



ETAP I

29.11.2014

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Stopień dysocjacji

Stopień dysocjacji α , definiujemy jako stosunek liczby moli (lub stężenia) substancji, która uległa dysocjacji, do całkowitej liczby moli (lub stężenia) tej substancji w roztworze..

Stała dysocjacji pewnego słabego, jednoprotowego kwasu HA_1 wynosi $K_{a1} = 9,0 \cdot 10^{-7}$, a jego całkowite (analityczne) stężenie w roztworze oznaczane jest jako $c_{\text{HA}1}$.

Uwaga: we wszystkich obliczeniach pomiń autodysocjację wody.

Polecenia:

- a. (2 pkt.)* Oblicz stopień dysocjacji i pH roztworu tego kwasu o stężeniu $c_{\text{HA}1} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, stosując uzasadnione uproszczenia.
- b. (4 pkt.)* Oblicz stopień dysocjacji i pH roztworu, który otrzymano przez wprowadzenie do kolby miarowej $5,0 \text{ cm}^3$ roztworu tego kwasu o stężeniu $c_{\text{HA}1} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i dopełnienie wodą do objętości 500 cm^3 . Rozważ, czy w tym przypadku można zastosować uproszczenia przyjęte w punkcie *a*.
- c. (2 pkt.)* Oblicz, dla jakiego stężenia $c_{\text{HA}1}$ tego kwasu stopień dysocjacji przekroczy graniczną wartość $\alpha = 0,05$, od której stosowanie uproszczonego wzoru na obliczenie stopnia dysocjacji zaczyna być obarczone zbyt wysokim błędem, aby uznać go za prawidłowy.
- d. (6 pkt.)* Oceń czy roztwór kwasu o takiej stałej dysocjacji może wykazywać $\text{pH}=4$, jeżeli kwas jest zdysocjowany w 20% ? Jeśli nie, to jaką wartość $\text{p}K_a$ powinien mieć jednoprotowy kwas, aby spełniać te warunki ($\text{pH}=4,00$ i stopień dysocjacji 20%)?
- e. (6 pkt.)* Stała dysocjacji pewnego innego słabego, jednoprotowego kwasu HA_2 wynosi $K_{a2} = 9,0 \cdot 10^{-6}$, a jego całkowite (analityczne) stężenie wynosi $c_{\text{HA}2}$. Dla jakiego stosunku stężeń obu kwasów $c_{\text{HA}1}$ oraz $c_{\text{HA}2}$ (w oddzielnych roztworach) stopień dysocjacji tych kwasów będzie taki sam ? Czy jest możliwa jedna para takich stężeń czy więcej?

ZADANIE 2

Określanie składu mieszaniny przez rozkład termiczny

Mieszaninę **M** składającą się z uwodnionego siarczanu(VI) wapnia (związek **A**) oraz bezwodnego węglanu wapnia podzielono na trzy części i każdą z nich wygrzewano przez około 24h. W poniższej tabeli przedstawiono temperatury wygrzewania próbek, wyznaczone ubytki masy oraz skład stałej mieszaniny poreakcyjnej.

	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Temperatura wygrzewania	100 °C	200 °C	1000 °C
Ubytek masy	9,9 %	13,2 %	29,4%
Skład mieszaniny poreakcyjnej	związek B + węglan wapnia	związek C (faza krystaliczna C1) + węglan wapnia	związek C (faza krystaliczna C2) + związek D

Na podstawie dodatkowych badań stwierdzono, że sól **B** oraz związek **C** w odmianie krystalicznej **C1** mają zdolność wiązania wody, natomiast związek **C** krystalizujący w odmianie **C2** praktycznie nie reaguje z wodą.

Polecenia:

- a. (4 pkt.)* Oblicz skład mieszaniny **M** wyrażając go w % masowych.
- b. (6 pkt.)* Podaj wzory związków **A**, **B**, **C** oraz **D**. Odpowiedź krótko uzasadnij lub potwierdź stosownymi obliczeniami.
- c. (3 pkt.)* Podaj równania wszystkich reakcji chemicznych zachodzących podczas ogrzewania mieszaniny **M**.
- d. (4 pkt.)* Podaj nazwę głównego składnika gipsu budowlanego i krótko wyjaśnij zasadę jego działania.
- e. (3 pkt.)* Jak nazywamy zjawisko występowania tego samego związku chemicznego w postaci różnych odmian krystalicznych, którego przykładem może być związek **C** tworzący odmiany krystaliczne **C1** oraz **C2**? Jak nazywamy to zjawisko w odniesieniu do pierwiastków chemicznych?

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

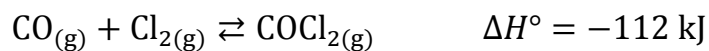
Ca – 40,08 g/mol, S – 32,06 g/mol, O – 16,00 g/mol, C – 12,01 g/mol, H – 1,008 g/mol

ZADANIE 3

Reguła Le Chateliera i Brauna

Jedną z modelowych reakcji, mogącą zilustrować regułę przekory jest synteza fosgenu. Dla zoptymalizowania wydajności tworzenia fosgenu, konieczne jest zastosowanie odpowiedniego ciśnienia i temperatury oraz katalizatora. Rozwiązując niniejsze zadanie, zapoznasz się z termodynamiczną charakterystyką tej reakcji i zastosowaniem do niej reguły Le Chateliera i Brauna.

Synteza fosgenu przebiega, w obecności katalizatora, zgodnie z równaniem:



Bezwymiarowa ciśnieniowa stała równowagi tej reakcji, w temperaturze 800 K, wynosi $K_p = 0,700$.

Mieszaninę 1 mola tlenku węgla(II) i 1 mola chloru przetrzymywano, w obecności katalizatora, w reaktorze w temperaturze 800 K aż do osiągnięcia stanu równowagi pod całkowitym ciśnieniem $p_{\text{całk}} = 1 \text{ bar}$.

Polecenia:

- A. (2,5 pkt.) Zapisz wyrażenia na bezwymiarową ciśnieniową stałą równowagi K_p tej reakcji i stałą K_x – wyrażoną przez ułamki molowe reagentów.
- B. (7,5 pkt.) Wyznacz równowagowy skład mieszaniny gazowej (w ułamkach molowych) i wartość stałej K_x w temperaturze 800 K.
- C. Określ, jak zmieni się skład układu (w ułamkach molowych) oraz wartości stałych K_p i K_x , jeśli:
- (2 pkt.) wzrośnie temperatura układu, z zachowaniem stałego całkowitego ciśnienia $p_{\text{całk}}$;
 - (2 pkt.) wzrośnie całkowite ciśnienie, z zachowaniem stałej temperatury $T = 800 \text{ K}$;
 - (3 pkt.) zostanie dodany gaz obojętny (He), z zachowaniem stałej objętości i temperatury ($V, T = \text{const}$);
 - (3 pkt.) zostanie dodany gaz obojętny (He), z zachowaniem stałego ciśnienia całkowitego i temperatury ($p_{\text{całk}}, T = \text{const}$).

Każdą z odpowiedzi **a-d** zwięźle uzasadnij. Przyjmij, że wszystkie reagenty zachowują się jak gazy doskonałe. Ciśnienie standardowe $p^0 = 1 \text{ bar}$.

ZADANIE 4

Różnorodność związków organicznych

Związki organiczne **A**, **B**, **C**, **D** i **E** mają taki sam wzór elementarny (empiryczny).

Związek **A** w warunkach normalnych jest gazem, łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Tworzy polimer w postaci białego proszku, z którego można łatwo uzyskać monomer jako źródło związku **A** w wielu reakcjach chemicznych. Jego roztwór wodny o stężeniu ok. 40 % używany jest do konserwacji preparatów biologicznych.

Bezwodny związek **B** jest cieczą (temperatura topnienia 16°C). Jego roztwory wodne o stężeniach 1 – 20 % są używane w przemyśle spożywczym i w gospodarstwach domowych jako przyprawa oraz środek konserwujący. Tworzy się w wyniku tzw. kwaśnienia wina, ale w przemyśle chemicznym jest produkowany w dużych ilościach z surowców pochodzących z ropy naftowej lub z metanolu i tlenu węgla w procesie katalitycznym.

Związek **C** jest produktem naturalnym, występującym w kwaśnym mleku, w kiszonej kapuście, w kiszonych ogórkach oraz w tkankach zwierzęcych. Cząsteczka tego związku zawiera jeden asymetryczny atom węgla (centrum stereogeniczne).

Związek **D** o masie molowej większej od masy molowej związku **C** o 30 g/mol nie jest produktem naturalnym i zawiera w cząsteczce cztery drugorzędowe grupy hydroksylowe położone względem siebie w pozycji *trans*.

Do związków naturalnych należy związek **E**. Między innymi występuje on we krwi, wraz z którą jest dostarczany do komórek jako materiał energetyczny. Stanowi składnik takich związków naturalnych jak skrobia, celuloza, glikogen, sacharoza i wielu innych.

Związki **A** i **E** wykazują pozytywny wynik w próbie Trommera.

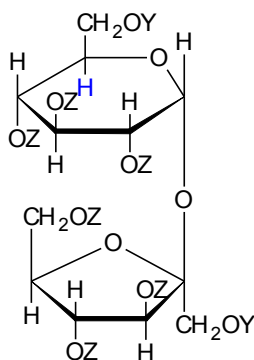
Polecenia:

- a.* (5 pkt.) Podaj wzory sumaryczne związków **A**, **B**, **C**, **D** i **E**.
- b.* (4 pkt.) Podaj wzory strukturalne (półstrukturalne lub szkieletowe bez uwzględniania konfiguracji) związków **A**, **B**, **C** i **E**.
- c.* (4 pkt.) Podaj nazwy systematyczne albo zwyczajowe związków **A**, **B**, **C** i **E**.
- d.* (1 pkt.) We wzorze związku **C** zaznacz gwiazdką asymetryczny atom węgla (centrum stereogeniczne).
- e.* (1 pkt.) Podaj wzór strukturalny związku **D** z uwzględnieniem konfiguracji.
- f.* (1 pkt.) Czy związek **D** jest czynny optycznie?
- g.* (2 pkt.) We wzorze związku **E** zaznacz gwiazdkami wszystkie asymetryczne atomy węgla (centra stereogeniczne).
- h.* (2 pkt.) Zapisz równania reakcji związku **A** oraz związku **E** z Cu(OH)₂ w próbie Trommera.

ZADANIE 5

Analiza pochodnej sacharozy

Sacharoza jest wykorzystywana w przemyśle spożywczym głównie jako środek słodzący, ale niektóre z jej pochodnych (przykładem może być analizowany w zadaniu związek **X**, przedstawiony schematycznie na rysunku poniżej) mają inne zastosowania.

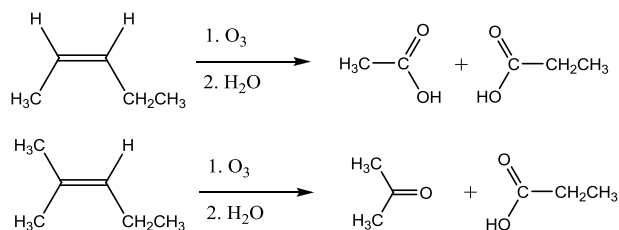


Poniżej podano kilka informacji o związku **X**, które pozwolą na określenie jego struktury:

1. Związek **X** poddano analizie spaleniwowej. W wyniku spalenia 2,298 g (1 mmol) tego związku powstało wyłącznie 6,336 g CO₂ i 2,394 g H₂O.
2. W produktach kwaśnej hydrolizy związku **X** otrzymuje się oprócz cukrów, związki **A** i **B**.
3. Częsteczka związku **A** jest liniowa. Związek **A** nie odbarwia wody bromowej, ale reaguje z mocnymi zasadami tworząc sole. W wyniku reakcji związku **A** z metanolem w środowisku kwaśnym powstaje produkt o masie molowej 270 g/mol.
4. Związek **B** odbarwia wodę bromową. Związek **B** poddano ozonolizie i w produktach wykryto dwa kwasy: CH₃-(CH₂)₇COOH i HOOC-(CH₂)₇-COOH.

Wskazówka: Ozonoliza jest reakcją, która pozwala na określenie położenia wiązania podwójnego w cząsteczce. Reakcja ta prowadzi do rozszczepienia łańcucha alkenu, w wyniku całkowitego rozerwania wiązania podwójnego C=C. Jako produkty reakcji powstają kwasy i/lub ketony.

Przykłady ozonolizy:



Polecenia:

- a.* (3 pkt) Podaj wzór sumaryczny związku **X**, zamieść stosowne obliczenia.
- b.* (2 pkt) Podaj wzór sumaryczny związku **A**, zamieść stosowne obliczenia.
- c.* (1 pkt) Napisz wzór półstrukturalny związku **A**.
- d.* (1 pkt) Napisz schemat reakcji związku **A** z metanolem w środowisku kwaśnym.
- e.* (1 pkt) Podaj nazwę reakcji związku **A** z metanolem.
- f.* (2 pkt) Napisz wzór półstrukturalny związku **B**.
- g.* (2 pkt) Narysuj i nazwij możliwe izomery związku **B**.
- h.* (4 pkt) Narysuj wzory półstrukturalne grup **Y** i **Z**.
- i.* (4 pkt) Dwucukier, stanowiący centralny fragment związku **X**, hydrolizuje w środowisku kwaśnym do glukozy i fruktozy. Wyjaśnij, rysując odpowiednie schematy reakcji, dlaczego D-fruktoza poddana działaniu roztworu wodorotlenku diaminasrebra(I) powoduje powstanie lustra srebrowego (próba Tollensa).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

C – 12 g/mol, H – 1 g/mol, O – 16 g/mol

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP I

29.11.2014

Rozwiązania zadań teoretycznych

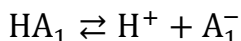
ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

Przyjmujemy, że zapis $[H^+]$ jest poprawny i równoważny z zapisem $[H_3O^+]$.

Przyjmujemy, że granicą stosowalności uproszczonych wzorów na stałą dysocjacji / stężenie jest warunek $\alpha < 0,05$, czyli $c_{HA}/K_a > 400$.

Zgodnie z treścią zadania we wzorach pomijamy autodysocjację wody.

a. Zapiszmy równanie dysocjacji słabego kwasu HA_1 :



Stan równowagi w roztworze słabego kwasu określa wartość stałej dysocjacji K_a :

$$K_{a1} = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]}$$

Zauważając, że $[H^+] = [A_1^-]$, $[HA_1] = c_{HA1} - [H^+]$ (gdzie c_{HA1} to molowe stężenie analityczne kwasu) otrzymujemy:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA1} - [H^+]}$$

Podstawiając zgodnie z definicją stopnia dysocjacji $\alpha_1 = [H^+]/c_{HA1}$ otrzymujemy:

$$K_{a1} = \frac{c_{HA1} \cdot \alpha_1^2}{1 - \alpha_1}$$

Po przekształceniach otrzymujemy równanie:

$$c_{HA1} \alpha_1^2 + K_a \alpha_1 - K_a = 0$$

które pozwala obliczyć stopień dysocjacji dla znanego stężenia kwasu oraz jego stałej dysocjacji.

Dla bardzo małego stopnia dysocjacji ($\alpha < 0,05$) możemy uprościć ww. wzory, otrzymując:

$$K_{a1} = c_{HA1} \alpha_1^2$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_{a1}}{c_{HA1}}}$$

W praktyce, dokonując obliczeń, możemy najpierw użyć uproszczonego wzoru i obliczyć α . Jeśli uzyskana wartość $\alpha < 0,05$, to otrzymany wynik jest z dobrym przybliżeniem prawidłowy. Jeżeli $\alpha \geq 0,05$, to powinniśmy powtórzyć obliczenia używając wzorów nieuproszczonych.

Dla kwasu HA_1 o stężeniu $c_{\text{HA}_1} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($K_{\text{a}1} = 9,0 \cdot 10^{-7}$):

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_{\text{a}1}}{c_{\text{HA}_1}}} = \sqrt{\frac{9,0 \cdot 10^{-7}}{0,10}} = \mathbf{0,0030}$$

Wartość $[\text{H}^+]$ najłatwiej obliczyć mnożąc stężenie kwasu c_{HA_1} przez stopień dysocjacji, czyli:

$$[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,003 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \mathbf{3,52}$$

Obliczenie wartości α_1 oraz pH bez zastosowania ww. uproszczenia prowadzi do identycznych wyników i również jest poprawnym rozwiązaniem tego problemu.

b. W $V = 5 \text{ cm}^3$ kwasu HA_1 o stężeniu $c_{\text{HA}_1} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest $n = c_{\text{HA}_1} \cdot V$ moli tego kwasu:

$$n = c_{\text{HA}_1} \cdot V = 0,01 \cdot 0,0050 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ moli}$$

Po dodaniu wody do objętości $V_2 = 500 \text{ cm}^3$ liczba moli kwasu nie zmienia się. Stężenie kwasu wynosi po rozcieńczeniu:

$$c_{\text{HA}} = \frac{n}{V_2} = \frac{0,00005}{0,5} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Z nieuproszczonego wzoru liczymy stopień dysocjacji:

$$c_{\text{HA}}\alpha^2 + K_{\text{a}}\alpha - K_{\text{a}} = 0$$

$$\alpha = \mathbf{0,091}$$

(Uwaga: używając uproszczonego wzoru

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{a}}}{c_{\text{HA}}}}$$

otrzymujemy $\alpha = 0,096$, co oznacza, że **nie powinniśmy w tym przypadku korzystać ze wzorów uproszczonych**).

$$[\text{H}^+] = 0,0001 \cdot 0,091 = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \mathbf{5,04}$$

c. Przekształcając nieuproszczony wzór z punktu 1 lub 2:

$$K_{\text{a}} = \frac{c_{\text{HA}}\alpha^2}{1 - \alpha}$$

otrzymujemy:

$$c_{\text{HA}} = \frac{K_{\text{a}} \cdot (1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{(9,0 \cdot 10^{-7}) \cdot (1 - 0,05)}{(0,05)^2} = \mathbf{3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

Uwaga: używając uproszczonego wzoru

$$K_a = c_{\text{HA}}\alpha^2$$

otrzymujemy:

$$c_{\text{HA}} = \frac{K_a}{\alpha^2} = \frac{9,0 \cdot 10^{-7}}{(0,05)^2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

co jest wynikiem obarczonym bardzo małym błędem i może zostać uznany za prawidłowy.

d. Dla $\text{pH}=4,00$ $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stopień dysocjacji tego kwasu w roztworze to $\alpha = 0,2$.
Korzystając ze wzoru:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}}\alpha$$

możemy obliczyć stężenie analityczne kwasu:

$$c_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha} = \frac{10^{-4}}{0,2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Równowagi w roztworze tego kwasu muszą także spełniać równanie:

$$K_a = \frac{c_{\text{HA}}\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Podstawiając, sprawdzamy czy równanie jest spełnione:

$$9,0 \cdot 10^{-7} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \cdot (0,2)^2}{1 - 0,2}$$

$$9,0 \cdot 10^{-7} \neq 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$\text{p}K_a$ kwasu spełniającego te założenia:

$$\text{p}K_a = -\log(2,5 \cdot 10^{-5}) = 4,60$$

Nie jest więc możliwe, roztwór tego kwasu o $\alpha=20\%$ wykazywał $\text{pH}=4,00$.

Kwas spełniający te założenia powinien charakteryzować się wartością $\text{p}K_a$ równą 4,60.

e. Korzystając z równania z punktu **a.** :

$$K_a = \frac{c_{\text{HA}}\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Widzimy, że:

$$\frac{K_a}{c_{\text{HA}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Zakładamy, że stopień dysocjacji tych kwasów (1 i 2) jest taki sam ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$), czyli:

$$\frac{K_{a1}}{c_{HA1}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\frac{K_{a2}}{c_{HA2}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Obliczamy stosunek stężeń:

$$\frac{c_{HA2}}{c_{HA1}} = \frac{K_{a2} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}}{K_{a1} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}}$$

$$\frac{c_{HA2}}{c_{HA1}} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

Ponieważ z treści zadania wynika, że $K_{a2} = 10 \cdot K_{a1}$, otrzymujemy ostatecznie:

$$\frac{c_{HA2}}{c_{HA1}} = \frac{10K_{a1}}{K_{a1}} = \frac{10}{1}$$

Oczywiście istnieje więcej niż jedna para stężeń spełniających ten warunek.

Punktacja:

a. Za obliczenie stopnia dysocjacji za pomocą wzoru uproszczonego lub dokładnego	1 pkt.
Za obliczenie pH	1 pkt.
b. Za obliczenie stopnia dysocjacji	1 pkt.
Za rozważenie, czy można zastosować uproszczony wzór	2 pkt.
Za obliczenie pH	1 pkt.
c. Za obliczenie stężenia	2 pkt.
d. Za poprawną odpowiedź na pytanie	3 pkt.
Za obliczenie wartości pKa	3 pkt.
e. Za obliczenie stosunku stężeń	5 pkt.
Za odpowiedź na dodatkowe pytanie	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. Podczas ogrzewania mieszaniny **M** w temperaturze 1000 °C obserwowany ubytek masy jest związany z dehydratacją i rozkładem węglanu wapnia, ponieważ skład chemiczny związku **C** nie ulega zmianie. Załóżmy, że masa mieszaniny **M** wynosi 100 g. Zatem ubytek masy wynoszący $29,4 - 13,2 = 16,2$ g związany jest z wydzieleniem gazowego CO_2 w ilości:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,37 \text{ mola, co równoważne jest masie węglanu wapnia:}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{CaCO}_3} = 36,8 \text{ g}$$

Mieszanina **M** składa się więc z: 36,8% masowych CaCO_3 oraz 63,2% uwodnionego siarczanu wapnia (związek **A**).

- b. Z powyższych rozważań wynika, że związkiem **D** jest tlenek wapnia – CaO .

W wyniku ogrzewania związku **A** – uwodnionego siarczanu wapnia, $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – następuje jego stopniowa dehydratacja i związki **B** oraz **C** są produktami tego procesu. Związek **C** jest bezwodnym siarczanem wapnia – CaSO_4 , nazywanym anhydrytem. *Świadczy o tym fakt, że związek ten nie zmienia swojego składu nawet podczas ogrzewania go do temperatury 1000 °C.*

Zawartość wody w hydratách siarczanu wapnia(VI) – związki **A** i **B** – można wyznaczyć na podstawie ubytków masy obserwowanych podczas procesu ich odwodnienia.

Jeśli założymy, że masa mieszaniny **M** wynosi 100g, to woda stanowi 13,2g. Natomiast masa bezwodnego siarczanu wapnia wynosi $63,2 - 13,2 = 50,0$ g. Zatem stosunek molowy siarczanu wapnia do wody wynosi:

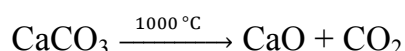
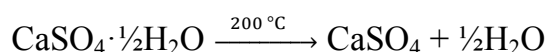
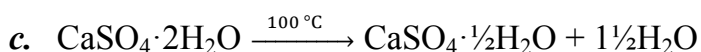
$$n_{\text{CaSO}_4} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaSO}_4}} : \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{50,0}{136,14} : \frac{13,2}{18,02} = 0,37 : 0,73 \approx 1 : 2$$

Związek **A** to dwuwodny siarczan(VI) wapnia – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

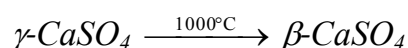
Skład związku **B** obliczamy analogicznie:

$$n_{\text{CaSO}_4} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaSO}_4}} : \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{50,0}{136,14} : \frac{3,3}{18,02} = 0,37 : 0,18 \approx 1 : 0,5$$

Związek **B** to półwodny siarczan(VI) wapnia – $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.



W wyniku ogrzewania bezwodnego siarczanu wapnia w temperaturze około 1000 °C następuje przemiana odmiany $\gamma\text{-CaSO}_4$ w odmianę $\beta\text{-CaSO}_4$:



- d.* Gips budowlany składa się głównie z półwodnego siarczanu(VI) wapnia, który ma zdolność wiązania wody. W wyniku reakcji $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ z wodą powstaje dwuwodny siarczan(VI) wapnia. Masa uzyskana poprzez wymieszanie gipsu z wodą twardnieje na skutek powstających zrośnięć utworzonych kryształów $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- e.* Zjawisko występowania tego samego związku chemicznego w postaci różnych odmian krystalicznych nazywamy polimorfizmem, natomiast w odniesieniu do pierwiastków chemicznych – alotropią.

*Przykładem polimorfizmu są odmiany krystaliczne bezwodnego siarczanu wapnia: odmiana γ - CaSO_4 (faza krystaliczna **C1**) będąca produktem dehydratacji $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ oraz odmiana β - CaSO_4 (faza krystaliczna **C2**) powstająca w wyniku przekształcenia sieci krystalicznej γ - CaSO_4 w temperaturze około 1000 °C.*

Punktacja:

<i>a.</i> Za obliczenie składu mieszaniny M	4 pkt.
<i>b.</i> Za podanie wzorów związków A, B, C oraz D Za uzasadnienie powyższych wzorów / potwierdzenie obliczeniami	4 x 0,5 pkt. = 2 pkt. 4 x 1 pkt. = 4 pkt.
<i>c.</i> Za napisanie zbilansowanych równań reakcji chemicznych zachodzących podczas ogrzewania mieszaniny M	3 x 1 pkt. = 3 pkt.
<i>d.</i> Za podanie głównego składnika gipsu budowlanego Za krótkie wyjaśnienie zasady działania gipsu budowlanego	2 pkt. 2 pkt.
<i>e.</i> Za podanie nazwy zjawiska występowania tego samego związku chemicznego w postaci różnych odmian krystalicznych – polimorfizmu Za nazwanie zjawiska występowania tego samego pierwiastka w postaci różnych odmian krystalicznych – alotropii	1,5 pkt. 1,5 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

$$\text{A. } K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2} \cdot p^0}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}$$

$$K_x = \frac{x_{\text{COCl}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{Cl}_2}}$$

B. Wersja 1:

Reagent	$n_{i,0}$	Δn_i	n_i	x_i	p_i
CO(g)	1	$-\alpha$	$1-\alpha$	$\frac{1-\alpha}{2-\alpha}$	$\frac{1-\alpha}{2-\alpha} p_{\text{calc}}$
Cl ₂ (g)	1	$-\alpha$	$1-\alpha$	$\frac{1-\alpha}{2-\alpha}$	$\frac{1-\alpha}{2-\alpha} p_{\text{calc}}$
COCl ₂ (g)	0	α	α	$\frac{\alpha}{2-\alpha}$	$\frac{\alpha}{2-\alpha} p_{\text{calc}}$
			$\sum n_i = 2-\alpha$		

$$K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2} \cdot p^0}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}} = \frac{\alpha(2-\alpha)p^0}{(1-\alpha)^2 p_{\text{calc}}} = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}$$

Po przekształceniu otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$\alpha^2(K_p + 1) - \alpha \cdot 2(K_p + 1) + K_p = 0$$

Jedno z jego rozwiązań: $\alpha_1 = 1,767$ odrzucamy jako niemające sensu fizycznego i przyjmujemy drugie: $\alpha_2 = 0,233$. Zatem równowagowy skład mieszaniny jest następujący:

$$x_{\text{CO}} = \frac{1-0,233}{2-0,233} = 0,434$$

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{1-0,233}{2-0,233} = 0,434$$

$$x_{\text{COCl}_2} = \frac{0,233}{2-0,233} = 0,132$$

Stała K_x ma więc wartość:

$$K_x = \frac{x_{\text{COCl}_2}}{x_{\text{CO}}x_{\text{Cl}_2}} = \frac{0,132}{(0,434)^2} = 0,700$$

Wersja 2 (krótsza):

Zawodnik może zauważyć bez wykonywania obliczeń, że wobec $p_{\text{całk}} = p^0$ bezwymiarowe wartości K_p i K_x są równe (ponieważ $K_p = K_x (p^0 / p_{\text{całk}})$) i wystarczy prosty bilans ułamków molowych:

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{Cl}_2} + x_{\text{COCl}_2} = 1$$

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{Cl}_2} = x$$

$$x_{\text{COCl}_2} = 1 - 2x$$

prowadzący, po podstawieniu do wyrażenia na K_x :

$$K_x = \frac{x_{\text{COCl}_2}}{x_{\text{CO}}x_{\text{Cl}_2}} = \frac{1-2x}{x^2} = 0,700$$

do równania kwadratowego: $0,700x^2 + 2x - 1 = 0$.

Jego mające sens fizyczny rozwiązanie to $x = 0,434$ (ułamki molowe CO i Cl₂), a zatem ułamek molowy COCl₂ to $1 - 2x = 0,132$.

Obie wersje rozwiązań należy uznać za równoważne.

C.

a. Ciśnieniowa stała równowagi K_p zależy tylko od temperatury. Zgodnie z regułą przekory dla reakcji egzotermicznej ($\Delta H < 0$) wzrost temperatury spowoduje przesunięcie równowagi w lewo, ponieważ wartość stałej K_p zmaleje. Równocześnie zmaleje wartość stałej K_x , ponieważ przesunięcie równowagi w lewo oznacza zmniejszenie ułamka molowego produktu, kosztem wzrostu ułamków molowych substratów. Wynika to także z przekształconej zależności $K_x = K_p (p_{\text{całk}} / p^0)$.

b. Ze względu na to, że substraty zajmują większą objętość niż produkt, zgodnie z regułą przekory wzrost całkowitego ciśnienia spowoduje przesunięcie równowagi w prawo, tzn. wzrost ułamka molowego produktu, kosztem ułamków molowych substratów, co oznacza wzrost wartości K_x . Wartość K_p pozostaje jednak taka sama, ponieważ temperatura nie uległa zmianie. Wzrost K_x można także wykazać na podstawie przekształconej zależności: $K_x = K_p (p_{\text{całk}} / p^0)$

c. Dodatek gazu obojętnego w warunkach izochorycznych powoduje proporcjonalny do liczby jego moli wzrost całkowitego ciśnienia, ale także proporcjonalne obniżenie ułamków molowych wszystkich składników. W rezultacie dotychczasowe ciśnienia cząstkowe reagentów, które odpowiadały stanowi równowagi, nadal mu odpowiadają i nie ma powodu, aby stan równowagi

uległ przesunięciu, tym bardziej, że z powodu utrzymania stałej temperatury wartość stała K_p także nie zmieniła się. Wartość stałej K_x natomiast wzrosła (ze względu na zmianę ułamków molowych reagentów z powodu dodatku helu), co wynika z zależności: $K_x = K_p(p_{\text{całk}} / p^0)$.

(Opcjonalne - niewymagane) dokładniejsze uzasadnienie:

W obecności helu ułamek molowy każdego składnika wyraża się zależnością:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{CO}} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{COCl}_2} + n_{\text{He}}} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

a całkowite ciśnienie, przy założeniu $V, T = \text{const}$, wzrasta do wartości:

$$p_{\text{całk}} = (n_{\text{CO}} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{COCl}_2} + n_{\text{He}}) \frac{RT}{V} = \left(\sum n_i \right) \frac{RT}{V}$$

Równowagowe ciśnienie cząstkowe każdego składnika $p_i = x_i p_{\text{całk}} = n_i(RT/V)$ pozostaje więc takie samo dla każdej ilości dodanego helu, a więc także w jego nieobecności, czyli dodatek helu w warunkach izochorycznych nie wpływa na stan równowagi. Kombinacja ułamków molowych K_x wyraża się równaniem:

$$K_x = \frac{n_{\text{COCl}_2} \cdot \sum n_i}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{Cl}_2}}$$

przy czym suma liczby moli wszystkich składników mieszaniny ($\sum n_i$) jest teraz zwiększona o liczbę moli helu, zatem równowagowa wartość K_x ulega podwyższeniu w miarę dodawania gazu obojętnego.

d. Dodatek gazu obojętnego w warunkach izobarycznych powoduje wzrost objętości układu, z jednoczesnym obniżeniem ułamków molowych wszystkich składników (rozcieńczenie mieszaniny). Ze względu na utrzymywanie stałego ciśnienia, cząstkowe ciśnienia poszczególnych reagentów także ulegają proporcjonalnemu obniżeniu. Przykładowo, zakładając, np. dwukrotne obniżenie każdego z nich (bez zachwiania oryginalnej równowagi) zauważamy, że ich aktualna kombinacja

$$\text{kombinacja } \frac{(p_{\text{COCl}_2}/2)p^0}{(p_{\text{CO}}/2)(p_{\text{Cl}_2}/2)} = \frac{2p_{\text{COCl}_2}p^0}{p_{\text{CO}}p_{\text{Cl}_2}} > K_p = \text{const (ponieważ } T = \text{const}). \text{ Analogicznie,}$$

wartość K_x otrzymana formalnie dla ułamków molowych uzyskanych tylko po rozcieńczeniu mieszaniny, bez przesunięcia stanu równowagi, byłaby również za wysoka. Zatem, aby wartość stałej równowagi $K_p = 0,700$ została zachowana, ciśnienie cząstkowe COCl_2 musi zmaleć, oczywiście kosztem odtworzenia odpowiedniej ilości CO i Cl_2 , co oznacza przesunięcie równowagi w lewo. Stała K_x (wyrażona przez *nowe* równowagowe ułamki molowe reagentów, obliczone z uwzględnieniem ułamka molowego helu w składzie mieszaniny) powinna przy tym pozostać bez zmian, co jest zgodne z zależnością $K_x = K_p(p_{\text{całk}} / p^0)$.

Do uznania odpowiedzi za prawidłową wystarczy powyższe intuicyjne uzasadnienie o przesunięciu równowagi w lewo, przy zachowaniu stałości K_p oraz K_x .

(*Opcjonalne - niewymagane*) dokładniejsze uzasadnienie: z uwagi na obecność helu do jedności sumują się aktualne ułamki molowe *czterech* gazów:

$$x'_{\text{CO}} + x'_{\text{Cl}_2} + x'_{\text{COCl}_2} + x_{\text{He}} = 1$$

przy czym nadal $x'_{\text{CO}} = x'_{\text{Cl}_2} = x'$, a zatem

$$x'_{\text{COCl}_2} = 1 - 2x' - x_{\text{He}}$$

Nowe ułamki molowe reagentów można wyznaczyć rozwiązując równanie kwadratowe:

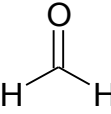
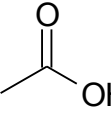
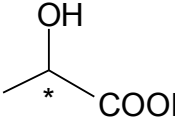
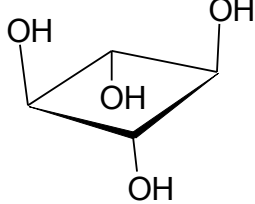
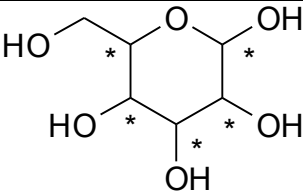
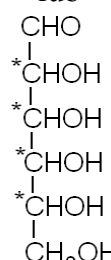
$$K_x = \frac{x'_{\text{COCl}_2}}{x'_{\text{CO}} \cdot x'_{\text{Cl}_2}} = \frac{1 - 2x' - x_{\text{He}}}{(x')^2} = 0,700$$

Przykładowo, dla $x_{\text{He}} = 0,2$ otrzymujemy $x' = 0,356$ (jako mający sens fizyczny jeden z pierwiastków), a zatem $x'_{\text{COCl}_2} = 0,088$. Obniżone ciśnienie cząstkowe COCl_2 wynosi zatem 0,088 bar, a każde z również obniżonych ciśnień cząstkowych CO i Cl_2 : 0,356 bar. W stosunku do oryginalnego stanu równowagi cząstkowe ciśnienie COCl_2 zmalało zatem ok. 1,5 raza, podczas gdy każde z ciśnień cząstkowych CO i Cl_2 – tylko ok. 1,2 raza (z powodu odtworzenia części substratów), zatem izobaryczne rozcieńczenie mieszaniny spowodowało przesunięcie równowagi reakcji w lewo.

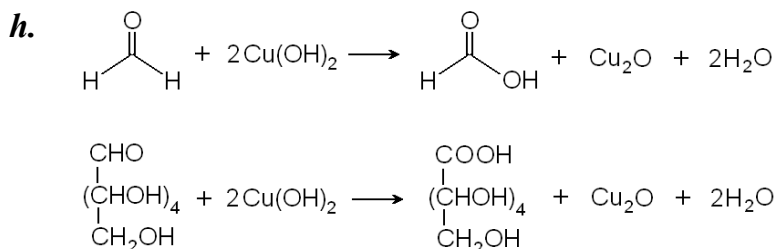
Punktacja:

A. Za wyrażenie na bezwymiarową K_p Za wyrażenie na K_x	1,5 pkt. 1 pkt.
B. Za wyprowadzenie dowolnego poprawnego równania kwadratowego na ułamki molowe Za ułamki molowe każdego gazu Za wartość K_x (uzyskaną dowolnym sposobem rozumowania)	5 pkt. 3 x 0,5 pkt.=1,5 pkt. 1 pkt.
C. a. Wniosek i uzasadnienie b. Wniosek i uzasadnienie c. Wniosek i uzasadnienie d. Wniosek i uzasadnienie	1+1 pkt. = 2 pkt. 1+1 pkt. = 2 pkt. 1,5+1,5 pkt. = 3 pkt. 1,5+1,5 pkt. = 3 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

Związek	a. Wzór sumaryczny	b., d., .e, g. Wzór strukturalny	c. Nazwy
A.	CH ₂ O		metanal, aldehyd mrówkowy, formaldehyd
B.	C ₂ H ₄ O ₂		kwas etanowy, kwas octowy
C.	C ₃ H ₆ O ₃		kwas mlekowy, kwas 2-hydroksypropanowy, kwas β-hydroksypropionowy
D.	C ₄ H ₈ O ₄		—
E.	C ₆ H ₁₂ O ₆	 lub 	D-glukoza, glukoza

f. Nie (Związek **D** nie jest czynny optycznie, jest formą *mezo*).

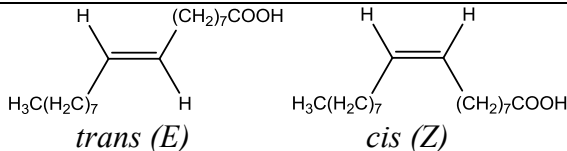
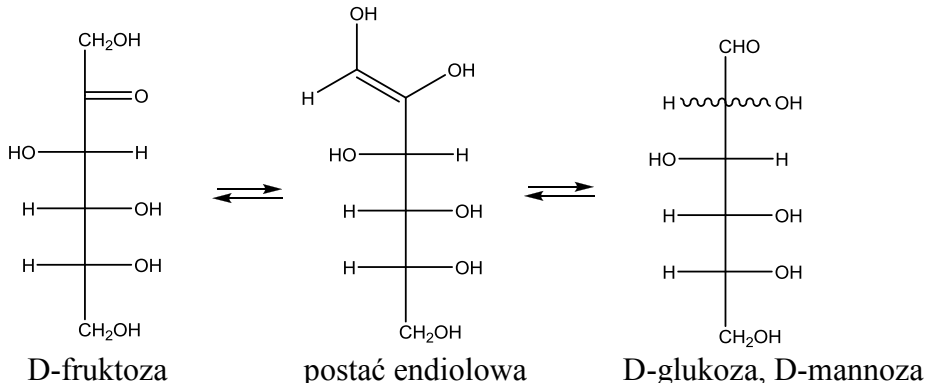
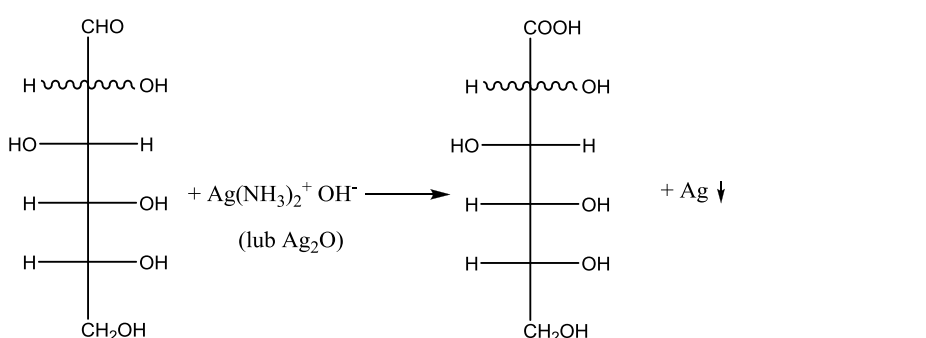


Uwagi dla recenzentów! W odpowiedziach należy uznawać każdy poprawnie zapisany wzór. Na przykład w przypadku glukozy może być to wzór łańcuchowy lub jakkolwiek cykliczny (piranozowy, furanozowy, szkieletowy – jak w rozwiązaniu, Hawortha, konformacyjny), przy czym określenie konfiguracji nie jest wymagane. W zapisie równania próby Trommerna uznawać należy również wersję z solą kwasu jako produktu utlenienia (próbę wykonuje się w roztworze zasadowym). W przypadku reakcji z formaldehydem trzeba też uznawać zapis z dwutlenkiem węgla (lub węglanem) jako produktem.

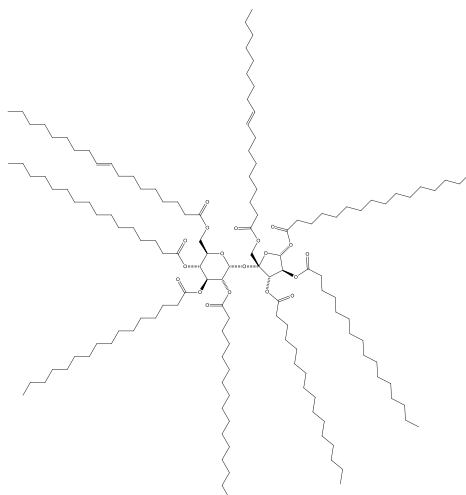
Punktacja:

<i>a.</i> Poprawne wzory sumaryczne związków A, B, C, D i E	5 x 1 pkt. = 5 pkt.
<i>b.</i> Poprawne wzory strukturalne (skrótowe lub szkieletowe bez uwzględniania konfiguracji) związków A, B, C i E	4 x 1 pkt. = 4 pkt.
<i>c.</i> Poprawne nazwy systematyczne albo zwyczajowe związków A, B, C i E	4 x 1 pkt. = 4 pkt.
<i>d.</i> Poprawnie zaznaczony asymetryczny atom węgla (centrum stereogeniczne) we wzorze związku C	1 pkt.
<i>e.</i> Poprawny wzór strukturalny związku D z uwzględnieniem konfiguracji	1 pkt.
<i>f.</i> Odpowiedź „nie” (związek D nie jest czynny optycznie)	1 pkt.
<i>g.</i> Poprawnie zaznaczone gwiazdkami wszystkie asymetryczne atomy węgla (centra stereogeniczne) we wzorze związku E	2 pkt.
<i>h.</i> Poprawnie zapisane równania reakcji związku A oraz związku E z Cu(OH) ₂ w próbie Trommera	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.	W wyniku spalenia 1 mmola związku X powstaje CO₂ i H₂O. Liczba moli CO₂: 6,336 g/44g/mol = 0,144 mola; liczba moli H₂O: 2,394 g/18 g/mol = 0,133 mola, a więc C:H jak 144:266. Liczbę atomów tlenu możemy policzyć z różnicy masy 1mola związku X (2298 g) i masy grupy C₁₄₄H₂₆₆ = (1994 g); 2298–1994=304g/16g/mol = 19 moli (19 at. tlenu) Wzór sumaryczny X: C₁₄₄H₂₆₆O₁₉
b.	Powstający związek A, to kwas (reaguje z mocną zasadą tworząc sól), z metanolem tworzy ester, z którego masy molowej można obliczyć masę molową kwasu 270-14=256 g/mol. Ponieważ związek nie wykazuje reakcji typowych dla związków zawierających wiązanie nienasycone, można wnioskować, że jest to C_nH_{2n}O₂, a n wynosi 16. Wzór sumaryczny związku A: C₁₆H₃₂O₂
c.	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
d.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
e.	Reakcja estryfikacji
f.	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
g.	 <i>trans (E)</i> <i>cis (Z)</i>
h.	Y = -CO(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃ Z = -CO(CH₂)₁₄CH₃
i.	Przejście D-fruktozy (ketozy) w D-glukozę i D-mannożę (aldozy, cukry redukujące)  D-fruktoza postać endiolowa D-glukoza, D-mannoza Schemat reakcji D-aldozy z roztworem wodorotlenku diaminasrebra(I)  D-glukoza, D-mannoza kwas D-glukonowy, kwas D-mannozowy

Związek X jest substytutem TŁUSZCZU. Sterycznie rozbudowana cząsteczka nie jest hydrolizowana w organizmie przez enzymy i przechodzi przez cały układ trawienny nienaruszona, nie dostarczając kalorii (związek typu „zero-kalorii”).



Punktacja:

a. Za przedstawione obliczenia ilości atomów C, H i O we wzorze związku A	3 x 1 pkt. = 3 pkt.
b. Za wzór sumaryczny związku A	1 pkt.
Za obliczenia	1 pkt.
c. Za wzór półstrukturalny związku	1 pkt.
d. Za schemat reakcji (<i>W schemacie reakcji należy uznawać również zapis reakcji bez zaznaczenia, że jest to reakcja odwracalna</i>)	1 pkt.
e. Za nazwę reakcji	1 pkt.
f. Za wzór (w przypadku złego umieszczenia wiązania podwójnego 0p)	2 pkt.
g. Za każdy izomer związku B	2 x 0,5 pkt = 1 pkt.
Za właściwe nazwy (cis, trans, lub E, Z)	2 x 0,5 pkt = 1 pkt.
h. Za każdy wzór grupy Y i Z (w przypadku złego przypisania wzoru do oznaczeń Y, Z, ale przy dobrych wyliczeniach, po 1p, w innych przypadkach 0 pkt.)	2 x 2 pkt = 4 pkt.
i. Za pokazanie przejścia fruktozy w glukozę i mannozę (narysowanie formy endiolowej)	2 pkt.
Za schemat reakcji próby Tollensa	
<i>W zapisie równania próby Tollensa należy uznawać obie wersje: z wodorotlenkiem diaminasrebra(I) lub tlenkiem srebra(I), jak również z solą kwasu jako produktu utlenienia (próbę wykonuje się w roztworze zasadowym).</i>	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.