji związku A z NaOH, weź pod uwagę, że liczba koordynacyjna dla cyny(II) wynosi 4, podobnie jak dla cynku(II), ale jednocześnie uwzględnij różnicę w konfiguracji elektronowej cyny(II) i cynku(II).
- d. (3 pkt.) Napisz w formie jonowej równanie reakcji, która zaszła po dodaniu dichromianu(VI) sodu do roztworu otrzymanego w wyniku roztwarzania związku A w kwasie solnym.
- e. (4 pkt.) Podaj wzór soli B. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- f. (2 pkt.) Określ, jaki odczyn będzie wykazywał wodny roztwór soli B. Odpowiedź krótko uzasadnij.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Sn – 118,69g/mol; Na – 22,99g/mol; O – 16,00g/mol; H – 1,008g/mol

ZADANIE 3***Trwałość termodynamiczna a kinetyka izomeryzacji cyklopropanu***

Cyklopropan jest węglowodorem nasyconym, a więc związkiem stosunkowo niereaktywnym w normalnych warunkach, jednak w podwyższonych temperaturach ulega izomeryzacji z utworzeniem propenu:



Poniżej podano wartości standardowej entalpii tworzenia (ΔH_{tw}^0) oraz standardowej entropii (S_m^0) reagentów ($T = 298\text{ K}$):

	$\Delta H_{tw}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
cyklopropan (g)	53,3	0,238
propen (g)	20,4	0,267

Polecenia:

- a. (3 pkt.) Oblicz wartości standardowej entalpii swobodnej reakcji izomeryzacji w temperaturach 298 K i 760 K. Załóż niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.
- b. (3 pkt.) Oceń, który ze związków jest trwalszy termodynamicznie. Wskaż możliwą przyczynę różnej trwałości izomerycznych węglowodorów.
- c. (6 pkt.) Oblicz wartości stałych równowagi, K , w podanych temperaturach. Określ, jaki jest wpływ temperatury na równowagę izomeryzacji cyklopropanu. Oceń, czy reakcja izomeryzacji jest praktycznie nieodwracalna ($K > 1000$) w obu temperaturach.

- d. (4 pkt.) Stwierdzono, że w temperaturze 760 K 15% próbki cyklopropanu uległo przemianie do propenu w czasie $t = 6,8$ min. Wiedząc, że reakcja ta biegnie zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu, oblicz wartość stałej szybkości tej reakcji oraz czas połowicznego przereagowania.
- e. (4 pkt.) Zakładając, że stała szybkości zmienia się (zgodnie z empiryczną regułą) co najmniej dwukrotnie przy zmianie temperatury o 10 K, oblicz, jaki byłby minimalny czas połowicznego przereagowania próbki cyklopropanu w temperaturach 700, 500 i 300 K.

Stała gazowa $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ZADANIE 4

Estryfikacja

W wyniku reakcji kwasu karboksylowego **X** z alkoholem jednowodorotlenowym **Y** tworzy się ester **Z**. Cząsteczki związków **X**, **Y**, i **Z** składają się tylko z atomów węgla, wodoru i tlenu, przy czym zawartość tlenu w kwasie karboksylowym (bezwodnym) **X** wynosi 71,1 %.

Gdy reakcję estryfikacji prowadzi się w zwykłych warunkach (metoda I), tzn. ogrzewa się kwas karboksylowy z pewnym nadmiarem alkoholu w obecności kwasu siarkowego(VI), otrzymuje się ester z małą wydajnością.

Wydajność tę można znacznie zwiększyć, gdy wprowadzi się modyfikację (metoda II) polegającą na dodaniu chloroformu do mieszaniny reakcyjnej i zastosowaniu tzw. destylacji azeotropowej. Skroplony destylat rozwarstwa się i dolna warstwa, zawierająca głównie chloroform jest zwracana do kolby reakcyjnej, a górną odrzuca się. Stosując ten zmodyfikowany sposób postępowania z 20,0 g kwasu otrzymano 27,0 g estru **Z**, co stanowi wydajność ponad 80 %.

Polecenia:

- a. (4 pkt.) Zapisz ogólne równanie reakcji estryfikacji używając symbolu RCOOH dla kwasu karboksylowego i symbolu $\text{R}'\text{-}^{18}\text{OH}$ dla alkoholu ze znacznym izotopowo atomem tlenu.
- b. (1 pkt.) Oceń, czy reakcja estryfikacji w obecności kwasu nieorganicznego jest odwracalna.
- c. (5 pkt.) Wyprowadź wzór kwasu karboksylowego **X**. Podaj sposób rozumowania i odpowiednie obliczenia.
- d. (4 pkt.) Wyprowadź wzór estru **Z** (użyty alkohol **Y** nie jest znacznym izotopowo). Przeprowadź odpowiednie obliczenia i wykaż, że inne estry tego kwasu nie spełniają warunków zadania.
- e. (2 pkt.) Podaj z dokładnością do 0,1% wydajność, z jaką otrzymano ester **Z** metodą II.
- f. (2 pkt.) Wskaż poprawne dokończenia zdania: Zmodyfikowany sposób estryfikacji pozwala na uzyskanie większej wydajności estru, ponieważ...
- A. ... w obecności chloroformu zwiększa się szybkość tworzenia estru;
- B. ... modyfikacja pozwala na przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia estru;
- C. ... w toku reakcji tworzy się czynnik bardziej reaktywny od kwasu;
- D. ... w toku reakcji tworzy się czynnik bardziej reaktywny od alkoholu.
- g. (2 pkt.) Wyjaśnij rolę chloroformu w tej metodzie estryfikacji.

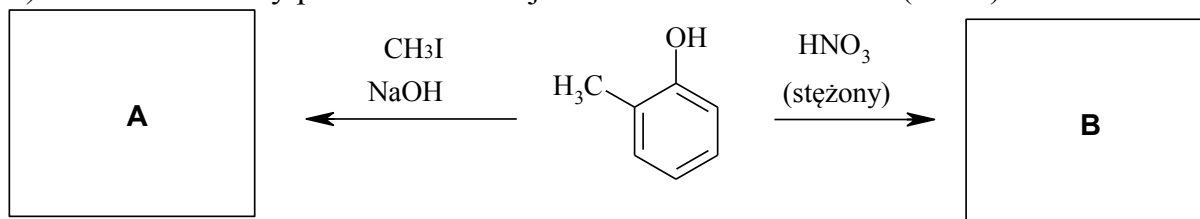
· Azeotrop – mieszanina cieczy, które destylują razem, mimo że temperatury wrzenia czystych składników tej mieszaniny są różne. Jeżeli azeotrop tworzą ciecze, których wzajemna rozpuszczalność jest ograniczona, skroplony destylat ulega rozwarstwieniu.

ZADANIE 5

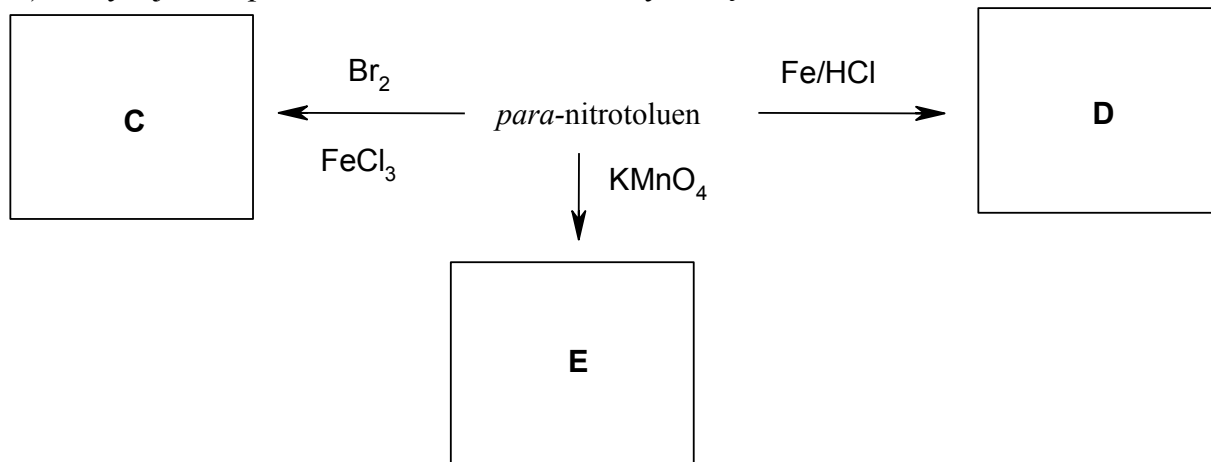
Związki organiczne i ich reakcje

Uzupełnij poniższe schematy podając wzory półstrukturalne odpowiednich związków.

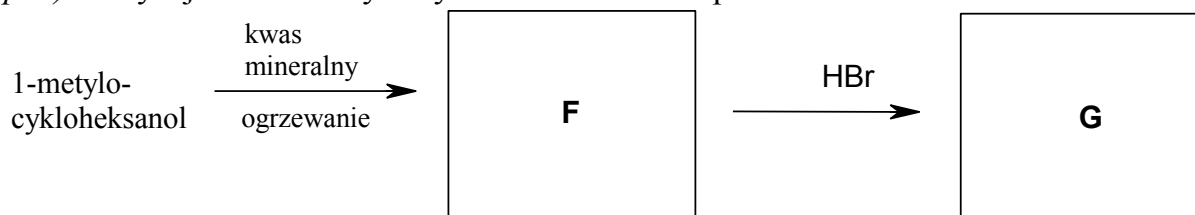
a. (3 pkt.) Przedstaw wzory produktów reakcji z udziałem *orto*-krezolu (**A** i **B**).



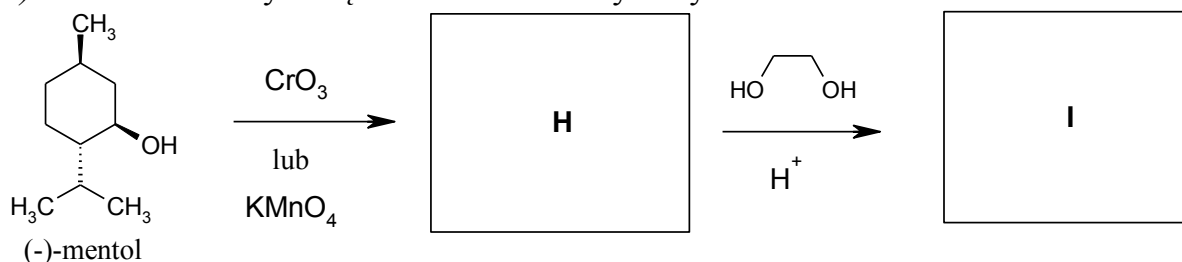
b. (5 pkt.) Narysuj wzór *para*-nitrotolueny oraz wzory związków **C**, **D** i **E**.



c. (3,5 pkt.) Narysuj wzór 1-metylo-cykloheksanolu oraz produktów **F** i **G**.



d. (3 pkt.) Przedstaw wzory związków **H** oraz **I** otrzymanych z mentolu.



e. (5,5 pkt.) Podaj wzory strukturalne wszystkich możliwych alkoholi o wzorze $C_5H_{10}O$, które w swej strukturze zawierają pierścień cyklobutanu, z uwzględnieniem wszystkich stereoizomerów. Określ rodzaj występującej stereoizomerii.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP I

19.11.2011

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. W drugim etapie dysocjacji ustala się równowaga: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, której odpowiada stała opisana wzorem: $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 0,012$.

Oznaczając stężenie kwasu jako c , a $[\text{SO}_4^{2-}]$ jako x , i przyjmując że dysocjacja w pierwszym etapie jest całkowita, można zapisać:

$[\text{H}^+] = c + x$, $[\text{HSO}_4^-] = c - x$. W rezultacie:

$$K_{a2} = (c + x)x / (c - x) = 0,012$$

Po przekształceniu:

$$x^2 + (c + 0,012)x - 0,012c = 0$$

Po rozwiązaniu równania kwadratowego otrzymujemy:

$$\text{dla } c = 2 \text{ mol/dm}^3, [\text{SO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3, [\text{HSO}_4^-] = 1,99 \text{ mol/dm}^3 \approx 2 \text{ mol/dm}^3,$$

$[\text{H}^+] = 2,01 \text{ mol/dm}^3$, stopień dysocjacji w drugim etapie = $1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 100\% / 2 = 0,6\%$ (czyli wpływ drugiego etapu dysocjacji na stężenie jonów H^+ jest pomijalnie mały). Stosunek stężeń jonów HSO_4^- i SO_4^{2-} wynosi ok. 166.

$$\text{Dla } c = 0,01 \text{ mol/dm}^3, [\text{SO}_4^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, [\text{HSO}_4^-] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

$$[\text{H}^+] = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3, \text{ stopień dysocjacji w drugim etapie} = 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 100\% / 0,01 = 45\%.$$

Stosunek stężeń jonów HSO_4^- i SO_4^{2-} wynosi ok. 1,2.

b. Dla równowagi $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ można przyjąć, że $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$, gdzie S jest rozpuszczalnością molową. Ponieważ $K_{s0} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$, to $K_{s0} = S^2$. Stąd $S = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

W roztworze Na_2SO_4 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ (I) stężenie jonów SO_4^{2-} wynosi $0,01 \text{ mol/dm}^3$, natomiast $[\text{Ba}^{2+}] = S$. Dlatego zgodnie z równaniem wyrażającym iloczyn rozpuszczalności: $K_{s0} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot 0,01$, rozpuszczalność wyniesie $S = K_{s0}/0,01 = 10^{-10} / 0,01 = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, czyli będzie znacznie niższa niż w wodzie.

c. W roztworze H_2SO_4 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ (II) jony SO_4^{2-} są w dużym stopniu protonowane, stężenie nieprotonowanych jonów SO_4^{2-} wynosi $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, dlatego zgodnie z równaniem opisującym K_{s0} , stężenie jonów Ba^{2+} (równe rozpuszczalności molowej) będzie wynosiło $K_{s0}/4,5 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$, czyli będzie też znacznie niższe niż w wodzie, ale wyższe niż w roztworze Na_2SO_4 .

W roztworze HNO_3 o stężeniu 2 mol/dm^3 (III) jony SO_4^{2-} pochodzą tylko z rozpuszczania soli, na dodatek jony te będą w dużym stopniu protonowane, ponieważ $[\text{H}^+]$ jest znacznie większe od K_{a2} . W rezultacie rozpuszczalność BaSO_4 będzie większa niż w wodzie.

d. Uszeregowanie według wzrastającej wartości rozpuszczalności molowej BaSO_4 :
roztwór (I) < roztwór (II) < woda < roztwór (III).

Punktacja:

a. Za wyprowadzenie równania pozwalającego obliczyć stężenie jonów SO_4^{2-} (lub równoważnego)	4 pkt.
Za rozwiązanie równania (obliczenie stężeń jonów SO_4^{2-})	$2 \times 1 \text{ pkt.} = 2 \text{ pkt.}$
Za obliczenie pozostałych stężeń i stopni dysocjacji	3 pkt.
Za wyznaczenie stosunku stężeń jonów HSO_4^- i SO_4^{2-}	1 pkt.
b. Za obliczenie rozpuszczalności molowej w wodzie	3 pkt.
Za obliczenie rozpuszczalności molowej w roztworze Na_2SO_4	2 pkt.
c. Za wykazanie wpływu roztworów (II) i (III)	4 pkt.
d. Za uszeregowanie roztworów	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

Uwaga: W poniższych rozwiązaniach fragmenty zapisane *pochyłą czcionką* stanowią dodatkowe wyjaśnienia, które nie są oczekiwane w pracach zawodników i nie podlegają ocenie.

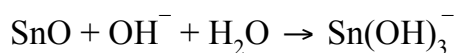
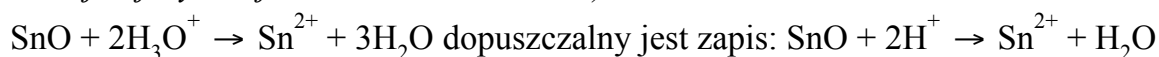
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a.** $\text{Sn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ dopuszczalny jest zapis: $\text{Sn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2$
- b.** *Z lekko zasadowego roztworu zawierającego jony cyny(II) strąca się uwodniony tlenek cyny(II) o stechiometrii $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, który pod wpływem ogrzewania bez dostępu powietrza w temperaturze około 120°C przekształca się w niebiesko-czarny bezwodny tlenek cyny(II) – związek A.*

Z $1,90:118,69 = 0,016$ mola cyny powstaje taka sama ilość moli związku A, którego masa molowa wynosi: $M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{1,52\text{g}}{0,7053 \cdot 0,016\text{mol}} = 134,69\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masa molowa związku A odpowiada tlenkowi cyny(II), czyli SnO.

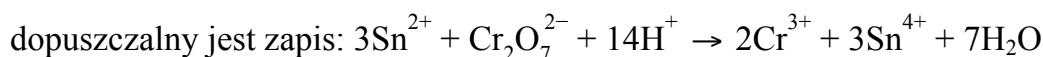
Uwaga: oceniana powinna być tylko odpowiedź dotycząca związku A oraz obliczeń, nie należy oceniać odpowiedzi na temat pośrednich produktów reakcji.

- c.** Tlenek cyny(II) wykazuje właściwości amfoteryczne, czyli ulega zarówno reakcji z kwasami (*w których odgrywa rolę reagenta o właściwościach zasadowych*), jak i z mocnymi zasadami (*w reakcji tej wykazuje właściwości kwasowe*).



Stechiometria powstających drobin $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ wynika z $LK = 4$ oraz obecności jednej, wolnej pary elektronowej wokół centrum koordynacji.

- d.** $3\text{Sn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Sn}^{4+} + 21\text{H}_2\text{O}$



- e. Reakcja pomiędzy SnO a stałym NaOH w warunkach beztlenowych w podwyższonej temperaturze prowadzi do powstania cynianów(II). W zależności od stosunku molowego substratów mogą powstawać sole o różnej stechiometrii, którym odpowiada ogólny wzór $\text{Na}_{2n}\text{SnO}_{(n+1)}$. Reakcję można więc opisać równaniem: $\text{SnO} + 2n\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_{2n}\text{SnO}_{(n+1)} + n\text{H}_2\text{O}$

Zgodnie z powyższym równaniem $0,81\text{ g} : 134,69\text{ g/mol} = 0,006$ mola tlenku cyny(II) reaguje z $2n \times 0,006$ mola $\times 40,0\text{ g/mol} = 0,48n$ g NaOH, czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący $n \times 0,006$ mola $\times 18,016\text{ g/mol} = 0,108n$ g H_2O , czyli:

$$\frac{0,108n}{0,81 + 0,48n} = 0,122 \text{ stąd otrzymujemy } n = 2, \text{ czyli sól } \mathbf{B} \text{ ma stechiometrię } \text{Na}_4\text{SnO}_3.$$

- f. Odczyn jest zasadowy, ponieważ cyniany(II) ulegają w wodzie hydrolizie, przyłączając protony pochodzące z wody.

Punktacja:

a.	Za napisanie równania reakcji roztwarzania cyny w kwasie	2 pkt.
b.	Za podanie wzoru związku A	1 pkt.
	Za potwierdzenie wzoru związku A obliczeniami	2 pkt.
c.	Za omówienie właściwości kwasowo-zasadowych związku A	2 pkt.
	Za napisanie równania reakcji związku A z kwasem	1 pkt.
	Za napisanie równania reakcji związku A z zasadą	3 pkt.
d.	Za napisanie zbilansowanej reakcji jonów Sn^{2+} z dichromianem(VI)	3 pkt.
e.	Za podanie wzoru związku B (wystarczy wzór ogólny)	1 pkt.
	Za potwierdzenie wzoru związku B obliczeniami	3 pkt.
f.	Za podanie odczynu roztworu związku B wraz z uzasadnieniem	1+1 = 2 pkt.
RAZEM		20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a.
$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

$$\Delta G_r^0(298\text{ K}) = -32,9 - 298 \cdot 0,029 = -41,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^0(760\text{ K}) = -32,9 - 760 \cdot 0,029 = -54,9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b. Trwalszy termodynamicznie jest propen. Mniejszą trwałość cyklopropanu można tłumaczyć znacznym naprężeniem pierścienia trójczłonowego, co sprawia, że jego przemiana w propen jest korzystna termodynamicznie niezależnie od temperatury. *Naprężenie to wynika z dużego odchylenia kątów w cząsteczce cyklopropanu od wartości $109,5^\circ$ charakterystycznej dla idealnego otoczenia tetraedycznego.*

c.
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad K = e^{-\Delta G_r^0 / RT}$$

$$K(298 \text{ K}) = 1,88 \cdot 10^7$$

$$K(760 \text{ K}) = 5,93 \cdot 10^3$$

Stała równowagi wyraźnie zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury (reakcja egzotermiczna). Jednakże w obu przypadkach można uznać, że reakcja jest praktycznie nieodwracalna.

- d. Dla reakcji I rzędu zależność stężenia (lub ciśnienia cząstkowego) substratu od czasu dana jest wzorem:

$$c = c_0 e^{-kt}$$

$$\ln(c/c_0) = -kt$$

$$k = \ln(c_0/c)/t$$

Po czasie $t = 6,8$ min stężenie (a ściślej ciśnienie cząstkowe) cyklopropanu zmniejszyło się do 85% początkowej wartości, dlatego $k = \ln(1/0,85)/6,8 = 2,39 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Czas połowicznego przereagowania $t_{1/2}(760 \text{ K}) = \ln(1/0,5)/k = 29 \text{ min}$

- e. Jeśli stała szybkości maleje dwukrotnie przy spadku temperatury o 10 K, to czas połowicznego przereagowania dwukrotnie wzrośnie. Obliczamy $t_{1/2}$ dla wartości temperatury podanych w poleceniu:

$$t_{1/2}(700 \text{ K}) = 29 \cdot 2^{(760-700)/10} = 29 \cdot 2^6 = 1856 \text{ min} = 31 \text{ godz.}$$

$$t_{1/2}(500 \text{ K}) = 29 \cdot 2^{(760-500)/10} = 29 \cdot 2^{26} = 1,95 \cdot 10^9 \text{ min} = 3700 \text{ lat}$$

$$t_{1/2}(300 \text{ K}) = 29 \cdot 2^{(760-300)/10} = 29 \cdot 2^{46} = 2,04 \cdot 10^{15} \text{ min} = 3,9 \cdot 10^9 \text{ lat}$$

Punktacja:

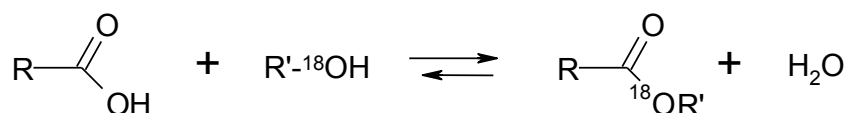
- | | |
|---|--------|
| a. Za obliczenie ΔG_r^0 | 3 pkt. |
| b. Za wskazanie trwalszego związku | 1 pkt. |
| Za wyjaśnienie różnej trwałości | 2 pkt. |
| c. Za obliczenie wartości stałych równowagi | 4 pkt. |
| Za odpowiedź na pytanie o wpływ temperatury | 1 pkt. |
| Za odpowiedź na pytanie o nieodwracalność reakcji | 1 pkt. |
| d. Za obliczenie stałej szybkości (wraz z jednostką) | 2 pkt. |
| Za obliczenie czasu połowicznego przereagowania | 2 pkt. |
| e. Za oszacowanie czasu połowicznego przereagowania dla $T = 300, 500, 700 \text{ K}$ | 4 pkt. |

RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

a.



b. Reakcja estryfikacji jest odwracalna.

c. Przy założeniu, że cząsteczka kwasu zawiera dwa atomy tlenu, masa molowa związku wynosiłaby: $32,0 \text{ g/mol} / 71,1 \cdot 100 = 45,0 \text{ g/mol}$, wtedy do rozdysponowania pozostaje $45,0 - 32,0 = 13,0 \text{ g/mol}$, co odpowiadałoby wzorowi sumarycznemu CHO_2 .

Wzór taki nie ma sensu chemicznego, a więc trzeba rozpatrywać jego wielokrotności. Wzór $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ odpowiada kwasowi etanodiowemu (szczawiiowemu), natomiast większe wielokrotności nie odpowiadają trwałym związkom organicznym. Wniosek: kwas **X** to kwas szczawiiowy o wzorze HOOC-COOH .

d. Ponieważ w treści zadania nie jest podana nazwa alkoholu, należy rozpatrzyć różne możliwości.

W reakcji z metanolem, z 20 g kwasu szczawiiowego można otrzymać teoretycznie 26,2 g szczawianu dimetylu ($118 / 90 \cdot 20 = 26,2$). Wartość ta jest mniejsza od masy uzyskanego produktu (estru **Z**), a więc w reakcji użyto inny alkohol.

W reakcji z alkoholem etylowym z 20 g kwasu szczawiiowego można otrzymać teoretycznie 32,4 g szczawianu dietylu ($146 / 90 \cdot 20 = 32,4$), co odpowiada wydajności: $27,0 / 32,4 \cdot 100 \% = 83,3 \%$, a więc jest to rezultat zgodny z warunkami zadania.

Gdyby w reakcji został użyty kolejny alkohol z szeregu homologicznego alkanoli, czyli propanol (albo izopropanol) hipotetyczna wydajność wynosiłaby: $27,0 / 38,7 \cdot 100 \% = 69,8 \%$, co nie spełnia warunków zadania. Podobnie warunków zadania nie spełnia diester alkoholu allilowego (prop-2-en-1-olu) ani żaden diester wyższych alkoholi.

Wniosek: związkiem **Z** jest szczawian dietylu o wzorze: $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

e. Jak obliczono wyżej wydajność wynosi 83,3 %.

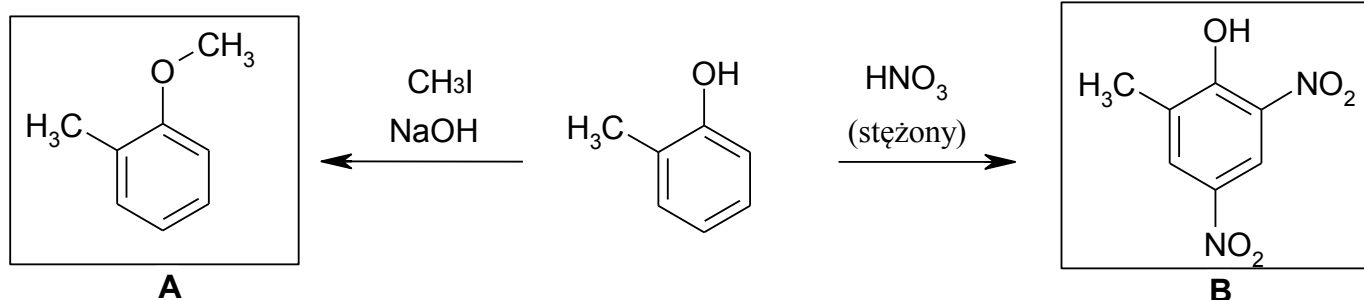
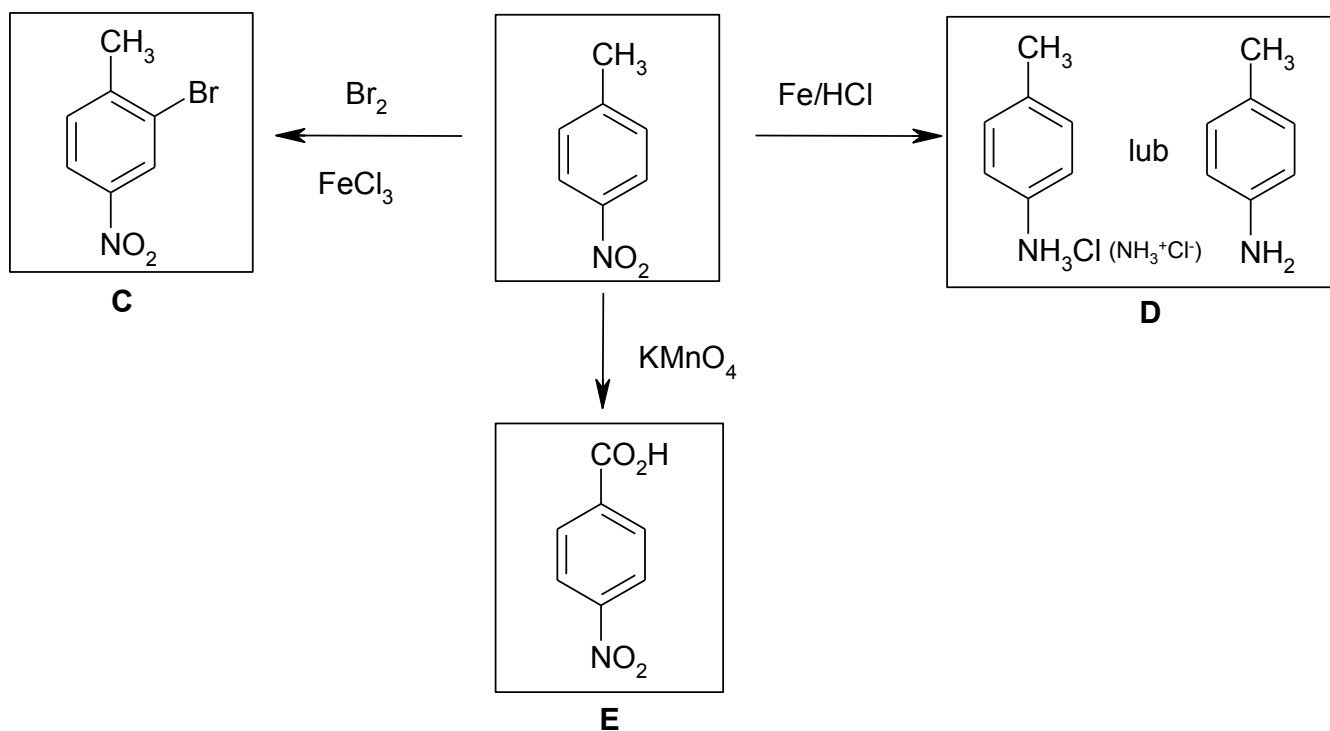
f. Prawdziwe jest sformułowanie B. *Usuwanie w trakcie reakcji jednego z produktów (wody) przesuwa stan równowagi w pożądanym kierunku (na prawo w równaniu podanym w punkcie a.)*

g. *Dodanie chloroformu i zastosowanie odpowiedniej nasadki azeotropowej powoduje to, że z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje składnik o najniższej temperaturze wrzenia, którym jest mieszanina azeotropowa chloroformu z wodą, przy czym woda po rozwarstwieniu się azeotropu usuwana jest z nasadki i nie wraca do reagującej mieszaniny. A więc rolą chloroformu jest usuwanie ze środowiska reakcji wody wskutek tworzenia z wodą niskowrzącej mieszaniny azeotropowej. Podobną rolę mogą pełnić w reakcjach estryfikacji tetrachlorometan, benzen lub toluen.*

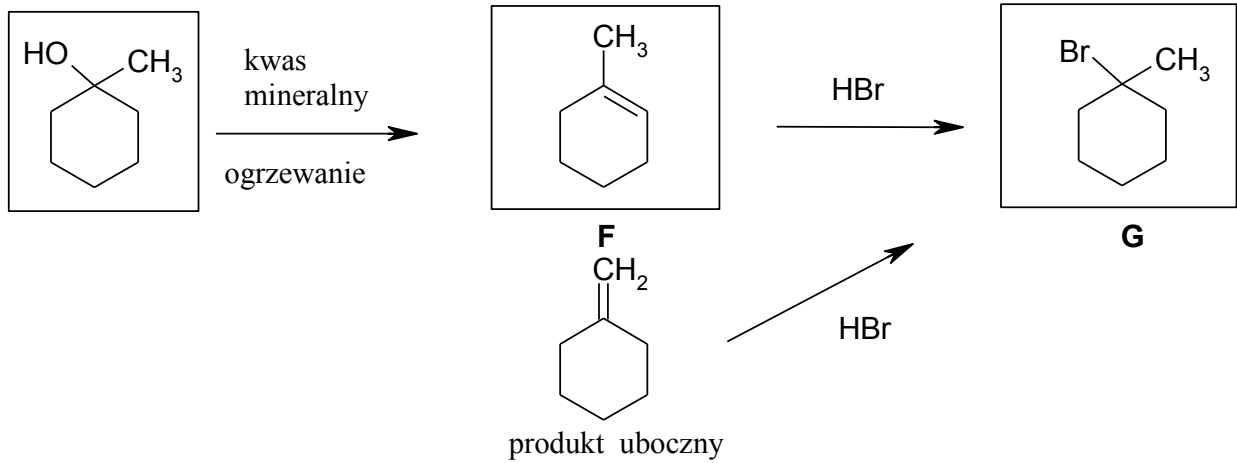
Uwaga: W punkcie **a.** podanie H^+ lub H_2SO_4 nad strzałką(ami) nie jest konieczne, a więc 2 pkt. należy przyznawać zarówno za odpowiedź z jedna strzałką jak i z dwiema przeciwnie skierowanymi strzałkami i niezależnie od tego, czy podano katalizator czy nie.

Punktacja:

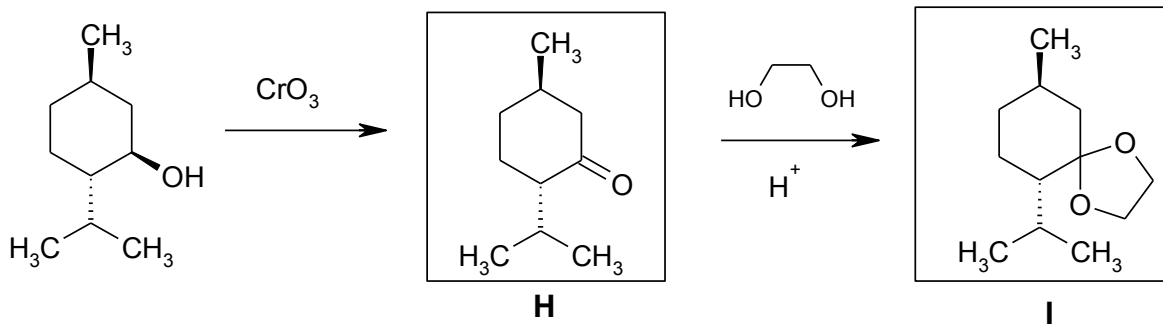
- a.** Za poprawny zapis substratów i produktów równania (bez uwzględnienia położenia ^{18}O) 2 pkt.
Za poprawne wskazanie izotopu ^{18}O w estrze 2 pkt.
- b.** Za stwierdzenie odwracalności reakcji 1 pkt.
- c.** Za wskazanie wzoru kwasu szczawiowego 2 pkt.
Za poprawne rozumowanie w ustalaniu wzoru kwasu szczawiowego 2 pkt.
Za podanie obliczeń w toku rozumowania 1 pkt.
- d.** Za poprawne wskazanie wzoru szczawianu dietylu 2 pkt.
Za wykazanie, że szczawiany dimetylu, dipropylu i inne nie spełniają warunków zadania 2 pkt.
- e.** Za podanie poprawnej wartości wydajności tworzenia estru 2 pkt.
- f.** Za wskazanie zdania B. 2 pkt.
- g.** Za wskazanie roli chloroformu w usuwaniu wody 2 pkt.

RAZEM**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 5****a.****b.**

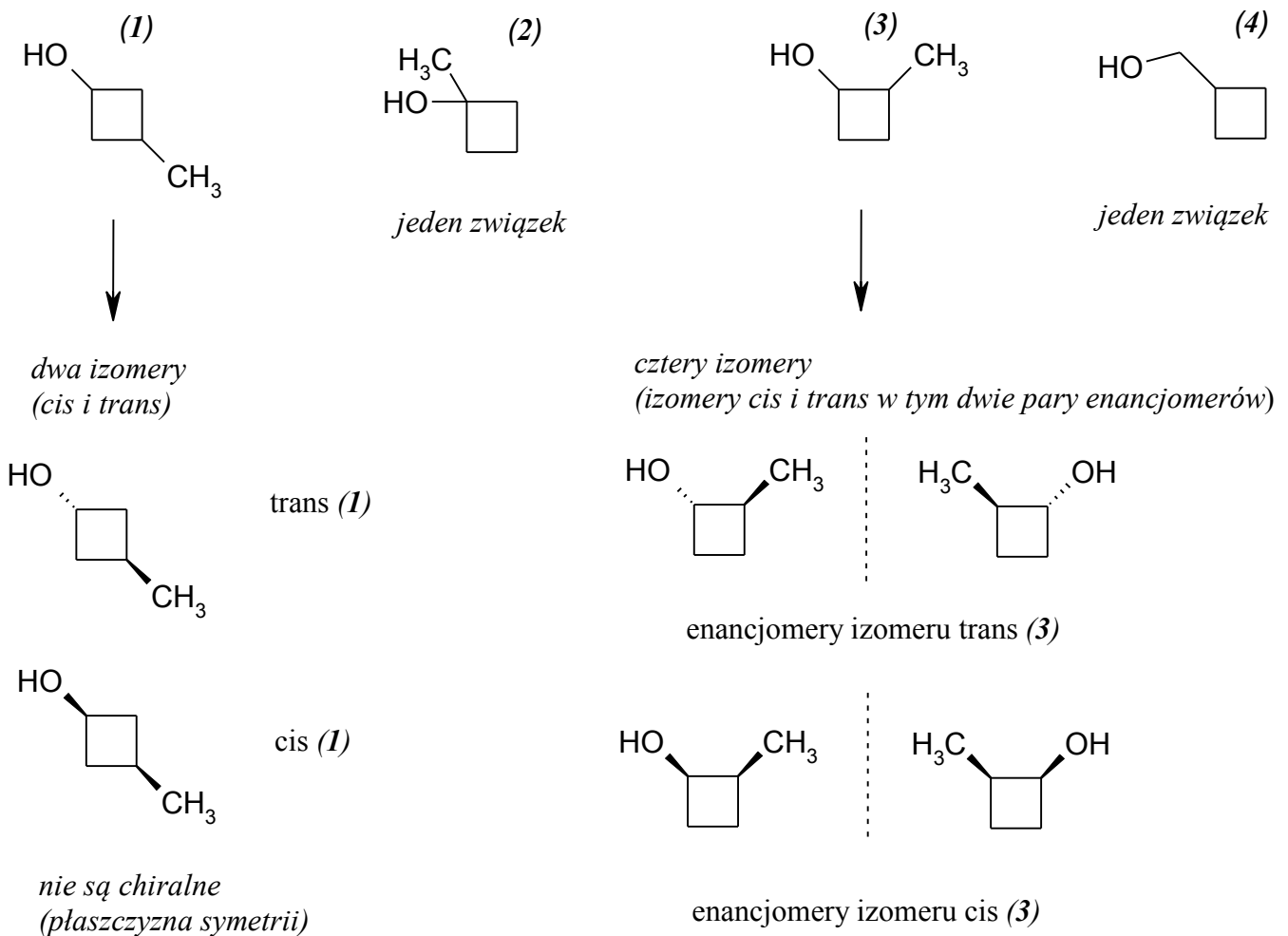
c.



d.



e.



Nazwy stereoizomerów to: izomery cis/trans lub geometryczne oraz enancjomery lub izomery optyczne.

Punktacja:

- a.** Za wzory związków **A** i **B** 2 × 1,5 pkt. = 3,0 pkt.
Produkt **B** - za podanie mono-nitrowanego fenolu w pozycji *para* lub *orto* względem grupy OH 0,5 pkt.
- b.** Za wzór para-nitrotoluenu 0,5 pkt.
Za wzory związków **C**, **D**, **E** 3 × 1,5 pkt. = 4,5 pkt.
- c.** Za wzór 1-metylocykloheksanolu 0,5 pkt.
Za wzory związków **F** i **G** 2 × 1,5 pkt. = 3,0 pkt.
Produkt **F** - za podanie tylko wzoru produktu ubocznego 0,5 pkt.
- d.** Za wzory związków **H**, **I** 2 × 1,5 pkt. = 3,0 pkt.
- e.** Za wzory dwóch izomerów (**2** i **4**) nie mających stereoizomerów 2 × 1,0 pkt. = 2,0 pkt.
Za podanie dwóch wzorów związku (**1**): izomeru *cis* i *trans* oraz nazwanie izomerów 1,5 pkt.
Za podanie wzoru (**1**) bez uwzględnienia izomerii *cis/trans* 0,5 pkt.
Za podanie dwóch wzorów związku (**3**): izomeru *cis* i *trans* oraz ich enancjomerów i nazwanie izomerów 2,0 pkt.
Za podanie wzoru (**3**) bez uwzględnienia izomerii *cis/trans* 0,5 pkt.
Za podanie dwóch wzorów: izomeru *cis* i *trans* z nazwami 1,0 pkt.

RAZEM**20 pkt.**