



ETAP II

01.02.2013

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Metanolowe ogniwa paliwowe

Ogniwa paliwowe są elektrochemicznymi źródłami prądu, w których przebiega reakcja równoważna reakcji utleniania tlenem pewnego paliwa. Oprócz ogniw wodorowo-tlenowych duże nadzieje budzą ogniwa, w których paliwem jest metanol, a sumaryczna reakcja jest identyczna z reakcją spalania metanolu w tlenie. Wprawdzie wydajność takich ogniw nie jest duża (m. in. ze względu na to, że produkty przejściowe blokują powierzchnię elektrody), ale metanol w porównaniu z wodorem jest bezpieczniejszy i znacznie wygodniejszy w magazynowaniu oraz transporcie wraz z ogniwem.

W tabeli obok zestawiono wartości standardowych entalpii swobodnych tworzenia, ΔG^0_f , związków uczestniczących w reakcji w ogniwie metanolowym.

Związek	$\Delta G^0_f / \text{kJ mol}^{-1}$
CH ₃ OH (ciecz)	-166,7
CO ₂ (gaz)	-394,4
H ₂ O (ciecz)	-237,2

Polecenia:

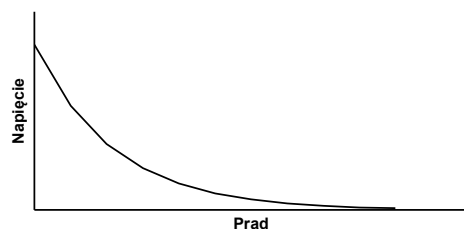
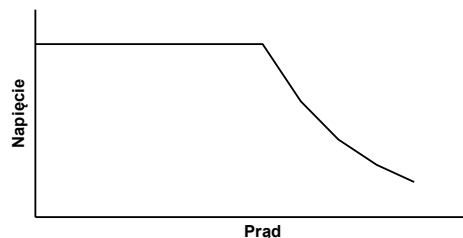
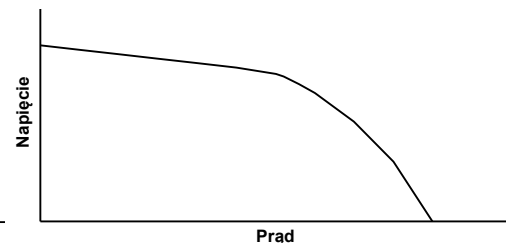
- (5 pkt.) Zapisz równanie reakcji sumarycznej przebiegającej w metanolowym ogniwie paliwowym. Zapisz jonowo-połówkowe równania reakcji utleniania i redukcji przebiegających na elektrodach w czasie pracy ogniwa (przyjmując, że w reakcjach uczestniczą jony H⁺).
- (2 pkt.) Korzystając z danych termodynamicznych zawartych w tabeli, oblicz standardową entalpię swobodną sumarycznej reakcji przebiegającej w ogniwie z udziałem 1 mola metanolu.
- (6 pkt.) Oblicz napięcie (siłę elektromotoryczną, SEM) ogniwa dla jednostkowych stężeń / ciśnień reagentów. Zapisz zależność SEM od stężeń reagentów dla temperatury 25°C. Oblicz, jak zmieni się SEM (w mV), jeżeli stężenie metanolu obniży się dwukrotnie.
- (3 pkt.) Jednym z możliwych zastosowań ogniw metanolowych jest ładowanie typowych baterii stosowanych np. w telefonach komórkowych. Oblicz, jaką objętość metanolu (cm³) w ogniwie trzeba zużyć do naładowania baterii o pojemności 3000 miliamperogodzin (załóż dla uproszczenia, że napięcie baterii nie przekracza napięcia ogniwa).
- (4 pkt.) Czynniki wpływającymi na obniżenie mocy ogniwa są spadki napięcia wynikające z wpływu stałej oporności ogniwa opisanego prawem Ohma (dla niezbyt dużych prądów) oraz ograniczenia transportowe – reagent nie „nadaża” z dotarciem do powierzchni elektrody (zjawisko charakterystyczne dla dużych prądów).

Spośród wykresów oznaczonych literami A, B, C wybierz ten, który obrazuje właściwy kształt zależności między napięciem ogniwa i prądem. Przerysuj ten wykres i zaznacz orientacyjnie punkt, dla którego moc ogniwa (czyli iloczyn napięcia ogniwa i płynącego prądu) będzie największa – odpowiedź uzasadnij.

Przyjmij wartości mas molowych: C – 12,01 g · mol⁻¹ H – 1,01 g · mol⁻¹ O – 16,00 g · mol⁻¹
i gęstość metanolu $d = 0,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Stała Faradaya, $F = 96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

A**B****C**

ZADANIE 2

Wpływ kationu na rozkład termiczny soli

W celu zbadania wpływu kationu na przebieg rozkładu termicznego, próbki trzech szczawianów: potasu, srebra(I) oraz cynku – o masie 10,0 g każda, ogrzewano powoli w piecach rurowych. Powstające produkty gazowe zebrano, osuszono i przepuszczono przez kolby z 80 cm³ roztworu KOH o gęstości 1,024 g/cm³, a następnie przez naczynia zawierające wodne roztwory soli palladu(II). W poniższej tabeli przedstawiono wyniki tego doświadczenia dla trzech badanych soli.

Uzyskany wynik /obserwacja	Sól A	Sól B	Sól C
Ubytek masy obserwowany do temperatury około 200 °C	9,8%	19,0%	0 %
Całkowity ubytek masy do temperatury około 600 °C	25,0%	57,0%	29,0 %
Wzrost masy kolby z KOH _(aq) po przepuszczeniu gazów poreakcyjnych	0 %	2,8%	3,5%
Zaobserwowane zmiany w roztworze soli Pd(II) po przepuszczeniu gazów poreakcyjnych	ciemne zabarwienie roztworu #)	ciemne zabarwienie roztworu #)	nie zaobserwowano przepływu gazu przez roztwór; brak zmian w roztworze
Otrzymane stałe produkty rozkładu soli	*)	**)	***)

#) Stwierdzono powstanie nowych produktów gazowych.

*) Produkt bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, dający silnie zasadowy roztwór, po zakwaszeniu którego wydziela się bezbarwny gaz.

***) Krystaliczny związek o strukturze wurcytu (ZnS), nierozpuszczalny w wodzie, roztwarzający się w roztworze NaOH.

***) Produkt nierozpuszczalny w wodzie, roztwarzający się m.in. w roztworze KCN w obecności tlenu.

Polecenia:

a. (3 pkt.) Wymień gazy, które powstają w wyniku termicznego rozkładu badanych szczawianów. Uzasadnij odpowiedź uwzględniając wyniki doświadczeń, przedstawione w tabeli.

b. (3 pkt.) Napisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas przepuszczania gazów wymienionych w poleceniu **a.** przez roztwór KOH i przez roztwór zawierający jony Pd²⁺_(aq).

c. (3,5 pkt.) Zidentyfikuj sole **A**, **B** i **C**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.

d. (4 pkt.) Zidentyfikuj stałe produktu rozkładu termicznego szczawianów potasu, srebra oraz cynku. Odpowiedź uzasadnij w oparciu o charakterystykę tych produktów.

e. (1,5 pkt.) Podaj w formie cząsteczkowej równania reakcji rozkładu termicznego soli **A**, **B** i **C**.

f. (3 pkt.) Przedstaw właściwości chemiczne (kwasowo – zasadowe i utleniająco – redukujące) badanych kationów, które wpływają na przebieg rozkładu termicznego szczawianów.

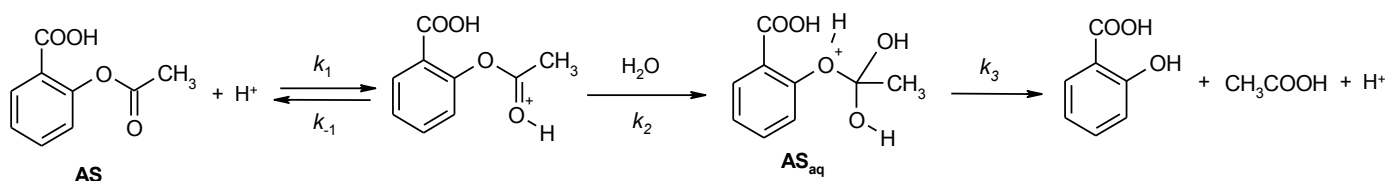
g. (2 pkt.) Narysuj wzory elektronowe anionu szczawianowego oraz produktów gazowych powstających w wyniku rozkładu badanych soli. Uwzględnij wszystkie wolne pary elektronów walencyjnych.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych: H – 1,008 g/mol; O – 16,00 g/mol, C – 12,01 g/mol, K – 39,1 g/mol, Zn – 65,38 g/mol, Ag – 107,87 g/mol

ZADANIE 3

Katalizacyjna hydroliza kwasu acetylosalicylowego

Kwas acetylosalicylowy (AS) jest składnikiem czynnym popularnych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Związek ten ulega hydrolizie katalizowanej zarówno przez kwasy jak i przez zasady, co ma istotne znaczenie z praktycznego punktu widzenia. Dla reakcji hydrolizy AS katalizowanej przez jony H^+ zaproponowano następujący uproszczony mechanizm reakcji:

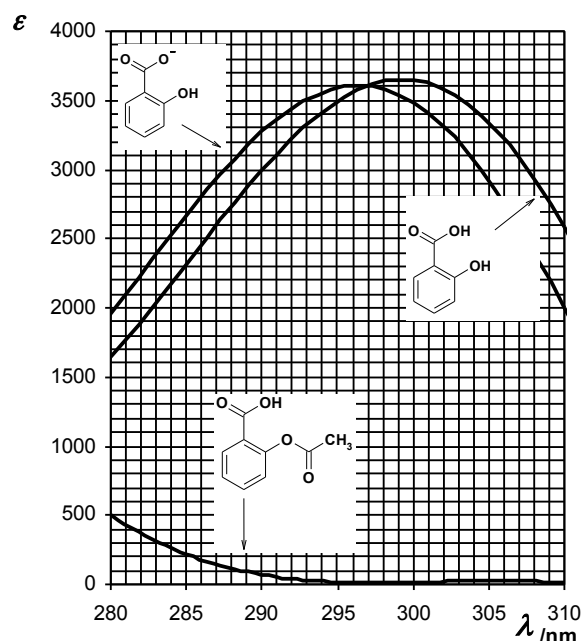


Polega on na szybkim odwracalnym protonowaniu substratu AS, po którym następują dwa wolniejsze etapy: reakcja z wodą i rozpad adduktu AS_{aq} z utworzeniem produktów i regeneracją katalizatora. Reakcja jest praktycznie nieodwracalna w rozcieńczonych roztworach wodnych.

Badano wpływ odczynu roztworu na kinetykę hydrolizy AS w temperaturze 333 K, metodę spektrofotometryczną. Przygotowano próbki, rozcieńczając 100-krotnie roztwór wyjściowy o stężeniu $[AS]_0 = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$, roztworami buforowymi o wartościach pH podanych w tabeli 1.

tabela 1	
pH	k_{obs} / h^{-1}
0,5	?
1	0,396
1,8	0,093
10,5	4,04
11,3	28,4
12,2	251

W celu dobrania optymalnej długości fali (jednakowej dla wszystkich pomiarów) zarejestrowano widma absorpcyjne UV-VIS AS i kwasu salicylowego (produktu hydrolizy). Widma te przedstawiają zależność molowego współczynnika absorpcji ϵ (określającego relację pomiędzy absorbancją A i stężeniem molowym c zgodnie z prawem Lamberta-Beera $A = \epsilon cl$, gdzie l - długość drogi optycznej w cm) od długości fali λ . Kwas octowy nie wykazuje praktycznie absorpcji w badanym zakresie λ . Ponadto stwierdzono, że maksimum pasma absorpcji w widmie kwasu salicylowego ulega przesunięciu w stronę krótszych fal w roztworach zasadowych z ($\lambda = 300 \text{ nm}$ do $\lambda' = 295 \text{ nm}$).



Przykładowe wyniki pomiarów dla roztworu o pH = 0,5 o stężeniu $c_{0AS} = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$, w temperaturze 333 K, przedstawiono w tabeli 2.

Analogiczne pomiary przeprowadzono dla pozostałych roztworów. Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach absorbancja osiągnęła tę samą wartość maksymalną $A = 0,87$ dla odpowiednio długiego czasu (różnego dla każdego z pomiarów), po upływie którego nastąpiło całkowite przereagowanie **AS**.

W wyniku odpowiednich obliczeń uzyskano wartości obserwowanych (zależnych od stężenia katalizatora) stałych szybkości k_{obs} dla kolejnych wartości pH. Są one przedstawione w tabeli 1.

tabela 2	
t / h	A
0	0,00
0,5	0,35
1	0,56
2	0,77
	0,87

Polecenia:

- (4,0 pkt) W oparciu o podany mechanizm wyprowadź równanie kinetyczne katalizowanej jonami H^+ reakcji hydrolizy kwasu acetylosalicylowego w rozcieńczonych roztworach wodnych i podaj rzędy cząstkowe oraz całkowity rząd reakcji. *Wskazówka:* należy korzystać z przybliżenia stanu stacjonarnego.
- (4,0 pkt) Podaj, z dokładnością do 1 nm, dla jakiej długości fali wykonano pomiary absorbancji. Uzasadnij odpowiedź.
- (5,0 pkt) Wyprowadź odpowiednie wyrażenie i oblicz wartość obserwowanej stałej szybkości dla roztworu o $\text{pH} = 0,5$. Przyjmij, że spełnione jest prawo Lamberta-Beera
- (7,0 pkt) Określ wpływ pH na wartość obserwowanej stałej szybkości reakcji: w tym celu wykonaj odpowiednie wykresy dla dwóch zakresów pH. Następnie oblicz wartości rzeczywistych stałych szybkości (niezależnych od stężenia katalizatora) zwracając uwagę na właściwą jednostkę. Podaj wniosek dotyczący wpływu pH na efektywność katalizy.

ZADANIE 4

Reakcje węglowodorów

Węglowodory są związkami szeroko stosowanymi w syntezie organicznej. W zależności od swojej budowy mogą uczestniczyć w reakcjach przyłączania, podstawienia lub polimeryzacji.

Związki **A**, **B**, **C** i **D** są węglowodorami, więc mają pewne cechy wspólne, ale ulegają różnym charakterystycznym reakcjom, za pomocą których możesz je zidentyfikować.

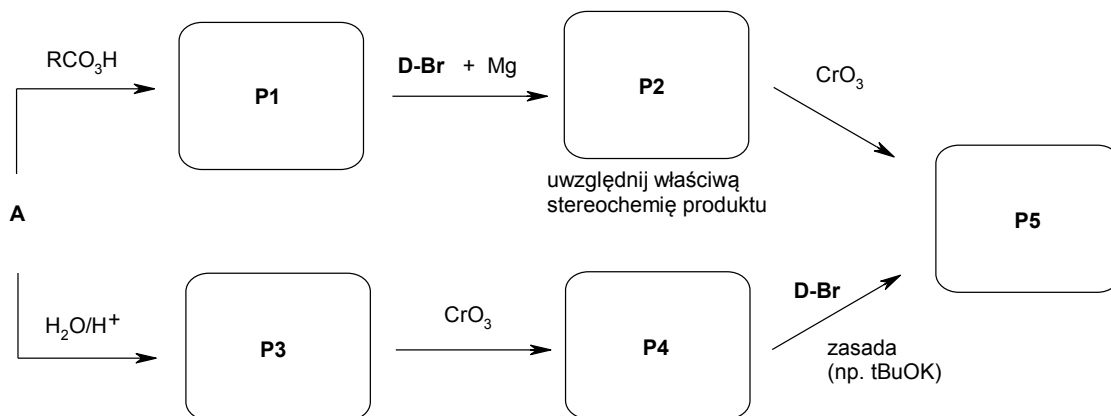
Spalanie tej samej liczby moli tych związków prowadzi do otrzymania takich samych ilości wody, a ze związków **A** i **B** uzyskuje się również tę samą ilość dwutlenku węgla. W widmach ^{13}C NMR węglowodorów **A** i **C** widoczne są po 3 sygnały (piki) natomiast widma związków **B** i **D** mają ich po 5.

Związki **A** i **B** łatwo reagują z bromem (bez udziału katalizatora oraz światła), przy czym związek **B** może przereagować z dwukrotnie większą ilością Br_2 niż związek **A**. Ponadto jeden z tych węglowodorów ulega reakcji Dielsa-Aldera. W wyniku takiej cykloaddycji np. z bezwodnikiem kwasu maleinowego powstaje tylko jeden produkt (w postaci racematu).

Bromowanie związków **C** i **D** wymaga stosowania katalizatorów (np. żelaza lub FeBr_3). Analiza produktów bromowania metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas wykazała, że węglowódor **C** daje dwa produkty monobromowania (jeden dominuje) natomiast ze związku **D** powstają trzy produkty monobromowania, ale jeden z nich występuje w śladowych ilościach. Związek **D** w warunkach bromowania wolnorodnikowego tworzy także kolejny produkt monobromowania co nie jest możliwe dla węglowodoru **C**.

Uzupełnij poniższy schemat wychodząc z węglowodoru **A**:

(gdzie **D-Br** to produkt wolnorodnikowego monobromowania węglowodoru **D**)



Jeden z powstających produktów monobromowania węglowodoru **C** podano najpierw działaniu magnezu w suchym eterze dietylowym, a następnie stałego dwutlenku węgla. Po zakwaszeniu kwasem solnym otrzymano 10,00 g związku **P6**, który uwodorniono katalitycznie. Reakcja przebiegła ilościowo i uzyskano 10,58 g produktu **P7**.

Polecenia:

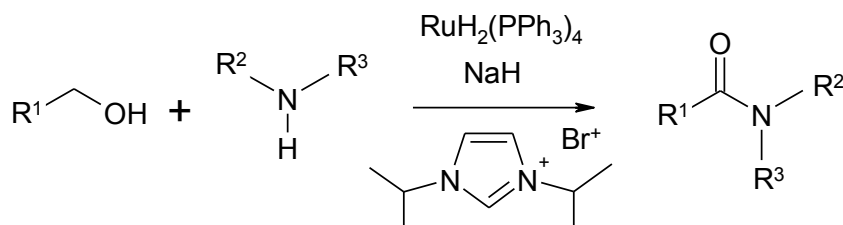
- (8 pkt.) Podaj wzory węglowodorów **A**, **B**, **C** i **D**.
- (1,5 pkt.) Podaj wzory produktów bromowania węglowodorów **A** i **B** nadmiarem Br_2 . Uwzględnij ewentualne izomery (pomiń enancjomery).
- (1 pkt.) Napisz schemat reakcji Dielsa-Aldera z bezwodnikiem kwasu maleinowego, o której mowa w treści zadania.
- (2,5 pkt.) Podaj wzory produktów monobromowania węglowodorów **C** i **D** w obecności żelaza oraz produkt rodnikowego monobromowania związku **D**.
- (4 pkt.) Podaj wzory związków **P1** – **P5** biorących udział w syntezie opisanej schematem.
- (3 pkt.) Podaj wzory produktów **P6** i **P7** wychodząc z jednego wybranego monobromowanego węglowodoru **C**. Podaj liczbę wszystkich możliwych stereoizomerów związku **P7** (z uwzględnieniem enancjomerów). Narysuj wzór enancjomeru związku **P7**, w którym wszystkie centra stereogeniczne posiadają konfigurację *R*.

ZADANIE 5

Nowe i tradycyjne metody w syntezie organicznej

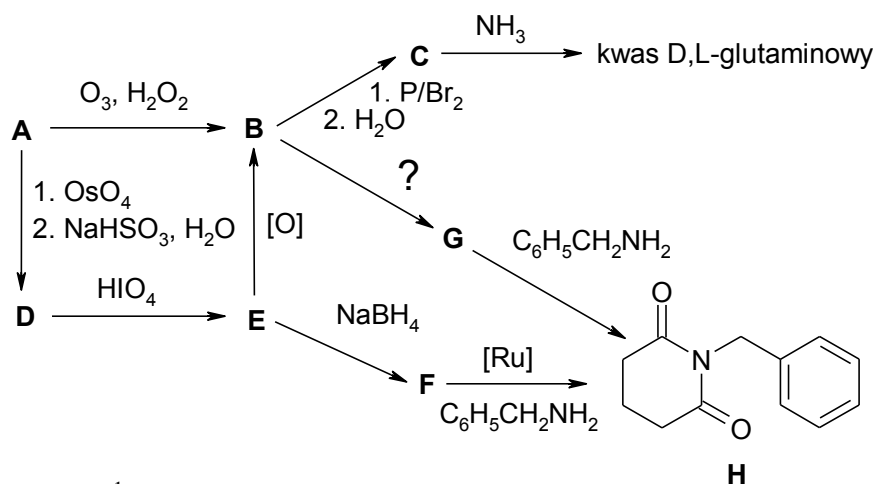
W ostatnich latach opracowano metodę syntezy amidów bezpośrednio z alkoholi za pomocą odpowiednich katalizatorów z udziałem związków rutenu:

Schemat 1

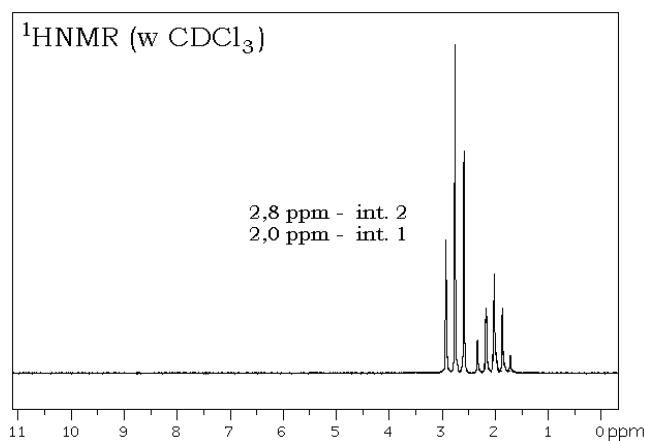
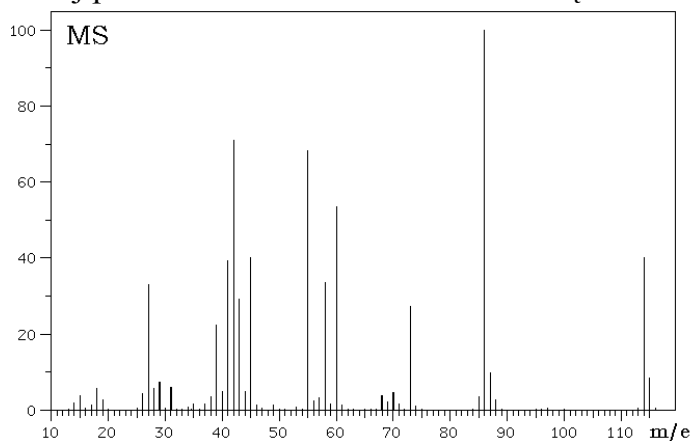


Metoda ta została zastosowana w syntezie zilustrowanej schematem 2, w etapie opisanym jako przejście **F** → **H**. Symbol [O] oznacza tu warunki utleniające, a symbol [Ru] – warunki reakcji z użyciem katalizatora rutenowego wskazanego w schemacie 1. Związki **B** oraz **E** tworzą się jako jedyne produkty organiczne odpowiednich reakcji. Tradycyjna metoda syntezy związku **H** prowadzi od związku **B** przez związek pośredni **G**.

Schemat 2



Niżej podano widma MS i ^1H NMR związku G.



Polecenia:

- (12 pkt.) Podaj wzory strukturalne (np. szkieletowe) związków A – C oraz E – G.
- (1 pkt.) Zinterpretuj widmo ^1H NMR związku G.
- (1 pkt.) Wskaż, która z poniższych metod pozwoli na rozdzielenie racemicznej mieszaniny kwasu glutaminowego na poszczególne enancjomery:
 - utworzenie soli aminokwasu z aniliną i przeprowadzenie krystalizacji frakcjonowanej;
 - zestryfikowanie aminokwasu etanolem i wykorzystanie różnej rozpuszczalności estrów w eterze dietylowym;
 - obniżenie temperatury reakcji związku C z amoniakiem, co spowoduje, że utworzy się tylko jeden enancjomer (L) kwasu glutaminowego,
 - otrzymanie N-acetylowej pochodnej aminokwasu i poddanie jej hydrolizie w obecności karboksypeptydazy.
- (2 pkt.) Narysuj wzór przestrzenny enancjomeru S (L) kwasu glutaminowego, przedstawiając w odpowiednim miejscu wiązanie w postaci klina.
- (2 pkt.) Narysuj wzór przestrzenny związku D przedstawiając w odpowiednim miejscu wiązanie w postaci klina.
- (1 pkt.) Określ, czy związek D jest chiralny.
- (1 pkt.) Podaj warunki reakcji $\text{B} \rightarrow \text{G}$.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 MIN

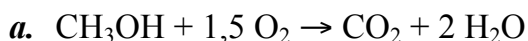


ETAP II

01.02.2013

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



redukcja: $1,5 \text{ O}_2 + 6 \text{ e}^- + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O}$

utlenianie: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$

b. Dla reakcji $\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{OH}) = -394,4 + 2 \cdot (-237,2) + 166,7 = -702,1 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$.

c. Dla jednostkowych stężeń reagentów siła elektromotoryczna ogniwa, $\text{SEM} = -\Delta G^0 / 6F$ (6: liczba wymienianych elektronów)

Stąd, $\text{SEM} = 702100 \text{ J} / (6 \cdot 96484 \text{ C mol}^{-1}) = 1,21 \text{ V}$.

Zależność SEM od stężeń można wyprowadzić z równań Nernsta zapisanych dla katody i anody (dla temperatury 25°C):

$$\text{SEM} = \text{SEM}^0 + (59/6) \log \{ [\text{CH}_3\text{OH}] p(\text{O}_2)^{1,5} / p(\text{CO}_2) [\text{H}_2\text{O}]^2 \} \quad (\text{SEM}^0: \text{siła elektromotoryczna dla jednostkowych stężeń reagentów, } p: \text{ciśnienia reagentów}).$$

Po dwukrotnym obniżeniu stężenia metanolu siła elektromotoryczna obniży się o $(59/6) \log 2 \text{ mV}$, czyli 3 mV .

W wyrażeniu na SEM pojawia się stężenie wody, ponieważ w ogniwie wykorzystuje się roztwory wodno-metanolowe. Jednak od zawodników nie trzeba wymagać zapisywania w równaniu stężenia wody. W takim przypadku:

$$\text{SEM} = \text{SEM}^0 + (59/6) \log \{ [\text{CH}_3\text{OH}] p(\text{O}_2)^{1,5} / p(\text{CO}_2) \}$$

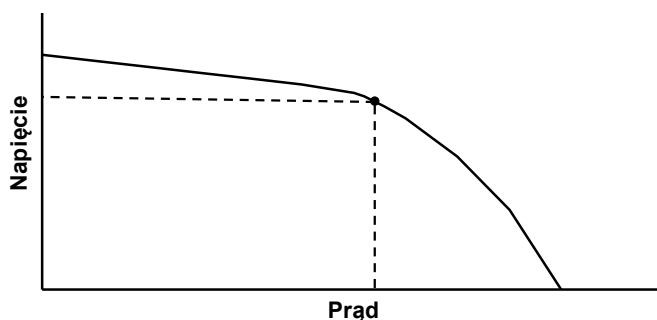
d. Ładunek potrzebny do naładowania baterii to $3 \cdot 3600 \text{ A} \cdot \text{s} = 10800 \text{ C}$. Oznacza to przepływ $10800 \text{ C} / F = 10800 \text{ C} / 96484 \text{ C mol}^{-1} = 0,112 \text{ mola elektronów}$. Do tego potrzebne jest $0,112 \text{ mola} / 6 = 0,0187 \text{ mola metanolu}$.

$$\text{Masa metanolu} = 0,0187 \text{ mola} \cdot 32,05 \text{ g mol}^{-1} = 0,599 \text{ g}$$

$$\text{Objętość metanolu} = 0,599 \text{ g} / 0,78 \text{ g cm}^{-3} = 0,77 \text{ cm}^3$$

e. Właściwy wykres: C

Dla niskich prądów występuje liniowy spadek napięcia (dla wzrastającego prądu) wynikający z prawa Ohma, dla większych prądów spadek ten jest znacznie większy i wynika z ograniczeń transportowych.



Wybrany orientacyjnie punkt odpowiada największej wartości pola powierzchni prostokąta zaznaczonego liniami przerywanymi, określającej iloczyn prądu i napięcia, czyli moc ogniwa.

Punktacja:

a. Za napisanie równania reakcji sumarycznej	2 pkt.
Za napisanie równań reakcji połówkowych	$2 \times 1,5 \text{ pkt.} = 3 \text{ pkt.}$
b. Za obliczenie ΔG^0	2 pkt.
c. Za obliczenie siły elektromotorycznej	2 pkt.
Za napisanie wyrażenia opisującego zależność SEM od stężeń	3 pkt.
Za obliczenie zmiany napięcia	1 pkt.
d. Za obliczenie objętości metanolu	3 pkt.
e. Za wybranie właściwego wykresu	1 pkt.
Za uzasadnienie tego wyboru	1 pkt.
Za właściwe zaznaczenie punktu na wykresie	1 pkt.
Za uzasadnienie	1 pkt.

RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a.	Powstający gaz	Uzasadnienie
	CO ₂	Tlenek węgla(IV) ma właściwości kwasowe, dlatego reaguje z roztworem KOH (<i>CO₂ powstaje w wyniku rozkładu soli B i C, o czym świadczy wzrost masy kolby z roztworami KOH</i>)
	CO	Tlenek węgla(II) ma silne właściwości redukujące i reaguje z jonami Pd ²⁺ _(aq) , redukując je do metalicznego palladu (<i>CO powstaje z rozkładu soli A i B, o czym w obu przypadkach świadczą ciemniejące roztwory zawierające jony palladu(II)</i>).

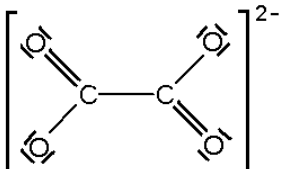
b.	Reakcja gazu	Jonowe równanie reakcji
	z roztworem KOH	$\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
	z roztworem Pd ²⁺ _(aq)	$\text{Pd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd}_{(\text{s})} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$

c.	Sól	Uzasadnienie
	A – K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	Solą A jest szczawian potasu(I). Z danych przedstawionych w tabeli wynika, że sól B rozkłada się dwuetapowo, przy czym niska temperatura pierwszego etapu wskazuje, że jest to dehydratacja uwodnionej soli. Stopień uwodnienia soli A można obliczyć następująco: $\frac{m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{(10 - m_{\text{H}_2\text{O}}) / M_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{0,98 / 18,02}{9,02 / 166,22} = 1$
	B – ZnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Solą B jest szczawian cynku(II). Z danych przedstawionych w tabeli wynika, że sól B rozkłada się dwuetapowo, przy czym niska temperatura pierwszego etapu wskazuje, że jest to dehydratacja uwodnionej soli. Stopień uwodnienia soli B można obliczyć następująco: $\frac{m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{(10 - m_{\text{H}_2\text{O}}) / M_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}} = \frac{1,90 / 18,02}{8,10 / 153,40} = 2$
	C – Ag ₂ C ₂ O ₄	Solą C jest szczawian srebra(I), jest ona bezwodna.

<i>d.</i>	Sól	Stały produkt rozkładu termicznego szczawianu	Uzasadnienie
	A	K ₂ CO ₃ – węglan potasu	O stałym produkcie rozkładu soli A świadczy odczyn zasadowy wodnego roztworu tej soli (w wyniku hydrolizy anionu węglanowego(IV)) oraz wydzielający się CO ₂ po zakwaszeniu takiego roztworu.
	B	ZnO – tlenek cynku	Produktem stałym w tym przypadku jest związek izostrukuralny z wurcytem, czyli związek o stechiometrii 1:1 (w przypadku pozostałych kationów takie związki w badanym układzie nie mogą powstać). Dodatkowo ZnO ma właściwości amfoteryczne, dlatego reaguje z roztworem NaOH z utworzeniem jonów tetrahydroksocynkanowych(II).
	C	Ag – srebro	W wyniku rozkładu soli C powstaje metaliczne srebro, o czym świadczy reakcja roztwarzania metalu w roztworze cyjanku, <i>zachodząca na skutek znaczącego obniżenie potencjału red-ox układu Ag⁺/Ag w związku ze zmniejszeniem stężenia jonów Ag⁺ w roztworze w wyniku powstawania trwałych jonów kompleksowych [Ag(CN)₂]⁻.</i>

<i>e.</i>	Sól	Reakcja rozkładu termicznego
	A	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \xrightarrow{\Delta\text{T}} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
	B	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \xrightarrow{\Delta\text{T}} \text{ZnO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$
	C	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{s})} \xrightarrow{\Delta\text{T}} 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$

<i>f.</i>	Kation	Właściwości (silne)				Uwagi
		Kwa-sowe	Zasa-dowe	red	ox	
	Ag ⁺	-	-	-	+	Aniony szczawianowe mogą reagować jako reduktory (donory elektronów), dlatego też w przypadku szczawianów z kationami o silnych właściwościach utleniających (np. Ag ⁺) rozkład szczawianu polega na reakcji <i>red-ox</i> między C ₂ O ₄ ²⁻ a kationem srebra(I)
	Zn ²⁺	+	-	-	-	Kation Zn ²⁺ ma silne właściwości kwasowe (jako akceptor ligandów tlenkowych – tworzy ZnO), co ma duży wpływ na przebieg rozkładu termicznego szczawianu.
	K ⁺	-	-	-	-	Kation K ⁺ ma bardzo słabe właściwości kwasowe i nie ma właściwości utleniających, dlatego nie wpływa na przebieg rozkładu termicznego szczawianu.

g.	Wzór elektronowy $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Wzór elektronowy CO	Wzór elektronowy CO₂
		$[\text{O} \equiv \text{C}]^0$	$[\text{O} = \text{C} = \text{O}]^0$

Punktacja:

- a.** Za wymienienie gazów powstających w wyniku rozkładu termicznego szczawianów 1,0 pkt.
Za uzasadnienie odpowiedzi w oparciu o właściwości chemiczne gazów 2,0 pkt.
- b.** Za napisanie równania reakcji (w formie jonowej) zachodzącej:
pomiędzy CO_2 a roztworem KOH 1,0 pkt.
pomiędzy CO a oraz roztworem $\text{Pd}^{2+}_{(\text{aq})}$ 2,0 pkt.
- c.** Za ustalenie składu związku **A** ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wraz z obliczeniami 1,5 pkt.
Za ustalenie składu związku **B** ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wraz z obliczeniami 1,5 pkt.
Za ustalenie składu związku **C** ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,5 pkt.
- d.** Za zidentyfikowanie stałych produktów rozkładu termicznego szczawianów 1,5 pkt.
Za uzasadnienie identyfikacji stałych produktów rozkładu 2,5 pkt.
- e.** Za napisanie równań reakcji rozkładu termicznego soli **A**, **B** i **C** 1,5 pkt.
- f.** Za określenie, jakie właściwości chemiczne badanych kationów wpływają na przebieg rozkładu termicznego szczawianów 3,0 pkt.
- g.** Za narysowanie wzorów elektronowych anionu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (1pkt), CO i CO_2 ($2 \times 0,5\text{pkt}$) 2,0 pkt.

Razem: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. $v = k_3[\text{AS}_{\text{aq}}] = k_2[\text{AH}^+][\text{H}_2\text{O}]$

$$k_1[\text{A}][\text{H}^+] = k_{-1}[\text{AH}^+] + k_2[\text{AH}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

$$[\text{AH}^+] = k_1[\text{A}][\text{H}^+] / (k_{-1} + k_2[\text{H}_2\text{O}])$$

Ponieważ woda jest w dużym nadmiarze to jej stężenie pozostaje praktycznie stałe, stąd

$$k_2[\text{H}_2\text{O}] = k_2' \quad v = k_1 k_2' [\text{A}][\text{H}^+] / (k_{-1} + k_2')$$

Podstawiając $k' = k_1 k_2' / (k_{-1} + k_2')$ otrzymujemy $v = k' [\text{A}][\text{H}^+]$

Rzędy cząstkowe względem AS i H^+ wynoszą 1, więc całkowity rząd reakcji jest równy 2.

- b.** Absorbancja wzrasta podczas pomiaru, a więc była mierzona w zakresie pasma absorpcji produktu, czyli kwasu salicylowego **S**. Jednakowa, niezależna od pH, wartość końcowa absorbancji świadczy o tym, że pomiary wykonano przy długości fali λ , dla której molowy współczynnik absorpcji ϵ jest taki sam zarówno dla kwasu salicylowego jak i dla jego anionu. Długość ta odpowiada współrzędnej punktu przecięcia krzywych absorpcji kwasu i anionu, a jej wartość wynosi $\lambda = 298 \text{ nm}$.
- c.** Reakcja hydrolizy w rozcieńczonym roztworze wodnym i przy stałym stężeniu katalizatora jest pseudopierwszego rzędu. Dla reakcji pierwszego rzędu:

$$\ln[AS] = \ln[AS]_0 - k_{\text{obs}}t \quad \ln \frac{[AS]_0}{[AS]} = k_{\text{obs}}t \quad k_{\text{obs}} = \frac{\ln \frac{[AS]_0}{[AS]}}{t}$$

Dla długości fali $\lambda = 298 \text{ nm}$ można pominąć absorpcję promieniowania przez substrat AS, o czym świadczy zerowa absorbancja w chwili początkowej reakcji. Z prawa Lamberta-Beera wynika, że $A = \varepsilon l[S] = \varepsilon l([AS]_0 - [AS])$; a stąd $A_\infty = \varepsilon l[AS]_0$ i $A_\infty - A = \varepsilon l[AS]$

Po podstawieniu i uproszczeniu otrzymujemy wyrażenie na obserwowaną stałą szybkości

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln \frac{[AS]_0}{[AS]}}{t} = \frac{\ln \frac{A_\infty}{A_\infty - A}}{t} = \frac{\ln \frac{0,87}{0,87 - A}}{t}$$

t / h	$k_{\text{obs}} / \text{h}^{-1}$
0	-
0,5	1,020
1	1,030
2	1,035
8	

Można ją wyznaczyć obliczając wartości k_{obs} dla kolejnych par wartości (t , A), a następnie wartość średnią $k_{\text{obs}} = 1,03 \text{ h}^{-1}$. Inny sposób polega na wyznaczeniu współczynnika kierunkowego liniowej zależności wyrażenia $\ln(0,87 - A)$ od czasu t metodą najmniejszych kwadratów.

- d. W zakresie niskich wartości pH reakcja przebiega tym szybciej, im bardziej kwaśny jest odczyn. I analogicznie – w zakresie wysokich wartości pH reakcja przebiega tym szybciej, im odczyn staje się bardziej zasadowy. Tak więc reakcję katalizują w tym drugim przypadku jony OH^- .

Obserwowana stała szybkości k_{obs} zależy od stężenia katalizatora. Ogólnie $k_{\text{obs}} = k_{r1}[\text{H}^+] + k_{r2}[\text{OH}^-]$, gdzie k_{r1} i k_{r2} to rzeczywiste stałe szybkości, odpowiednio dla reakcji katalizowanych jonami H^+ i OH^- (w dokładnych rozważaniach należałoby uwzględnić także człon będący stałą szybkości reakcji niekatalizowanej). Dla reakcji w roztworze kwaśnym można przyjąć, że $k_{\text{obs}} = k_{r1}[\text{H}^+]$, ponieważ stężenie jonów OH^- jest pomijalnie niskie w porównaniu ze stężeniem jonów H^+ . Analogicznie, dla reakcji w roztworze zasadowym $k_{\text{obs}} = k_{r2}[\text{OH}^-]$.

$[\text{H}^+]$	$k_{\text{obs}} / \text{h}^{-1}$
0,316	1,03
0,100	0,396
0,0158	0,093
$[\text{OH}^-]$	$k_{\text{obs}} / \text{h}^{-1}$
0,00032	4,04
0,0020	28,4
0,0158	251

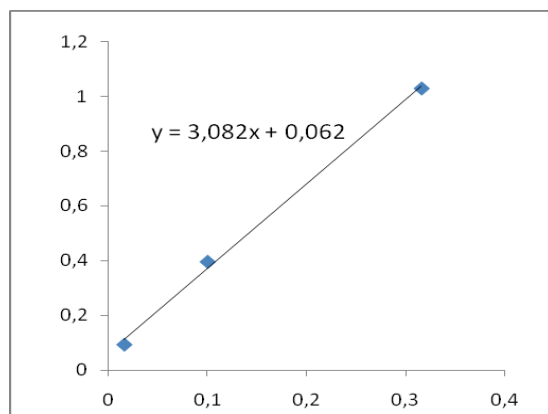
Korzystając ze sporządzonych wykresów, stałe k_{r1} i k_{r2} można wyznaczyć jako współczynniki kierunkowe liniowych zależności k_{obs} od stężenia, odpowiednio jonów H^+ i OH^- .

$$k_{r1} = 3,08 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

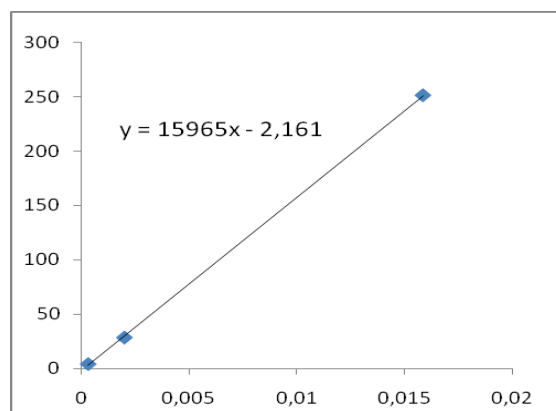
$$k_{r2} = 1,60 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Obliczone wartości k_{r1} i k_{r2} świadczą, że hydroliza kwasu acetylosalicylowego w warunkach katalizy zasadowej jest znacznie bardziej efektywna niż w środowisku kwaśnym.

Zależność k_{obs} od stężenia jonów H^+



Zależność k_{obs} od stężenia jonów OH^-



Punktacja:

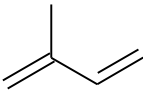
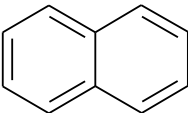
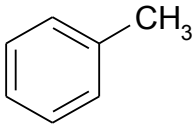
- | | |
|--|----------|
| a. Za prawidłowe wyprowadzenie równania kinetycznego | 4,0 pkt. |
| b. Za podanie wartości długości fali | 2,0 pkt. |
| Za prawidłowe uzasadnienie | 2,0 pkt. |
| c. Za wyprowadzenie odpowiedniego wyrażenia | 3,0 pkt. |
| Za obliczenie wartości obserwowanej stałej szybkości | 2,0 pkt. |
| d. Za określenie wpływu pH na wartość obserwowanej stałej szybkości reakcji | |
| poprzez narysowanie odpowiednich wykresów | 4,0 pkt. |
| Za obliczenie wartości rzeczywistych stałych szybkości | 2,0 pkt. |
| Za podanie wniosku dotyczącego wpływu pH na efektywność katalizy | 1,0 pkt. |

RAZEM

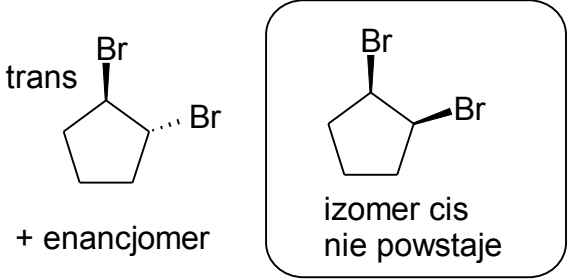
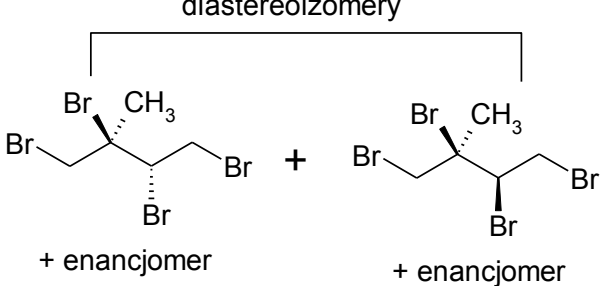
20,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

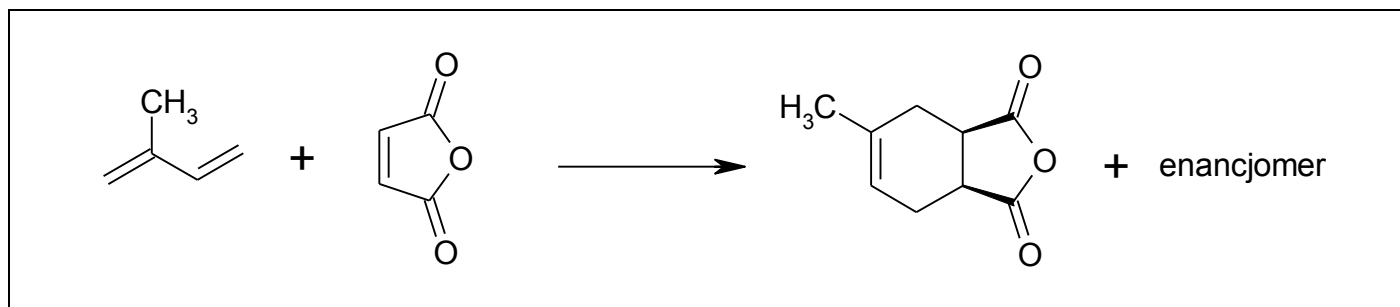
a. Wzory związków A - D

A <i>Cyklopenten</i> 	B <i>Izopren</i> 	C <i>Naftalen</i> 	D <i>Toluen</i> 
---	---	--	--

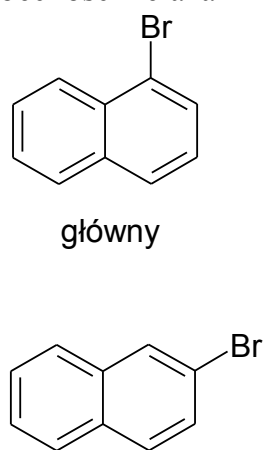
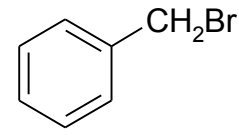
b. Produkt/produkty bromowania związków A i B (nie jest konieczne podawanie/rysowanie enancjomerów do uzyskania pełnej punktacji):

związku A 	związku B diastereoizomery 
--	--

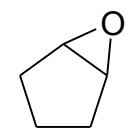
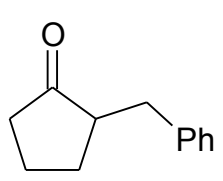
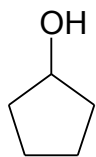
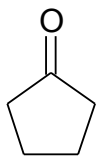
c. Schemat reakcji Dielsa-Aldera:



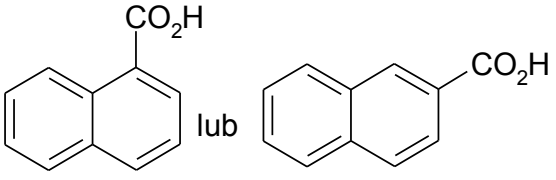
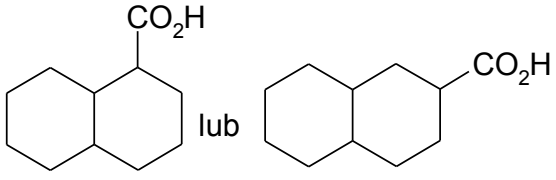
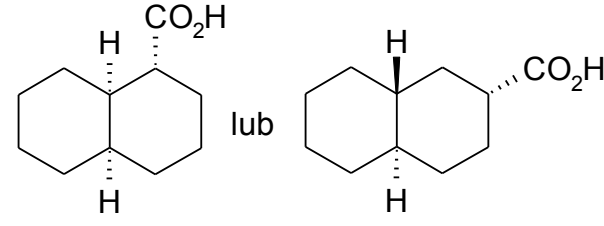
d. Produkty monobromowania związków **C** i **D**:

C - w obecności żelaza  główny	D - w obecności żelaza ślady	D – wolnorodnikowo 
--	---	--

e. Wzory związków **P1** – **P5**

P1 	P2 izomer <i>trans</i>	P5 
P3 	P4 	

f. Wzory związków **P6** i **P7**

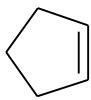
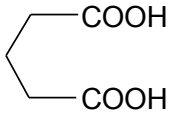
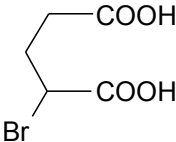
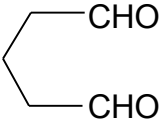
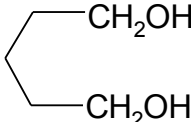
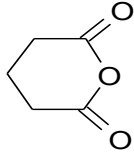
związek P6 	związek P7 
Liczba wszystkich możliwych stereoizomerów związku P7 z uwzględnieniem enancjomerów: 8 stereoizomerów (zawiera 3 centra stereogeniczne) (cztery diastereoizomery i cztery odpowiadające im enancjomery)	Enancjomer P7, w którym wszystkie centra stereogeniczne mają konfigurację <i>R</i> 

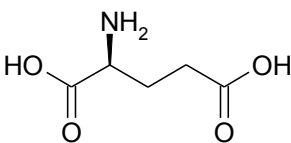
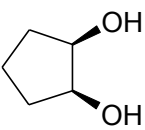
Punktacja:

a. Za podanie wzorów węglowodorów A , B , C i D	4 × 2,0 pkt. = 8,0 pkt.
b. Za podanie wzorów produktów bromowania związków A i B	3 × 0,5 pkt. = 1,5 pkt.
c. Za napisanie schematu reakcji Dielsa-Aldera	1,0 pkt.
d. Za wzory produktów monobromowania związków C i D w obecności Fe Za podanie wzoru produktu rodnikowego bromowania związku D	2 × 1,0 pkt. = 2,0 pkt. 0,5 pkt.
e. Za wzory związków P1 , P2 i P5 Za wzory związków P3 i P4	3 × 1,0 pkt. = 3,0 pkt. 2 × 0,5 pkt. = 1,0 pkt.
f. Za podanie struktury produktu P6 Za podanie struktury produktu P7 (stereochemia nie jest punktowana) Za podanie liczby stereoizomerów produktu P7 Za narysowanie odpowiedniego enancjomeru związku P7	1,0 pkt. 1,0 pkt. 0,5pkt. 0,5 pkt.

RAZEM: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.			b.
A 	B 	C 	$\delta = 2,8$ ppm – H2, H5 (dwie równocenne grupy metylenowe przy atomach węgla α) $\delta = 2,0$ ppm – H3 (środkowa grupa metylenowa, kwintet – sprzężenie z czterema równocennymi protonami)
E 	F 	G 	

c.	d.	e.	f.	g.
IV.			Związek D nie jest chiralny (forma mezo).	Ogrzewanie z utworzeniem bezwodnika cyklicznego.

Punktacja:

a. Za poprawne wzory związków A , B , C , E , F , G	6 × 2 pkt. = 12 pkt.
b. Za poprawną interpretację widma $^1\text{HNMR}$ związku G	1 pkt.
c. Za wskazanie skutecznej metody rozdziału (IV)	1 pkt.
d. Za poprawny wzór kwasu L-glutaminowego	2 pkt.
e. Za poprawny wzór związku D	2 pkt.
f. Za wskazanie, że związek D nie jest chiralny	1 pkt.
g. Za poprawne wskazanie czynnika reakcji B → G	1 pkt.

RAZEM 20 pkt.