



ETAP II

27.01.2012

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Cynk w ogniwach alkalicznych

Powszechnie stosowane baterie jednorazowego użytku zawierają ogniwa cynkowo-manganowe (tzw. ogniwa Leclanche'go), gdzie składniki ogniwa umieszczone są w pojemniku cynkowym stanowiącym anodę. W nowszej wersji tych źródeł prądu, czyli bateriach alkalicznych, stosowanym elektrolitem jest wodorotlenek potasu w roztworze o stężeniu $c_p = 30\%$. Dlatego w takich bateriach pojemniki cynkowe zostały zastąpione przez stalowe, a cynk jako materiał elektrodowy (elektroda ujemna, anoda) występuje w postaci sproszkowanej z odpowiednimi dodatkami stabilizującymi.

Polecenia:

- (1 pkt.) Oblicz, jakie jest stężenie molowe roztworu KOH stosowanego jako elektrolit w bateriach alkalicznych, jeżeli jego gęstość wynosi $1,29\text{ g/cm}^3$.
- (1 pkt.) Napisz w formie jonowej równanie reakcji rozpuszczania cynku w roztworze wodorotlenku potasu, z wytworzeniem jonów Zn(OH)_4^{2-} .
- (4 pkt.) Napisz równanie reakcji połówkowej (w stanie równowagi) oraz równanie Nernsta dla elektrody cynkowej w ogniwie alkalicznym, zakładając, że formą utlenioną jest Zn(OH)_4^{2-} . Oceń, czy wzrost stężenia KOH w roztworze, wywołałby zmianę potencjału w kierunku korzystnym z punktu widzenia zastosowania tej elektrody w ogniwie alkalicznym.
- (3 pkt.) Dla reakcji rozpuszczania cynku w roztworze mocnego kwasu: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ stała równowagi, obliczona formalnie na podstawie potencjałów redoks, jest bardzo duża. Korzystając z podanych niżej wartości stałych równowagi, oblicz stosunek stałych równowagi rozpuszczania cynku w roztworze mocnej zasady (reakcja, której dotyczyło polecenie **b.**) i mocnego kwasu.
- (3,5 pkt.) W roztworze wodorotlenku potasu zawierającym jony cynku(II), oprócz kompleksu Zn(OH)_4^{2-} występują również jony Zn(OH)_3^- . Oblicz stosunek stężeń obu kompleksów w 30% roztworze KOH i oceń, czy udział formy Zn(OH)_3^- jest znaczący, tzn., czy stanowi powyżej 5 % całkowitej zawartości kompleksów cynku.
- (6,5 pkt.) Oblicz, jakie może być maksymalne stężenie uwodnionych jonów cynku, Zn^{2+} , w 30% roztworze KOH, aby nie wytrącił się osad Zn(OH)_2 . Jakie mogłoby być wtedy teoretycznie maksymalne całkowite stężenie Zn(II), czyli sumaryczne stężenie form Zn^{2+} , Zn(OH)_3^- i Zn(OH)_4^{2-} ?
- (1 pkt.) Wyjaśnij krótko, w jakim celu do roztworu elektrolitu w ogniwie alkalicznym dodaje się pewną ilość tlenku cynku.

Iloczyn jonowy wody, $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$

Stała trwałości kompleksu Zn(OH)_4^{2-} , $\beta_4 = 3,0 \cdot 10^{15}$

Iloczyn rozpuszczalności Zn(OH)_2 , $K_{s0} = 2,0 \cdot 10^{-16}$

Stała trwałości kompleksu Zn(OH)_3^- , $\beta_3 = 2,0 \cdot 10^{14}$

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych [g/mol]: K- 39,10; O - 16,00; H - 1,01;

ZADANIE 2

Tlenowe związki jodu

Próbkę czystego, krystalicznego jodu o masie 10,1 g zadano nadmiarem stężonego kwasu azotowego(V). Mieszaninę długo ogrzewano w temperaturze ok. 70 °C w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Z otrzymanego jasnożółtego roztworu po zateżeniu wykrystalizowano bezbarwny związek **A** w ilości 6,3 g. Związek ten ogrzewany w temperaturze 250 °C ulega odwodnieniu do związku **B** występującego w postaci białej, krystalicznej substancji. Ubytek masy podczas tej reakcji wynosi około 5%. Związek **B** rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie tworząc kwaśny roztwór, z którego po zobojętnieniu za pomocą NaOH można wykrystalizować związek **C** (w postaci bezwodnej). W temperaturach powyżej 500 °C zachodzi rozkład termiczny związku **C**, podczas którego wydziela się bezbarwny gaz i powstaje sól **D**. Mieszaninę związków **C** i **D** można bardzo łatwo otrzymać roztwarzając jod w wodnym roztworze NaOH. Sól **D** tworzy kryształy o typie strukturalnym NaCl, a ich gęstość wynosi $\rho_D = 3,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

W wyniku nasycania gazowym chlorem gorącego roztworu wodnego zawierającego związek **C** i NaOH w stosunku stechiometrycznym 1:4 zachodzi reakcja utleniania jodu. Z otrzymanego roztworu po ochłodzeniu wytrąca się produkt **E**. Jest to bezwodna diwodorosól sodowa słabego kwasu tlenowego **F**.

Roztwór zawierający 0,1664 g kwasu **F** zakwaszono kwasem siarkowym(VI) i dodano nadmiar roztworu jodku potasu. Wydzielony jod odmiareczkowano zużywając 29,20 cm³ roztworu Na₂S₂O₃ o stężeniu 0,200 mol · dm⁻³.

Polecenia:

- a.** (2 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji otrzymywania związku **A** i oblicz jej wydajność.
- b.** (2 pkt.) Podaj równanie reakcji odwodnienia związku **A** i potwierdź je odpowiednimi obliczeniami.
- c.** (4 pkt.) Napisz w formie jonowej równania połówkowe i równanie sumaryczne reakcji roztwarzania jodu w roztworze NaOH. Podaj wzory związków **C** i **D** i uzasadnij odpowiedź.
- d.** (2 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji rozkładu termicznego związku **C**.
- e.** (4 pkt.) Naskicuj komórkę elementarną soli **D**. Oszacuj promień jonowy anionów wiedząc, że promień jonowy Na⁺ dla liczby koordynacyjnej 6 wynosi 1,02 Å.
- f.** (2 pkt.) Podaj wzór soli **E** i zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji jej otrzymywania.
- g.** (2 pkt.) Podaj wzór kwasu **F**. Odpowiedź potwierdź obliczeniami.
- h.** (2 pkt.) Narysuj budowę przestrzenną cząsteczki kwasu **F**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych [g/mol]:

H – 1,01; O – 16,00; I – 126,90; Na – 22,99;

ZADANIE 3

Badanie trwałości kompleksów metodą NMR

W materiałach do etapu wstępnego LVIII Olimpiady Chemicznej, w zadaniu z chemii fizycznej (część B - zadania fakultatywne), zaprezentowaliśmy zastosowanie spektroskopii NMR do wyznaczania stałej trwałości kompleksu, w którym ligandy ulegają szybkiej wymianie. W takiej sytuacji przesunięcia sygnałów w widmie NMR pochodzących od jąder atomów biorących udział w kompleksowaniu ulegają uśrednieniu. Oznacza to, że obserwowane przesunięcie chemiczne,

charakterystyczne dla jądra danego atomu, jest średnią ważoną przesunięć tego jądra w substancji w stanie wolnym i w stanie związanym z innym atomem. To średnie przesunięcie chemiczne, oznaczane zwykle jako δ_{obs} , jest proporcjonalne do ułamków molowych obu form: czystego receptora, x_r , oraz kompleksu, x_k , przy czym $x_r + x_k = 1$. Oznacza to, że w uśrednieniu przesunięć nie bierze udziału związek kompleksowany i w obliczeniu ułamków molowych nie uwzględnia się jego stężenia. Średnie przesunięcie chemiczne można więc opisać równaniem:

$$\delta_{obs} = x_r \cdot \delta_r + x_k \cdot \delta_k \quad (1)$$

Przypominamy, że δ_k jest przesunięciem chemicznym dla kompleksu, które przy *wymianie szybkiej* nie jest widoczne w widmie NMR i w analizie należy je traktować jako wielkość, którą trzeba wyznaczyć. Podobnie, nie jest znane stężenie kompleksu, x_k , i można je obliczyć dopiero po wyznaczeniu stałej równowagi reakcji tworzenia kompleksu, K .

Wykorzystując opisaną powyżej metodę wyznaczono stałą równowagi reakcji kompleksowania jonów sodu przez pewien eter koronowy, który oznaczmy symbolem E. Ustalono, że tworzący się kompleks ma postać jonu o stechiometrii Na_2E^{2+} . Pomiary przeprowadzono w temp 23 °C. Z widma NMR czystego eteru koronowego, który spełnia rolę receptora, wyznaczono charakterystyczne przesunięcie chemiczne $\delta_E = 3,520$ ppm. W badaniach kompleksu we wszystkich pomiarach utrzymywano stałe stężenie eteru koronowego $[E_0] = 0,070$ mol/dm³. Wartości stężeń jonów sodu, $[\text{Na}^+]_0 = c$, występujących tu jako czynnik kompleksowany, oraz odpowiadające im wypadkowe przesunięcia chemiczne, δ_{obs} , podano w Tabeli 1.

Tabela 1

Wyjściowe stężenie jonów Na^+ $c / (\text{mol/dm}^3)$	Obserwowane przesunięcie chemiczne $\delta_{obs} / \text{ppm}$
0,373	3,596
0,472	3,622
0,629	3,656
0,731	3,672
0,845	3,686

Polecenia:

- (1 pkt.) Podaj równanie stałej trwałości kompleksu Na_2E^{2+} , K .
- (1 pkt.) Podaj równanie opisujące zależność wypadkowego przesunięcia, δ_{obs} , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych δ_E (dane) i δ_k (nieznane przesunięcie chemiczne kompleksu).
- (5 pkt.) Wyprowadź zależność różnicy przesunięć ($\delta_{obs} - \delta_E$) od stałej trwałości kompleksu, K , i stężenia całkowitego jonów Na^+ , c .
- (5 pkt.) Wykonaj przekształcenie równania z polecenia c. tak, aby uzyskać liniową zależność: $1/(\delta_{obs} - \delta_E)$ od $1/c^2$.
- (5 pkt.) Oblicz z danych zadania odpowiednie odwrotności i narysuj (na zwykłym kratkowanym papierze) przybliżony wykres $1/(\delta_{obs} - \delta_E) = f(1/c^2)$. Z dwóch punktów najlepiej reprezentujących powyższą liniową zależność oblicz współczynnik kierunkowy prostej, a , oraz współrzędną punktu przecięcia prostej z osią rzędnych, b .
- (3 pkt.) Z wyznaczonych parametrów a i b oblicz stałą trwałości kompleksu K , oraz przesunięcie chemiczne kompleksu Na_2E^{2+} , δ_k .

W rozwiązaniu zadania proponujemy stosowanie następujących oznaczeń:

- c_k – stężenie kompleksu,
 $[E]_0$ – stężenie początkowe eteru koronowego,
 $[E]$ – stężenie eteru koronowego w stanie równowagi,
 $[Na^+]_0$ – stężenie całkowite jonów sodu (dla uproszczenia zapisu $[Na^+]_0 = c$),
 $[Na^+]$ – stężenie jonów sodu w stanie równowagi,

Wskazówka: W warunkach zadania można zastosować przybliżenie: $c \gg c_k$.

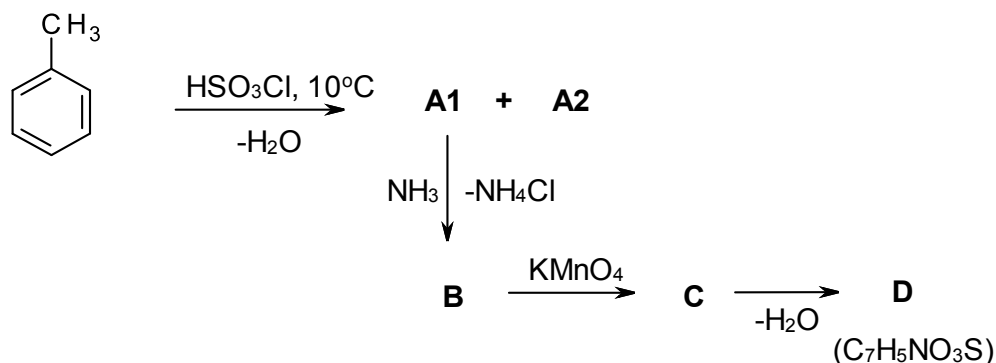
ZADANIE 4

Utlenianie w syntezie organicznej

A. Synteza słodziku.

Pewien popularny słodzik można otrzymać z toluenu w sekwencji reakcji przedstawionej na schemacie 1.

Schemat 1



W pierwszym etapie syntezy powstaje mieszanina izomerycznych produktów **A1** i **A2**. Związek **A1** w reakcji z nadmiarem amoniaku przekształca się w produkt **B**. W ostatnim etapie syntezy związek **B** poddany działaniu $KMnO_4$ ulega utlenieniu do związku **C**, a następnie samorzutnej wewnątrzcząsteczkowej kondensacji do związku **D**.

Polecenia:

- (4 pkt.) Podaj wzory strukturalne związków **A1** i **A2**.
- (4 pkt.) Podaj wzory strukturalne związku **B** i słodziku **D**.

B. Izomeryczne estry

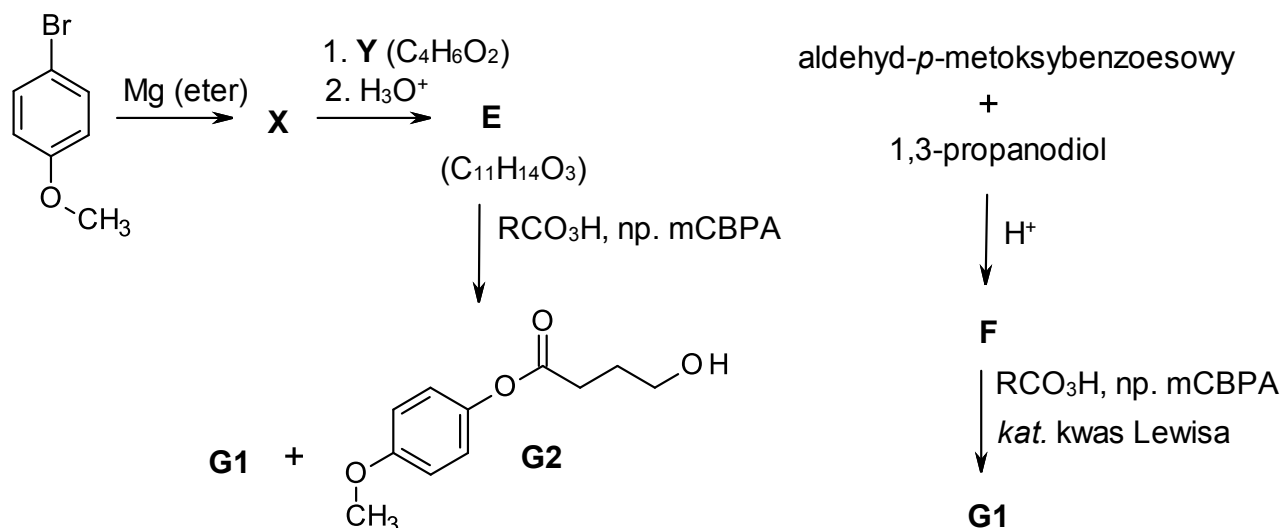
Ester **G1** jest ważnym półproduktem w syntezie pewnego związku czynnego biologicznie.

Aby otrzymać ester **G1**, poddano związek **E** utlenianiu nadkwasem (RCO_3H , np. kwasem *m*-chloronadbenzoesowym). Niestety, w reakcji jako główny produkt otrzymano ester **G2** i tylko niewielkie ilości estru **G1** (patrz Schemat 2). Syntezę zmodyfikowano więc tak, aby otrzymać ester **G1** jako główny produkt. W tym celu poddano aldehyd *p*-metoksybenzoesowy reakcji z 1,3-propanodiolem w obecności kwasu jako katalizatora. Następnie na otrzymany związek **F** podziałano nadkwasem (w obecności katalizatora), otrzymując **G1** jako niemal wyłączny produkt.

O związku **F** wiadomo dodatkowo, że w jego widmie ^{13}C NMR obserwuje się 8 sygnałów, a w widmie 1H NMR stosunek powierzchni pod sygnałami pochodzącymi od protonów aromatycznych i alifatycznych wynosi 2:5.

Związek **E** można otrzymać w dwuetapowej sekwencji reakcji (patrz Schemat 2). Najpierw *p*-bromo-metoksybenzen reaguje z magnezem dając produkt **X**. Następnie związek **X** poddawany jest reakcji z laktonem **Y** i hydrolizie, której produktem jest **E**.

Schemat 2



Polecenia:

- (6 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne związków **E**, **G1** i **F**.
- (4 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne związków **X** i **Y**.
- (1 pkt.) Posługując się wzorem półstrukturalnym związku **F** wyjaśnij krótko liczbę sygnałów w jego widmie ^{13}C NMR.
- (1 pkt.) Wyjaśnij krótko, dlaczego w widmie ^1H NMR związku **F** stosunek powierzchni sygnałów protonów aromatycznych i alifatycznych wynosi 2: 5.

ZADANIE 5

Zadanie 5

Aminokwasy

Aminokwasy – związki organiczne zawierające w swej cząsteczce przynajmniej dwie grupy funkcyjne aminową i karboksylową – nie tylko pełnią ważne funkcje biologiczne, ale również ulegają wielu interesującym reakcjom chemicznym. W zależności od położenia grupy aminowej względem karboksylowej można wyróżnić α , β , γ , δ , ϵ -aminokwasy, gdzie grecka litera określa odległość między tymi grupami funkcyjnymi. W α -aminokwasach - podstawowych składnikach białek – grupy aminowa i karboksylowa są przyłączone do tego samego atomu węgla.

Część I

Pod wpływem ogrzewania γ - i δ -aminokwasów, w wyniku eliminacji wody, powstają cykliczne amidy - laktamy. Ogrzewany kwas ϵ -aminokapronowy nie tworzy cyklicznego amidu **A**, tylko ulega międzycząsteczkowej kondensacji dając produkt **B** - poliamid, znany pod nazwą nylon 6. Laktam **A** można otrzymać w wyniku reakcji oksymu cykloheksanonu z H_2SO_4 , nazywanej przegrupowaniem Beckmanna.

Podczas ogrzewania laktamu **A** w obecności zasady powstaje produkt **B**.



ETAP II

27.01.2012

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

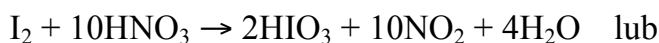
- a. Stężenie molowe = $c_p \cdot d \cdot 1000 / (100\% \cdot M_{\text{KOH}}) = 30 \cdot 1,29 \cdot 1000 / (100\% \cdot 56,11) = 6,9 \text{ mol/dm}^3$
- b. $\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + \text{H}_2$
- c. Dla reakcji połówkowej: $\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4 \text{OH}^-$
równanie Nernsta ma postać: $E = E^0 + (RT/2F) \ln ([\text{Zn(OH)}_4^{2-}]/[\text{OH}^-]^4)$
lub (dla temperatury 25 °C): $E = E^0 + (0,059/2) \log ([\text{Zn(OH)}_4^{2-}]/[\text{OH}^-]^4)$,
gdzie: E : potencjał, E^0 : potencjał standardowy układu $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$, R : stała gazowa,
 T : temperatura w K, F : stała Faraday'a.
Z równania Nernsta wynika, że wzrost stężenia jonów OH^- prowadzi do obniżenia potencjału.
Jest to korzystne, ponieważ elektroda cynkowa jest anodą (elektrodą ujemną) i jej potencjał powinien być możliwie niski dla zapewnienia wysokiego napięcia ogniwa.
- d. Reakcję opisaną równaniem: $\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + \text{H}_2$ można rozłożyć na etapy:
 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ o stałej równowagi K
 $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{OH}^-$ o stałej równowagi K_w^2
 $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$ o stałej równowagi β_4
W rezultacie stała równowagi rozpatrywanej reakcji = $K \cdot K_w^2 \cdot \beta_4$. Oznacza to, że stosunek stałych równowagi rozpuszczania cynku w roztworze zasadowym i kwaśnym wynosi $K_w^2 \cdot \beta_4 = 3 \cdot 10^{-13}$.
- e. Korzystając z podanych stałych trwałości kompleksów, można ich stężenia wyrazić następująco:
 $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^4$
 $[\text{Zn(OH)}_3^-] = \beta_3 [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^3$
Stąd stosunek stężeń $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] / [\text{Zn(OH)}_3^-] = (\beta_4 / \beta_3) [\text{OH}^-] = (3,0 \cdot 10^{15} / 2,0 \cdot 10^{14}) \cdot 6,9 = 104$.
Udział formy $[\text{Zn(OH)}_3^-]$ nie jest więc znaczący, ponieważ wynosi poniżej 1 %.
- f. W podanych warunkach $[\text{Zn}^{2+}] = K_{s0} / [\text{OH}^-]^2 = 2,0 \cdot 10^{-16} / (6,9)^2 = 4,0 \cdot 10^{-18} \text{ mol/dm}^3$
Wówczas $[\text{Zn(OH)}_3^-] = \beta_3 [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^3 = 2,0 \cdot 10^{14} \cdot 4,0 \cdot 10^{-18} \cdot (6,9)^3 = 0,28 \text{ mol/dm}^3$,
a $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^4 = 3,0 \cdot 10^{15} \cdot 4,0 \cdot 10^{-18} \cdot (6,9)^4 = 28,6 \text{ mol/dm}^3$
Całkowite stężenie Zn(II) wyniosłoby $28,9 \text{ mol/dm}^3$, co potwierdza, że w tych warunkach pojemnik cynkowy mógłby ulec całkowitemu rozpuszczeniu.
- g. Tlenek cynku dodaje się w celu zmniejszenia stopnia rozpuszczenia cynku w środowisku alkalicznym, przez przesunięcie stanu równowagi rozpuszczania w stronę substratów.

Punktacja:

a. Za obliczenie stężenia molowego	1,0 pkt.
b. Za napisanie równania reakcji	1,0 pkt.
c. Za napisanie równania reakcji połówkowej	1,0 pkt.
Za napisanie równania Nernsta	2,0 pkt.
Za wyciągnięcie wniosku o korzystnym wpływie stężenia KOH	1,0 pkt.
d. Za obliczenie zmiany stałej równowagi	3,0 pkt.
e. Za obliczenie stosunku stężeń obu form kompleksowych	3,0 pkt.
Za wskazanie na mały udział formy $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$	0,5 pkt.
f. Za obliczenie stężenia Zn^{2+}	2,0 pkt.
Za obliczenie stężeń kompleksów	4,0 pkt.
Za podanie sumarycznego stężenia $\text{Zn}(\text{II})$	0,5 pkt.
g. Za wyjaśnienie roli tlenku cynku w ogniwie alkalicznym	1,0 pkt.

Razem**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

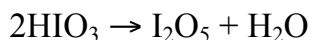
- a.** W wyniku roztwarzania I_2 w stężonym kwasie azotowym(V) zachodzi reakcja utleniania jodu do kwasu jodowego(V) (związek **A**) zgodnie z równaniem:



Wydajność reakcji utleniania wynosi:

$$\frac{n_{\text{HIO}_3}}{2} : n_{\text{I}_2} \cdot 100\% = \frac{6,3 \text{ g}}{2 \cdot M_{\text{HIO}_3}} : \frac{10,1 \text{ g}}{M_{\text{I}_2}} \cdot 100\% = \frac{0,0179}{0,0398} \cdot 100\% = 45,0\%$$

- b.** Kwas jodowy(V) ulega łatwo reakcji odwodnienia i powstaje bezwodnik kwasowy I_2O_5 (związek **B**) zgodnie z równaniem:

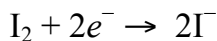


Ubytek masy próbki związany z wydzielaniem wody dla powyższej reakcji wynosi:

$$\Delta_m = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{HIO}_3}} \cdot 100\% = \frac{18,016}{2 \cdot 175,91} \cdot 100\% = 5,12\% \approx 5\%$$

i jest zgodny z wartością podaną w zadaniu.

- c.** W wyniku roztwarzania I_2 w roztworze NaOH zachodzi reakcja dysproporcjonowania red-ox jodu. Jod spełnia w reakcji zarówno rolę utleniacza jak i reduktora. Równania połówkowe reakcji mają więc następującą postać:

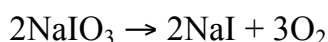


Równanie sumaryczne:

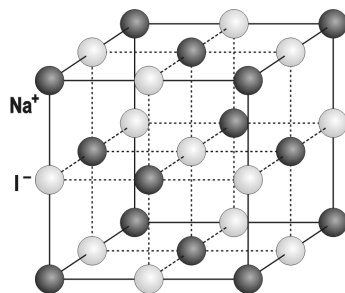


Produktem reakcji jest więc NaIO_3 (związek **C**) i NaI (sól **D**). NaIO_3 (związek **C**) powstaje również w wyniku zobojętniania za pomocą NaOH roztworu kwasu jodowego(V) powstającego przez rozpuszczenie I_2O_5 w wodzie.

- d.** Z informacji podanych w zadaniu wynika, że produktem rozkładu NaIO_3 jest sól **D**, czyli jodek sodu. NaIO_3 jako silny utleniacz rozkłada się z wydzielaniem tlenu zgodnie z równaniem:



- e. Jodek sodu tworzy kryształy jonowe izotypowe z NaCl, w których aniony i kationy mają liczbę koordynacyjną 6. Kryształy należą do układu regularnego i komórka elementarna ma kształt sześcianu. Jony jednego rodzaju (np. Na^+) znajdują się w wierzchołkach komórki elementarnej i na środkach ścian, zaś ich przeciwjony zajmują pozycje na środkach krawędzi i w środku komórki.



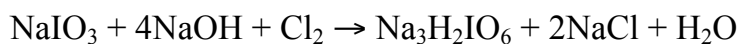
Na jedną komórkę elementarną jodku sodu przypadają 4 kationy sodu i 4 aniony jodkowe. Objętość komórki elementarnej V i długość krawędzi (parametr a) można wyznaczyć na podstawie podanej gęstości związku:

$$\rho_{\text{NaI}} = \frac{4 \cdot M_{\text{NaI}}}{V \cdot N_A} = \frac{4 \cdot M_{\text{NaI}}}{a^3 \cdot N_A} \quad \text{stąd} \quad a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M_{\text{NaI}}}{\rho_{\text{NaI}} \cdot N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 149,89}{3,66 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} = 6,48 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 6,48 \text{ Å}$$

Ponieważ suma promieni jonowych Na^+ i I^- jest równa $a/2$ to promień jonowy I^- wynosi:

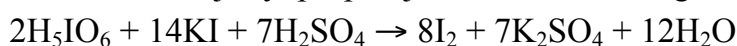
$$r_{\text{I}^-} = \frac{a}{2} - r_{\text{Na}^+} = \frac{6,48 \text{ Å}}{2} - 1,02 \text{ Å} = 2,22 \text{ Å}$$

- f. Chlor, jako silny utleniacz, utlenia w środowisku zasadowym jony jodanowe(V) do anionów kwasu jodowego(VII). Uwzględniając podany w zadaniu stosunek molowy NaIO_3 do NaOH , (1:4) oraz informację, że produktem jest diwodorosól, możemy napisać równanie tej reakcji:



Związek E ma więc wzór $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ (jest to sól sodowa kwasu ortonadjodowego).

- g. Kwas F występuje w postaci cząsteczek H_5IO_6 . Wzór kwasu można potwierdzić określając jodometrycznie zawartość jodu w związku. W reakcji z jodkiem potasu w środowisku kwaśnym zachodzi reakcja synproporcjonowania red-ox zgodnie z równaniem:

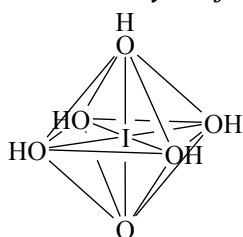


Ilość wydzielonego jodu wyznaczona na podstawie reakcji z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zachodzącej zgodnie z równaniem: $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ wynosiła:

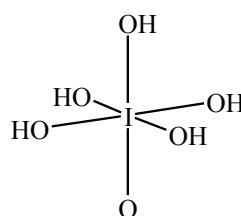
$$n_{\text{I}_2} = \frac{0,200 \cdot 29,2 \cdot 10^{-3}}{2} \text{ mol} = 29,2 \cdot 10^{-3} \text{ moli.}$$

Masa molowa kwasu jodowego(VII) jest równa $M_F = \frac{4 \cdot 0,1664 \text{ g}}{29,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i jest zgodna z wartością $227,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ obliczoną dla H_5IO_6 .

- h. Cząsteczka kwasu H_5IO_6 ma budowę zbliżoną do oktaedrycznej. Sześć ligandów tlenkowych wiązanych jest przez centrum koordynacji w postaci jodu na stopniu utlenienia VII:



lub



Punktacja:

a.	Za napisanie równania reakcji otrzymywania kwasu A	1 pkt.
	Za obliczenie wydajności reakcji	1 pkt.
b.	Za napisanie równania reakcji odwodnienia kwasu A	1 pkt.
	Za przedstawienie odpowiednich obliczeń	1 pkt.
c.	Za napisanie równania reakcji jodu z NaOH	2 pkt.
	Za podanie wzorów związków C i D oraz uzasadnienie	2 pkt.
d.	Za napisanie równania reakcji rozkładu termicznego związku C	2 pkt.
e.	Za naszkicowanie komórki elementarnej soli D	2 pkt.
	Za określenie promienia jonowego anionu soli D	2 pkt.
f.	Za podanie wzoru soli E	1 pkt.
	Za napisanie równania reakcji otrzymywania soli E	1 pkt.
g.	Za podanie wzoru kwasu F	1 pkt.
	Za przedstawienie odpowiednich obliczeń	1 pkt.
h.	Za naszkicowanie budowy przestrzennej cząsteczki kwasu F	2 pkt.

Razem**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

a. Reakcja tworzenia kompleksu może być zapisana jako: $E + 2Na^+ \rightleftharpoons Na_2E^{2+}$.

Stałą równowagi reakcji tworzenia kompleksu, zwaną również stałą trwałości kompleksu, zapisujemy następująco:

$$K = \frac{c_k}{[E] \cdot [Na^+]^2} = \frac{c_k}{([E]_0 - c_k) \cdot (c - 2c_k)^2} \quad (1)$$

Jak podano w treści zadania, sól sodowa występuje w środowisku reakcji w nadmiarze, można więc zastosować przybliżenie $c - 2c_k \approx c$ otrzymując równanie:

$$K = \frac{c_k}{([E]_0 - c_k) \cdot c^2} \quad (2)$$

b. Wypadkowe przesunięcie chemiczne pochodzące od przesunięć chemicznych eteru koronowego, δ_E , i kompleksu, δ_k , obliczamy wg równania (1) w treści zadania:

$$\delta_{obs} = \frac{[E]_0 - c_k}{[E]_0} \cdot \delta_E + \frac{c_k}{[E]_0} \cdot \delta_k, \quad (3)$$

pamiętając, że $[E]_0 = [E] + c_k$.

c. Równanie (3) przekształcamy otrzymując:

$$\delta_{obs} - \delta_E = \frac{c_k}{[E]_0} \cdot (\delta_k - \delta_E), \quad (4)$$

a z równania (2) wyznaczamy c_k jako:

$$c_k = \frac{[E]_0 \cdot c^2 \cdot K}{1 + c^2 \cdot K} \quad (5)$$

i wstawiając to wyrażenie do równania (4) otrzymujemy zależność:

$$\delta_{obs} - \delta_E = \frac{c^2 \cdot K}{1 + c^2 \cdot K} \cdot (\delta_k - \delta_E) .$$

- d. Aby przekształcić $\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_E} = a \cdot \frac{1}{c^2} + b$ równanie (6) zgodnie z poleceniem, należy pozbyć się sumy z mianownika zapisując tę równość jako równość odwrotności:

$$\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_E} = \left(\frac{1}{c^2 \cdot K} + 1 \right) \cdot \frac{1}{\delta_k - \delta_E} , \quad (7)$$

a po wykonaniu mnożenia i przekształceniu otrzymujemy żadaną liniową zależność:

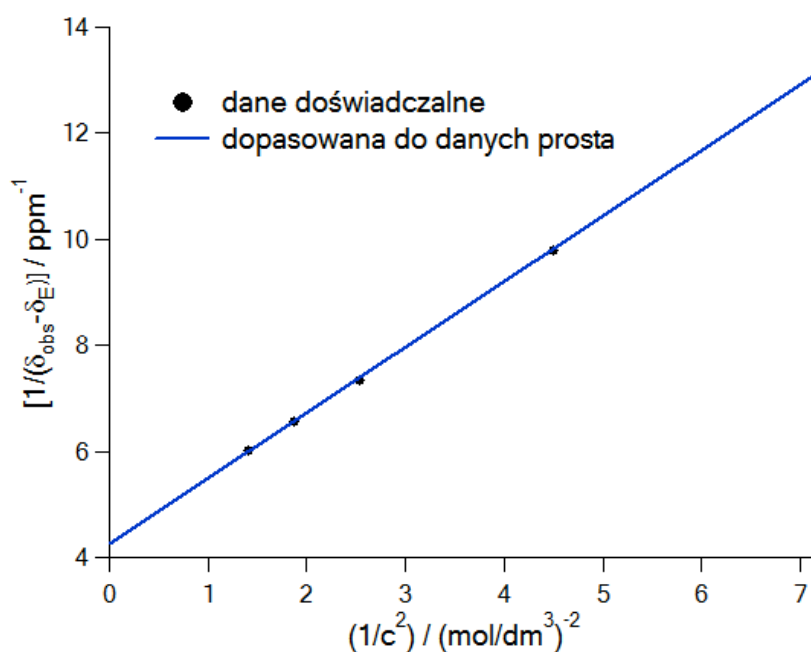
$$\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_E} = \left(\frac{1}{K \cdot (\delta_k - \delta_E)} \right) \cdot \frac{1}{c^2} + \frac{1}{\delta_k - \delta_E} . \quad (8)$$

- e. Z danych zawartych w Tabeli 1 w treści zadania (powtórzonych również w pierwszych dwóch kolumnach Tabeli 2) obliczamy odpowiednie odwrotności występujące w równaniu (8). Otrzymane wartości są podane w kolumnach 3 i 4 Tabeli 2.

Tabela 2

Stężenie jonów Na^+ $c / (\text{mol/dm}^3)$	Przesunięcie chemiczne $\delta_{obs} / \text{ppm}$	$\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_E}$	$1/c^2$
0,373	3,596	13,158	7,188
0,472	3,622	9,804	4,489
0,629	3,656	7,353	2,528
0,731	3,672	6,579	1,871
0,845	3,686	6,024	1,401

Na podstawie danych z Tabeli 2 sporządzamy poniższy wykres.



Ponieważ wykreślona zależność jest linią prostą o małym rozrzucie punktów, najlepiej jest obliczyć parametry prostej z dwóch skrajnych punktów.

Równanie prostej:

W powyższym równaniu punktowi przecięcia ekstrapolowanej prostej z osią y odpowiada wartość $b = \frac{1}{\delta_k - \delta_E}$, a nachylenie prostej a jest równe $a = \frac{1}{K \cdot (\delta_k - \delta_E)}$.

Otrzymujemy wartości: $a = 1,233$ i $b = 4,295$. Wartości parametrów a i b możemy też obliczyć ze wszystkich punktów za pomocą regresji liniowej korzystając z programu w kalkulatorze (otrzymujemy wtedy nieco inne, zoptymalizowane, wartości $a = 1,236$ i $b = 4,264$).

- f.** Z zależności na a i b obliczamy przesunięcie chemiczne dla kompleksu Na_2E^{2+} $\delta_k = 3,753$ ppm i stałą trwałości kompleksu $K = 3,48$ (z danych z regresji liniowej otrzymujemy $\delta_k = 3,755$ ppm oraz $K = 3,45$).

Punktacja:

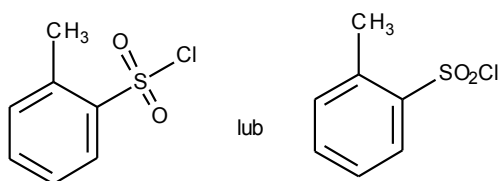
- | | |
|---|----------------------------|
| a. Za podanie równania na stałą trwałości kompleksu Na_2E^{2+} | 1 pkt. |
| b. Za podanie równania opisującego zależność wypadkowego przesunięcia, δ_{obs} , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych δ_E i δ_k | 1 pkt. |
| c. Za poprawne zapisanie wyrażenia na różnicę przesunięć $(\delta_{obs} - \delta_E)$ w funkcji $(\delta_k - \delta_E)$
Za właściwe zastosowanie sugerowanego przybliżenia $c - 2c_k \approx c$ i wyprowadzenie z przybliżonego równania na stałą trwałości kompleksu równania na c_k
Za wyznaczenie z powyższych równań zależności $(\delta_{obs} - \delta_E)$ od stałej trwałości kompleksu, K , stężenia całkowitego jonów Na^+ , c i $(\delta_k - \delta_E)$ | 1 pkt.
1 pkt.
3 pkt. |
| d. Za wyprowadzenie zależności $1/(\delta_{obs} - \delta_E)$ od $1/c^2$ | 5 pkt. |
| e. Za sporządzenie tabeli wartości $1/(\delta_{obs} - \delta_E)$ oraz $1/c^2$
Za narysowanie wykresu $1/(\delta_{obs} - \delta_E)$ w funkcji $1/c^2$
Za wyznaczenie parametrów prostej opisującej powyższą zależność | 1 pkt.
1 pkt.
3 pkt. |
| f. Za obliczenie wartości stałej trwałości kompleksu, K , oraz przesunięcia chemicznego kompleksu Na_2E^{2+} , δ_k , z wyznaczonych wcześniej parametrów prostej (za wyznaczenie tylko jednej z tych wielkości, t.j. K lub δ_k , 1 pkt.) | 3 pkt. |

Razem: 20 pkt.

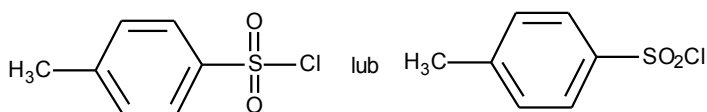
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

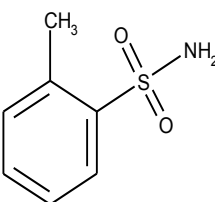
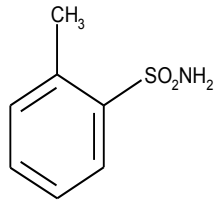
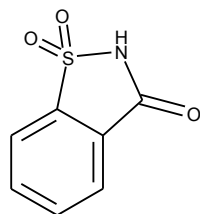
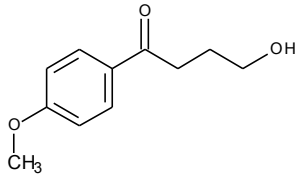
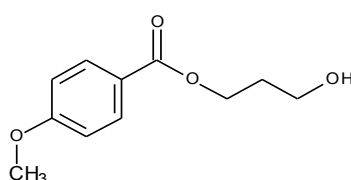
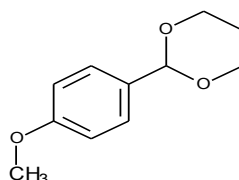
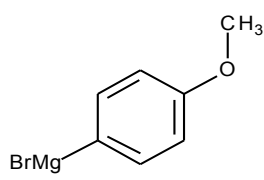
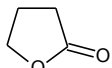
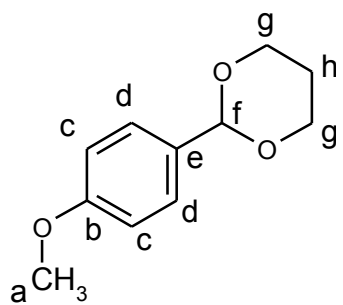
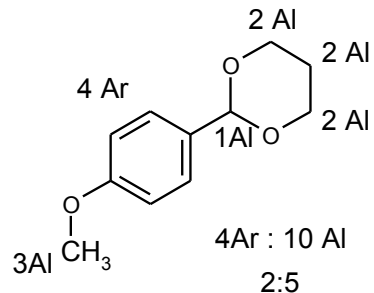
Część A

a. Związek A1



Związek A2



b. Związek B		Związek D (sacharyna)		
	lub			
Część B				
a. Związek E	Związek G1	Związek F	b. Związek X	Związek Y
				
c. 8 grup równocennych atomów węgla daje 8 sygnałów.		d. Tu wzór nie jest wymagany, wystarczy wyjaśnienie: w związku są 4 protony aromatyczne i 10 alifatycznych, stąd stosunek 2:5		
				

Punktacja:

Część A

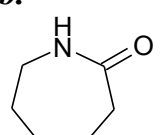
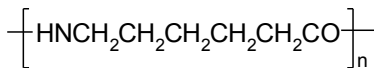
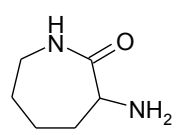
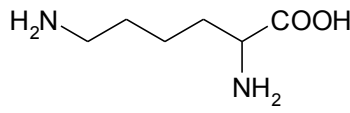
- a.** Za poprawne podanie wzorów związków **A1** i **A2** 2 × 2 pkt. = 4 pkt.
 (Za odwrotne przyporządkowanie wzorów do symboli **A1** i **A2** – 2 pkt.)
- b.** Za poprawne podanie wzorów związków **B** i **D** 2 × 2 pkt. = 4 pkt.

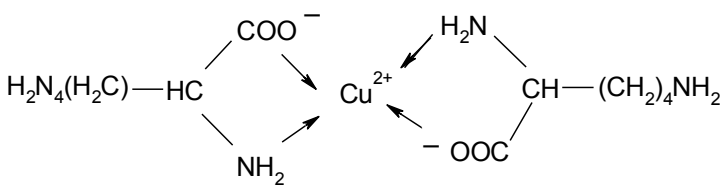
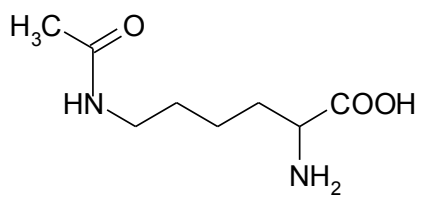
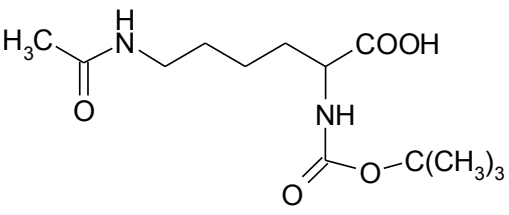
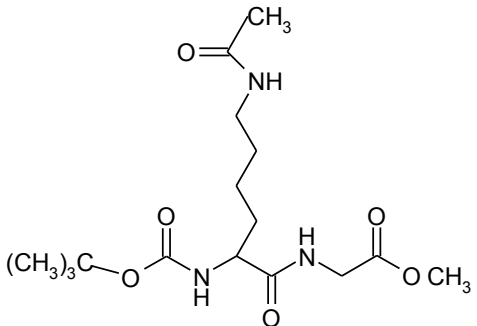
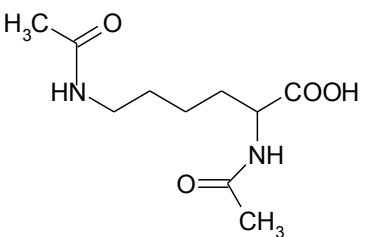
Część B

- a.** Za poprawne podanie wzorów związków **E, G1, F, X, Y** 5 × 2 pkt. = 10 pkt.
- b.** Za wskazanie na wzorze związku pochodzenia sygnałów w jego widmie ^{13}C NMR 1 pkt.
- c.** Za wyjaśnienie stosunku intensywności sygnałów na widmie ^1H NMR 1 pkt.

Razem 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. kwas 6-aminoheksanowy			
b. 	c. 	d. 	e. (lizyna) 

f. Izomer L $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \end{array} \quad (\text{L-lizyna})$	Izomer D $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \end{array} \quad (\text{D-lizyna})$
g. związek E 	związek F 
związek G 	związek H 
związek I 	

Punktacja:

- | | |
|--|---------------------|
| a. Za podanie nazwy kwas 6-aminoheksanowy | 1 pkt. |
| b. Za wzór półstrukturalny związku A | 2 pkt. |
| c. Za wzór półstrukturalny produktu B | 2 pkt. |
| d. Za wzór półstrukturalny związku C | 2 pkt. |
| e. Za wzór półstrukturalny związku D | 1 pkt. |
| f. Za podpisane wzory Fischera enancjomerów związku D | 2 pkt. |
| g. Za przedstawienie struktury związku kompleksowego E | 2 pkt. |
| h. Za wzory półstrukturalne związków F, G, H, I | 4 × 2 pkt. = 8 pkt. |

Razem 20 pkt.

Uwaga! Jako prawidłowe należy uznać również odpowiedzi:

- c.** – inny zapis stosowany dla polimerów, uwzględniający powtarzanie się monomeru;
- e., f.**, oraz związek **F** – przedstawienie wzoru aminokwasu w formie jonu obojnego;
- f.** – inny zapis projekcji Fischera, gdzie węgiel chiralny (centrum stereogeniczne) jest przedstawiony przez dwie prostopadłe przecinające się linie;
- g.** – inny wzór lub opis struktury związku kompleksowego uwzględniający oddziaływanie grup α-aminowych i karboksylowych dwóch cząsteczek lizyny z jonami Cu^{2+} .