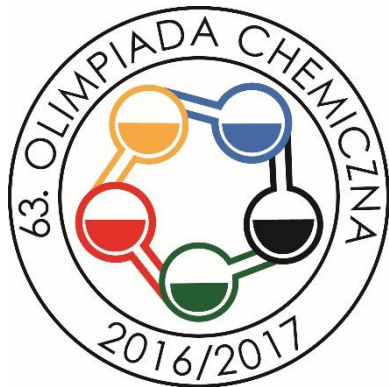




ETAP III

1.04.2017

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Równowagi kompleksowania

Jony metali tworzą z różnymi ligandami związki kompleksowe o zróżnicowanym składzie i trwałości. Rozpatrując tworzenie się kompleksów w roztworach wodnych należy uwzględnić kolejne równowagi, które są ze sobą ściśle powiązane. Niejednokrotnie, ze względu na złożoność tych równowag nie jest możliwe dokładne obliczenie stężeń poszczególnych indywiduów gdyż równania matematyczne opisujące takie układy zawierają zbyt wiele niewiadomych. Umiejętny zapis tych skomplikowanych zależności pozwala jednak na zastosowanie metod numerycznych, w celu dostatecznie dokładnego obliczenia poszukiwanych wartości.

Przykładami wieloetapowej równowagi są procesy tworzenia i rozpadu fluorkowych kompleksów glinu(III). Załóżmy, że do wody wprowadzono początkowo sól zawierającą jako anion tylko kompleks AlF_6^{3-} , który w środowisku wodnym uległ równowagowym przemianom do innych związków kompleksowych glinu(III) z jonami fluorkowymi. Ich sumaryczne stałe trwałości oznaczone są symbolami: β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , β_5 oraz β_6 . W opisie tych równowag pominięto wpływ hydrolizy akwojonów glinu(III) i autodysocjacji wody.

Polecenia:

- a.** (1,5 pkt.) Zapisz wyrażenia na sumaryczne stałe trwałości fluorkowych kompleksów glinu.
- b.** (2 pkt.) Wyraź stężenie sumaryczne glinu c_{Al} oraz równowagowe stężenie wolnego liganda $[\text{F}^-]$ za pomocą stężeń równowagowych poszczególnych indywiduów glinu obecnych w roztworze.
- c.** (3,5 pkt.) Wyprowadź wyrażenia opisujące stężenia jonów glinu $[\text{Al}^{3+}]$ nieskompleksowanych fluorkami oraz poszczególnych kompleksów glinu z fluorkami jako funkcje sumarycznego stężenia glinu c_{Al} , równowagowego stężenia wolnego liganda $[\text{F}^-]$ i odpowiednich stałych trwałości.
- d.** (5,5 pkt.) Korzystając z zależności otrzymanych w punkcie **b**, wyprowadź wyrażenie łączące równowagowe stężenie wolnego liganda $[\text{F}^-]$, sumaryczne stężenie glinu c_{Al} oraz odpowiednie stałe trwałości. Uporządkuj je tak, aby kolejne wyrazy zawierały malejące wykładniki potęg. Czy otrzymane równanie umożliwia proste oszacowanie stężenia wolnego ligandu? Odpowiedź uzasadnij.

Dla wielu związków kompleksowych przyjmuje się upraszczające założenie, że kompleks o maksymalnej liczbie ligandów wykazuje wystarczającą dużą stałą trwałości, aby pominąć istnienie pozostałych kompleksów. Dla sprawdzenia zasadności tego założenia obliczono *przybliżone* równowagowe stężenie wolnego liganda $[F^-]$ w roztworze Na_3AlF_6 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ na dwa sposoby. Wszelkie równania uproszczono przy tym tak, że jedynymi koniecznymi operacjami matematycznymi było pierwiastkowanie/rozwiązywanie równania drugiego stopnia. Pominęto wpływ hydrolizy glinu(III) i autodysocjacji wody.

W **pierwszym** sposobie przyjęto istnienie w roztworze wodnym tylko kompleksu AlF_6^{3-} , który ulega jednoetapowemu rozpadowi na kationy glinu i aniony fluorkowe.

W **drugim** sposobie założono, że jony F^- powstają w wyniku stopniowej dysocjacji tego kompleksu ale istotne znaczenie ma tylko jej pierwszy etap. Na podstawie tego założenia oszacowano stężenie wolnego liganda $[F^-]$.

Wartości odpowiednich stałych trwałości są następujące:

$$\beta_1 = 10^{6,1}, \quad \beta_2 = 10^{11,2}, \quad \beta_3 = 10^{15,0}, \quad \beta_4 = 10^{17,7}, \quad \beta_5 = 10^{19,4}, \quad \beta_6 = 10^{19,7}$$

Polecenia:

- e.* (0,5 pkt.) Zapisz równania reakcji dysocjacji, których równowagi są podstawą oszacowania stężenia wolnego liganda w roztworze, odpowiednio dla pierwszego i drugiego sposobu.
- f.* (2 pkt.) Oblicz przybliżone stężenie wolnego liganda $[F^-]$ na podstawie założenia przyjętego w pierwszym sposobie.
- g.* (3 pkt.) Oblicz przybliżone stężenie wolnego liganda $[F^-]$ na podstawie założenia przyjętego w drugim sposobie. Porównaj wyniki otrzymane oboma sposobami i na tej podstawie wykaż, czy uproszczenie proponowane w pierwszym sposobie można uważać za uzasadnione, czy też konieczne jest przyjęcie sposobu drugiego.
- h.* (3 pkt.) Wiedząc, iż iloczyn rozpuszczalności fluorku wapnia CaF_2 wynosi $K_{so} = 10^{-10,5}$, oblicz maksymalne stężenie jonów wapnia w $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworze Na_3AlF_6 , dla którego nie następuje jeszcze wytrącanie osadu. Jeśli równowagowe stężenia wolnego liganda, $[F^-]$ obliczone oboma sposobami w punkcie *g*, różnią się między sobą, dla każdego z nich oblicz odpowiednie graniczne stężenie $[Ca^{2+}]$ i na tej podstawie uzasadnij wagę wyboru odpowiedniego przybliżenia.

ZADANIE 2

„Egzotyczne” związki azotu

W metalowej rurce umieszczono nadmiar azydku sodu i przepuszczano nad nim gazowy fluor z szybkością 12 litrów na godzinę (mierzona w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1013 hPa). Produkty tej reakcji zależą od temperatury. W reakcji prowadzonej w temperaturze 90°C uzyskano równomolową mieszaninę dwóch izomerów geometrycznych związku **A** – **A1** i **A2** oraz pewien pierwiastek w postaci gazu i stałą sól. Reakcja ta prowadzona w temperaturze 60°C pozwala otrzymać czysty izomer **A1**, a pozostałe produkty są takie same. Izomer ten jest mniej trwały od izomeru **A2** i cechuje się zerowym momentem dipolowym. Opisana metoda pozwala na otrzymywanie w temperaturze 60°C 3,0 g związku **A1** na godzinę.

Gazowy związek **A** oraz gazowy pentafluorek arsenu(V) (silny kwas Lewisa) zostały zmieszane w odpowiednim naczyniu w atmosferze gazu obojętnego i bez dostępu wilgoci, a następnie skroplone w temperaturze –196°C. W wyniku reakcji otrzymano wyłącznie sól **B** w postaci białego proszku. Analiza elementarna tego związku wykazała, że zawiera on 11,83%_{mas} azotu, 56,58%_{mas} fluoru i arsen. Szczegółowe badania pozwoliły stwierdzić, że reakcji ulega wyłącznie izomer **A2**, a sól **B** zawiera kation izoelektronowy z anionem azydkowym.

W reakcji azydku sodu z nadmiarem kwasu stearynowego otrzymano kwas azotowodorowy. Do roztworu soli **B** w bezwodnym fluorowodorze dodano w temperaturze –196°C nadmiar otrzymanego kwasu i otrzymano sól **C** zawierającą 28,93%_{mas} arsenu w postaci anionu identycznego z anionem soli **B**. Badania związku **C** wykonane metodą NMR jąder azotu pozwoliły stwierdzić, że występują w nim trzy nierównocenne jądra azotu. Przeprowadzono drugą syntezę soli **C** z wykorzystaniem azydku sodu zawierającego aniony azydkowe znakowane izotopem ¹⁵N w jednej z pozycji terminalnych (skrajnych). Otrzymano sól **C** znakowaną izotopowo w postaci dwóch izotopomerów tzn. odmian różniących się jedynie położeniem jądra/jąder azotu ¹⁵N.

Polecenia:

- a.* (2 pkt.) Podaj wzór sumaryczny soli **B**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- b.* (5 pkt.) Podaj wzory elektronowe Lewisa jonów wchodzących w skład soli **B** oraz naszkicuj i opisz ich budowę przestrzenną.
- c.* (1 pkt.) Zaproponuj wzór sumaryczny związku **A**.
- d.* (2 pkt.) Zapisz (w formie cząsteczkowej) równanie reakcji azydku sodu z fluorem i oszacuj wydajność otrzymywania związku **A** w temp 60°C.
- e.* (2 pkt.) Zapisz wzór elektronowy związku **A** oraz naszkicuj i opisz struktury przestrzenne izomerów geometrycznych **A1** i **A2**.

f. (1 pkt.) Podaj wzór sumaryczny soli **C**.

g. (1 pkt.) Zapisz w formie jonowej i cząsteczkowej równanie reakcji kwasu azotowodorowego z solą **B**.

h. (1 pkt.) Naszkicuj i opisz budowę przestrzenną cząsteczki kwasu azotowodorowego.

i. (5 pkt.) Podaj wzór elektronowy oraz naszkicuj i opisz budowę przestrzenną kationu wchodzącego w skład soli **C**.

Przy zapisywaniu wzorów elektronowych Lewisa pamiętaj o uwzględnianiu wzorów mezoerycznych, wszystkich istotnych struktur rezonansowych.

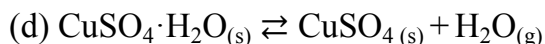
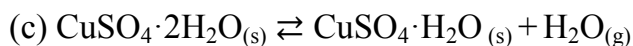
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; N – 14,01; F – 19,00; Na – 22,99; As – 74,92. Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

ZADANIE 3

Termiczny rozkład siarczanu miedzi(II)

Niektóre sole nieorganiczne mogą występować w postaci hydratów (soli uwodnionych). W związkach takich cząsteczki wody są wbudowane w sieć krystaliczną. Niektóre sole tworzą kilka rodzajów hydratów np. węglan sodu może tworzyć hydrat jednowodny $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, siedmiowodny $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, lub dziesięciowodny $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Sole uwodnione są zwykle nietrwałe termicznie. W określonej temperaturze przechodzą w formę mniej uwodnioną lub bezwodną, przy czym w niektórych przypadkach odwodnieniu towarzyszy zmiana barwy. Przykładem takiej soli jest siarczan miedzi(II), który tworzy szereg hydratów $\text{CuSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $n = 5, 3, 2, 1$ oraz formę bezwodną ($n = 0$). Jego hydraty są niebieskie, natomiast sól bezwodna jest bezbarwna, co wykorzystywane jest niekiedy do oceny wilgotności powietrza np. w eksykatorach (szklanych naczyniach do przechowywania próbek wrażliwych na obecność pary wodnej). Równowagi pomiędzy hydratami siarczanu miedzi(II) i fazą gazową zawierającą parę wodną można opisać równaniami reakcjami:



W miarę ogrzewania hydratu pięciowodnego przechodzi on kolejno w hydrat trójwodny, dwuwodny, jednowodny i ostatecznie w sól bezwodną.

Do opróżnionego reaktora stalowego w kształcie walca o promieniu podstawy $r = 5,00 \text{ cm}$ wyposażonego w tłok pozwalający regulować objętość, wprowadzono $1,28 \text{ g CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w

postaci niebieskich kryształów po czym ustawiono położenie tłoka tak aby uzyskać objętość reaktora $V = 1,00 \text{ dm}^3$. Następnie doprowadzono układ do stanu równowagi w stałej temperaturze $T_1 = 400 \text{ K}$.

W tabeli zestawiono wybrane dane termodynamiczne dotyczące niektórych reagentów badanej reakcji (C_p^0 oznacza średnią pojemność cieplną substancji pod ciśnieniem 1000 hPa, w podanym zakresie temperatur):

wzór sumaryczny	$\Delta H_{\text{tw}}^\circ (298 \text{ K})$ [kJ·mol ⁻¹]	$S^\circ (298 \text{ K})$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$C_p^\circ (298\text{-}400 \text{ K})$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
<chem>CuSO4·2H2O</chem>	-1411,2	130,85	171,2
<chem>CuSO4·H2O</chem>	-1085,1	149,80	131,0
<chem>H2O</chem>	-241,80	188,80	28,44

Dodatkowo dane są zależności opisujące równowagową prężność pary wodnej (zastosowana jednostka Pa) w funkcji temperatury równowagowej (zastosowana jednostka K) dla przemiany między odpowiednimi hydratami:

$$(a) \log p_{5/3} = 13,0864 - \frac{2998,91}{T}; \quad (b) \log p_{3/2} = 11,9383 - \frac{2693,86}{T};$$

$$(d) \log p_{1/0} = 10,1759 - \frac{2698,81}{T}.$$

Polecenia:

- (1 pkt.) Napisz wyrażenia na stałe równowagi K_{a-d} badanych reakcji wyrażone poprzez odpowiednie ciśnienia.
- (1,5 pkt.) Dla stałej temperatury T_1 oblicz minimalne wartości ciśnień pary wodnej konieczne dla zapewnienia trwałości substratów w reakcjach a, b i d.
- (9,5 pkt.) Oblicz ciśnienie w reaktorze oraz liczby moli poszczególnych reagentów w stanie równowagi w temperaturze T_1 .
- (5 pkt.) Układ znajdujący się w stanie równowagi w temperaturze T_1 ogrzano do temperatury $T_2 = 600 \text{ K}$. Oblicz ciśnienie w reaktorze oraz liczby moli poszczególnych reagentów w temperaturze T_2 .
- (3 pkt.) Oblicz, o ile cm należy zmienić położenie tłoka w temperaturze T_2 , aby w układzie pojawił się monohydrat.

Uwaga: Gazy należy potraktować jako doskonałe. i przyjąć, że przy zmianie ciśnienia nowy stan równowagi ustala się natychmiastowo. W obliczeniach pominąć objętość fazy stałej.

$$R = 8,314 \text{ J·mol}^{-1}·\text{K}^{-1}$$

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

C – 12,01, S – 32,06, O – 16,00, Cu – 63,50.

ZADANIE 4

Synteza leku przeciwnowotworowego

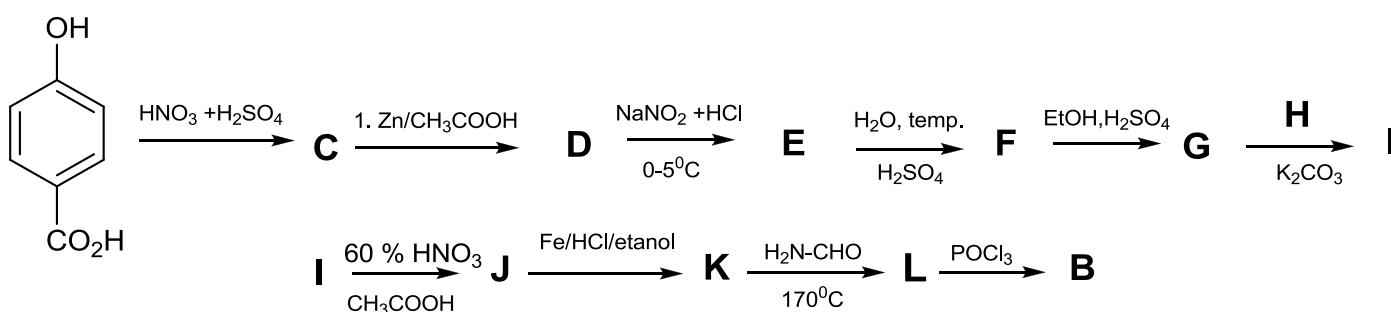
Pewien związek **X** jest nowoczesnym lekiem przeciwnowotworowym stosowanym w selektywnej terapii zaawansowanego niedrobnokomórkowego raka płuc i raka trzustki. Cechą charakterystyczną budowy chemicznej tego związku jest obecność w strukturze jego cząsteczki pewnego aromatycznego układu heterocyklicznego. Wzór sumaryczny leku **X**: $C_{22}H_{23}N_3O_4$

Synteza leku **X** polega na prostej kondensacji (ogrzewaniu w etanolu) dwóch związków **A** i **B**.

Informacje o związku **A**:

- ✓ wzór sumaryczny C_8H_7N ;
- ✓ w widmie ^{13}C NMR tego związku widoczne są dwa sygnały w zakresie 76-84 ppm, oraz 6 sygnałów w zakresie 115-146 ppm;
- ✓ w widmie 1H NMR występują następujące sygnały δ (ppm): 3,0 (1H), 3,7 (2H) oraz w obszarze 6,7-7,1 ppm cztery jednoprotoneowe sygnały ($4 \times 1H$).
- ✓ związek **A** można otrzymać w wyniku kilkietapowej syntezy wychodząc z *m*-bromoaniliny.

Związek **B** można otrzymać w poniższym cyklu syntetycznym wychodząc z kwasu 4-hydroksybenzoesowego:



Kwas 4-hydroksybenzoesowy poddaje się działaniu mieszaniny stężonych kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI). Powstający produkt **C** zadany pyłem cynkowym w obecności kwasu octowego przekształca się w związek **D**. Związek **D** w reakcji z kwasem azotowym(III) ($NaNO_2 + HCl$, $0-5^\circ C$) przechodzi w nietrwały związek **E**, który ogrzewany w wodzie z dodatkiem kwasu siarkowego(VI) tworzy kwas **F**. Kwas **F** ogrzewany z etanolem wobec kwasu siarkowego(VI) przechodzi w produkt **G**, który następnie poddaje się reakcji z dwukrotnym nadmiarem bromku alkilowego **H** o wzorze C_3H_7BrO (w którego widmie 1H NMR występują następujące sygnały δ : 3,30 (s,3H), 3,54 (t,2H) i 3,87 (t,2H) /s, singlet; t, tryplet/) otrzymując związek **I**.

Związek **I** w reakcji z kwasem azotowym(V) (60 % kwas azotowy w kwasie octowym) tworzy produkt **J**. W widmie 1H NMR związku **J** występują dwa singletowe sygnały δ : 7,52 i 7,82 ppm o

stosunku intensywności 1 : 1 pochodzące od protonów usytuowanych w pozycji *para* względem siebie. Ze związku **J** w wyniku redukcji żelazem w kwasie chlorowodorowym w środowisku etanolu powstaje związek **K**.

Związek **K** ogrzewany z formamidem (170 °C) ulega cyklizacji do związku **L** o wzorze sumarycznym $C_{14}H_{18}N_2O_5$. Cykliczny produkt **L** poddany działaniu odczynników chlorujących, np. $POCl_3$, przekształca się w drugi z głównych substratów służących do wytworzenia leku **X** - związku **B** o wzorze sumarycznym $C_{14}H_{17}ClN_2O_4$.

Dokładna analiza produktu **B** wskazuje, że może on zawierać trzy zanieczyszczenia **B1**, **B2** i **B3**. Po ich rozdzieleniu stwierdzono, że **B1** i **B2** są izomerami o wzorze sumarycznym $C_{13}H_{14}Cl_2N_2O_3$, natomiast **B3** ma wzór sumaryczny $C_{12}H_{11}Cl_3N_2O_2$.

Polecenia:

- a.* (3,5 pkt.) Podaj wzór szkieletowy związku **A**. Zaznacz na wzorze odpowiednimi literami (podanymi poniżej) atomy węgla i wodoru odpowiadające grupom sygnałów w podanych zakresach widm ^{13}C NMR: **a** – 115–146 ppm, **b** – 74–86 ppm, 1H NMR: **c** –6,7–7,1 ppm, **d** – 3,0 ppm, **e** – 3,7 ppm.
- b.* (5 pkt.) Narysuj wzory szkieletowe związków **C**, **D**, **E**, **F** i **G**.
- c.* (2 pkt.) Narysuj wzór szkieletowy bromku alkilowego **H**. We wzorze zaznacz atomy, które w widmie 1H NMR odpowiadają trójprotonowemu singletowemu sygnałowi przy δ 3,30 ppm.
- d.* (3 pkt.) Narysuj wzory szkieletowe związków **I**, **J**, i **K**.
- e.* (3 pkt.) Narysuj wzór szkieletowy produktu cyklizacji **L** i jego odmiany tautomerycznej oraz wzór związku **B**.
- f.* (3 pkt.) Narysuj wzory szkieletowe związków **B1**, **B2** i **B3**.
- g.* (1,5 pkt.) Podaj wzór szkieletowy leku **X** wiedząc, że w widmie ^{13}C NMR tego związku widoczne są nadal dwa sygnały w zakresie 76-84 ppm pochodzące od atomów węgla obecnych w związku **A**.

Tabela pomocnicza Typowe przesunięcia chemiczne w widmach ^{13}C NMR, δ (ppm):

otoczenie atomów węgla	200+	180	160	140	120	100	80	60	40	20
alkan, CH-CR ₃									10-50	
allil, =C-CH; benzyl Ph-CH-; Ca-keton CH-C=O									40-55	
alkin C≡C-H							70-110			
halogenek alkilu -CH-X								55-80		
eter/alkohol/ester CH-O							60-80 acetal: 90-100			
nitryl, R-C≡N						110-120				
alken =C-H				120-160						
C-aromatyczny, Ph-H			115-170							
aldehyd, keton RC(=O)-H	>200									
kwas karboksylowy RCO ₂ H i pochodne: chlorki, estry, bezwodniki		165-190								

ZADANIE 5

Układy heterocykliczne

W skórze pewnej południowoamerykańskiej zaby wykryto trujący alkaloid (związek **X**). Duże zainteresowanie tym związkiem wynika ze stwierdzonych właściwości przeciwbólowych, kilkaset razy silniejszych od działania morfiny.

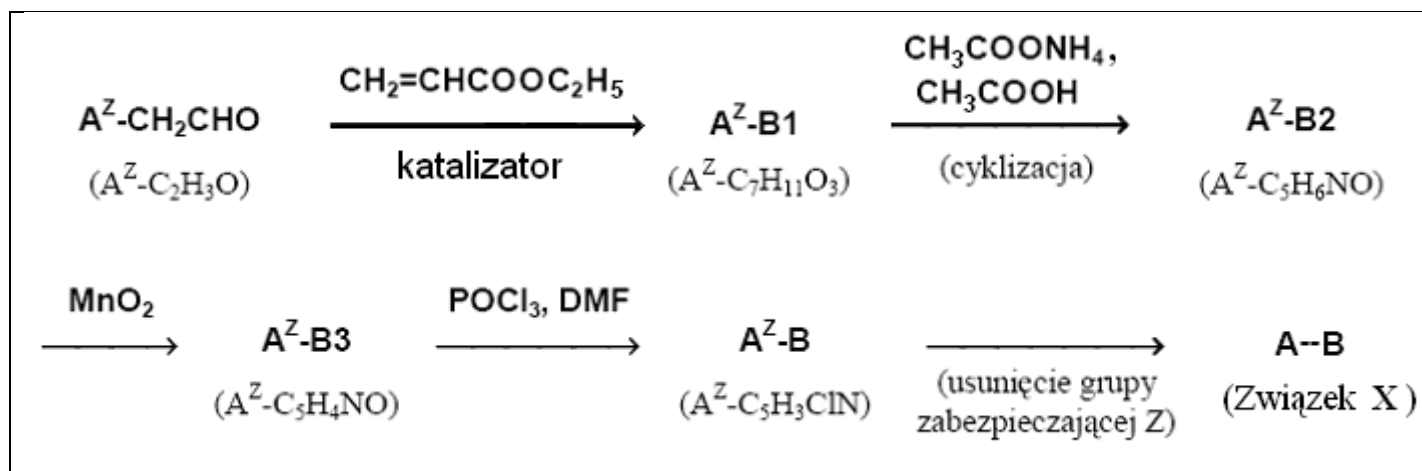
Analiza elementarna związku **X** wykazała następujący skład (w procentach masowych):

C-63,31 %, H-6,23 %, N-13,43 %, Cl-17,03 %.

W strukturze związku **X** można wyróżnić dwa fragmenty heterocykliczne **A** i **B** połączone ze sobą pojedynczym wiązaniem C–C, przy czym **A** jest nasyconym układem heterobicyklicznym, a **B** układem heteroaromatycznym. Związek **X** w wyniku działania silnych utleniaczy ulega w części fragmentu **A** degradacji, w wyniku której powstaje jeden z izomerów kwasu chloronikotynowego (zawierający w sobie fragment **B**). Po hipotetycznym rozerwaniu wiązania C–C między fragmentami **A** i **B** oraz po wprowadzeniu atomu wodoru w miejsce fragmentu **B** powstałby achiralny związek **AH**. Standardowe widmo ^{13}C NMR związku **AH** wykazuje tylko dwa sygnały o wyraźnie różnych intensywnościach. W wyniku próby chemicznej z kwasem azotowym(III) ze związku **AH** tworzy się żółto zabarwiony związek nitrozowy.

Aby otrzymać związek **X** można do chiralnego substratu **A^Z-CH₂CHO** (gdzie **Z** oznacza odpowiednią grupę blokującą) zawierającego fragment **A** dobudować stopniowo fragment **B**, zgodnie ze Schematem 1.

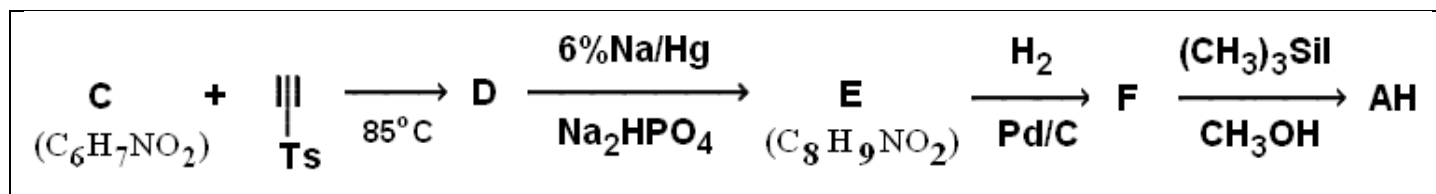
Schemat 1



Związek **A^Z-B1** wykazuje pozytywne wyniki w próbach Trommera i Tollensa.

Związek **AH** można otrzymać w wyniku cykloaddycji Dielsa-Aldera z udziałem *N*-pochodnej pirolu (związek **C**) według Schematu 2.

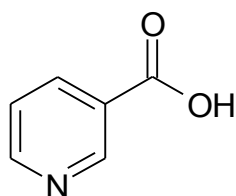
Schemat 2



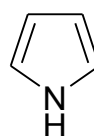
Dodatkowe informacje:

DMF = *N,N*-dimetyloformamid, Ts = grupa *p*-toluenosulfonylowa

(-SO₂C₆H₄CH₃), (CH₃)₃SiI = jodotrimetylosilan (jodek trimetylosililu).



kwask nikotynowy



pirol

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

H – 1, C – 12, N – 14, Cl – 35,5

Polecenia:

- a.* (2 pkt.) Podaj wzór sumaryczny związku **X**.
- b.* (2 pkt.) Podaj wzór strukturalny związku **AH**.
- c.* (4 pkt.) Podaj wzory strukturalne reszt **B1**, **B2**, **B3** i **B** występujących odpowiednio w związkach **A^Z-B1**, **A^Z-B2**, **A^Z-B3** oraz **A^Z-B**.
- d.* (4 pkt.) Podaj wzory strukturalne związków **C**, **D**, **E** i **F**.
- e.* (2 pkt.) Narysuj wzór strukturalny właściwego izomeru kwasu chloronikotynowego tworzącego się w wyniku utleniania związku **X**.
- f.* (4 pkt.) Narysuj wzór strukturalny związku **X** wiedząc, że atom węgla związany bezpośrednio z fragmentem **B** wykazuje konfigurację absolutną *R*; również konfiguracja *R* występuje na sąsiednim do niego centrum stereogenicznym.

PUNKTACJA: łącznie 100 pkt.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP III

01.04.2017

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.

$$\beta_1 = \frac{[\text{AlF}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]} \quad \beta_2 = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^2} \quad \beta_3 = \frac{[\text{AlF}_3]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^3}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{AlF}_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^4} \quad \beta_5 = \frac{[\text{AlF}_5^{2-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^5} \quad \beta_6 = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6}$$

b. Stężenie sumaryczne glinu równa się sumie stężeń równowagowych poszczególnych kompleksów i jonów glinu nieskompleksowanych fluorkami:

$$c_{\text{Al}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlF}^{2+}] + [\text{AlF}_2^+] + [\text{AlF}_3] + [\text{AlF}_4^-] + [\text{AlF}_5^{2-}] + [\text{AlF}_6^{3-}]$$

Równowagowe stężenie wolnego (niezwiązanego w kompleksy) liganda jest wprost powiązane ze stężeniami wszystkich form poza AlF_6^{3-} .

$$[\text{F}^-] = [\text{AlF}_5^{2-}] + 2[\text{AlF}_4^-] + 3[\text{AlF}_3] + 4[\text{AlF}_2^+] + 5[\text{AlF}^{2+}] + 6[\text{Al}^{3+}]$$

c. Z wyrażenia na stężenie sumaryczne glinu i poszczególne stałe trwałości kompleksów otrzymuje się wzory na stężenia równowagowe poszczególnych kompleksów glinu i jonów glinu nieskompleksowanego fluorkami:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{c_{\text{Al}}}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6}$$

$$[\text{AlF}^{2+}] = \frac{c_{\text{Al}}\beta_1[\text{F}^-]}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6}$$

$$[\text{AlF}_2^+] = \frac{c_{\text{Al}}\beta_2[\text{F}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6}$$

$$[\text{AlF}_3] = \frac{c_{\text{Al}}\beta_3[\text{F}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6}$$

$$[\text{AlF}_4^-] = \frac{C_{\text{Al}}\beta_4[\text{F}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6}$$

$$[\text{AlF}_5^{2-}] = \frac{C_{\text{Al}}\beta_5[\text{F}^-]^5}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6}$$

$$[\text{AlF}_6^{3-}] = \frac{C_{\text{Al}}\beta_6[\text{F}^-]^6}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6}$$

- d. Korzystając ze wzorów na stężenia równowagowe poszczególnych indywiduów oraz z wyrażenia łączącego stężenie wolnego liganda $[\text{F}^-]$ ze stężeniami równowagowymi tych indywiduów otrzymuje się:

$$[\text{F}^-] = C_{\text{Al}} \left(\frac{\beta_5[\text{F}^-]^5 + 2\beta_4[\text{F}^-]^4 + 3\beta_3[\text{F}^-]^3 + 4\beta_2[\text{F}^-]^2 + 5\beta_1[\text{F}^-] + 6}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5 + \beta_6[\text{F}^-]^6} \right)$$

Grupując wyrazy, równanie opisujące zależność stężenia wolnego liganda od stężenia sumarycznego glinu i stałych trwałości przybiera postać równania siódmego stopnia.

$$\beta_6[\text{F}^-]^7 + \beta_5[\text{F}^-]^6 + (\beta_4 - \beta_5 C_{\text{Al}})[\text{F}^-]^5 + (\beta_3 - 2\beta_4 C_{\text{Al}})[\text{F}^-]^4 + (\beta_2 - 3\beta_3 C_{\text{Al}})[\text{F}^-]^3 + (\beta_1 - 4\beta_2 C_{\text{Al}})[\text{F}^-]^2 + (1 - 5\beta_1 C_{\text{Al}})[\text{F}^-] - 6C_{\text{Al}} = 0$$

Równanie takie nie ma ogólnych rozwiązań analitycznych; konieczne jest stosowanie obliczeń numerycznych przeprowadzanych przez komputer. Jest ono zbyt złożone, by w prosty sposób móc oszacować stężenie wolnego liganda obecnego w roztworze.

W równowagach w roztworach wodnych zachowana jest zależność, taka, że stopień równania jest równy liczbie powiązanych ze sobą równowagami indywiduów - przy pominięciu autodysocjacji wody, hydrolizy i innych reakcji ubocznych, które znacznie komplikują rozważaną równowagę.

- e. Równanie reakcji dysocjacji będące podstawą obliczeń według sposobu pierwszego:



Według sposobu drugiego:



f.

$$\beta_6 = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6}$$

Po podstawieniu danych i niewiadomej do wyrażenia na β_6 otrzymujemy równanie:

$$10^{19,7} = \frac{0,1 - x}{x \cdot (6x)^6}$$

Biorąc pod uwagę bardzo wysoką wartość stałej trwałości, słuszne staje się przybliżenie: $0,1 - x \approx 0,1$. Umożliwia ono analityczne rozwiązanie uproszczonego równania.

$$10^{19,7} = \frac{0,1}{46656 \cdot x^7}$$

$$x = \sqrt[7]{\frac{0,1}{46656 \cdot 10^{19,7}}}$$

$$x = [\text{Al}^{3+}] = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Ze stechiometrii reakcji ostatecznie otrzymano przybliżone stężenie wolnego liganda $[\text{F}^-]$.

$$6 \cdot x = [\text{F}^-] = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

- g.** Dodatkowa równowaga dysocjacji stopniowej opisana jest stopniową stałą trwałości (tworzenia) ostatniego kompleksu, która równa się ilorazowi odpowiednich sumarycznych stałych trwałości.

$$K_6 = \frac{\beta_6}{\beta_5} \quad K_6 = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{AlF}_5^{2-}][\text{F}^-]}$$

Do powyższego wyrażenia podstawiono dane i niewiadomą, zgodnie ze stechiometrią reakcji. Wartość stopniowej stałej trwałości nie pozwala na zastosowanie przybliżenia i konieczne jest rozwiązanie równania kwadratowego.

$$10^{0,3} = \frac{0,1 - y}{y \cdot y}$$

$$10^{0,3} \cdot y^2 + y - 0,1 = 0$$

$$y = 0,085 \text{ i } y = 0,587$$

Otrzymano dwa pierwiastki równania kwadratowego, z których tylko jeden posiada sens fizyczny. Tym samym przybliżone stężenie wolnego liganda $[\text{F}^-]$ wyniosło:

$$[\text{F}^-] = 0,085 \text{ mol/dm}^3$$

Różnice między dwoma sposobami są znaczące i pogłębiają się wraz ze zwiększaniem stężenia początkowego. Dokładniejsze oszacowanie stężenia wolnego liganda uzyskano stosując drugi sposób. Sumaryczna stała trwałości kompleksów zawiera informację zbiorczą o stopniowych stałych. Obliczanie stężenia jonów tylko na jej podstawie pomija istnienie wszystkich form pośrednich, co z kolei prowadzi do znacznych błędów. Jest to uzasadnione tylko w sytuacjach, gdy kompleks o najwyższej liczbie ligandów zdecydowanie przewyższa trwałością wszystkie formy pośrednie.

- h.** Przybliżone stężenia wolnego liganda obliczone na dwa sposoby wynoszą odpowiednio $[\text{F}^-] = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ oraz $[\text{F}^-] = 0,085 \text{ mol/dm}^3$.

Iloczyn rozpuszczalności fluorku wapnia wyrażony jest następującym równaniem:

$$K_{so} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 10^{-10,5}$$

Tym samym maksymalne stężenie jonów wapnia w roztworze bez wytrącania osadu wynosi:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{so}}{[\text{F}^-]^2}$$

Dla stężenia fluorków obliczonego sposobem pierwszym:

$$[\text{Ca}^{2+}]_1 = \frac{K_{so}}{[\text{F}^-]_1^2} = \frac{10^{-10,5}}{(1,43 \cdot 10^{-3})^2} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Według sposobu drugiego:

$$[\text{Ca}^{2+}]_2 = \frac{K_{so}}{[\text{F}^-]_2^2} = \frac{10^{-10,5}}{(0,085)^2} = 4,38 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

Stosunek stężeń wolnego liganda $[\text{F}^-]$ obliczonych z różnym przybliżeniem wynosi $\frac{[\text{F}^-]_2}{[\text{F}^-]_1} \approx 59$ co oznacza, że dokładniejsza metoda dała wynik około 59 razy wyższy. Jeżeli tak otrzymane wartości stężeń są stosowane do dalszych obliczeń w wyrazach potęgowych, kolejne wyniki różnią się jeszcze bardziej. Stosunek stężeń jonów wapnia wynosi $\frac{[\text{Ca}^{2+}]_1}{[\text{Ca}^{2+}]_2} \approx 3540$, co pokazuje, że zbyt uproszczony sposób obliczenia stężenia wolnego liganda doprowadził do 3500-krotnego zawyżenia stężenia wolnych jonów wapnia.

Wybór odpowiedniego przybliżenia jest więc kluczowy, gdy na podstawie przybliżonych wyników chcemy wykonać dalsze przekształcenia i obliczenia. W skrajnych przypadkach, źle dobrane przybliżenie może skutkować utratą sensu fizycznego dalszych wyników liczbowych.

Punktacja:

a. Za zapisanie wyrażen na sumaryczne stałe trwałości.	6×0,25 pkt. = 1,5 pkt.
b. Za poprawne wyrażenie stężenia sumarycznego glinu c_{Al} oraz stężenia wolnego liganda $[\text{F}^-]$.	2×1pkt. = 2 pkt.
c. Za poprawne wyrażenie stężenia jonów glinu i poszczególnych kompleksów.	7×0,5 pkt. = 3,5 pkt.
d. Za podanie poprawnego wyrażenia. Za poprawne pogrupowanie. Za odpowiedź i uzasadnienie	3,5 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
e. Za podanie prawidłowych równań.	2×0,25 pkt. = 0,5 pkt.
f. Za poprawne obliczenie według pierwszego sposobu.	2 pkt.
g. Za poprawne obliczenie według drugiego sposobu. Za porównanie i poprawne uzasadnienie.	2 pkt. 1 pkt.
h. Za obliczenie stężeń jonów wapnia dla obu przypadków. Za porównanie różnic i uzasadnienie odpowiedzi.	2×1 pkt. = 2pkt. 1 pkt.
RAZEM	21 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

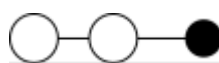
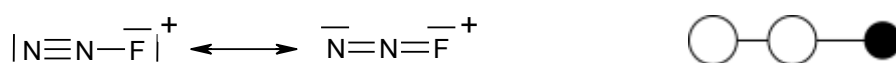
a. Stosunek molowy pierwiastków w soli **B**:

$$\text{N} : \text{F} : \text{As} = (11,8/14,01) : (56,6/19,00) : (31,6/74,92) = 0,8423 : 2,979 : 0,4218 = 2,00 : 7,06 : 1 \approx 2 : 7 : 1$$

Stąd wzór empiryczny soli **B** to $(\text{N}_2\text{F}_7\text{As})_n$

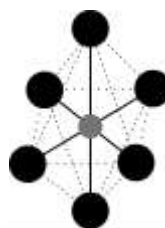
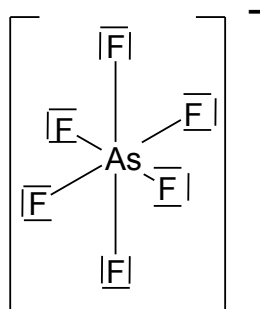
Informacje podane w zadaniu pozwalają stwierdzić, że sól **B** zawiera kation N_2F^+ , który jest izoelektronowy z anionem azydowym N_3^- (obie drobinę zawierają po 16 elektronów walencyjnych), oraz anion heksafluoroarsenianowy(V) AsF_6^- . Wynika stąd, że wzór sumaryczny soli **B** to $\text{N}_2\text{F}_7\text{As}$. Wzór ten można podać również w następującej postaci: N_2FAsF_6 lub $[\text{N}_2\text{F}^+, \text{AsF}_6^-]$.

b. Kation N_2F^+ jest drobiną o budowie liniowej i następującym wzorze elektronowym:

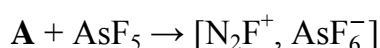


Pierwsza struktura rezonansowa ma dominujący udział w strukturze elektronowej tego jonu.

Anion heksafluoroarsenianowy(V) ma budowę oktaedryczną i następujący wzór elektronowy:



c. Sól **B** powstaje w wyniku reakcji związku **A** i pentafluorku arsenu(V):



Wobec tego wzór sumaryczny związku **A** to N_2F_2 .

d. Reakcja fluoru z azydkiem sodu przebiega według równania:

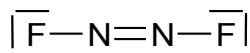


W opisaney metodzie stosuje się nadmiar azydkiu sodu, a więc fluor determinuje ilość otrzymanego N_2F_2 . Korzystając z równania Clapeyrona i przyjmując czas równy 1 godzinie, obliczyć można liczbę moli przereagowanego fluoru:

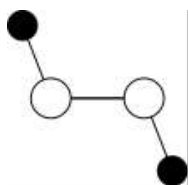
$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$
$$n = \frac{101300 \text{ Pa} \cdot 0,012 \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 0,499 \text{ mol}$$

Z 2 moli fluoru powstaje 1 mol N_2F_2 , czyli z 0,499 mol F_2 powinno powstać 0,250 mol N_2F_2 . W reakcji powstaje natomiast $n = \frac{3,0 \text{ g}}{66,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,0454 \text{ mol } N_2F_2$. Wobec tego wydajność reakcji wynosi $W = \frac{0,0454 \text{ mol}}{0,250 \text{ mol}} \cdot 100\% = 18\%$.

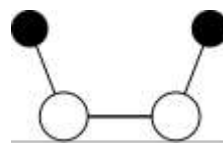
e. Wzór elektronowy Lewisa substancji **A**:



Ze względu na obecność wolnych par elektronowych przy atomach azotu związek ten może występować w postaci dwóch izomerów geometrycznych *trans* i *cis*, z których pierwszy charakteryzuje się zerowym momentem dipolowym (izomer **A1**), a drugi posiada niezerowy moment dipolowy (**A2**). Oba izomery mają płaską budowę i w izomerze **A1** atomy fluoru znajdują się po przeciwnych stronach linii wiązania $N=N$, a w izomerze **A2** po tej samej stronie:



A1



A2

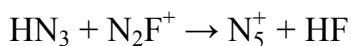
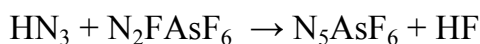
f. Sól **C** powstaje w reakcji kwasu azotowodorowego z solą **B**. Informacje podane w zadaniu pozwalają sądzić, że doszło do reakcji kationów N_2F^+ z kwasem azotowodorowym, której towarzyszyło wydzielenie fluorowodoru. Wzór sumaryczny soli **C** wyglądałby zatem N_5AsF_6 . Zawartość masowa arsenu przy takim wzorze sumarycznym wynosi:

$$w_{As} = \frac{74,92}{5 \cdot 14,01 + 74,92 + 6 \cdot 19,00} = 0,2893 = 28,93\%,$$

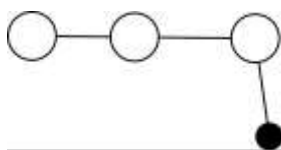
co potwierdza, że związek **C** ma wzór N_5AsF_6 lub $[N_5^+, AsF_6^-]$.

Kation N_5^+ występujący w soli **C**, cząsteczka N_2 oraz anion azydkowy N_3^- są jedynymi znanymi drobinami złożonymi wyłącznie z atomów azotu.

g. Reakcję powstawania soli **C** można zapisać równaniami:



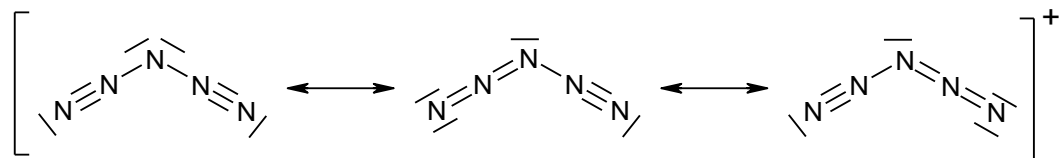
h. Kwas azotowodorowy ma budowę płaską kątową. Atomu azotu ułożone są wzdłuż jednej linii, a wiązanie azot-wodór ułożone jest pod kątem do tej linii (kąt $N-N-H$ wynosi około 110°):



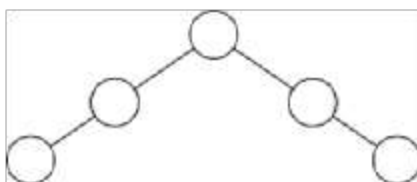
i. Kation N_5^+ powstaje w wyniku reakcji:



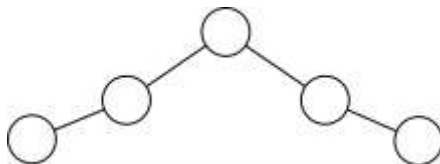
Uwzględniając struktury rezonansowe anionu azydowego i kationu N_2F^+ możemy zapisać następujące wzory mezoмерыczne kationu N_5^+ :



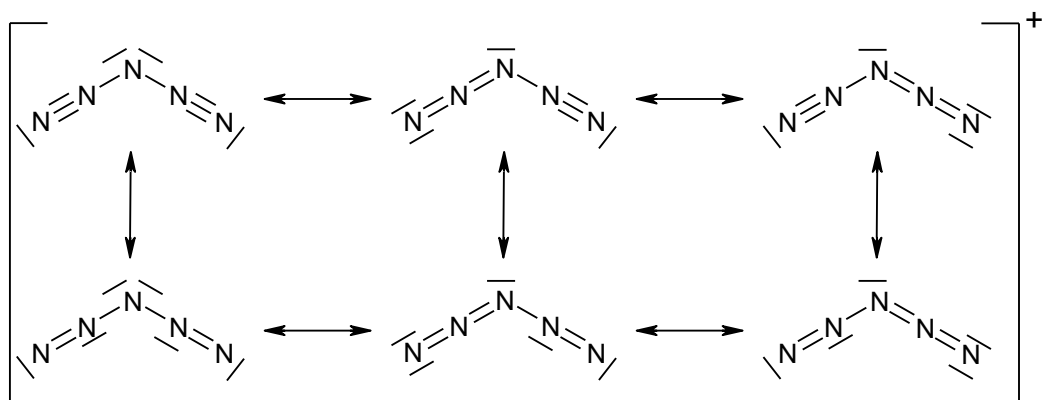
Taki wzór elektronowy Lewisa uwzględnia fakt, że w związku **C** występują trzy nierównocenne jądra azotu (oraz to, że wychodząc ze znakowanego izotopowo azydku sodu otrzymuje się dwa izotopomery kationu N_5^+) i odpowiada płaskiej strukturze o budowie kątowej (kształt odwróconej litery V):



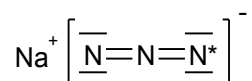
W rzeczywistości budowa przestrzenna kationu N_5^+ jest nieco bardziej złożona co przedstawia poniższy rysunek:



Ramiona litery V są również delikatnie złamane – kąt między „ramionami litery V” wynosi około 110° , a kąty N–N–N w „ramionach litery V” około 170° . Taka budowa cząsteczki oznacza, że istotny wkład mają jeszcze trzy dodatkowe struktury mezoмерыczne:



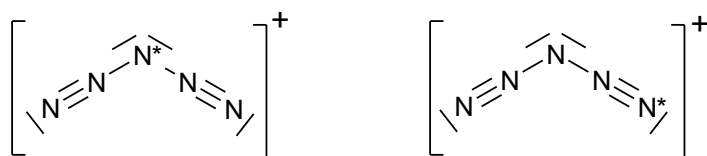
W jednej z prób, do reakcji użyto azydek sodu znakowany azotem ^{15}N (zaznaczonym na rysunkach poniżej gwiazdką) w jednej z pozycji terminalnych (na rysunku zaznaczono tylko jeden ze wzorów mezoemerycznych):



W reakcji z nadmiarem kwasu stearynowego otrzymano zatem dwa izotopomery kwasu azotowodorowego:



W reakcji z solą **B** otrzymano dwa izotopomery kationu N_5^+ :



Punktacja:

a. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego soli B . Za uzasadnienie z obliczeniami.	0,5 pkt. 1,5 pkt.
b. Za podanie wzoru elektronowego kationu N_2F^+ – dwa wzory mezoemeryczne. Za podanie wzoru elektronowego anionu AsF_6^- . Za narysowanie i opisanie budowy przestrzennej kationu i anionu.	$2 \times 1 \text{ pkt} = 2 \text{ pkt.}$ 1 pkt $2 \times 1 \text{ pkt} = 2 \text{ pkt}$
c. Za poprawny wzór związku A .	1 pkt
d. Za zapisanie poprawnej reakcji azydku sodu z fluorem. Za oszacowanie wydajności reakcji otrzymywania związku A .	1 pkt 1 pkt
e. Za podanie poprawnego wzoru elektronowego związku A . Za poprawny opis i rysunki struktur przestrzennych izomerów A1 i A2 .	1 pkt. $2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1 \text{ pkt.}$
f. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego soli C .	1 pkt.
g. Za zapisanie reakcji jonowo i cząsteczkowo.	$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1 \text{ pkt.}$
h. Za poprawny opis i rysunek budowy przestrzennej cząsteczki kwasu HN_3 .	1 pkt.
i. Za podanie wzoru elektronowego kationu N_5^+ (trzy struktury rezonansowe). Za poprawny opis i rysunek budowy przestrzennej kationu N_5^+ .	3 pkt. 2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a.

$$K_a = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)^2$$

$$K_b = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)$$

$$K_c = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)$$

$$K_d = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)$$

b. Odpowiednie ciśnienia obliczamy z równań korelacyjnych podstawiając $T = 400$ K.

$$(a) \log p_{5/3} = 13,0864 - \frac{2998,91}{400}$$

$$(b) \log p_{3/2} = 11,9383 - \frac{2693,86}{400}$$

$$(d) \log p_{1/0} = 10,1759 - \frac{2698,81}{400}$$

$$p_{5/3} = 388150 \text{ Pa}, \quad p_{3/2} = 159956 \text{ Pa}, \quad p_{1/0} = 2685 \text{ Pa}$$

c. Z uwagi na brak równania korelacyjnego dla równowagi pomiędzy $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ i $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ w obliczeniach korzystamy ze stałej równowagi reakcji (c). W pierwszej kolejności, w oparciu o podane w tabeli wartości standardowych entalpii tworzenia reagentów, liczymy wartości standardowej ($p = 10^5$ Pa) entalpii i entropii reakcji w temperaturze 298 K.

$$\Delta H_r^\circ(298 \text{ K}) = -241,8 - 1085,1 + 1411,2 = 84,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta S_r^\circ(298 \text{ K}) = 188,8 + 149,8 - 130,85 = 207,75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

Następnie liczymy standardową ($p = 10^5$ Pa) entalpię $\Delta H_r^\circ(400 \text{ K})$ i entropię $\Delta S_r^\circ(400 \text{ K})$ reakcji w zadanej temperaturze. W tym celu wykorzystujemy wartości obliczone dla $T = 298 \text{ K}$ oraz zmiany entalpii i entropii wywołane zmianą temperatury:

$$\Delta H_1 = C_{p\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^0 (T_1 - T_2) = 171,2 \cdot (298 - 400) = -17462 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = C_{p\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}^0 (T_2 - T_1) = 131 \cdot (400 - 298) = 13362 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = C_{p\text{H}_2\text{O}}^0 (T_2 - T_1) = 28,44 \cdot (400 - 298) = 2901 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_1 = C_{p\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^0 \ln \frac{T_1}{T_2} = 171,2 \cdot \ln \frac{298}{400} = -50,40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = C_{p\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}^0 \ln \frac{T_2}{T_1} = 131 \cdot \ln \frac{400}{298} = 38,56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = C_{p\text{H}_2\text{O}}^0 \ln \frac{T_2}{T_1} = 28,44 \cdot \ln \frac{400}{298} = 8,37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Szukane zmiany wartości entalpii i entropii dla $T = 400$ K obliczymy wykorzystując właściwości tych funkcji polegające na tym, że ich przyrost nie zależy od sposobu realizacji przemiany:

$$\Delta H_r^\circ(400 \text{ K}) = \Delta H_1 + \Delta H_r^\circ(298 \text{ K}) + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 83101 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_r^\circ(400 \text{ K}) = \Delta S_1 + \Delta S_r^\circ(298 \text{ K}) + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 204,26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Zmianę entalpii swobodnej liczymy z wzoru definicyjnego:

$$\Delta G_r^\circ(400 \text{ K}) = \Delta H_r^\circ(400 \text{ K}) - 400 \Delta S_r^\circ(400 \text{ K}) = 1397 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-1397}{8,314 \cdot 400}\right) = 0,6570$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 65700 \text{ Pa}$$

Osiągnięcie takiej wartości ciśnienia wymagałoby wytworzenia pary wodnej w ilości :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} V}{RT} = \frac{65700 \cdot 0,00100}{8,314 \cdot 400} = 0,0198 \text{ mola}$$

Aby powstało tyle pary wodnej musiałoby rozłożyć się $0,0198/3 = 0,0066$ mola hydratu pięciowodnego (więcej niż wyjściowo zawierał układ) do $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.

Całkowity rozkład hydratu pięciowodnego do dwuwodnego powoduje wytworzenie

$$\frac{1,28}{249,5} \cdot 3 = 0,0154 \text{ mola wody.}$$

Z tego wynika, że nie będzie hydratu pięciowodnego i trójwodnego oraz, że musi rozłożyć się (całkowicie lub częściowo) hydrat dwuwodny.

Wprowadzamy niewiadomą „y” - liczbę moli $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w stanie równowagi.

wzór	n_i^o	n_i^r
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0051	$0,0051 - y$
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	y
H_2O	0,0154	$0,0154 + y$

Otrzymujemy równanie:

$$(0,0154 + y)RT = pV$$

Stąd $y = 0,0043$ mola $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pozostanie więc $0,0051 - 0,0043 = 0,0008$ mola $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Utworzy się $0,0043$ mola $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz będzie $0,0154 + 0,0043 = 0,0197$ mola H_2O .

d. Zmiana temperatury wpłynie na ciśnienie równowagowe:

$$\log p_{1/0} = 10,1759 - \frac{2698,81}{600}$$

$$p_{1/0} = 476321 \text{ Pa}$$

Osiągnięcie takiej wartości ciśnienia wymagałoby wytworzenia pary wodnej w ilości :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}V}{RT} = \frac{476321 \cdot 0,001}{8,314 \cdot 600} = 0,0955 \text{ mola}$$

Aby powstało tyle pary wodnej musiałoby się rozłożyć się $0,0955/5 = 0,0191$ mola hydratu pięciowodnego, czyli więcej niż wyjściowa ilość. Stąd wynika, że w układzie nie będzie żadnego z hydratów tylko powstanie sól bezwodna (0,0051 mola) oraz para wodna (0,0255 mola)

$$p = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}RT}{V} = \frac{0,0255 \cdot 8,314 \cdot 600}{0,001} = 127204 \text{ Pa}$$

e. Aby pojawił się hydrat należy tak zmniejszyć objętość, aby uzyskać ciśnienie $p = 476321 \text{ Pa}$.

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{0,0255 \cdot 8,314 \cdot 600}{476321} = 0,267 \text{ dm}^3$$

Odpowiada to wysokości położenia tłoka h_1

$$h_1 = \frac{V_1 h_0}{V_0} = \frac{0,267 \cdot 12,74}{1} = 3,40 \text{ cm}$$

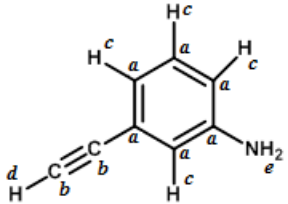
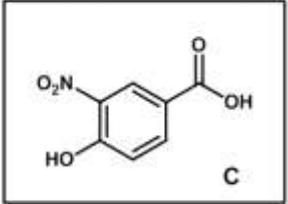
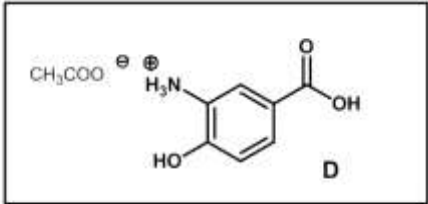
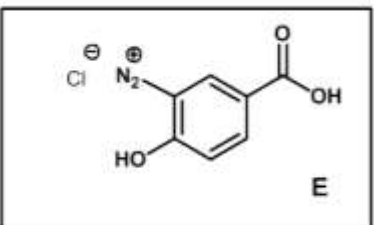
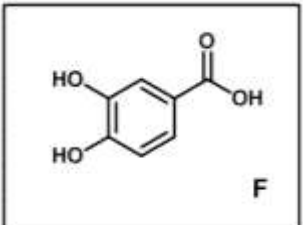
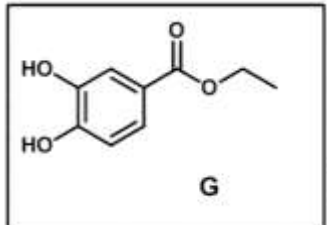
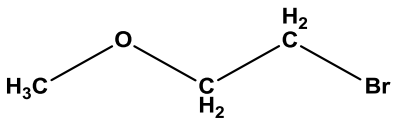
przy czym początkowa wysokość położenia tłoka $h_0 = \frac{1000}{25\pi} = 12,74 \text{ cm}$

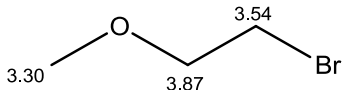
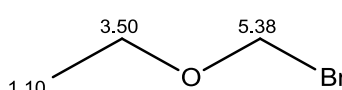
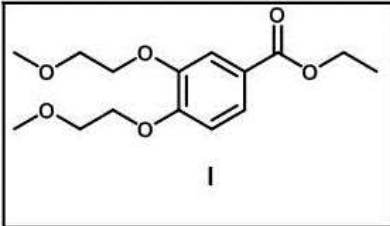
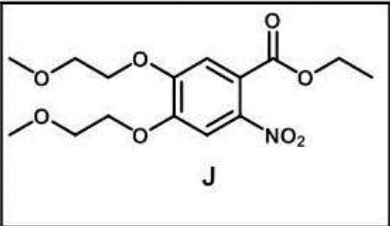
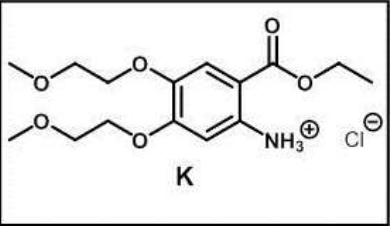
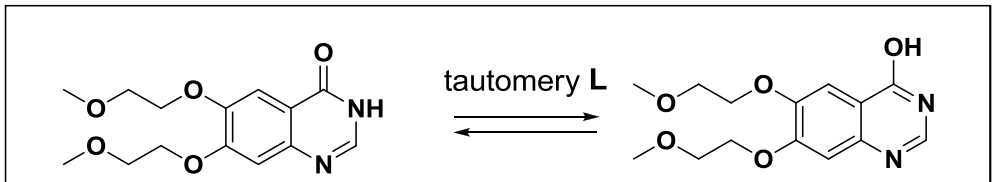
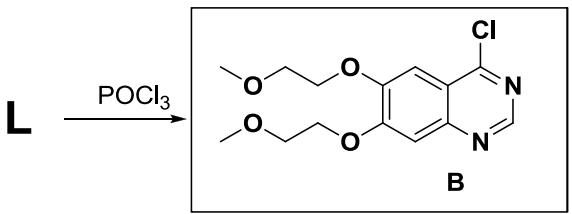
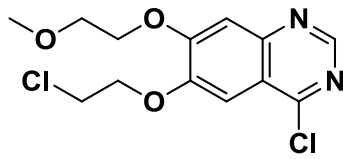
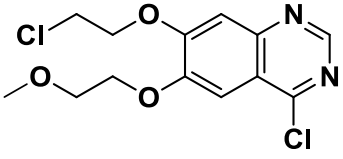
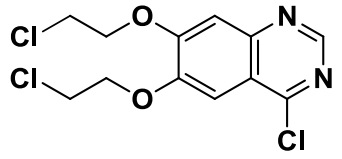
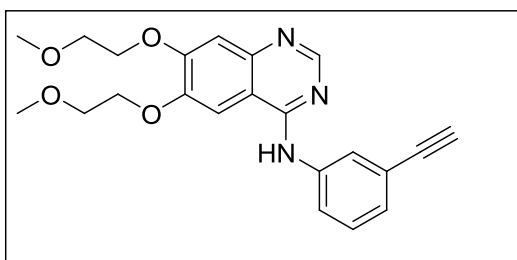
Tłok należy opuścić o $12,74 - 3,40 = 9,34 \text{ cm}$.

Punktacja:

a. Za napisanie poprawnych wyrażeń na K_{a-d} .	4×0,25 pkt. = 1 pkt.
b. Za prawidłowe obliczenie ciśnień.	3×0,5 pkt. = 1,5 pkt.
c. Za obliczenie $\Delta H^\circ_r(400 \text{ K})$ i $\Delta S^\circ_r(400 \text{ K})$. Za obliczenie $\Delta G^\circ_r(400 \text{ K})$. Za obliczenie K . Za obliczenie p równowagowego. Za obliczenie liczby moli każdego reagenta.	2×1,5 pkt. = 3 pkt. 1 pkt. 1 pkt. 1,5 pkt. 3×1 pkt. = 3 pkt.
d. Za obliczenie ciśnienia równowagowego. Za obliczenie liczby moli każdego reagenta. Za obliczenie prawidłowej wartości ciśnienia.	1 pkt. 3×1 pkt. = 3 pkt. 1 pkt.
e. Za obliczenie zmiany wysokości położenia tłoka.	3 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

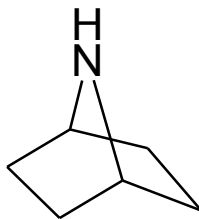
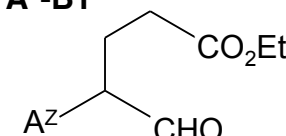
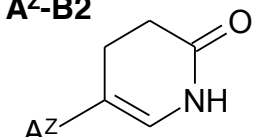
a.	 <i>a</i> atomy C aromatyczne, 115-146 ppm <i>b</i> atomy C alkinowe, 76-84 ppm <i>c</i> protony aromatyczne, 6,7-7,1 ppm <i>d</i> proton alkinowy, 3,0 ppm <i>e</i> protony aminowe, 3,7 ppm
	Związek A: 3-aminofenyloacetylen, (3-etynyloanilina). W widmie ^{13}C NMR widać 8 sygnałów, a więc każdy atom węgla ma inne otoczenie chemiczne. Zakres przesunięć chemicznych 115-146 ppm odpowiada sześciu węglom aromatycznym, a dwa sygnały przy ok. 80 ppm świadczą o obecności różnie podstawionego wiązania potrójnego. W widmie ^1H NMR jednoprotonowy sygnał przy 3,0 ppm odpowiada protonowi alkinowemu, widoczne są jeszcze cztery pojedyncze protony aromatyczne, tak więc dwuprotonowy sygnał przy 3,7 ppm musi pochodzić od grupy aminowej (zgodnie ze wzorem $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$). O izomerze <i>meta</i> świadczy informacja odnośnie drogi syntezy z <i>m</i>-bromoaniliny.
b.	 C  D  E  F  G
c.	(s,3H)  Dla wzoru $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrO}$ w oparciu o informację o ilości sygnałów i stosunek ich intensywności w widmie ^1H NMR (3:2:2) wynikają dwie możliwości: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ lub $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Br}$. Tylko w bromku 2-metoksyetylu występuje trójprotonowy sygnał singletowy (przy 3,30 ppm) od grupy metylowej (w bromku etoksymetylu sygnał końcowej grupy metylowej byłby trypletem a przesunięcie chemiczne występowałoby przy ok. 1 ppm (poniżej dane eksperymentalne)).

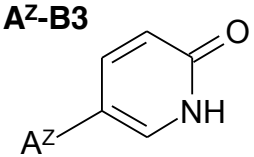
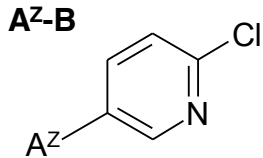
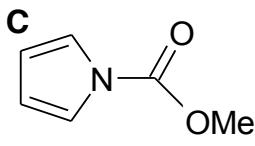
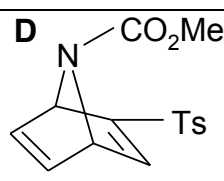
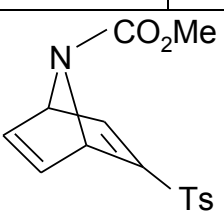
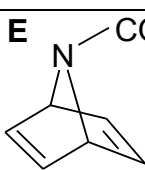
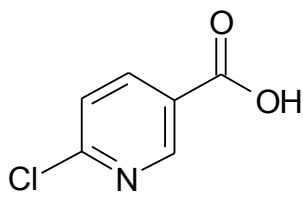
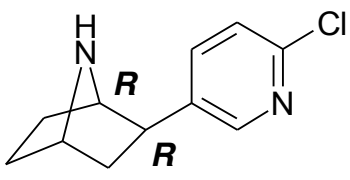
	bromek 2-metoksyetylu: 	bromek etoksymetylu 
d.	 I  J  K	
e.	 tautomery L  L $\xrightarrow{\text{POCl}_3}$ B Cyklizacja K do L (generalnie pochodnych kwasu antranilowego z formamidem) to metoda tworzenia układu aromatycznego heterocyklicznego - układu chinazoliny (jest to reakcja Niementowskiego, polskiego chemika działającego na przełomie XIX i XX wieku).	
f.	Wzory sumaryczne izomerów B1 i B2 wskazują, że następuje zamiana grupy metoksyłowej na atom chloru. Analogicznie można wywnioskować, że w związek B3 powstaje przez zastąpienie dwóch grup metoksyłowych przez atomy chloru.  B1  B2  B3	
g.	Reakcja jest prostym alkiłowaniem aminy odpowiednim „chlorkiem”. Erlotinib $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ 	

Punktacja:

a. Za podanie wzoru szkieletowego związku A . Za prawidłowe wskazanie atomów węgla i wodoru, odpowiadającym grupom sygnałów w podanych zakresach widm ^1H NMR i ^{13}C NMR.	1 pkt. 2,5 pkt.
b. Za podanie wzorów szkieletowych związków C , D , E , F i G .	5×1 pkt. = 5 pkt.
c. Za podanie wzoru szkieletowego bromku alkilowego H i zaznaczenie, które protony w widmie ^1H NMR odpowiadają trójprotonowemu singletowemu sygnałowi przy δ 3,30 ppm.	2 pkt.
d. Za podanie wzorów szkieletowych związków I , J i K .	3×1 pkt. = 3 pkt.
e. Za podanie wzoru szkieletowego produktu cyklizacji L , jego odmiany tautomerycznej oraz związku B .	3×1 pkt. = 3 pkt.
f. Za podanie wzorów szkieletowych związków B1 , B2 i B3 .	3×1 pkt. = 3 pkt.
g. Za podanie wzoru szkieletowego leku X .	1,5 pkt.
RAZEM	21 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$; $63,31 : 12 = 5,276$; $6,23 : 1 = 6,23$; $13,43 : 14 = 0,959$; $17,03 : 35,5 = 0,480$ $5,276 : 0,48 = 10,99$; $6,23 : 0,48 = 12,98$; $0,959 : 0,48 = 2,00$; stąd: C 11, H 13, N 2, Cl 1. Pozostałe dane w zadaniu wskazują, że wyprowadzony wzór elementarny jest wzorem sumarycznym cząsteczki związku X. Związek X to (-)-epibatydyna wyizolowana po raz pierwszy w 1992 r. ze skóry żaby z Ekwadoru <i>Epipedobates tricolor</i> (1 mg z 750 zwierząt).	
b.		Wzór sumaryczny związku AH można wyprowadzić następująco: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$ (wzór sumaryczny związku X) – $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClN}$ (wzór sumaryczny fragmentu B) + H = $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Ponieważ ma być to układ bicykliczny o dużej symetrii z drugorzędową grupą aminową, to te warunki spełnia tylko wzór tu podany. Do takiego samego wniosku prowadzi również uważna analiza wyników reakcji cykloaddycji na Schemacie 2.
c.	A^Z-B1 	A^Z-B2 

		
d.		Obecność grupy elektronoakceptorowej przy atomie azotu w pirolu sprzyja przebiegowi reakcji cykloaddycji i znacznie zmniejsza powstawanie produktów ubocznych wynikających z konkurencyjnej reakcji podstawienia w pozycji C-2 pirolu. A zatem należało wnioskować, że dla reszty $C_2H_3O_2$ ($C_6H_7NO_2 - C_4H_4N = C_2H_3O_2$) tylko grupa $-COOCH_3$ przy atomie azotu spełnia warunki zadania.
	 lub/i 	
e.		
f.		Ten wzór przestrzenny można narysować na wiele różnych sposobów.

Punktacja:

a. Za poprawny wzór sumaryczny związku X .	2 pkt.
b. Za poprawny wzór strukturalny związku AH .	2 pkt.
c. Za poprawne wzory strukturalne związków A^Z-B1, A^Z-B2, A^Z-B3, A^Z-B .	4×1 pkt. = 4 pkt.
d. Za poprawne wzory strukturalne związków C, D, E, F .	4×1 pkt. = 4 pkt.
e. Za poprawny wzór strukturalny kwasu 6-chloronikotynowego.	2 pkt.
f. Za poprawny wzór strukturalny związku X z właściwie przedstawionymi centrami stereogenicznymi. <i>Punkty będą przyznawane za każdą poprawną wersję tego wzoru.</i>	4 pkt.
RAZEM	18 pkt.