



ETAP II

31.01.2020

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Sila jonowa a równowagi w roztworach wodnych

Czynniki wpływające na równowagi jonowe w rzeczywistych roztworach mogą być bardzo złożone i przez to trudne do precyzyjnego opisu. Porównanie rozważań teoretycznych z wynikami doświadczalnymi pozwala na opracowanie odpowiednich modeli, ułatwiających nam zrozumienie przyczyn różnic między wyidealizowanymi i rzeczywistymi roztworami soli.

Jednym z czynników wpływających na złożoność opisu równowag jonowych w roztworach wodnych mocnych elektrolitów są oddziaływania elektrostatyczne między jonami rozpuszczonej i zdysocjowanej soli, których ilościową miarą w teorii Debye'a-Hückela jest tzw. moc jonowa roztworu I . Decyduje ona o współczynnikach aktywności jonów w sposób, który dla rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów ($I < 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) może być wyrażony uproszczoną zależnością (granicznym prawem Debye'a-Hückela):

$$-\log_{10} f_X = Az_X^2 \sqrt{I}$$

gdzie symbol A oznacza stałą charakterystyczną dla rozpuszczalnika, dla wody przyjmującą wartość 0,509 (w temperaturze 298,15 K). W związku z tym wyrażenia na stałe termodynamiczne (takie jak np. iloczyn rozpuszczalności) powinny być zapisywane z użyciem aktywności poszczególnych indywiduów, a nie ich stężeń, w celu zachowania niezależności tych stałych od stężeń poszczególnych substancji, a zachowania jedynie ich zależności od temperatury.

Gwoli ścisłości należy zaznaczyć, iż współczynników aktywności poszczególnych jonów obliczonych zgodnie z modelem teoretycznym nie można zweryfikować doświadczalnie – możliwe jest tylko wyznaczenie średniego współczynnika aktywności dla wszystkich jonów obecnych w roztworze.

Polecenia:

- a. (1 m.) Zakładając stosowalność granicznego prawa Debye'a-Hückla, wyraż aktywność jonu X o stężeniu $[X]$ w funkcji danej siły jonowej roztworu I .*
- b. (3 m.) Oblicz stężenia roztworów chlorku sodu, azotanu(V) baru i heksacyjanożelazianu(II) potasu, jeżeli każdy z nich charakteryzuje się siłą jonową równą $0,0009 \text{ mol dm}^{-3}$.*
- c. (6 m.) Oblicz współczynniki aktywności oraz aktywność jonów sodu, baru i heksacyjanożelazianu(II) w roztworach opisanych w podpunkcie b.*

d. (2 m.) Heksacyjanożelazian(II) cynku charakteryzuje się iloczynem rozpuszczalności wynoszącym $K_{so} = 2,10 \cdot 10^{-16}$. Zakładając dwa modele rozwiązania – z użyciem stężeń oraz aktywności, oblicz odpowiednio minimalne stężenie i minimalną aktywność jonów cynku, dla których rozpoczyna się wytrącanie osadu pod wpływem dodawania soli cynku do roztworu heksacyjanożelazianu(II) z podpunktu *b*. Załóż, że dodatek jonów cynku nie zmieni siły jonowej roztworu i jego objętości.

W podpunkcie *d*. założono, iż dodatek jonów cynku nie zmieni znacząco siły jonowej roztworu, co upraszcza obliczenia. Warto jednak zauważyć, że nie zawsze takie założenia są możliwe.

Do roztworu chlorku baru o stężeniu $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ dodawano siarczan(VI) sodu o takim stężeniu, że wpłynęło to znacząco na siłę jonową roztworu, nie zmieniając praktycznie jego objętości.

e. (2 m.) Wiedząc, że możliwe jest skorzystanie z granicznego prawa Debye’a-Hückla, wyprowadź równanie, w którym jedyną niewiadomą będzie stężenie jonów siarczanowych(VI) odpowiadające sytuacji, gdy iloczyn aktywności jonów Ba^{2+} i SO_4^{2-} zrówna się z iloczynem rozpuszczalności siarczanu(VI) baru ($K_{so} = 1,00 \cdot 10^{-10}$).

f. (2 m.) W roztworach rozpuszczalnych soli srebra(I) oraz wapnia wytrącano osady dodając do nich w nadmiarze, odpowiednio, roztwory chlorku sodu i węglanu sodu. Mimo uwzględnienia aktywności, obliczone teoretycznie rozpuszczalności były mniejsze niż obserwowana w rzeczywistości rozpuszczalność obu trudnorozpuszczalnych soli. Wyjaśnij, co może być przyczyną zaistniałego zjawiska, osobno dla każdego z dwóch przypadków.

ZADANIE 2

Piryt

Piryt jest szeroko rozpowszechnionym minerałem, będącym surowcem do otrzymywania dwutlenku siarki i surówki żelaza. Ze względu na swoją barwę nazywany jest „złotem głupców”. Piryt tworzy kryształy regularne o typie strukturalnym NaCl. W strukturze tego związku jony żelaza obsadzają pozycje jonów sodowych i tworzą regularną sieć najgęstszego upakowania. Warstwy o najgęstszym upakowaniu kul ułożone są w sekwencji ABCABC i obsadzają płaszczyzny sieciowe opisane wskaźnikami Millera (1 1 1). Atomy żelaza w pirycie występują jako niskospinowe, dwudodatnie jony i każdy z nich otoczony jest sześcioma atomami siarki. Środki ciężkości anionów leżą w pozycjach jonów chlorkowych i są ułożone skośnie w stosunku do krawędzi komórki elementarnej. Każdy atom siarki ma w swoim najbliższym otoczeniu trzy jony żelaza. Piryt bardzo często występuje jako faza niestechiometryczna, w której występuje deficyt siarki. Wakancje atomów siarki w sieci krystalicznej (czyli defekty punktowe sieci krystalicznej, będące wynikiem nie obsadzonej pozycji atomu siarki) powodują zmianę koordynacji części atomów żelaza i w dużym stopniu wpływają na właściwości fizyczne takiej fazy. Gęstość stechiometrycznego pirytu, wyznaczona na podstawie danych strukturalnych, wynosi $5,000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Stosując metodę wzrostu kryształów z fazy gazowej przy pomocy transportu chemicznego (CVT) otrzymano izometryczne monokryształy związku **P1** o średnicy kilku milimetrów. Refleksy widoczne na dyfraktogramie proszkowym przypisano do fazy pirytu. Na zmierzonym obrazie dyfrakcyjnym zaobserwowano przesunięcie wszystkich refleksów ku wyższym kątom 2θ w porównaniu z wzorcowym obrazem dyfrakcyjnym. W zakresie kątów 2θ do 50° występowało pięć refleksów przy kątach: $28,55^\circ$, $33,09^\circ$, $37,13^\circ$, $40,82^\circ$ i $47,50^\circ$ (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Próbkę sproszkowanego związku **P1** o masie 349 mg umieszczono w zlewce, dodano 6 cm^3 roztworu bromu w czterochlorku węgla (o stężeniu 40% obj.) i pozostawiono pod przykryciem. Następnie do roztworu dodano 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego(V) i ogrzewano zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym przez około godzinę, po czym odparowano zawartość zlewki praktycznie do sucha. Po ostudzeniu dodano 50 cm^3 wody, splukano ścianki zlewki oraz szkiełko zegarkowe, a następnie do zlewki dodawano roztwór amoniaku o stężeniu 25% aż do uzyskania zasadowego odczynu roztworu. Uzyskany roztwór z osadem przesączono na sączku. Roztwór poddano analizie jakościowej i zidentyfikowano w nim, m.in. jony bromkowe oraz siarczanowe(VI). Osad bardzo dokładnie przemyto i wysuszono, a następnie wyprażono go w temperaturze 1000°C . Masa produktu prażenia wyniosła 240 mg.

Polecenia:

- a.* (1 m.) Podaj wzór sumaryczny pirytu.
- b.* (1 m.) Narysuj wzór elektronowy anionu występującego w pirycie.
- c.* (3 m.) Narysuj komórkę elementarną pirytu i zaznacz w niej położenia jonów żelaza(II).
- d.* (4 m.) Oblicz parametry komórki elementarnej kryształu pirytu (wynik podaj z dokładnością do $0,001 \text{ \AA}$).
- e.* (3 m.) Wyznacz odległości pomiędzy warstwami obsadzonymi jonami żelaza o najgęstszym upakowaniu kul, ułożonych w sekwencji ABCABC.
- f.* (3 m.) Wyjaśnij, dlaczego jony żelaza(II) występujące w stechiometrycznym pirycie są diamagnetyczne.
- g.* (2 m.) Podaj zbilansowane równanie połówkowej reakcji utleniania (w formie jonowej) zachodzącej podczas roztwarzania pirytu za pomocą mieszaniny bromu i kwasu azotowego(V).
- h.* (3 m.) Ustal stechiometrię związku **P1**. Przedstaw odpowiednie obliczenia.
- i.* (3 m.) Oblicz, ile atomów siarki znajduje się w kryształce związku **P1** o pokroju sześcianu i długości krawędzi $5,0 \text{ mm}$.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ oraz następujące wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): H – 1,008; O – 16,00; S – 32,06; Fe – 55,84

ZADANIE 3

Wyznaczanie średniej masy molowej polistyrenu z pomiarów lepkości

Lepkość to wielkość, która określa odporność płynu (np. roztworu) na odkształcenie. Im wyższa lepkość, tym płyn ulega trudniej odkształceniu/przepływowi. Na podstawie pomiarów lepkości można wyznaczyć lepkościowo średnią masę molową polimeru M_η od której zależą jego właściwości użytkowe.

Związek pomiędzy lepkością a średnią masą molową M_η (wyrażoną w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) opisuje równanie:

$$\eta_{\text{lim}} = K (M_\eta)^\alpha, \quad (1)$$

gdzie: η_{lim} to lepkość graniczna, K i α to parametry zależne od rozpuszczalnika i polimeru.

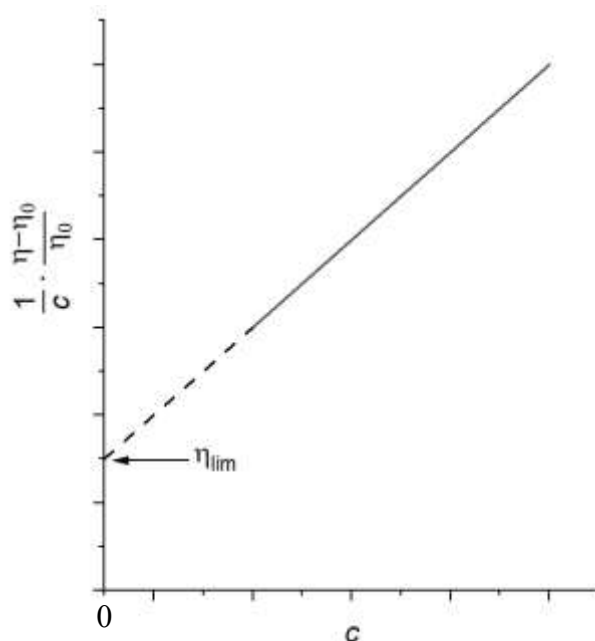
Na lepkość graniczną roztworu polimeru ma wpływ struktura, jaką przyjmuje on w roztworze, którą opisuje parametr α . Dla polimerów w formie prostych łańcuchów/pałeczek (np. dla polimerów jonowych, oddziaływania pomiędzy grupami bocznymi łańcucha mogą powodować wyprostowanie łańcucha głównego polimeru) jego wielkość wynosi 2, a jeżeli przyjmie on formę kłęбка zupełnie nie oddziałującego z otoczeniem, to wielkość ta spadnie do 0. Jeżeli $\alpha = 0,5$, to oddziaływania pomiędzy segmentami łańcucha polimeru oraz pomiędzy cząsteczką polimeru i rozpuszczalnikiem równoważą się. Dla $\alpha \approx 0,8$ (np. dla roztworu polistyrenu w tetrahydrofuranie w $T=30^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,735$) oddziaływania polimeru z rozpuszczalnikiem przeważają nad oddziaływaniami pomiędzy segmentami łańcucha polimeru, w związku z czym cały łańcuch polimeru ulega solwatacji.

Lepkość graniczną wyznacza się z zależności lepkości roztworu η od stężenia polimeru c (Rys.1):

$$\eta_{\text{lim}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0} \right), \quad (2)$$

gdzie η_0 to lepkość czystego rozpuszczalnika, $\eta(c)$ to lepkość roztworu polimeru o stężeniu c , a wielkość $\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0}$ nosi nazwę lepkości względnej (wielkość bezwymiarowa).

Polistyren jest jednym z najstarszych tworzyw termoplastycznych. Wraz ze zwiększaniem masy molowej polistyrenu rośnie jego wytrzymałość na rozciąganie, twardość i odporność na uderzenie. Szeroko rozpowszechnionymi rodzajami polistyrenu są: polistyren ogólnego przeznaczenia (GPPS) oraz polistyren spienialny (EPS). Masa cząsteczkowa spienialnego polimeru styrenowego osiąga nawet $400\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i jest ona o około $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mniejsza od masy cząsteczkowej polistyrenu ogólnego przeznaczenia.



Rys. 1 Wyznaczanie lepkości granicznej.

Polecenia:

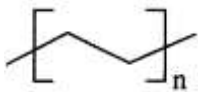
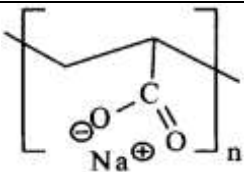
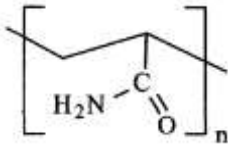
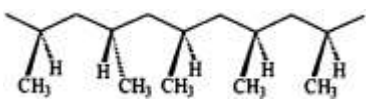
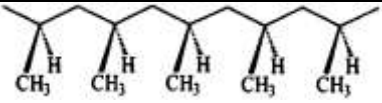
- a.** (5 m.) Na podstawie danych z Tabeli 1, oblicz wartość parametru $\frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0} \right)$ dla każdego z podanych stężeń polistyrenu rozpuszczonego w toluenie. Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do 0,1 cm^3/g .

Tabela 1. Lepkość względna roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C.

stężenie polistyrenu w g/cm^3	lepkość względna roztworu
0,001	1,047
0,002	1,097
0,005	1,263
0,007	1,389
0,010	1,598

- b.** (3 m.) Wyznacz lepkość graniczną dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C korzystając z linijki, arkusza odpowiedzi i wyników uzyskanych w punkcie **a**. Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do 0,1 cm^3/g .
- c.** (3 m.) Dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C parametry K i α wynoszą odpowiednio 0,0088 cm^3/g i 0,750. Korzystając z tych danych oraz z lepkości granicznej otrzymanej w punkcie **b.**, oblicz lepkościowo średnią masę molową polistyrenu. Wynik podaj w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ z dokładnością do pełnych tysięcy.
- d.** (3 m.) Parametry K i α zależą od temperatury. Wiedząc, że dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 20°C parametry K i α wynoszą odpowiednio 0,0122 cm^3/g i 0,722, oblicz lepkość graniczną polimeru o lepkościowo średniej masie molowej obliczonej w punkcie **c.** w temperaturze 20°C. Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do 0,1 cm^3/g .
- e.** (3 m.) Zależność (1) spełniona jest w ograniczonym zakresie mas molowych polimeru. Wykreśl zależność logarytmu lepkości granicznej od logarytmu lepkościowo średniej masy molowej roztworu polistyrenu w tetrahydrofuranie w temperaturze 30°C wiedząc, że:
- (i) dla $M_\eta = 20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ lepkość graniczna wynosi $\eta_{\text{lim}} = 14 \text{ cm}^3/\text{g}$,
 - (ii) jeżeli $M_\eta \leq 20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ to oddziaływania pomiędzy segmentami łańcucha polistyrenu oraz pomiędzy cząsteczką polistyrenu i tetrahydrofuranem równoważą się (oraz $K = 0,10$) (wykreśl prostą dla co najmniej 4 punktów),
 - (iii) dla większych wartości M_η niż 20000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ cały łańcuch polistyrenu ulega solwatacji przez tetrahydrofuran (oraz $K = 0,01$) (wykreśl prostą dla co najmniej 4 punktów).
- f.** (9 m.) Określ, który polimer z każdej z podanej w Tabeli 2. pary, będzie miał większą lepkość graniczną lub podaj, że lepkość graniczna będzie niemal taka sama. Odpowiedź uzasadnij. Załóż taki sam stopień polimeryzacji dla obu polimerów z danej pary.

Tabela 2. Lista polimerów

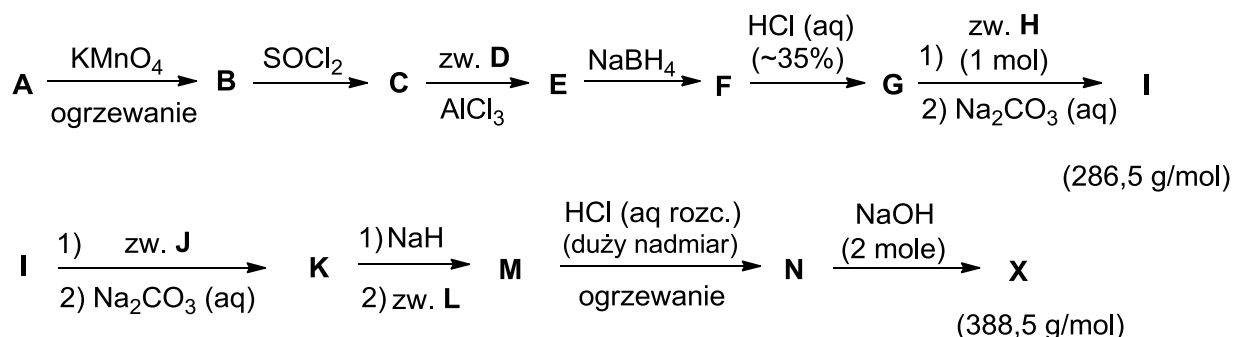
	Polimer 1	Polimer 2	Uwagi
1.	 polietylen	 polistyren	
2.	 poliakrylan	 poliakrylamid	Przyjmij, że parametr K ma zbliżoną wartość dla obu roztworów polimerów. Polimery rozpuszczone w wodnym roztworze NaCl.
3.	 ataktyczny polipropylen (losowe ułożenie grup łańcucha bocznego)	 izotaktyczny polipropylen (grupy łańcucha bocznego po jednej stronie łańcucha głównego polimeru)	$\alpha \approx 0,8$

ZADANIE 4

Wieloetapowa synteza związku farmakologicznie aktywnego

Związek **X** jest substancją aktywną obecną w kilku lekach o działaniu przeciwhistaminowym, stosowanych w łagodzeniu objawów chorób o podłożu alergicznym. Zazwyczaj w farmaceutykach występuje pod postacią soli **N**, w formie racemicznej lub jako enancjomer o konfiguracji absolutnej *R*.

Związek **X** ma masę molową $388,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i zawiera $64,86\%_{\text{mas}}$ węgla, $6,44\%_{\text{mas}}$ wodoru, $7,21\%_{\text{mas}}$ azotu, a resztę stanowi chlor i tlen. Jego strukturę można przedstawić w formie jonu obojnego. Racemiczny **X** został otrzymany w wyniku wieloetapowej syntezy przedstawionej na poniższym schemacie, rozpoczynającej się od utlenienia związku **A**.



Stosowane skróty: *aq* – roztwór wodny; *zw.* – związek

Związek **A** poza węglem i wodorem zawiera jeszcze chlor, który stanowi $28,06\%_{\text{mas}}$. W jego widmie ^{13}C NMR widocznych jest 5 sygnałów, natomiast masa molowa nie przekracza $200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. W wyniku utleniania **A** za pomocą KMnO_4 powstaje związek **B**, w którym zawartość chloru wynosi $22,68\%_{\text{mas}}$.

Związek **D** to węglowodór o temperaturze wrzenia poniżej 100 °C, w którego widmach ^1H i ^{13}C NMR widoczny jest tylko jeden sygnał.

Związek **H** poza węglem i wodorem zawiera jeszcze azot, który stanowi 32,56% jego masy. W widmie ^{13}C NMR tego związku widoczny jest tylko jeden sygnał.

Związek **I** powstaje w wyniku reakcji równomolowych ilości **G** i **H**, a następnie przemycia mieszaniny reakcyjnej wodnym roztworem węglanu sodu. Masa molowa **I** wynosi 286,5 g·mol⁻¹.

Związek **J** ma wzór sumaryczny C₂H₅ClO.

Związek **L**, którego masa molowa wynosi 122,5 g·mol⁻¹, zawiera chlor i może być otrzymany z **J** w wyniku utleniania za pomocą nadmiaru CrO₃, a następnie reakcji z etanolem wobec stężonego kwasu siarkowego.

Polecenia:

a. (10 m.) Podaj wzory sumaryczne związków **X**, **A**, **B**, **H** i **I**.

b. (30 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **N** oraz związku **X**.

A, **D**, i **H** (3 × 3m = 9m), **B**, **E**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **N**, i **X** (9 × 2m = 18m), **C**, **F** i **G** (3 × 1m = 3m)

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

C – 12,0; H – 1,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5.

ZADANIE 5

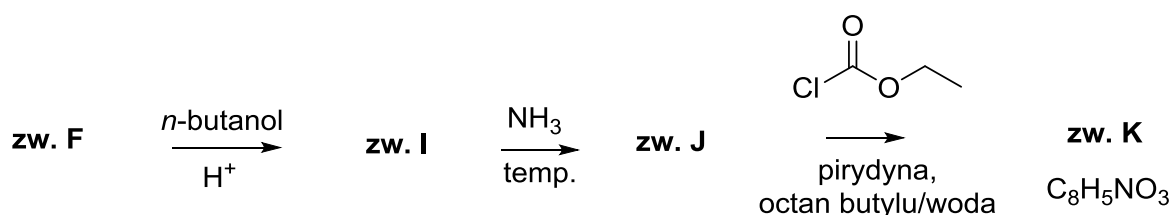
Od fajerwerków do leków przeciwbakteryjnych

Mimo że głównymi składnikami fajerwerków są związki nieorganiczne, materiały te zawierają również związki organiczne, które eksplodując wydają charakterystyczne dźwięki. Niektóre z tych związków organicznych są powszechnie wykorzystywane w syntezie substancji farmaceutycznie czynnych.

Związki A, **B**, **C** oraz **D** to typowe organiczne składniki fajerwerków zbudowane z węgla, wodoru i tlenu, a w niektórych przypadkach również azotu oraz metali alkalicznych. Masy molowe tych związków zawierają się pomiędzy 150 a 250 g·mol⁻¹.

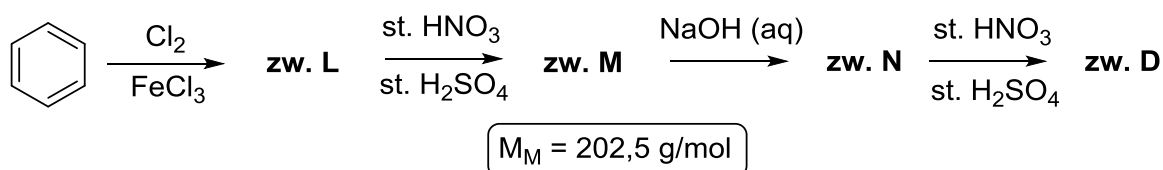
Związek A, zbudowany w 49,42% z węgla i 3,56% wodoru, jest związkiem pochodzenia roślinnego, występującym samodzielnie lub jako składnik tanin. Związek ten posiada cztery grupy funkcyjne mogące pełnić funkcję donora wiązania wodorowego, a w roztworach wodnych wykazuje właściwości słabego kwasu trójprotonowego ($\text{p}K_{\text{a}1} = 4,26$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 8,7$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 11,45$). Ogrzewanie **związku A** powoduje odłączenie cząsteczki niepalnego gazu, co wiąże się ze zmniejszeniem masy cząsteczkowej o 25,8 % i prowadzi do utworzenia 1,2,3-trójpodstawionego związku aromatycznego. Wiadomo również, że **związki A** i **D** posiadają taką samą liczbę podstawników w pierścieniu aromatycznym oraz po jednej płaszczyźnie symetrii prostopadłej do pierścienia.

Związki B i C to sole o różnej masie cząsteczkowej, ale takiej samej masie nominalnej (czyli masie cząsteczkowej zaokrąglonej do liczby całkowitej). **Związek B**, złożony w 52,51%_{mas} z węgla, 3,15%_{mas} wodoru i 29,98%_{mas} tlenu, jest solą **związku F**. **Związek F** poddany reakcji z bezwodnikiem octowym w obecności kwasu fosforowego(V) prowadzi do powstania **związku G**, stosowanego jako lek przeciwbólowy i przeciwzapalny. Reakcja **związku F** z kwasem azotowym (V) w obecności kwasu octowego, a następnie redukcja głównego produktu tej reakcji za pomocą wodoru w obecności Pd/C, prowadzi do 1,2,4-postawionego **związku H**, który jest stosowany w leczeniu zapaleń dróg jelitowych. Natomiast poddanie **związku F** sekwencji reakcji przedstawionej na Rys. 1 prowadzi do dwupierścieniowego **związku K** o właściwościach przeciwbakteryjnych. O **związku C** wiadomo, że zawiera w swej budowie pierścień 6-członowy, złożony jest w 52,5% z węgla i jest solą związku, który posiada tylko jedną grupę funkcyjną zawierającą heteroatomy.



Rys. 1

Związek D jest silnym kwasem ($\text{pK}_a < 1$), który można otrzymać z benzenu w czteroetapowej sekwencji reakcji (Rys. 2).



Rys. 2

Polecenia:

- (8 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **A**, **B**, **C** i **D**.
- (5 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **G**, **H**, **I**, **J**, **K**.
- (3 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **L**, **M**, **N**.
- (2 m.) Biorąc pod uwagę własności kwasowo-zasadowe związku **A** opisane w zadaniu, narysuj najbardziej prawdopodobną formę protonacyjną tego związku w roztworze wodnym o (i) pH wynoszącym 6,5 oraz (ii) 12,2.
- (2 m.) Narysuj ponownie związek **D** i wskaż grupę funkcyjną odpowiadającą za jego właściwości kwasowe. Wyjaśnij przyczynę tak dużej kwasowości.

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

C – 12,0; H – 1,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5.

Ocenianie zadań:

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

$$\text{Liczba Punktów} = \frac{\text{liczba zdobytych "marek"}}{\text{liczba maksymalna "marek"}} \times 20 \text{ pkt.}$$

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP II

31.01.2020

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Współczynnik aktywności jonu X można wyrazić wzorem:

$$f_X = 10^{-Az_X^2\sqrt{I}}$$

Tym samym wyrażenie na aktywność jonu X przyjmuje postać:

$$\{X\} = 10^{-Az_X^2\sqrt{I}} \frac{[X]}{C_0}$$

gdzie C_0 oznacza stężenie standardowe równe $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zapis wzoru bez C_0 jest dopuszczalny – podzielenie przez stężenie standardowe ma unaocznić fakt, iż logarytmowaniu poddaje się wartość bezwymiarową, a nie stężenie.

- b. Siłę jonową roztworu obliczamy korzystając z wyrażenia:

$$I = \frac{1}{2} \sum_X [X] z_X^2$$

Dla roztworu chlorku sodu:

$$I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+] z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{Cl}^-] z_{\text{Cl}^-}^2) = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Biorąc pod uwagę zależność między stężeniami $C_{\text{NaCl}} = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ i wartość ładunków poszczególnych jonów (w jednostkach ładunku elementarnego), otrzymuje się ostateczne wyrażenie:

$$\frac{1}{2} (2 \cdot C_{\text{NaCl}}) = 0,0009$$

$$C_{\text{NaCl}} = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Analogicznie dla roztworu azotanu(V) baru:

$$[\text{Ba}^{2+}] = C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \text{ oraz } [\text{NO}_3^-] = 2 \cdot C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}:$$

$$I_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = \frac{1}{2} ([\text{Ba}^{2+}] z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + [\text{NO}_3^-] z_{\text{NO}_3^-}^2) = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{1}{2} (C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot 4 + 2 \cdot C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}) = 0,0009$$

$$C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 0,0003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Dla roztworu heksacyjanożelazianu(II) potasu:

$$[K^+] = 4 \cdot C_{K_4[Fe(CN)_6]} \quad \text{oraz} \quad [Fe(CN)_6^{4-}] = C_{K_4[Fe(CN)_6]}:$$

$$I_{K_4[Fe(CN)_6]} = \frac{1}{2} \left([K^+] z_{K^+}^2 + [Fe(CN)_6^{4-}] z_{Fe(CN)_6^{4-}}^2 \right) = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{1}{2} (4 \cdot C_{K_4[Fe(CN)_6]} + C_{K_4[Fe(CN)_6]} \cdot 16) = 0,0009$$

$$C_{K_4[Fe(CN)_6]} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Jak widać, im większy (bezwzględny) ładunek jonu, tym większy jest jego wkład do siły jonowej roztworu.

c. Stężenia wymienionych jonów, zgodnie z poprzednim podpunktem, są następujące:

$$[Na^+] = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[Ba^{2+}] = 0,0003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[Fe(CN)_6^{4-}] = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Współczynniki aktywności poszczególnych jonów należy obliczyć z poniższego wyrażenia, którego można użyć ze względu na niewielką moc jonową analizowanych roztworów.

$$f_X = 10^{-Az_X^2 \sqrt{I}}$$

Otrzymujemy:

$$f_{Na^+} = 10^{-0,509 \sqrt{0,0009}} = 0,965$$

$$f_{Ba^{2+}} = 10^{-0,509 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,0009}} = 0,869$$

$$f_{Fe(CN)_6^{4-}} = 10^{-0,509 \cdot 16 \cdot \sqrt{0,0009}} = 0,57$$

Dla tej samej siły jonowej roztworów (w zakresie niskich stężeń) jony o wyższym bezwzględnym ładunku charakteryzują się niższymi współczynnikami aktywności.

Aktywności wymienionych jonów są więc następujące:

$$\{Na^+\} = f_{Na^+} \cdot [Na^+] = 0,965 \cdot 0,0009 = 8,69 \cdot 10^{-4}$$

$$\{Ba^{2+}\} = f_{Ba^{2+}} \cdot [Ba^{2+}] = 0,869 \cdot 0,0003 = 2,61 \cdot 10^{-4}$$

$$\{Fe(CN)_6^{4-}\} = f_{Fe(CN)_6^{4-}} \cdot [Fe(CN)_6^{4-}] = 0,570 \cdot 9 \cdot 10^{-5} = 5,13 \cdot 10^{-5}$$

d. Zgodnie z wariantem pierwszym (będącym popularnym w literaturze przybliżeniem), iloczyn rozpuszczalności wyraża się poprzez stężenia jonów:

$$K_{so} = [Zn^{2+}]^2 [Fe(CN)_6^{4-}]$$

Tym samym minimalne stężenie Zn^{2+} , dla którego rozpoczyna się wytrącanie osadu jego heksacyjanożelazianu(II), wynika z warunku osiągnięcia wartości iloczynu rozpuszczalności:

$$[Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{K_{so}}{[Fe(CN)_6^{4-}]}} = \sqrt{\frac{2,10 \cdot 10^{-16}}{9 \cdot 10^{-5}}} = 1,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zgodnie z wariantem drugim, iloczyn rozpuszczalności wyraża się poprzez aktywności jonów. W ramach założenia, iż niewielki dodatek jonów cynkowych nie zmieni siły jonowej roztworu, a tym samym aktywności heksacyjanożelazianu(II), niezbędna do rozpoczęcia wytrącania osadu, minimalna aktywność Zn^{2+} wynosi:

$$\{\text{Zn}^{2+}\} = \sqrt{\frac{K_{\text{so}}}{\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}}} = \sqrt{\frac{2,10 \cdot 10^{-16}}{5,13 \cdot 10^{-5}}} = 2,02 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Należy zauważyć, że stężenie jonów cynku, uzyskane po przeliczeniu aktywności na stężenie (II wariant), miałoby większą wartość (współczynnik aktywności jest < 1) niż stężenie obliczone w pierwszym wariantcie. Tym samym, nawet w zakresie niskich sił jonowych roztworu, pominięcie współczynników aktywności dla jonów o wysokim ładunku (takich jak heksacyjanożelaziany) prowadzi do otrzymania pewnych rozbieżności w obliczeniach równowagowych.

e. Wyrażenie na siłę jonową analizowanego roztworu jest następujące:

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{Ba}^{2+}] z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + [\text{Cl}^-] z_{\text{Cl}^-}^2 + [\text{Na}^+] z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right)$$

Biorąc pod uwagę zależność między stężeniami i dane stężenie chlorku baru:

$$I = \frac{1}{2} (3 \cdot 10^{-4} \cdot 4 + 2 \cdot 3 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 4)$$

$$I = 3 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Następnie należy zapisać wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności i podstawić wartości korzystając z granicznego prawa Debye'a-Hückela:

$$K_{\text{so}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] f_{\text{Ba}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}}$$

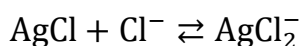
$$K_{\text{so}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] 10^{-0,509 \cdot 4 \sqrt{I}} \cdot 10^{-0,509 \cdot 4 \sqrt{I}}$$

$$1,00 \cdot 10^{-10} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] 10^{-4,072 \sqrt{3 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 9 \cdot 10^{-4}}}$$

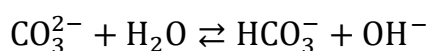
$$3,33 \cdot 10^{-7} = [\text{SO}_4^{2-}] 10^{-4,072 \sqrt{3 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 9 \cdot 10^{-4}}}$$

f. Wpływ siły jonowej roztworu jest często istotnym czynnikiem (natury fizycznej) wpływającym na równowagi w roztworach, ale nie jedynym. Należy uwzględniać także wszystkie reakcje chemiczne zachodzące w danym roztworze.

W przypadku chlorku srebra(I) istotny wpływ na jego rozpuszczalność ma duży nadmiar jonów chlorkowych prowadzący do reakcji kompleksowania, zwiększającej rozpuszczalność osadu:



Z kolei, w przypadku węglanu wapnia, znaczący wpływ na rozpuszczalność osadu ma głównie hydroliza (protonowanie) jonów węglanowych, również prowadząca do zwiększenia rozpuszczalności tego osadu.



Punktacja:

a. Za podanie prawidłowego wyrażenia na aktywność jonu X.	1 m.
b. Za obliczenie stężeń roztworów.	3×1 m.
c. Za obliczenie współczynników aktywności.	3×1 m.
Za obliczenie aktywności.	3×1 m.
d. Za obliczenie stężenia jonów Zn(II).	1 m.
Za obliczenie aktywności jonów Zn(II).	1 m.
e. Za wyprowadzenie prawidłowego równania.	2 m.
f. Za podanie poprawnych wyjaśnień.	2×1 m.
RAZEM	16 m.

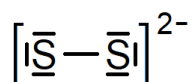
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Piryt ma wzór: FeS_2 .

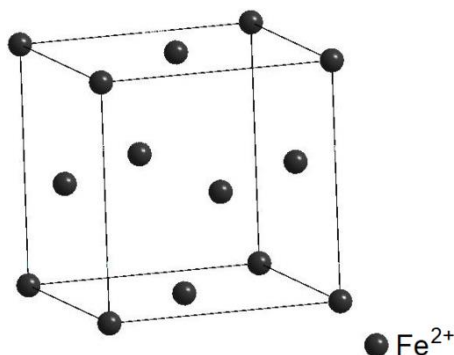
Piryt jest nadsiarczkiem żelaza(II) o wzorze FeS_2 . Składa się z kationów Fe^{2+} oraz anionów nadsiarczkowych o wzorze S_2^{2-} .

Piryt posiada strukturę typu chlorku sodu, co wskazuje, że zawiera kationy i aniony w stosunku 1:1, ale anionem nie może być prosty anion siarczkowy S^{2-} , ponieważ w treści zadania podano informację, że to środki ciężkości anionów znajdują się w pozycjach chlorkowych (NaCl) i są zorientowane pod pewnym kątem do krawędzi komórki elementarnej. Zatem anion musi być bardziej złożoną drobiną o ładunku 2^- i taką drobiną siarki jest anion nadsiarczkowy S_2^{2-} .

b. Anion nadsiarczkowy jest izostrukturalny z anionem nadtlenkowym, posiada łącznie 14 elektronów walencyjnych i zgodnie z teorią orbitali molekularnych ma jedną wiążącą parę elektronową na orbitalu wiążącym σ_g .



c. Jony Fe^{2+} położone są w narożach oraz na środku każdej ściany komórki elementarnej.



d. W komórce elementarnej znajduje się $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ jonów Fe^{2+} oraz formalnie 4 jony S_2^{2-} , zatem również liczba cząsteczek przypadających na komórkę elementarną wynosi 4 ($Z = 4$). Na podstawie masy komórki elementarnej oraz gęstości pirytu możemy obliczyć jej objętość:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{\frac{Z \cdot M_{\text{FeS}_2}}{N_A}}{\rho} = \frac{Z \cdot M_{\text{FeS}_2}}{\rho \cdot N_A} = \frac{4 \cdot 119,96}{5,000 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 159,36 \text{ \AA}^3.$$

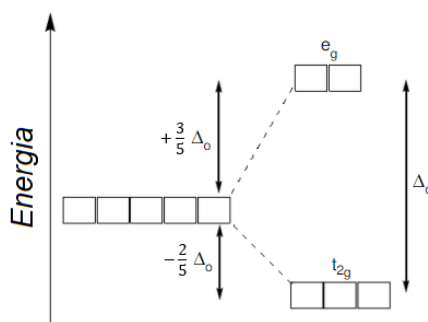
Parametr a komórki elementarnej FeS_2 równy jest: $a = \sqrt[3]{V} = 5,422 \text{ \AA}$.

- e. Warstwy o najgęstszym upakowaniu kul są równoważne płaszczyznom (1 1 1), zatem należy obliczyć odległości d pomiędzy tymi płaszczyznami korzystając z równania kwadratowego:

$$d_{111} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{5,422}{\sqrt{3}} = 3,130 \text{ \AA}$$

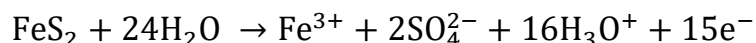
- f. Jon żelaza(II), na który nie działa żadne pole ligandów, ma konfigurację elektronową: $3d^6 4s^0 4p^0$ i zawiera 4 niesparowane elektrony, dlatego też ma trwały moment magnetyczny.

Natomiast w przypadku działania na orbital d pola ligandów następuje zniesienie degeneracji orbitali d . W oktaedrycznym polu ligandów następuje rozszczepienie orbitali d zgodnie ze schematem:

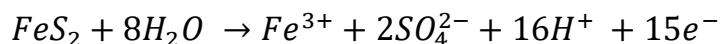


Z treści zadania wiadomo, że kation żelaza(II) w pirycie jest niskospinowy, zatem ilość niesparowanych elektronów w stanach walencyjnych jest mała (lub nie ma ich wcale). Jest to konsekwencją zmiany konfiguracji elektronowej wynikającej z rozszczepienia orbitali d . W pirycie atom żelaza(II) posiada konfigurację: $(t_{2g})^6 (e_g)^0$, czyli nie posiada niesparowanych elektronów i nie ma trwałego momentu magnetycznego (jest diamagnetyczny).

- g. W wyniku utleniania FeS_2 za pomocą bromu i kwasu azotowego(V) jony Fe^{2+} utleniane są do jonów Fe^{3+} , a jony S_2^{2-} do jonów siarczanowych(VI) – SO_4^{2-} , zgodnie z połówkowym równaniem reakcji utleniania:



lub



- h. Związek **P1** ma wzór FeS_x , gdzie $x < 2$ (co wynika z treści zadania). Po rozтворzeniu tego związku za pomocą bromu i kwasu azotowego(V) otrzymuje się roztwór zawierający jony żelaza(III). W wyniku działania roztworem amoniaku na roztwór zawierający jony Fe^{3+} otrzymuje się uwodniony wodorotlenek żelaza(III), który prażony w $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ rozkłada się z utworzeniem Fe_2O_3 .

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m}{M} = \frac{0,240\text{g}}{159,68\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1,503\text{ mmol}, \text{ a } M_{\text{FeS}_x} = \frac{m_{\text{FeS}_x}}{2 \cdot n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{0,349}{2 \cdot 0,001503} = 116,10\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{zatem } x = \frac{M_{\text{FeS}_x} - M_{\text{Fe}}}{M_{\text{S}}} = \frac{116,10 - 55,84}{32,06} = 1,88.$$

Związek **P1** ma zatem wzór: $\text{FeS}_{1,88}$.

- i.* Na dyfraktogramie proszkowym fazy **P1** refleks leżący przy kącie $2\theta = 28,55^\circ$ pochodzi od płaszczyzny sieciowej (1 1 1). Na jego podstawie można obliczyć odległość międzypłaszczyznową: $d_{111} = \frac{1,5406}{2 \sin(28,55/2)} = 3,123\text{ \AA}$, a następnie na podstawie równania kwadratowego dla układu regularnego parametr a komórki elementarnej:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 3,123 \cdot \sqrt{3} = 5,410\text{ \AA}, \quad \text{a objętość: } V = a^3 = 158,34\text{ \AA}^3.$$

W jednej komórce elementarnej związku $\text{FeS}_{1,88}$ znajduje się $Z \cdot 1,88$ atomów siarki, zatem w monokryształach znajduje się: $\frac{Z \cdot 1,88 \cdot V_{\text{monokryształu}}}{V_{\text{kom.elem.}}} = \frac{4 \cdot 1,88 \cdot (0,50)^3}{1,5834 \cdot 10^{-22}} = 5,9 \cdot 10^{21}$ atomów siarki.

Punktacja:

<i>a.</i> Za podanie wzoru soli pirytu.	1 – 0 m.
<i>b.</i> Za narysowanie wzoru elektronowego anionu występującego w pirycie.	1 – 0 m.
<i>c.</i> Za narysowanie komórki elementarnej pirytu. Za zaznaczenie położenia jonów żelaza(II) w komórce elementarnej.	1 – 0 m. 2 – 0 m.
<i>d.</i> Za obliczenie parametru a komórki elementarnej pirytu.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za wyznaczenie odległości pomiędzy warstwami obsadzonymi jonami żelaza o najgęstszym upakowaniu kul.	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za wyjaśnienie, dlaczego jony żelaza(II) występujące w stechiometrycznym pirycie są diamagnetyczne.	3 – 0 m.
<i>g.</i> Za podanie zbilansowanego równania połówkowego reakcji utleniania zachodzącej podczas roztworzenia pirytu.	2 – 1 – 0 m.
<i>h.</i> Za ustalenie stechiometrii związku P1 .	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>i.</i> Za obliczenie ilości atomów siarki znajdujących się w kryształach związku P1 o pokroju sześciangu i długości krawędzi 5,0 mm.	3 – 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	23 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.* Poprawne odpowiedzi podano w poniższej tabeli.

stężenie polistyrenu w g/cm^3	$\frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c)}{\eta_0} - 1 \right)$ w cm^3/g
0,001	47,0
0,002	48,5
0,005	52,6
0,007	55,6
0,010	59,8

Odpowiedzi 47 zamiast 47,0 punktowane są jako błąd w zaokrągleniu.

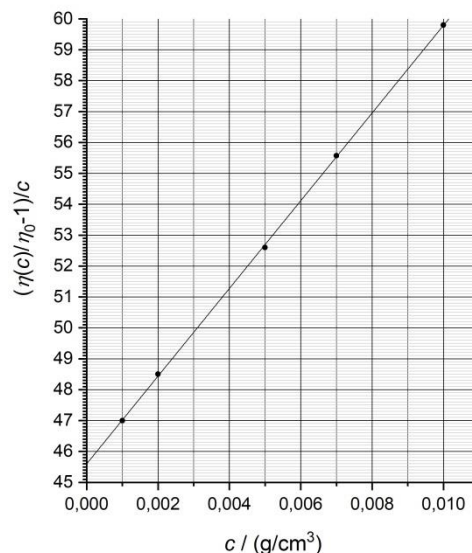
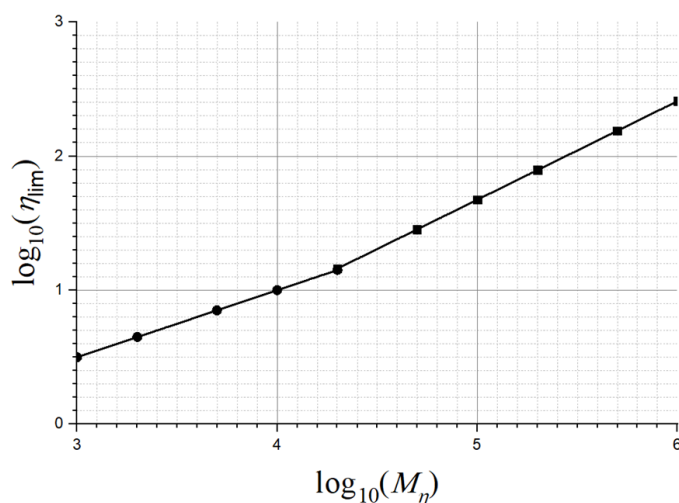
b. $\eta_{\text{lim}} = 45,5 - 45,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

c. $M_{\eta} = \left(\frac{\eta_{\text{lim}}}{K}\right)^{1/\alpha} = 90000 \text{ g/mol}$

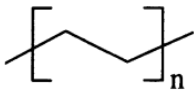
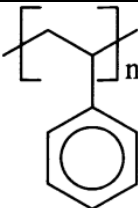
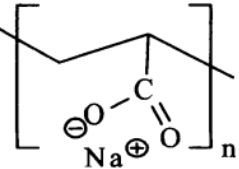
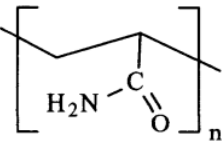
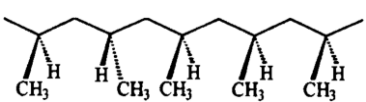
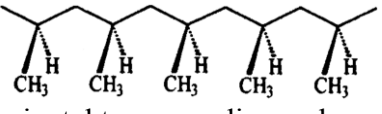
d. $\eta_{\text{lim}} = K (M_{\eta})^{\alpha} = 46,1 \text{ cm}^3/\text{g}$

Dopuszczalne są też wyniki $46,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $45,9 \text{ cm}^3/\text{g}$
(w przypadku przyjęcia innych zaokrągleń w poprzednich podpunktach)

e.



f.

	Polimer 1	Polimer 2	Rozwiązanie
1.	 polietylen	 polistyren	większą lepkość graniczną ma polimer 2 ponieważ ma cięższy łańcuch boczny
2.	 poliakrylan	 poliakrylamid	większą lepkość graniczną ma polimer 1 ponieważ dla niego parametr α jest większy ze względu na oddziaływania w łańcuchu bocznym
3.	 ataktyczny polipropylen (losowe ułożenie grup łańcucha bocznego)	 izotaktyczny polipropylen (grupy łańcucha bocznego po jednej stronie łańcucha głównego polimeru)	lepkości graniczne obu polimerów będą niemal takie same ponieważ o lepkości decydują głównie oddziaływania z rozpuszczalnikiem, a nie między segmentami łańcucha (lub: masa molowa nie zależy od odmiany izomerycznej łańcucha)

Punktacja:

a. Za poprawne obliczenie wartości parametru $\frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0} \right)$ dla każdego stężenia polistyrenu.	5 × 1 m.
b. Za obliczenie lepkości granicznej dla roztworu polistyrenu w toluenie.	3 – 2 – 1 – 0 m.
c. Za obliczenie lepkościowo średniej masy molowej polistyrenu.	3 – 2 – 1 – 0 m.
d. Za obliczenie lepkości granicznej polimeru.	3 – 2 – 1 – 0 m.
e. Za narysowanie poprawnego wykresu.	3 – 2 – 1 – 0 m.
f. Za poprawne wskazanie polimerów z uzasadnieniem.	3 × 3 m.
RAZEM	26 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

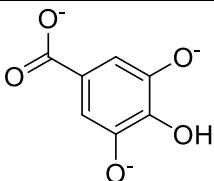
a.	Wzory sumaryczne X : $C_{21}H_{25}ClN_2O_3$; A : C_7H_7Cl ; B : $C_7H_5ClO_2$; H : $C_4H_{10}N_2$; I : $C_{17}H_{19}ClN_2$
b.	A B C D E F G H I J K M L N (dichlorowodorek cetyryzyny) X (cetyryzyna) (lub jako jon obojnaczy)

Punktacja:

a. Za podanie wzorów sumarycznych związków X, A, B, H i I.	5 × 2 m.
b. Za narysowanie wzorów strukturalnych związków A, D, i H.	3 × 3 m.
Za narysowanie wzorów strukturalnych związków B, E, I, J, K, L, M, N, i X.	9 × 2 m.
Za narysowanie wzorów strukturalnych związków C, F i G.	3 × 1 m.
RAZEM	40 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.			
Związek A 	Związek B 	Związek C 	Związek D
b.			
Związek G 	Związek H 	Związek I 	Związek J
c.			
Związek K 	Związek L 	Związek M 	Związek N
d.		e.	
pH 6,5 	pH 12,2 	Rysunek: Uzasadnienie: Grupa fenolowa wykazuje zwiększoną kwasowość ze względu na występowanie silnego efektu	

		indukcyjnego związanego z obecnością grup nitrowych (grupy silnie wyciągające elektrony).
--	--	---

Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawne narysowanie wzorów szkieletowych związków A, B, C i D.	4 × 2 m.
<i>b.</i> Za poprawne narysowanie wzorów szkieletowych związków G, H, I, J, K.	5 × 1 m.
<i>c.</i> Za poprawne narysowanie wzorów szkieletowych związków L, M, N.	3 × 1 m.
<i>d.</i> Za narysowanie form protonacyjnych związku A.	2 × 1 m.
<i>e.</i> Za wskazanie grupy funkcyjnej związku D odpowiadającej za właściwości kwasowe. Za podanie prawidłowego wyjaśnienia.	1 m. 1 m.
RAZEM	20 m.