

36. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

(IChO)

ZADANIA TEORETYCZNE

Zadanie 1. Termodynamika

Na swoje 18-te urodziny obchodzone w lutym, Peter planuje urządzać przyjęcie w domku ogrodowym rodziców, z basenem i sztuczną plażą. W celu oszacowania kosztów ogrzewania wody i domku, Peter otrzymuje dane dotyczące składu i ceny gazu ziemnego.

1.1 Napisz równania reakcji całkowitego spalania głównych składników gazu ziemnego: metanu i etanu, podanych w Tabeli 1. Załóż, że w rozpatrywanych warunkach azot jest gazem obojętnym.

Oblicz entalpię reakcji, entropię reakcji, oraz entalpię swobodną w warunkach standardowych ($1,013 \cdot 10^5$ Pa, $25,0^\circ\text{C}$) dla procesu spalania metanu i etanu opierając się na podanych wcześniej równaniach i zakładając, że wszystkie produkty są w stanie gazowym.

Własności termodynamiczne i skład gazu ziemnego znajdują się w Tabeli 1.

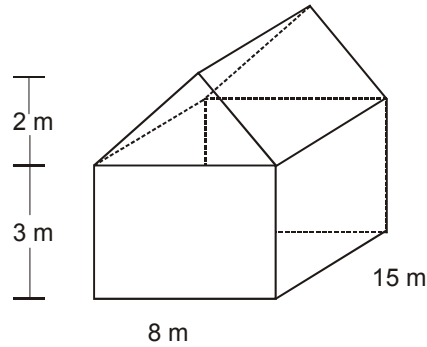
1.2 Gęstość gazu ziemnego wynosi $0,740 \text{ g dm}^{-3}$ ($1,013 \cdot 10^5$ Pa, $25,0^\circ\text{C}$) według danych PUC (*the public utility company*).

a) Oblicz ilość metanu i etanu (w molach) w 1 m^3 gazu ziemnego (gaz ziemny, metan i etan nie są gazami doskonałymi!).

b) Oblicz energię spalania, która jest uwalniana w postaci energii cieplnej w czasie spalania $1,00 \text{ m}^3$ gazu ziemnego w warunkach standardowych zakładając, że wszystkie produkty są gazowe. Jeżeli nie masz ilości molowych z punktu 1.2a, załóż, że $1,00 \text{ m}^3$ gazu ziemnego odpowiada 40,00 molom tego gazu.

Według danych PUC energia spalania wynosi 9,981 kWh na m^3 gazu ziemnego, jeżeli wszystkie produkty są gazowe. Jak duże jest tu odchylenie (w procentach) od wartości, którą otrzymałeś w punkcie b)?

Basen wewnątrz domku ma 3,0 m szerokości, 5,00 m długości i 1,50 m głębokości (poniżej podłogi). Doprowadzana woda ma temperaturę 8,00°C, a temperatura powietrza w domku (wymiary domku są podane na poniższym rysunku) wynosi 10,0°C. Załóż gęstość wody $\rho = 1,00 \text{ kg dm}^{-3}$ oraz przyjmij, że powietrze zachowuje się jak gaz doskonały.



- 1.3 Oblicz energię (w MJ), która jest potrzebna do ogrzania wody w basenie do 22,0°C oraz energię, która jest potrzebna do ogrzania początkowej ilości powietrza (21,0% O₂, 79,0% N₂) do 30,0°C pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

W lutym, temperatura na zewnątrz wynosi w Północnych Niemczech około 5°C. Ze względu na to, że betonowe ściany i sufit domu są dość cienkie (20,0 cm), następuje strata energii. Ta energia jest uwalniana do otoczenia (proces przekazywania energii wewnątrz pomieszczenia z powietrza do wody w basenie i /lub do gruntu, na którym stoi budynek należy zaniedbać). Przewodnictwo cieplne ściany wynosi około $1,00 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

- 1.4 Oblicz energię (w MJ) która jest potrzebna dla utrzymania temperatury wnętrza domu na poziomie 30,0°C podczas przyjęcia (12 godzin).

1,00 m³ gazu ziemnego kosztuje, według danych PUC, 0,40 €, natomiast 1 kWh energii elektrycznej kosztuje 0,137 €. Koszt wynajęcia wyposażenia do ogrzewania gazowego wynosi 150,00 €, podczas gdy koszt odpowiedniego grzejnika elektrycznego wynosi 100,00 €.

1.5 Ile wynosi całkowita energia (w MJ), której potrzebuje Peter na czas zimowego przyjęcia na basenie, obliczona w punktach 1.3 i 1.4? Ile gazu ziemnego będzie potrzebował, jeżeli sprawność grzejnika gazowego wynosi 90%? Jakie są całkowite koszty ogrzewania za pomocą gazu ziemnego i elektryczności? W rachunkach posłuż się wartościami podanymi przez PUC i załóż 100%-ową sprawność grzejnika elektrycznego.

Tabela 1: Skład i termodynamiczne właściwości składników w gazie ziemnego

Substancja chemiczna	ułamek molowy x	$\Delta_{tw}H^0$ (kJ mol ⁻¹) ⁻¹	S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ⁻¹	C_p^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ⁻¹
CO ₂ (g)	0.0024	-393.5	213.8	37.1
N ₂ (g)	0.0134	0.0	191.6	29.1
CH ₄ (g)	0.9732	-74.6	186.3	35.7
C ₂ H ₆ (g)	0.0110	-84.0	229.2	52.5
H ₂ O (c)	-	-285.8	70.0	75.3
H ₂ O (g)	-	-241.8	188.8	33.6
O ₂ (g)	-	0.0	205.2	29.4

Równanie:

$$J = E \cdot (A \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{ściany}} \cdot \Delta T \cdot d^{-1}$$

J strumień energii E przepływającej zgodnie z gradientem temperatury (prostopadły do powierzchni ściany) przez powierzchnię A w czasie Δt

d grubość ściany

$\lambda_{\text{ściany}}$ przewodnictwo cieplne

ΔT różnica między temperaturą wnętrza i temperaturą na zewnątrz domu.

Zadanie 2: Kinetyka katalizy powierzchniowej

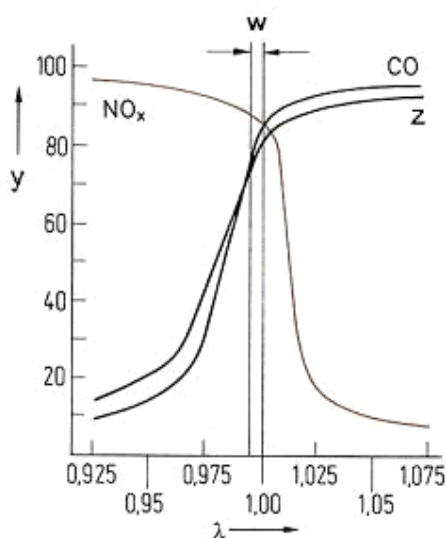
Niezależnie od innych związków, gazy wylotowe z silnika Otto są zawierają składniki stanowiące główne źródła zanieczyszczenia środowiska. Należą do nich: tlenek węgla(II), tlenek azotu(II) oraz niespalone węglowodory, jak np. oktan. W celu zmniejszenia emisji zanieczyszczeń przekształca się je w dwutlenek węgla, azot i wodę w trójzadaniowym konwerterze katalitycznym.

2.1 Ułóż równania reakcji, jakim ulegają główne zanieczyszczenia na katalizatorze.

Aby optymalnie usunąć główne zanieczyszczenia z gazów wylotowych (spalin) silnika Otto, pewien elektrochemiczny element, tzw. „sonda λ ” mierzy zdefiniowane niżej wartości λ . Element ten jest ulokowany w strumieniu spalin między silnikiem i trójzadaniowym konwerterem katalitycznym.

Wartość lambda jest definiowana następująco:

$$\lambda = \frac{\text{ilosc powietrza na wlocie}}{\text{ilosc powietrza potrzebna do calkowitego spalania}}$$



w: przedział λ

y: efektywność konwersji (%)

z: węglowodory

2.2 Zdecyduj o prawdziwości poniższych zdań dotyczących pomiaru λ

praw- fał- brak podstaw
dziwe szywe do odpowiedzi

Jeżeli wartość λ mieści się w zakresie wskazanego przedziału λ ,
to tlenek węgla(II) i węglowodory mogą być utleniane w konwerterze
trójzadaniowym.

Jeśli $\lambda > 1$, to tlenek węgla(II) i węglowodory mogą być utleniane w
konwerterze trójzadaniowym.

Jeśli $\lambda < 0.975$, tlenek azotu(II) może być w niewielkim stopniu
redukowany.

Adsorpcja cząsteczek gazu na powierzchni ciała stałego może być opisana prostym modelem z
użyciem izotermy Langmuira:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

gdzie θ jest ułamkiem centrów aktywnych powierzchni, które są zajęte przez cząsteczki gazu, p jest
ciśnieniem gazu, a K jest pewną stałą.

Adsorpcja gazu w 25 °C może być opisana z użyciem izotermy Langmuira ze stałą

$$K = 0,85 \text{ kPa}^{-1}.$$

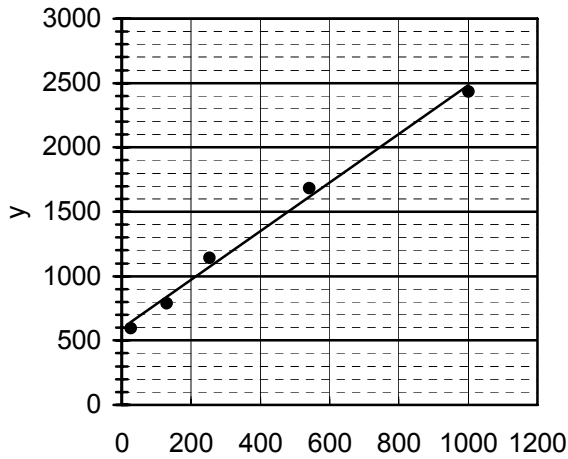
2.3 a) Wyznacz stopień pokrycia powierzchni θ dla ciśnienia 0,65 kPa.

2.3 b) Wyznacz ciśnienie p , dla którego pokryte jest 15 % powierzchni.

2.3 c) Szybkość rozkładu molekuł gazowych na powierzchni ciała stałego zależy od stopnia pokrycia
powierzchni θ (reakcja odwrotna jest zaniedbywalna): $r = k \cdot \theta$

Podaj rząd reakcji rozkładu dla niskiego i wysokiego ciśnienia gazu zakładając stosowalność
podanego wyżej wzoru na izotermę Langmuira (produkty są zaniedbywalne).

2.3 d) Dane dotyczące adsorpcji gazu na powierzchni metalu (w 25°C)



Oś x: $p \cdot (\text{Pa})^{-1}$

Oś y: $p \cdot V_a^{-1} \cdot (\text{Pa cm}^{-3})^{-1}$

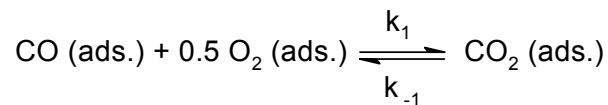
V_a - objętość zaadsorbowanego gazu.

Zakładając stosowalność wzoru na izotermę Langmuira, wyznacz objętość gazu $V_{a,\max}$, potrzebną do całkowitego pokrycia powierzchni metalu, a także wartość iloczynu $K \cdot V_{a,\max}$.

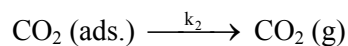
Wskazówka: podstaw $\theta = V_a / V_{a,\max}$.

Załóż, że katalityczne utlenianie CO na powierzchni Pd z jednakowymi centrami aktywnymi przebiega w następujący sposób.

W pierwszym etapie zaadsorbowany CO i zaadsorbowany O_2 tworzą CO_2 w szybkiej reakcji odwracalnej, w wyniku której ustala się stan równowagi



W drugim, powolnym etapie CO_2 desorbuje się z powierzchni:



2.4 Wyprowadź wzór na szybkość reakcji powstawania $\text{CO}_2(\text{g})$ jako funkcji ciśnień cząstkowych substratów tej reakcji.

Wskazówka: Użyj izotermę Langmuira dla odpowiedniej liczby składników gazowych

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1,5 : 1.$$

W trakcie hydrolizy czerwonej krystalicznej substancji tworzy się taki sam gaz, jaki powstaje w trakcie hydrolizy Mg_2C_3 .

3.4 a) Napisz dwa wzory acyklicznych izomerów konstytucyjnych gazu, który tworzy się w trakcie hydrolizy.

b) Jaki związek tworzy się w reakcji CaCl_2 z węglem?

(gdyby przyjąć, że nie istnieje jednowartościowy wapń)

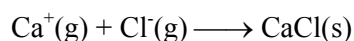
Ponieważ żadna z tych prób nie prowadzi do utworzenia CaCl , należy przeprowadzić dokładniejsze rozważania odnośnie do hipotetycznej struktury CaCl . Jedną z możliwości jest przyjęcie, że CaCl ma prostą strukturę krytaliczną.

Struktura krytaliczna związku jest często wyznaczana przez stosunek promienia kationu $r(\text{M}^{\text{m}+})$ i anionu $r(\text{X}^{\text{x}-})$ występujących w rozpatrywanej soli - tak jak to jest pokazane dla związków MX w poniższej Tabeli 2.

Tabela 2

Liczba koordynacyjna M	Otoczenie X (typ koordynacji)	Stosunek promieni r_M/r_X	Struktura typu	oszacowane $\Delta_L H^0$ dla CaCl
3	Trygonalna	0,150-0,225	BN	- 663,8 kJ mol ⁻¹
4	Tetraedryczna	0,225-0,414	ZnS	- 704,8 kJ mol ⁻¹
6	Oktaedryczna	0,414-0,732	NaCl	- 751,9 kJ mol ⁻¹
8	Sześcienna	0,732-1,000	CsCl	- 758,4 kJ mol ⁻¹

Ciepło tworzenia sieci $\Delta_L H^0$ (CaCl) odpowiada efektowi cieplnemu reakcji:



3.5a) Jaki prawdopodobny typ struktury może wykazywać CaCl ?

NaCl	CsCl	ZnS	BN	brak podstaw do odpowiedzi
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

$$[r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm (oszacowany)}, r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}]$$

Nie tylko energia sieci $\Delta_L H^0$ dla CaCl jest istotna w rozważaniach, czy CaCl jest termodynamicznie trwały czy nie. W celu określenia, w jakim stopniu jest on odporny na rozkład do wolnych pierwiastków, należy znać standardową entalpię tworzenia $\Delta_{\text{tw}} H^0$ dla CaCl .

3.5b) Oblicz wartość $\Delta_{\text{tw}} H^0$ (CaCl) za pomocą cyklu Born-Habera.

Ciepło topnienia	$\Delta_{\text{top}} H^0(\text{Ca})$		9,3 kJ mol ⁻¹
Entalpia jonizacji	$\Delta_{1, \text{JON}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+$	589,7 kJ mol ⁻¹
Entalpia jonizacji	$\Delta_{2, \text{JON}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$	1145,0 kJ mol ⁻¹
Ciepło parowania	$\Delta_{\text{par}} H^0(\text{Ca})$		150,0 kJ mol ⁻¹
Energia dysocjacji	$\Delta_{\text{dys}} H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}$	240,0 kJ mol ⁻¹
Entalpia tworzenia	$\Delta_{\text{tw}} H^0(\text{CaCl}_2)$		-796,0 kJ mol ⁻¹
Powinowactwo elektronowe	$\Delta_{\text{POW}} H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	- 349,0 kJ mol ⁻¹

Aby stwierdzić, czy reakcja dysproporcjonacji CaCl na Ca i CaCl₂ może przebiegać samorzutnie, należy obliczyć standardową entalpię tego procesu. (Zmiana entropii ΔS jest w przypadku tej reakcji bardzo mała i jej wpływ jest zanedbywalny.)

3.6 Czy z termodynamicznego punktu widzenia CaCl może ulegać dysproporcjonacji? Odpowiedź uzasadnij obliczeniami !

tak	nie	trudno powiedzieć, potrzeba więcej informacji
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Zadanie 4: Wyznaczanie mas atomowych

Reakcja pierwiastka X z wodorem prowadzi do klasy związków analogicznych do węglowodorów. 5,000 g pierwiastka X tworzy 5,628 g mieszaniny (w stosunku molowym 2:1) stechiometrycznych połączeń X - analogów, odpowiednio, metanu i etanu.

4.1 Na podstawie podanych informacji wyznacz masę molową pierwiastka X. Podaj symbol chemiczny tego pierwiastka oraz przestrzenną budowę obu produktów jego reakcji z wodorem.

Poniższy, bardziej skomplikowany przypadek ma istotne znaczenie historyczne.

Minerał argyrodyt jest związkiem stechiometrycznym zawierającym srebro (na stopniu utlenienia +1), siarkę (na stopniu utlenienia -2) i nieznaną pierwiastek Y (na stopniu utlenienia +4). Stosunek masy srebra i masy pierwiastka Y w argyrodycie wynosi: $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$. Y tworzy czerwono-brązowy "niższy" siarczek (stopień utlenienia Y wynosi +2) i "wyższy" biały siarczek (stopień utlenienia Y wynosi +4). Kolorowy "niższy" siarczek jest sublimatem otrzymywanym przez ogrzewanie Argyrodytu w strumieniu wodoru. Pozostałymi produktami są: Ag_2S i H_2S . Aby w tym procesie dokonać całkowitej przemiany 10,0 g Argyrodytu, należy użyć $0,295 \text{ dm}^3$ wodoru w temp. 400 K i pod ciśnieniem 100 kPa.

4.2 Wyznacz masę molową pierwiastka Y na podstawie podanych informacji. Podaj chemiczny symbol pierwiastka Y oraz wzór elementarny Argyrodytu.

Masy atomowe są powiązane z własnościami spektroskopowymi.

W celu określenia liczby falowej $\tilde{\nu}$ odpowiadającej widocznym w widmach IR drganiom wiązań chemicznych, chemicy używają wzoru wywodzącego się z prawa Hooke'a, który odzwierciedla częstość wibracji (uwaga na jednostki!):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$	liczba falowa (cm^{-1}) związana z częstością drgań
c	prędkość światła
k	stała siłowa, wskazująca siłę wiązania ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)
μ	masa zredukowana w AB_4 , dana wzorem: $\mu = \frac{3m(A)m(B)}{3m(A) + 4m(B)}$
$m(A), m(B)$	masy dwu atomów tworzących wiązanie (kg)

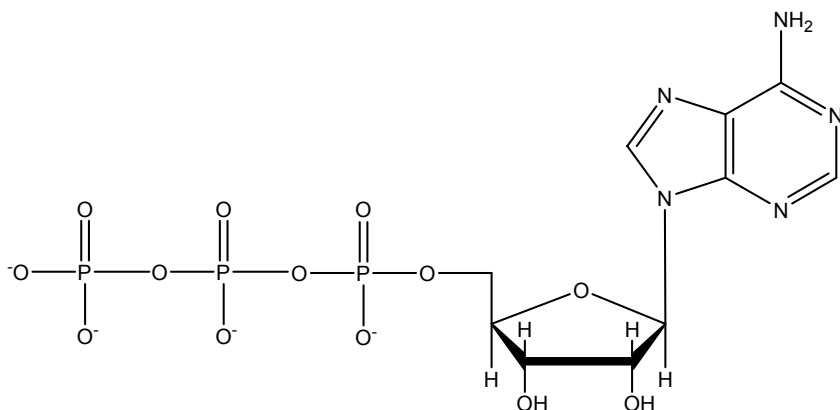
Liczba falowa wiązania C-H w metanie wynosi $3030,00 \text{ cm}^{-1}$. Liczba falowa Z-analogu metanu wynosi $2938,45 \text{ cm}^{-1}$. Entalpia wiązania C-H w metanie wynosi $438,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entalpia wiązania Z-H w Z-analogu metanu wynosi $450,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.3 Wyznacz stałą siłową k dla wiązania C-H opierając się na prawie Hooke'a.

Wyznacz stałą siłową k dla wiązania Z-H, zakładając liniową zależność (proporcjonalność) między stałą siłową i entalpią wiązania.

Wyznacz masę atomową pierwiastka Z na podstawie podanych informacji.

Podaj symbol chemiczny pierwiastka Z.

Zadanie 5: Termodynamika w biochemii**Wzór ATP⁴⁻ :****Przesuwanie równowag reakcji chemicznych z udziałem ATP:**

Zwierzęta czerpią energię swobodną z utleniania składników pożywienia, aby utrzymywać stężenia ATP, ADP i fosforanu w stanie odległym od równowagi. W komórkach krwinek czerwonych oznaczono następujące stężenia:

$$c(\text{ATP}^{4-}) = 2,25 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c(\text{ADP}^{3-}) = 0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,65 \text{ mmol dm}^{-3}$$

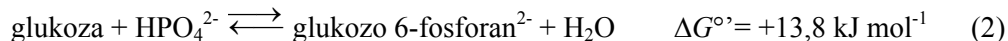
Energia swobodna magazynowana w ATP może być uwolniona według następującej reakcji:



Ze względu na to, że w większości żywych komórek pH jest bliskie 7, biochemicy używają wartości $\Delta G^{\circ'}$ zamiast ΔG° . Stan standardowy $\Delta G^{\circ'}$ definiuje się dla stałego pH = 7. W równaniach z $\Delta G^{\circ'}$ i K' dla reakcji w pH = 7 pomija się więc stężenie H^+ . Stężenie standardowe wynosi 1 mol dm^{-3} .

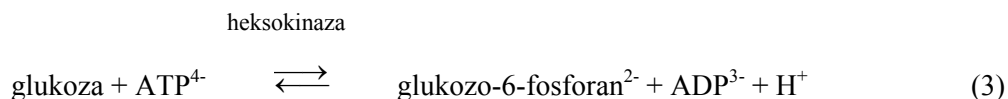
5.1 Oblicz $\Delta G'$ dla reakcji (1) w krwinkach czerwonych w 25°C i przy pH = 7.

W żywych komórkach mają miejsce tak zwane reakcje “anaboliczne”, które pozornie następują niezgodnie z zasadami termodynamiki, z uwagi na dodatnie wartości reakcje ΔG . Przykładem jest reakcja fosforylacji glukozy:



5.2 Oblicz najpierw stałą równowagi K' reakcji (2), a następnie stosunek stężenia glukozy 6-fosforanu do stężenia glukozy w czerwonych ciałkach krwi w stanie równowagi chemicznej w 25°C i przy $\text{pH} = 7$.

W celu przesunięcia stanu równowagi ku wyższym stężeniom glukozy-6-fosforanu, reakcja (2) ulega sprzężeniu z hydrolizą ATP:



5.3 Oblicz ΔG° i K' reakcji (3). Jaki jest teraz stosunek stężenia glukozy-6-fosforanu do stężenia glukozy w czerwonych ciałkach krwi w stanie równowagi chemicznej, w 25°C i przy $\text{pH} = 7$?

Synteza ATP:

Dorośła osoba czerpie z pożywienia dziennie około 8000 kJ ($=\Delta G'$) energii.

- 5.4 a) Jaka masa ATP jest wytworzana w ciągu doby, jeżeli połowa tej energii jest wykorzystywana do syntezy ATP? Załóż wartość $\Delta G' = -52 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla reakcji (1) i przyjmij masę molową 503 g mol^{-1} dla ATP.
- b) Jaką masę ATP zawiera średnio organizm człowieka, przy założeniu, że średni czas życia cząsteczki ATP, zanim ulegnie ona hydrolizie, wynosi 1 min.?

c) Co dzieje się z resztą energii swobodnej, która nie jest wykorzystywana do syntezy ATP?

Wybierz prawidłową odpowiedź spośród zdań podanych poniżej, zaznaczając odpowiednie pole:

Zostaje zużyta do obniżenia entropii ciała.

Jest uwalniana z organizmu w postaci wiązań O-H wraz z cząsteczkami wody
i w postaci wiązań C=O wraz z cząsteczkami dwutlenku węgla.

Zostaje zużyta do odtworzenia aktywnej postaci enzymów katalizujących
reakcje syntezy ATP.

Zostaje zużyta do ogrzewania ludzkiego ciała.

U zwierząt energia uzyskiwana w procesach utleniania składników pożywienia jest wykorzystywana do pompowania protonów na zewnątrz wyspecjalizowanych błon mitochondrialnych. Enzym zwany syntazą ATP pozwala na powrót protonów do wewnętrznej przestrzeni mitochondrium wtedy, gdy równocześnie jest syntetyzowany ATP z ADP i fosforanu.

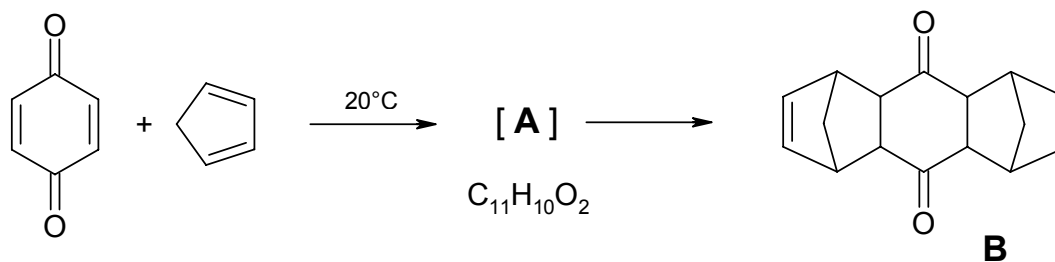
5.5 a) Ile protonów (H^+) znajduje się w sferycznym mitochondrium o średnicy $1 \mu m$ i dla $pH = 7$?

b) Ile protonów powinno wniknąć, z udziałem syntazy ATP, do każdego z 1000 mitochondriów znajdujących się w jednej komórce wątroby, aby powstało $0,2 \text{ fg}$ ATP w każdej komórce?

Załącz, że synteza 1 cząsteczki ATP wymaga dopływu 3 protonów.

Zadanie 6: Reakcja Dielsa-Aldera

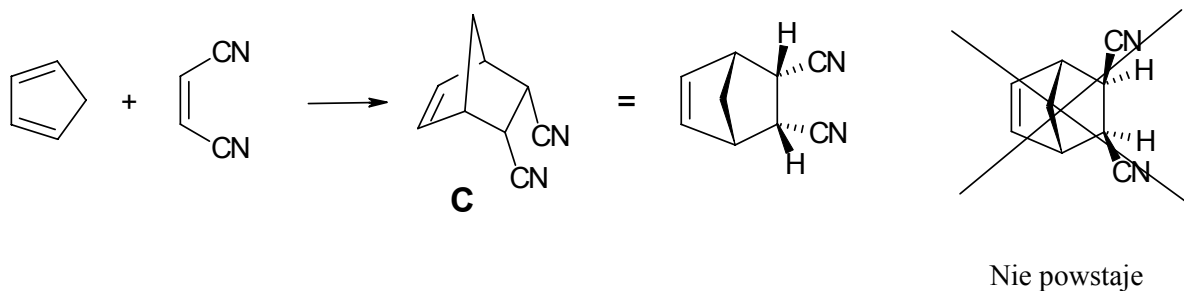
Reakcja Dielsa-Aldera, uzgodniona cykloaddycja $[4+2]$ pomiędzy dienem i olefiną z utworzeniem cykloheksenu, została odkryta w 1928 roku tu w Kilonii. Prof. Otto Diels i jego współpracownik Kurt Alder zmieszali *p*-benzochinon z nadmiarem cyklopentadienu i otrzymali następujący wynik reakcji:



6.1 Narysuj wzór strukturalny związku A (nie uwzględniając aspektów stereochemicznych).

Reakcja Dielsa-Aldera jest uzgodnioną, jednoetapową reakcją o wysokiej stereospecyficzności.

Na przykład w wyniku następującej reakcji powstaje tylko jeden stereoizomer C:



Jeżeli zamiast tego alkenu użyje się izomeru *E*, otrzymuje się dwa inne stereoizomery: **D1** i **D2**.

6.2 Podaj wzory związków D1 i D2.

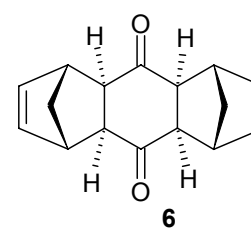
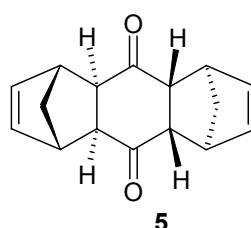
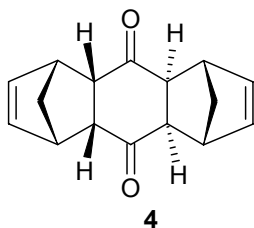
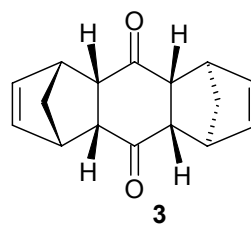
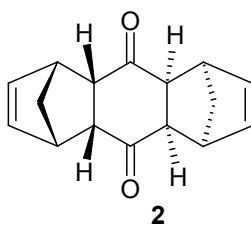
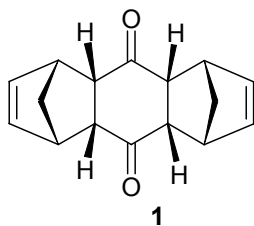
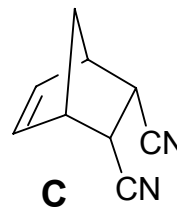
Zgodnie z powyższym, w produktach wspomnianej, historycznie pierwszej reakcji (tworzenie się związku **B** z cyklopentadienu i benzochinonu) Diels i Alder znaleźli tylko jeden z następujących sześciu możliwych stereoizomerów związku **B**:

Wskazówki:

- pamiętaj o stereospecyficznym powstawaniu związku **C**

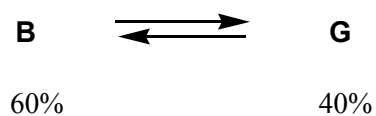
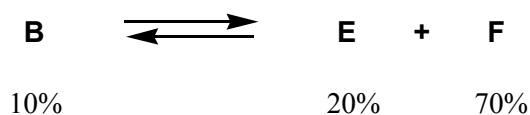
i o tym, że

- tworzy się izomer najmniej przestrzennie przeszkodzony



6.3 Który z tych sześciu stereoizomerów 1-6 związku **B** pokazanych powyżej został przez nich wyizolowany?

W wyniku ogrzewania uzyskanego stereoizomeru **B** (*t.t.* 157 °C) przez 15 godzin w temp. 120°C, Diels i Alder otrzymali dwa nowe stereoizomery: związek **E** (*t.t.* 153°C) i związek **F** (*t.t.* 163°C). W wyniku działania na związek **B** katalitycznych ilości mocnej zasady w temp. 25°C otrzymuje się jeszcze inny stereoizomer **G** (*t.t.* 184°C).

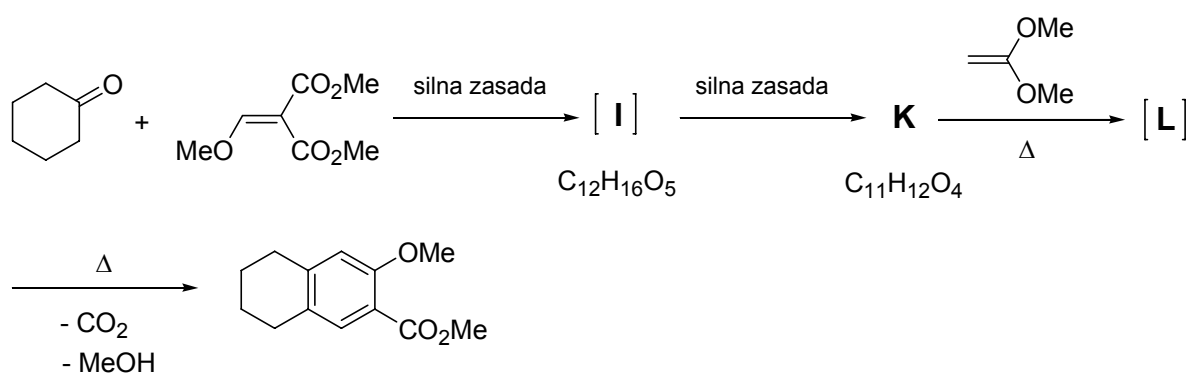


6.4 Odpowiedz na poniższe pytania dotyczące reakcji Dielsa-Aldera zaznaczając odpowiednie pole:

Wskazówka: aby udzielić poprawnej odpowiedzi nie musisz wiedzieć, który z sześciu stereoisomerów 1 - 6 (pokazanych powyżej) odpowiada związkom **E**, **F** czy **G**.

	prawda	fałsz	brak podstaw do odpowiedzi
Reakcja Dielsa-Aldera jest odwracalna	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Powstawanie związku B w pierwszej historycznie reakcji jest kontrolowane termodynamicznie	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek B jest termodynamicznie bardziej trwały niż związek E	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek E jest termodynamicznie mniej trwały niż związek F	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek G jest enancjomerem związku	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek G jest termodynamicznie bardziej trwały niż związek F	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Reakcja Dielsa-Aldera ma zasadnicze znaczenie w następującym ciągu reakcji:



6.5 Narysuj wzory związków I, K i L.

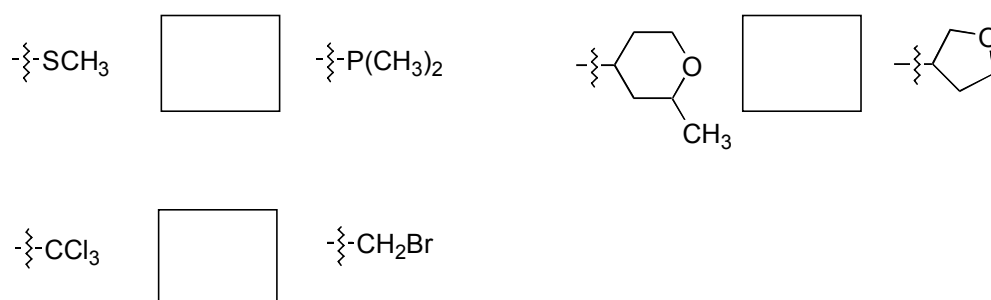
Wskazówki:

- związek **K** zawiera tylko jedną grupę metylową.
- związek **L** jest adduktem utworzonym w reakcji Dielsa-Aldera ze związku **K** i podanego na schemacie alkeny.

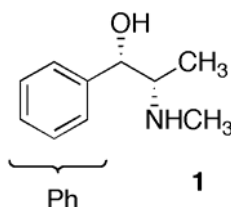
Zadanie 7: Stereochemia leków

Reguły Cahna-Ingolda-Preloga są stosowane do oznaczania budowy przestrzennej cząsteczek.

- 7.1 Uporządkuj podane niżej podstawniki w kolejności ich ważności (pierwszeństwa) w systemie R,S (reguły Cahna-Ingolda-Preloga), wpisując znak "<" albo ">" (na przykład: $A < B$ oznacza, że B ma pierwszeństwo przed A) :



Pseudoefedryna **1** jest składnikiem wielu popularnych leków stosowanych w stanach przeziębienia, np. w postaci areozolu do nosa.



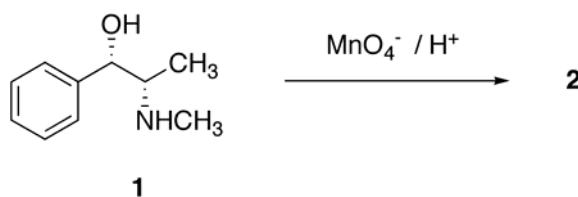
- 7.2 Zaznacz centra stereogeniczne we wzorze związku **1** za pomocą gwiazki (*).

Uporządkuj podstawniki na każdym centrum stereogenicznym w związku **1** w kolejności ich ważności i ustal ich absolutną konfigurację (R albo S).

- 7.3 Narysuj wzór Newmana lub "koźłowy" związku **1**.

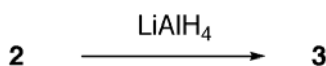
Narysuj wzór Fischera związku **1**.

W wyniku działania manganianem(VII) na związek 1 w środowisku kwaśnym otrzymuje się stymulant Metkatinon 2:



7.4 Narysuj poprawny stereochemicznie wzór związku 2 i dobierz współczynniki reakcji utleniania i redukcji. Podaj w równaniu reakcji poszczególne stopnie utlenienia wszystkich atomów, których formalne stopnie utlenienia zmieniają się w trakcie reakcji.

W wyniku działania LiAlH_4 na związek 2 otrzymuje się wyłącznie związek 3, który różni się od związku 1 temperaturą topnienia.



7.5 a) Narysuj poprawny stereochemicznie wzór związku 3.

7.5 b) Odpowiedz czy poniższe stwierdzenia dotyczące izomerów 1 i 3 są prawdziwe czy fałszywe, zaznaczając odpowiednie pole:

	prawdziwe	fałszywe
Związki 1 i 3 są stereoizomerami	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związki 1 i 3 są enancjomerami	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związki 1 i 3 są diastereizomerami	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związki 1 i 3 są izomerami konformacyjnymi	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

7.5 c) Uzasadnij wyłączenie tworzenia się związku 3 ze związku 2 na podstawie stereochemicznego przebiegu reakcji.

Zadanie 8: Koloidy

Połączenie składnika nieorganicznego z organicznym w nanoskali dostarcza materiałów o wyjątkowych właściwościach. Dlatego synteza nanocząstek hybrydowych wzbudza duże zainteresowanie. (Przyjmij $T = 298,15 \text{ K}$ w toku całego zadania)

Roztwór A jest wodnym roztworem CaCl_2 o stężeniu $1,780 \text{ g dm}^{-3}$.

Roztwór B jest wodnym roztworem Na_2CO_3 o stężeniu $1,700 \text{ g dm}^{-3}$.

$$\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,37$$

$$\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10,33$$

8.1 Oblicz wartość pH roztworu B przyjmując stosowne założenia.

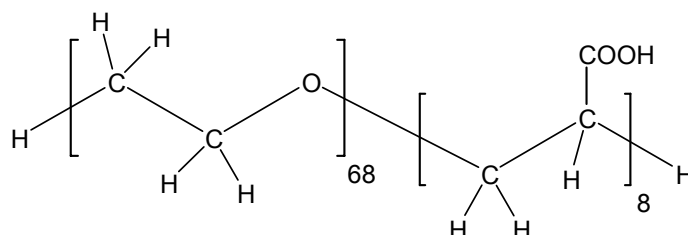
Zmieszano 100 cm^3 roztworu A i 100 cm^3 roztworu B, otrzymując roztwór C. Roztwór C doprowadzono do pH 10. Utworzył się osad.

$$K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6,46 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$K_s(\text{CaCO}_3) = 3,31 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

8.2 Wykaż na podstawie obliczeń dla każdego związku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 , czy może on być obecny w utworzonym osadzie czy nie.

W podobnym doświadczeniu, 100 cm^3 roztworu A zawiera dodatkowo 2 g kopolimeru złożonego z dwóch rozpuszczalnych w wodzie bloków: fragment poli(tlenku etylenu) i fragment poli(kwasu akrylowego):



Polimer ten nie podlega żadnym zmianom chemicznym (z wyjątkiem protolizy kwasu), a mimo to wykazuje silne działanie: po zmieszaniu obu roztworów (A + B) nie obserwuje się żadnego osadu. Tworzą się małe cząstki węglanu wapnia z łańcuchami polimeru, przylegającymi do ich powierzchni. Dołączone polimery zapobiegają dalszemu wzrostowi kryształów i cząstki hybrydowe pozostają w roztworze.

8.3. Wskaż ten fragment polimeru na powyższym wzorze, który przylega do powierzchni rosnącego kryształu węglanu wapnia.

Cząstki hybrydowe, w celu ich scharakteryzowania, zostały wydzielone z roztworu i przeniesione do 50 cm³ wodnego roztworu NaOH o stężeniu $c(\text{NaOH}) = 0,19 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztwór rozcieńczono dodając 200 cm³ wody. Załóż, że ten nowy roztwór zawiera tylko cząstki hybrydowe i żadnych dodatkowych jonów wapniowych ani węglanowych. Wszystkie grupy kwasowe biorą udział w ustalaniu się stanu równowagi kwasowo-zasadowej.

- Zmierzone pH nowego roztworu wynosi 12,30.
- W obrazie z mikroskopu elektronowego widać tylko cząstki nieorganiczne (nie widać polimeru). Zaobserwowano sferyczne cząstki o średnicy 100 nm.
- Oznaczona masa molowa cząstek hybrydowych (nieorganicznych i organicznych części razem) wynosi $M = 8,01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$
- Ładunek cząstek wynosi $Z = - 800$ (liczba ładunków jednostkowych).

$$(\text{p}K_a(\text{COOH}, \text{kopolimer}) = 4,88)$$

8.4 Jaka część początkowej ilości polimeru (2 g) może znajdować się wciąż w cząstkach hybrydowych?

8.5. Oblicz, która odmiana węglanu wapnia utworzyła się.

Odmiana	gęstość
polimorficzna	

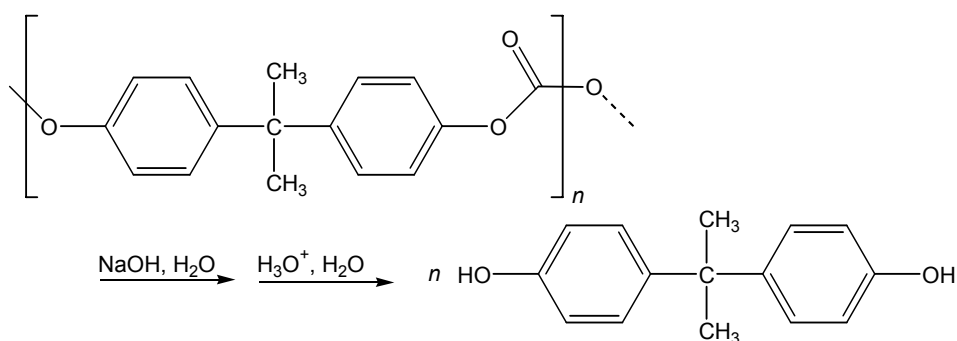
Kalcyt	2,71 g cm ⁻³
Watoryt	2,54 g cm ⁻³
Aragonit	2,95 g cm ⁻³

36 IChO ZADANIA LABORATORYJNEZadanie 1

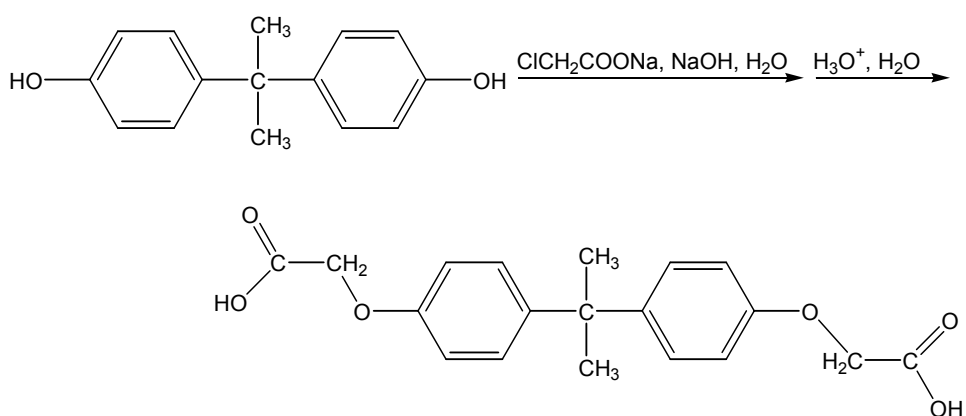
Dwuetapowa synteza 2,2-bis[p-((karboksymetylo)oksy)fenylo] propanu
 [bis(karboksymetylo)eter bisfenolu A]

Wstęp

W pierwszym etapie alkalicznej hydrolizy poliwęglanu powstaje jako produkt pośredni sól sodowa bisfenolu A. Dodanie kwasu przekształca tę sól w wolny 2,2-bis(4-hydroxyfenylo)propan (bisfenol A).



W drugim etapie bisfenol A reaguje z chlorooctanem sodu tworząc eter fenolowy - eter bis-(karboksymetylowy) bisfenolu A:



- W każdym z tych etapów należy wyodrębnić produkt.

(Suszenie i ważenie było wykonane przez organizatorów)

- Produktem etapu 2 należy napęłnić trzy kapilary do pomiaru temperatury topnienia.

(Napełnianie kapilar produktem 1 etapu było wykonane przez organizatorów.)

(Pomiar temperatury topnienia był wykonany przez organizatorów.)

- W momencie, gdy przekażesz instruktorowi zlewkę z produktem etapu 1 (oznakowaną literą A), otrzymasz od niego 2,00 g bisfenolu A jako substrat do drugiego etapu.
- Odpowiedz na następujące dodatkowe pytania:
 1. Do syntezy użyłeś 2,54 g poliwęglanu. Oblicz teoretyczną wydajność bisfenolu A w g.
 2. Oblicz teoretyczną wydajność eteru bis(karboksymetylowego) bisfenolu A przy założeniu, że początkowa ilość bisfenolu A wynosi 2,00 g.
 3. W drugim etapie mogą powstawać niepożądane produkty uboczne. Podaj wzory strukturalne dwóch najbardziej prawdopodobnych produktów ubocznych

Przepisy

ETAP 1. Otrzymywanie bisfenolu A w wyniku alkalicznej hydrolizy poliwęglanu

Synteza:

- Umieść w erlenmajerce poj. 100 cm³ (ze szlifem 29) odważone przez organizatorów 2,54 g poliwęglanu, 4,0 g wodorotlenku sodu i 3 ml wody demineralizowanej.
- Zamknij kolbę korkiem plastikowym i mieszaj ręcznie ruchem okrężnym, tak aby roztwór nie dotykał powierzchni szlif. W celu odpowietrzania okresowo wyciągaj plastikowy korek. W czasie rozpuszczania się wodorotlenku sodu obserwuje się silne nagrzewanie zawartości kolby
- Po około 4 minutach mieszania usuń korek plastikowy, wrzuć magnetyczny element mieszający i umieść kolbę na płytce grzejnej. Ustaw chłodnicę zwrotną nad szyjką kolby. Zastosuj wkładkę teflonową jako połączenie pomiędzy kolbą i chłodnicą. Umocuj dobrze aparaturę na statywie.
- Na koniec dodaj 20 ml etanolu przez chłodnicę, cały czas mieszając magnetycznie.
- Ogrzewaj mieszaninę reakcyjną do wrzenia przez 60 minut. Początkowo ustaw pokrętko termostatu w pozycji maksimum. Gdy mieszanina zacznie wrzeć, zmniejsz ogrzewanie do poziomu zapewniającego utrzymywanie łagodnego wrzenia.
- W czasie ogrzewania tworzy się biały osad.

Podczas tego okresu oczekiwania zaleca się przystąpienie do wykonywania doświadczenia analitycznego (Zadania 2).

Wyodrębnianie:

- Przerwij grzanie po jednej godzinie, pozostaw mieszaninę reakcyjną do ostygnięcia do temperatury pokojowej, następnie usuń chłodnicę zwrotną, dodaj 25 cm³ wody demineralizowanej i przenieś mieszaninę reakcyjną do zlewki o poj. 400 cm³. Popłucz erlenmeyerkę 25 cm³ wody demineralizowanej i połącz z zawartością zlewki.
- Na koniec dodaj do zlewki wody demineralizowanej do uzyskania całkowitej objętości 150 cm³.
- Jeśli mieszanina nie jest klarowna, powinna być przesączona przez zwitek waty szklanej do erlenmajerki.
- Dodaj powoli 15 cm³ kwasu solnego, mieszając jednocześnie za pomocą bagietki szklanej. W tym czasie powstaje oleisty, a czasami krystaliczny osad.
- Poproś instruktora o kilka kryształków bisfenolu A w celu przyspieszenia procesu krystalizacji.
- Mieszaj ostrożnie za pomocą bagietki szklanej. W celu całkowitej krystalizacji kontynuuj mieszanie od czasu do czasu, aż roztwór nad osadem stanie się prawie przezroczysty.
- Przesącz surowy produkt pod próżnią (na lejku Büchnera), przemyj go dwukrotnie 10 cm³ porcjami wody demineralizowanej i przenieś ilościowo do wytarowanej zlewki oznaczonej literą "A".
- **Zlewkę oznaczoną literą A dostarcz do pokoju instruktora, gdzie osad będzie wysuszony i zważony.**
- Jednocześnie otrzymasz małe naczynie z 2,00 g of bispfenolu A, który wykorzystasz jako substrat do drugiego etapu.
- Po dostarczeniu produktu etapu 1 i przy odbiorze substratu do etapu 2 będziesz musiał się podpisać. Nawet jeżeli nie uzyskasz wcale produktu etapu 1 (bisfenolu A), po dostarczeniu pustej zlewki A do pokoju instruktora, otrzymasz substrat do etapu 2.

ETAP 2 Reakcja bisfenolu A z kwasem chlorooctowym z utworzeniem 2,2-bis[*p*-((karboksymetylo)oksy)fenylo]propanu [bis(karboksymetylo)eteru bisfenolu A]

Synteza:

- Umieść całą ilość bisfenoli A, który otrzymałeś od instruktora po zakończeniu etapu 1 w erlenmajerce ze szlifem poj. 100 cm³.
- Dodaj 10 cm³ roztworu wodnego wodorotlenku sodu, 1 cm³ wody demineralizowanej i magnetyczny element mieszający.
- Ustaw kolbę na płytce grzejnej. Ustaw chłodnicę zwrotną nad szyjką kolby. Zastosuj wkładkę teflonową jako połączenie pomiędzy kolbą i chłodnicą. Umocuj dobrze aparaturę w statywie.
- Ogrzewaj mieszaninę delikatnie mieszając magnetycznie aż roztwór stanie się przezroczysty.
- Przerwij ogrzewanie, odłącz chłodnicę zwrotną i dodaj 5,0 g chlorooctanu sodu do mieszaniny reakcyjnej.
- Po ponownym połączeniu kolby z chłodnicą zwrotną ogrzewaj mieszaninę do wrzenia przez 30 minut, energicznie mieszając.
- W trakcie ogrzewania, początkowo tworzy się przezroczysty roztwór. W niektórych przypadkach wytrąca się bezbarwny osad. Jeśli cała mieszanina zestali się, **należy koniecznie** przerwać ogrzewanie.
- Następnie dodaje się 50 cm³ etanolu powoli przez chłodnicę zwrotną (należy unikać gwałtownego wrzenia!). Mieszaninę miesza się i ogrzewa do wrzenia przez 5 minut. Wytrąca się bezbarwny osad, ewentualnie, wcześniej zapoczątkowana krystalizacja postępuje do całkowitego zakończenia.

Wyodrębnianie:

- Po pozostawieniu mieszaniny na 5 minut do ostygnięcia, przenosi się ją - używając dodatkowo 50 cm³ etanolu - ilościowo do zlewki. Mieszanina powinna być energicznie mieszana.
- Po usunięciu magnetycznego elementu mieszającego mieszaninę reakcyjną sący się do kolby ssawkowej. Osad, który wytrąca się z przesączu należy zaniedbać. Popłukać zlewkę 10 cm³ etanolu. Osad na sączku przemywa się jeszcze dwukrotnie porcjami po 10 cm³ etanolu. (Przesącz należy zlać do odpowiednich pojemników na zużyte rozpuszczalniki organiczne!).

- Przenieś osad ilościowo do zlewki, wrzuć magnetyczny element mieszający i rozpuść go w 150 cm³ wody demineralizowanej. Mieszaninę należy mieszać energicznie, większe grudki trzeba rozdrobnić za pomocą łopatki..
- Jeśli roztwór nie jest przezroczysty, należy go przesączyć na sączku karbowanym do erlenmajerki.
- Powolne dodanie do mieszaniny reakcyjnej 5 cm³ kwasu solnego wraz z równoczesnym mieszaniem, powoduje tworzenie się białego osadu.
- Surowy produkt sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa dwiema porcjami po 10 cm³ wody demineralizowanej i przenosi ilościowo do wytarowanej zlewki oznaczonej literą "B".
- Pobierz małą próbkę produktu za pomocą małej łopatki i rozgnieć ją i wysusz na porcelanowej płytce (znajdującej się w naczyniu z napisem "shards"). Napełnij tą wysuszoną substancją trzy kapilary do oznaczania temperatury topnienia. W celu ścisłego upakowania 5 mm substancji w kapilarze użyj rurki szklanej o długości 75 cm i dołączonej miarki.
- **Umieść te trzy kapilary w probówce B, która oznakowana jest Twoim numerem kodu i oddaj ją razem ze zlewką B z produktem etapu 2 instruktorowi. Musisz podpisać się przy ich przekazywaniu.**

Zadanie 2

Jakościowa i ilościowa analiza nadprzewodnika

Wstęp

Nadprzewodniki oparte na miedzianie lantanu (La₂CuO₄) mają następujący wzór ogólny: La_xM_(2-x)CuO₄ (M = Ca, Sr, Ba).

Niniejsze zadanie składa się z dwu części:

- jakościowego oznaczania metali ziem alkalicznych
- ilościowego oznaczania zawartości lantanu i miedzi.

Odczytów wskazań biurety dokonuj z możliwie największą dokładnością.

Umieść wyniki odczytów na arkuszu odpowiedzi.

Odpowiedz na dodatkowe pytania i podaj wyniki z odpowiedzią dokładnością.

Jakościowa i ilościowa część zadania mogą być wykonywane w dowolnej kolejności.

PYTANIA DODATKOWE

Jaki metal (metale) ziem alkalicznych występują w nadprzewodniku? Zaznacz tylko jeden kwadrat !

Ca Sr Ba

Ca i Sr Ca i Ba Sr i Ba

Ca i Sr i Ba

Uzupełnij następujące równania reakcji:



Przepisy

2.1 Jakościowe oznaczanie metali ziem alkalicznych (Jeżeli wyciąg jest zajęty, zacznij miareczkowanie 2.2)

W tej części eksperymentu musisz użyć nadprzewodnika w postaci stałej ($\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$).

Na początku musisz wyodrębnić lantan w postaci stałego połączenia.

Wszystkie etapy muszą być wykonane pod wyciągiem!

Rozpuść całą próbkę w zlewce w około 5 cm³ kwasu nadchlorowego poprzez ogrzanie mieszaniny a następnie dodaj 5 cm³ wody demineralizowanej.

Ochłódź mieszaninę do momentu, gdy stanie się letnia.

Dodaj około 5 ml wody demineralizowanej a potem dodawaj roztworu amoniaku, do momentu aż mieszanina wykaże odczyn zasadowy. Jony lantanu wytrącają się w postaci wodorotlenku

a jony miedzi tworzą intensywnie niebieski tetraaminakompleks. Osad odsącza się i przemywa małą ilością wody demineralizowanej

Do przesącza dodaje się nadmiar roztworu węglanu amonu i mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez kilka minut. Jony metali ziem alkalicznych wytrącają się w postaci węglanów. Wytrącony osad odsącza się i przemywa kilka razy małą ilością wody demineralizowanej.

Wydzielony osad rozpuszcza się w kwasie octowym. Dodaj octanu sodu oraz nadmiar roztworu dichromianu potasu. W przypadku obecności baru wytrąca się żółty osad BaCrO_4 . Mieszaninę ogrzewa się następnie przez minutę, po czym odsącza chromian baru i przemywa wodą demineralizowaną.

(W przypadku, gdyby osad chromianu baru nie wytrącił się, postępuj dalej tak samo, jak w przypadku jego obecności.)

Do klarownego przesącza dodaje się następnie roztworu amoniaku do momentu uzyskania odczynu zasadowego. Dodaj nadmiar roztworu węglanu amonu i ogrzewaj mieszaninę do wrzenia przez kilka minut. W przypadku obecności strontu i / lub wapnia wytrąca(ją) się biały osad węglanu (białe osady węglanów).

Osad odsącza się i przemywa kilkakrotnie wodą demineralizowaną.

Następnie uzyskany osad rozpuszcza się w mieszaninie 2 cm^3 demineralizowanej wody i kilku kropli kwasu nadchlorowego. Otrzymany roztwór rozdziela się do dwu probówek:

- Do pierwszej probówki dodaje się nasycony roztwór siarczanu wapnia. W przypadku obecności strontu wytrąca się mała ilość białego siarczanu strontu. Aby przyspieszyć wytrącanie się osadu, można przez kilka minut pocierać wewnętrzną ściankę probówki bagietką szklaną.
- Do drugiej probówki dodaje się siarczanu amonu. W przypadku obecności strontu i / lub wapnia wytrąca(ją) się biały osad siarczanu (białe osady siarczanów). Osad odsącza się i przemywa bardzo małą ilością wody demineralizowanej.

Do przesącza dodaje się 1 cm^3 roztworu szczawianu amonu. W przypadku obecności wapnia wytrąca się po kilku minutach biały osad szczawianu wapnia.

Przygotowanie "macierzystego roztworu" nadprzewodnika

Dysponujesz roztworem nadprzewodnika ($\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$ w kwasie nadchlorowym) znajdującym się w kolbie miarowej. Dopelnij kolbę miarową do objętości $250,0 \text{ cm}^3$ wodą demineralizowaną. Od tego momentu roztwór ten będzie nazywany "roztworem macierzystym".

2.2 Ilościowe oznaczanie sumarycznej zawartości lantanu i miedzi

Przenieś $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu macierzystego do kolby stożkowej.

Dodaj do tego roztworu około 5-6 czubatych łopatek octanu sodu (CH_3COONa) i 2 małe łopatki wskaźnika - oranżu ksylenolowego i uzupełnij wodą demineralizowaną do objętości około 75 cm^3 .

Wartość pH powinna wynosić około **pH 6** przed rozpoczęciem pomiaru. W przypadku, gdyby tak nie było, dodaj octanu sodu.

Miareczkuj roztwór za pomocą roztworu Na_2EDTA . Kolor roztworu zmienia się z jasnofioletowego na intensywnie jasnozielony (kolor roztworu może się zmienić kilkakrotnie).

Powtórz tę procedurę tyle razy, ile będzie to konieczne.

2.3 Ilościowe oznaczanie zawartości miedzi

Przenieś $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu macierzystego do kolby miarowej o poj. 100 cm^3 i dopełnij kolbę do kreski wodą demineralizowaną.

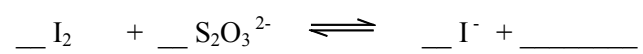
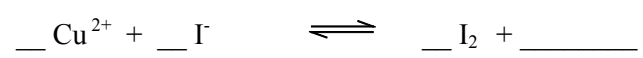
W celu wykonania pojedynczego miareczkowania, przenieś $25,00 \text{ cm}^3$ otrzymanego roztworu do kolby stożkowej i dodawaj roztwór wodorotlenku sodu, do momentu uzyskania zasadowego odczynu roztworu. W czasie tego zabiegu tworzy się niebieski osad. Dodawaj następnie kwasu siarkowego do momentu aż niebieski osad ulegnie rozpuszczeniu. Roztwór musi mieć odczyn kwaśny (**pH 1 - 2**) i zawierać małą ilość białego osadu.

Dodaj 10 cm^3 roztworu jodku sodu, mieszaj zawartość kolby stożkowej ruchem okrężnym przez około 1 minutę. Miareczkuj uzyskany roztwór za pomocą roztworu tiosiarczanu sodu. Dodaj nieco roztworu skrobi jako wskaźnika tuż przed zakończeniem miareczkowania. W punkcie końcowym roztwór powinien pozostawać bezbarwny przez co najmniej 60 sekund.

Powtórz tę procedurę tyle razy, ile będzie to konieczne.

PYTANIA DODATKOWE:

Uzupełnij następujące równania reakcji:

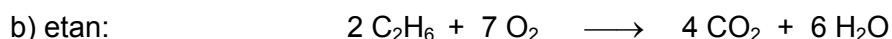
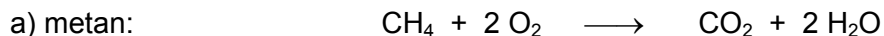


36 IChO

Odpowiedzi do zadań teoretycznych

ZADANIE 1. Termodynamika.

1.1 Równania chemiczne:



Obliczenia danych termodynamicznych do równań reakcji:

dla metanu

$$\Delta H^0 = [2 \cdot (-241,8) - 393,5 - (-74,6)] \text{ kJ/mol} = -802,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = [2 \cdot 188,8 + 213,8 - 186,3 - 2 \cdot 205,2] \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} = -5,3 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta G^0 = -802,5 \text{ kJ/mol} - 298,15 \text{ K} \cdot [-5,3 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}] = -800,9 \text{ kJ/mol}$$

dla etanu:

$$\Delta H^0 = [6 \cdot (-241,8) - 4 \cdot 393,5 - 2 \cdot (-84,0)] \text{ kJ/mol} = -2856,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = [6 \cdot 188,8 + 4 \cdot 213,8 - 2 \cdot 229,2 - 7 \cdot 205,2] \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} = +93,2 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta G^0 = -2856,8 \text{ kJ/mol} - 298,15 \text{ K} \cdot [93,2 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}] = -2884,6 \text{ kJ/mol}$$

1.2 a) Obliczenie ilości metanu i etanu w 1 m³ gazu ziemnego:

$$m = \rho \cdot V = 0,740 \text{ g/dm}^3 \cdot 1000 \text{ dm}^3 = 740 \text{ g}$$

$$M_{sr} = \sum_i x(i)M(i) = 0,0024 \cdot 44,01 \text{ g/mol} + 0,0134 \cdot 28,02 \text{ g/mol} + 0,9732 \cdot 16,05 \text{ g/mol} + \\ + 0,011 \cdot 30,08 \text{ g/mol} = 16,43$$

g/mol

$$n_{\text{całk}} = m / (M_{\text{sr}}) = 740 \text{ g} : (16,43 \text{ g/mol})^{-1} = 45,04 \text{ mol}$$

$$n(i) = x(i) \cdot n_{\text{całk}}$$

$$n(\text{CH}_4) = x(\text{CH}_4) \cdot n_{\text{całk}} = 0,9732 \cdot 45,04 \text{ mol} = 43,83 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = x(\text{C}_2\text{H}_6) \cdot n_{\text{całk}} = 0,0110 \cdot 45,04 \text{ mol} = 0,495 \text{ mol}$$

1.2 b) Obliczenie energii spalania:

$$E_{\text{spal.}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} = \sum_i n(i) \Delta_c H^0(i) = 43,83 \text{ mol} \cdot (-802,5 \text{ kJ/mol}) + 0,495 \text{ mol} \cdot 0,5 \cdot (-2856,8 \text{ kJ/mol})$$

$$= -35881 \text{ kJ}$$

Obliczenie odchylenia od PUC

$$E_{\text{PUC.}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} = 9,981 \text{ kWh/m}^3 \cdot 1 \text{ m}^3 \cdot 3600 \text{ kJ/kWh} = 35932 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \text{odchylenie } \Delta E &= \{ [E_{\text{spal.}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} - E_{\text{PUC.}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))}] \cdot 100\% \} / E_{\text{spal.}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} = \\ &= [(35881 \text{ kJ} - 35932 \text{ kJ}) \cdot 100\%] / 35881 \text{ kJ} = -0,14\% \end{aligned}$$

1.3 Obliczenie energii potrzebnej do ogrzania wody:

$$V_{\text{woda}} = 22,5 \text{ m}^3$$

$$n_{\text{woda}} = (V_{\text{woda}} \cdot \rho_{\text{woda}}) / M_{\text{woda}} = (22,5 \text{ m}^3 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3) / 18,02 \text{ g/mol} = 1,249 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$E_{\text{woda}} = n_{\text{woda}} \cdot C_p \cdot \Delta T = 1,249 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot 75,30 \text{ kJ} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 14 \text{ K} = 1316 \text{ MJ}$$

Obliczenie energii potrzebnej do ogrzania powietrza:

Objętość pomieszczenia: $V_{\text{pow}} = 15 \text{ m} \cdot 8 \text{ m} \cdot 3 \text{ m} + 0,5 \cdot 15 \text{ m} \cdot 8 \text{ m} \cdot 2 \text{ m} = 480 \text{ m}^3$

$n_{\text{pow}} = pV / RT = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 480 \text{ m}^3 / [8,314 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 283,15 \text{ K}] = 2,065 \cdot 10^4 \text{ mol}$

$C_p(\text{pow}) = 0,21 \cdot 29,4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) + 0,79 \cdot 29,1 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 29,16 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

$E_{\text{pow}} = n_{\text{pow}} \cdot C_p(\text{pow}) \cdot \Delta T = 2,065 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot 29,17 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 20 \text{ K} = 12,05 \text{ MJ}$

1.4 Obliczenie energii potrzebnej do utrzymywania temperatury:

Pole powierzchni domu:

$A_{\text{dom}} = 3 \text{ m} \cdot 46 \text{ m} + 8 \text{ m} \cdot 2 \text{ m} + [(2 \text{ m})^2 + (4 \text{ m})^2]^{1/2} \cdot 2 \cdot 15 \text{ m} = 288,16 \text{ m}^2$

Przewodnictwo cieplne: $\lambda_{\text{ściana}} = 1 \text{ J} / (\text{s} \cdot \text{K} \cdot \text{m})$

Strumień energii (grubość ściany $d = 0,2 \text{ m}$):

$J = E_{\text{straty}} / (A \cdot \Delta t) = [\lambda_{\text{ściana}} \cdot \Delta T] / d$

$E_{\text{straty}} = [288,16 \text{ m}^2 \cdot (12 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}) \cdot 1 \text{ J} / (\text{s} \cdot \text{K} \cdot \text{m}) \cdot 25 \text{ K}] / 0,2 \text{ m} = 1556 \text{ MJ}$

1.5 Obliczenie energii całkowitej oraz kosztów ogrzewania:

$E_{\text{całk}} = E_{\text{woda}} + E_{\text{pow}} + E_{\text{straty}} = 1316 \text{ MJ} + 12 \text{ MJ} + 1566 \text{ MJ} = 2884 \text{ MJ}$

Obliczenie objętości gazu:

$V = 2,884 \cdot 10^6 \text{ kJ} / [3600 \text{ s/h} \cdot 9,981 \text{ kJ}/(\text{s} \cdot \text{m}^3) \cdot 0,9] = 89,16 \text{ m}^3 \text{ gazu}$

Obliczenie całkowitego kosztu ogrzania gazem:

$$\begin{aligned} \text{Koszt gazu: } & 0,40 \text{ €/m}^3 \cdot 89,18 \text{ m}^3 & = & 35,67 \text{ €}. \\ \text{Opłata za wypożyczenie} & & = & 150,00 \text{ €}. \end{aligned}$$

Całkowity koszt ogrzewania gazem: = 185,67 €.

Koszt energii elektrycznej:

$$[2,884 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot 137 \text{ €.}] / [3600 \text{ s/h} \cdot 1 \text{ (kJ} \cdot \text{h} / \text{s)}] = 109,75 \text{ €}$$

Opłata za wypożyczenie = 100,00 €

Całkowity koszt ogrzewania elektrycznego = 209,75 €

ZADANIE 2. Kinetyka katalizy powierzchniowej

2.1 Równania reakcji:



2.2 Poniżej podane są prawidłowe odpowiedzi:

	praw- dziwe	fał- szywe	brak podstaw do
odpowiedzi			
Jeżeli wartość λ mieści się w zakresie przedziału λ , to tlenek węgla(II) i węglowodory mogą być utleniane w konwerterze trójzadaniowym.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Gdy $\lambda > 1$, to tlenek węgla(II) i węglowodory mogą być utleniane w konwerterze trójzadaniowym.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Gdy $\lambda < 0.975$, tlenek azotu(II) może być w niewielkim stopniu zredukowany.

2.3 a) Obliczenie pokrycia powierzchni

$$\theta = \frac{0,85 \text{ kPa}^{-1} \cdot 0,65 \text{ kPa}}{1 + 0,85 \cdot 0,65}$$

$$\theta = 0,356 \text{ lub } 35,6\%$$

2.3 b) Obliczenie ciśnienie, przy którym pokryte jest 15% powierzchni:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{a stąd:} \quad p = \frac{\theta}{K - \theta \cdot K}$$

ponieważ $\theta = 0,15$ więc:

$$p = 0,21 \text{ kPa}$$

2.3 c) Rząd reakcji rozkładu:

Rząd reakcji rozkładu pod niskim ciśnieniem: 1

Rząd reakcji rozkładu pod wysokim ciśnieniem: 0

uzasadnienie (nie wymagane od zawodników):

$$r = k \cdot \theta = k \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{dla niskiego } p: \quad p \ll \frac{1}{K} \quad \text{a stąd:} \quad r = k \cdot K \cdot p \quad (\text{rząd}$$

reakcji: 1)

$$\text{dla wysokiego } p: \quad p \gg \frac{1}{K} \quad \text{a stąd:} \quad r = k \quad (\text{rząd}$$

reakcji: 0)

2.3 d) Obliczenie objętości gazu $V_{a,max}$ oraz iloczynu $K \cdot V_{a,max}$:

Po przekształceniu ostatniego równania otrzymujemy:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{K \cdot p} + 1 = \frac{V_{a,max}}{V_a} \quad \text{a stąd:} \quad \frac{1}{K \cdot V_{a,max}} + \frac{p}{V_{a,max}} = \frac{p}{V_a}$$

współczynnik kierunkowy:

$$\frac{1}{V_{a,max}} = 1,9 \text{ cm}^{-3} \quad \text{a stąd:} \quad V_{a,max} = 0,53 \text{ cm}^3$$

Punkt przecięcia z osią rzędnych ma współrzędną:

$$\frac{1}{K \cdot V_{a,max}} = 6 \cdot 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^{-3} \quad \text{a stąd:} \quad K \cdot V_{a,max} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Pa}$$

2.4 Wyprowadzenie równania na szybkość reakcji:

Z informacji podanej w tekście mamy: $r = k_2 \cdot \theta_{CO_2}$

Z prawa działania mas zastosowanego do pierwszego etapu otrzymujemy:

$$\theta_{CO_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad \text{i po podstawieniu do wyrażenia na } r: \quad r = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Z izotermi Langmuira otrzymujemy:

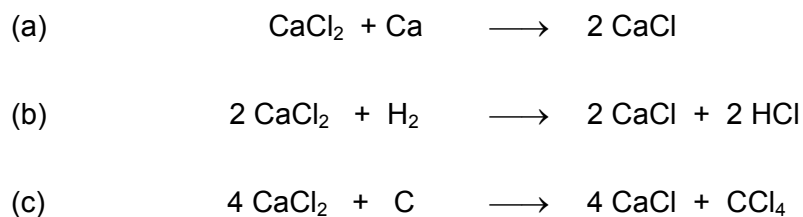
$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO} \cdot p_{CO}}{1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2} \cdot p_{O_2}} \quad \text{oraz} \quad \theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} \cdot p_{O_2}}{1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2} \cdot p_{O_2}}$$

zatem:

$$r = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{K_{CO} \cdot p_{CO} \cdot (K_{O_2} \cdot p_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2} \cdot p_{O_2})^{\frac{3}{2}}}$$

ZADANIE 3. Związki jednowartościowych metali ziem alkalicznych?

3.1 Równania reakcji:



3.2 Prawidłowe odpowiedzi

srebrzyste metaliczne cząstki: **Ca**

bezbarwne kryształy: **CaCl₂**

3.3 Wyprowadzenie wzoru elementarnego:

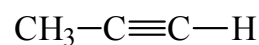
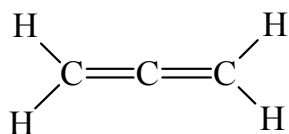
Zawartość procentowa pierwiastka X:

$$100\% - (52,36\% + 46,32\%) = 1,32\%$$

$$n_{\text{Ca}} : n_{\text{Cl}} : n_{\text{H}} = (52,36 / 40,08) : (46,32 / 35,45) : (1,32 / 1,01) = 1,31 : 1,31 : 1,31 = 1 : 1 : 1$$

WZÓR ELEMENTARNY: **CaClH**

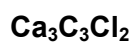
3.4 a) Możliwe wzory



3.4 b) Wyprowadzenie wzoru elementarnego otrzymanego związku:

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 3 : 2 \quad \text{co odpowiada strukturze: } \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_3\text{Cl}_2^{4+}$$

Produkt redukcji musi zawierać zatem anion C^{4-} , który dla spełnienia warunku elektroobojętności musi być równoważony przez dwa kationy Ca^{2+} . Oznacza to, że tworzy się związek:



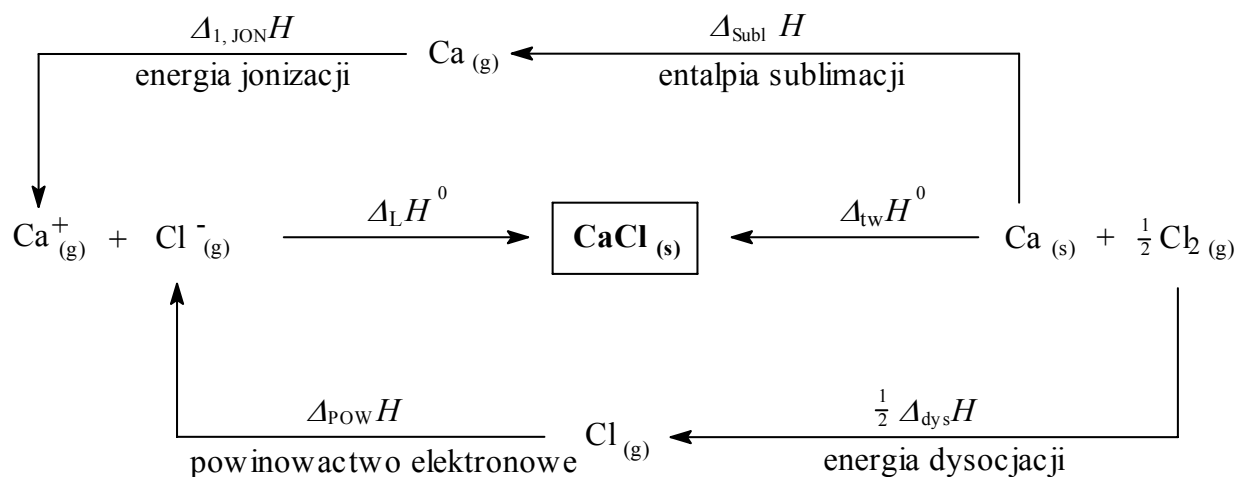
3.5a) Jaki prawdopodobny typ struktury może posiadać CaCl?

$$r(\text{Ca}^+) / r(\text{Cl}^-) = 120 \text{ pm} / 167 \text{ pm} = 0,719$$

Zatem prawidłowa jest następująca odpowiedź:

NaCl	CsCl	ZnS	BN	brak podstaw do odpowiedzi
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

3.5 b) Obliczenie $\Delta_{\text{tw}}H^\circ(\text{CaCl})$ z cyklu Borna-Habera:



Z powyższego cyklu otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{tw}}H^0(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{sub}}H^0(\text{Ca}) + \Delta_{1, \text{JON}}H(\text{Ca}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dys}}H(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{POW}}H(\text{Cl}) + \Delta_{\text{L}}H(\text{CaCl}) = \\ &= (159,3 + 589,7 + 120 - 349,0 - 751,9) \text{ kJ/mol} = \\ &= -231,9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

3.6 Możliwość ulegania reakcji dysproporcjonacji:



$$\Delta H = \Delta_{\text{tw}}H^0(\text{CaCl}_2) - 2 \Delta_{\text{tw}}H^0(\text{CaCl}) = -796,0 \text{ kJ/mol} + 463,8 \text{ kJ/mol} = -332,2 \text{ kJ/mol}$$

Wniosek dotyczący możliwości przebiegania reakcji dysproporcjonacji:

tak
 nie
 trudno powiedzieć potrzeba więcej informacji

ZADANIE 4. Oznaczanie mas atomowych

4.1 Obliczenie masy molowej pierwiastka X

5 g pierwiastka X reaguje z 0,628g wodoru (0,622 mol wodoru)

w mieszaninie: $2\text{XH}_4 + \text{X}_2\text{H}_6$ na 4 mole pierwiastka X przypada 14 moli H

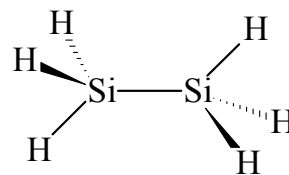
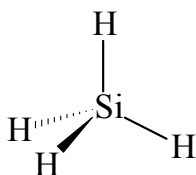
$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ mol}_X & - & 14 \text{ mol}_H \\ y & - & 0,622 \text{ mol}_H \end{array}$$

Stąd: $y = 0,178 \text{ mol}$

Zatem: $M_X = 5\text{g} / (0,178 \text{ g/mol}) = 28,14 \text{ g/mol}$ - KRZEM

symbol chemiczny pierwiastka X: Si

wzory przestrzenne obu związków z wodorem:



4.2 Obliczenie masy molowej pierwiastka Y:

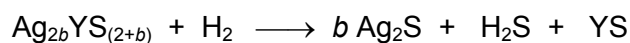
$$n(\text{H}_2) = \frac{p \cdot V}{RT} = \frac{100\text{kPa} \cdot 0,295 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 400\text{K}} = 8,871 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Na podstawie danych z zadania można wstępnie założyć następujący wzór elementarny argyrodytu:



a następnie obliczyć liczbę b i ew. skorygować wzór, tak aby otrzymać liczby naturalne.

Na podstawie danych zadania można ułożyć następujące równanie reakcji:



Masę molową argyrodytu można obliczyć z proporcji:

10 g argyrodytu reaguje z $8,871 \cdot 10^{-3}$ mol H_2

$M_{\text{argyrodit}}$ reaguje z 1 mol H_2

Stąd:

$$M_{\text{argyrodit}} = 1127,4 \text{ g/mol}$$

Zatem: $2b \cdot 107,87 + M_Y + (2+b) \cdot 32,07 = 1127,4$

Z danych zadania wynika drugie równanie:

$$\frac{2b \cdot M_{Ag}}{M_Y} = \frac{11,88}{1} \quad \text{gdzie: } M_{Ag} = 107,87 \text{ g/mol}$$

Stąd: Masa molowa pierwiastka Y wynosi:

$$M_Y = 72,58 \text{ g/mol} \quad (\text{jest to GERMAN})$$

natomiast:

$$b = 3,97 \approx 4$$

symbol chemiczny pierwiastka Y: Ge

Wzór elementarny argyrodytu: Ag_8GeS_6

4.3 Obliczenie stałej siłowej wiązania C-H :

$$\begin{aligned} k(\text{C-H}) &= [2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}(\text{C-H})]^2 \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \frac{3M(\text{C}) \cdot m(\text{H})}{3M(\text{C}) + 4M(\text{H})} = \\ &= [2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3030 \text{ cm}^{-1}]^2 \cdot \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot \frac{3 \cdot 12,01 \cdot 1 \cdot 1,01}{3 \cdot 12,01 + 4 \cdot 1,01} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &491,94 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

Obliczenie stałej siłowej wiązania Z-H :

$$\begin{aligned} k(\text{Z-H}) &= k(\text{C-H}) \cdot \frac{\Delta_b H(\text{Z-H})}{\Delta_b H(\text{C-H})} = \\ &= (491,94 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 450,2 \text{ kJ/mol}) / (438,4 \text{ kJ/mol}) = 505,18 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

Obliczenie masy molowej pierwiastka Z:

$$\frac{3M(Z) \cdot m(H)}{3M(Z) + 4M(H)} = \frac{k(Z-H) \cdot N_A}{[2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}(Z-H)]^2}$$

stąd:

$$\begin{aligned} M(Z) &= \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{[2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}(Z-H)]^2}{k(Z-H) \cdot N_A} - \frac{1}{M(H)} \right)^{-1} = \\ &= \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{[2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2938,45]^2}{505180 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} - \frac{1}{1,01} \right)^{-1} \text{ g/mol} = \\ &= 72,68 \text{ g/mol} \quad \text{jest to GERMAN} \end{aligned}$$

ZADANIE 5. Termodynamika w biochemii.

5.1. $\Delta G'$ reakcji (1):

$$\begin{aligned} \Delta G' &= \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{c(\text{ADP}^{3-}) / (1 \text{ mol l}^{-1}) \times c(\text{HPO}_4^{2-}) / (1 \text{ mol l}^{-1})}{c(\text{ATP}^{4-}) / (1 \text{ mol l}^{-1})} \\ &= -30500 \text{ J mol}^{-1} + 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times \ln (0,00025 \times 0,00165 / 0,00225) = \\ &= -30,5 \text{ kJ mol}^{-1} - 21,3 \text{ kJ mol}^{-1} = \\ &= -51,8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

5.2. Stała równowagi reakcji (2):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K'$$

$$K' = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-13800 \text{ J/mol} / (8,314 \text{ J/(mol K)} \times 298,15 \text{ K})} = 0,0038$$

Stosunek stężenia glukozy 6-fosforanu do stężenia glukozy reakcji (2):

$$\begin{aligned} K' &= \frac{c(\text{glukozy 6-fosforan}) / (1 \text{ mol l}^{-1})}{c(\text{glukoza}) / (1 \text{ mol l}^{-1}) \times c(\text{HPO}_4^{2-}) / (1 \text{ mol l}^{-1})} \\ \frac{c(\text{glukozy 6-fosforan})}{c(\text{glukoza})} &= K' \times c(\text{HPO}_4^{2-}) \times (1 \text{ mol l}^{-1})^{-1} = 0,0038 \times 0,00165 = 6,3 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

5.3. ΔG° i K' reakcji (3):

$$\Delta G^{\circ}(3) = \Delta G^{\circ}(1) + \Delta G^{\circ}(2) = -30,5 \text{ kJ mol}^{-1} + 13,8 \text{ kJ mol}^{-1} = -16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K'$$

$$K' = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = e^{16700 \text{ J/mol} / (8,314 \text{ J/(mol K)} \times 298,15 \text{ K})} = 843$$

Stosunek stężenia glukozy-6-fosforanu do stężenia glukozy w reakcji (3):

$$\frac{c(\text{glukozy-6-fosforan})}{c(\text{glukoza})} = K' \times \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})} = 843 \times 2,25 \text{ mmol l}^{-1} / 0,25 \text{ mmol l}^{-1} = 7587$$

5.4a. Energia wykorzystana do syntezy ATP: $8000 \text{ kJ doba}^{-1} \times 0,5 = 4000 \text{ kJ doba}^{-1}$

Ilość ATP wytworzona w ciągu doby: $4000 \text{ kJ doba}^{-1} / 52 \text{ kJ mol}^{-1} = 76,9 \text{ mol doba}^{-1}$

$76,9 \text{ mol doba}^{-1} \times 503 \text{ g mol}^{-1} = 38700 \text{ g doba}^{-1} = 38,7 \text{ kg doba}^{-1}$

5.4b. Ilość ATP w organizmie człowieka: $38700 \text{ g doba}^{-1} / 1440 \text{ min doba}^{-1} = 26,9 \text{ g}$

5.4c. Prawidłowa odpowiedź: jest zużywana do ogrzania organizmu.

5.5a. Liczba protonów w mitochondrium o średnicy $1 \mu\text{m}$:

$$V = 4/3\pi r^3 = 4/3\pi(0,5 \times 10^{-6} \text{ m})^3 = 5,2 \times 10^{-19} \text{ m}^3 = 5,2 \times 10^{-16} \text{ dm}^3$$

$$c = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$n = V \times c \times N_A = 5,2 \times 10^{-16} \text{ dm}^3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 31$$

5.5b. Liczba protonów, która przepływie do mitochondrium w komórce wątroby:

liczba cząsteczek ATP:

$$n(\text{ATP}) = \frac{m(\text{ATP}) \times N_A}{M(\text{ATP})} = \frac{0,2 \times 10^{-15} \text{ g} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{503 \text{ g mol}^{-1}} = 239400$$

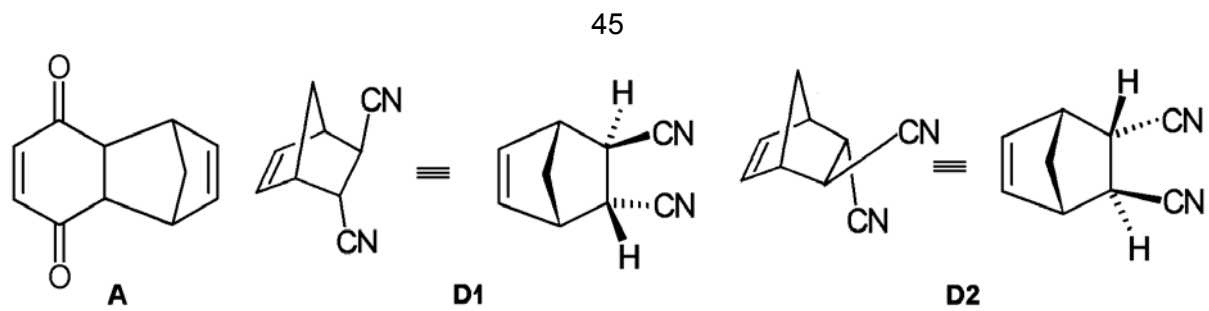
Liczba protonów przypadających na całą komórkę: $n(\text{H}^+_{\text{kom.}}) = n(\text{ATP}) \times 3 = 718300$

Liczba protonów przypadających na jedno mitochondrium:

$$n(\text{H}^+_{\text{mit.}}) = n(\text{H}^+_{\text{kom.}}) / 1000 = 718.$$

ZADANIE 6. Reakcja Dielsa-Aldera

6.1. i 6.2. Wzory związków **A**, **D1** i **D2**:



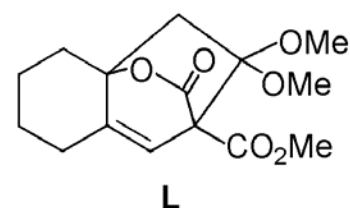
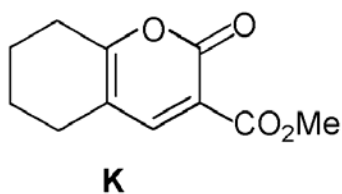
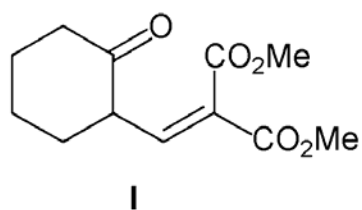
Należy zauważyć, że związki **D1** i **D2** są enancjomerami.

6.3. Poprawna odpowiedź: wzór 2. Wybranie wzoru 1 dawało połowę punktacji. Pozostałe struktury były nieprawidłowe.

6.4.

	prawda	fałsz	brak	podstaw
				do odpowiedzi
Reakcja Dielsa-Aldera jest odwracalna	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Powstawanie związku B w pierwszej historycznie reakcji jest kontrolowane termodynamicznie	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek B jest termodynamicznie bardziej trwały niż związek E	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek E jest termodynamicznie mniej trwały niż związek F	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek G jest enancjomerem związku B	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Związek G jest termodynamicznie bardziej trwały niż związek F	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

6.5.



Związek **I** powstaje w wyniku kondensacji Michaela z eliminacją cząsteczki metanolu.

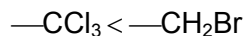
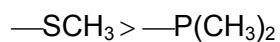
Tautomer związku **I** (forma enolowa) tworzy lakton **K** w wyniku wewnątrzcząsteczkowej transestryfikacji z utratą następczej cząsteczki metanolu.

Związek **K** (dien) reaguje z $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ w reakcji Dielsa-Aldera tworząc związek **L**.

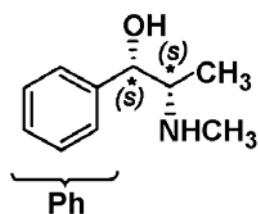
Końcowy produkt powstaje ze związku **L** po eliminacji CO_2 z układu laktonowego, a następnie aromatyzacji z eliminacją cząsteczki metanolu.

ZADANIE 7. Stereochemia leków.

7.1.

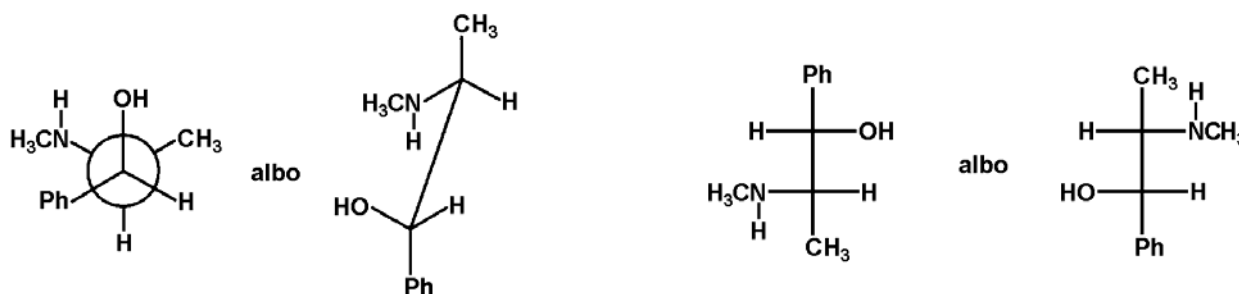


7.2.



bardziej ważny (większe pierwszeństwo)		mniej ważny (mniejsze pierwszeństwo)	
→			
OH	CH(NHCH ₃)CH ₃	Ph	H
NHCH ₃	CH(OH)Ph	CH ₃	H

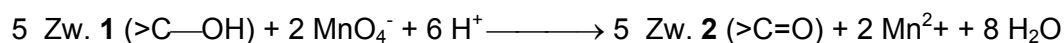
7.3.



7.4. Stechiometryczne równanie reakcji (w drugim wierszu odpowiednie stopnie utlenienia;

w przypadku związków **1** i **2** jest to formalny stopień utlenienia atomu węgla biorącego

udział w reakcji)



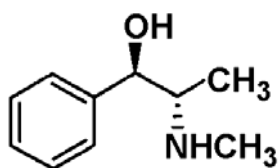
0

+7

+2

+2

7.5a.

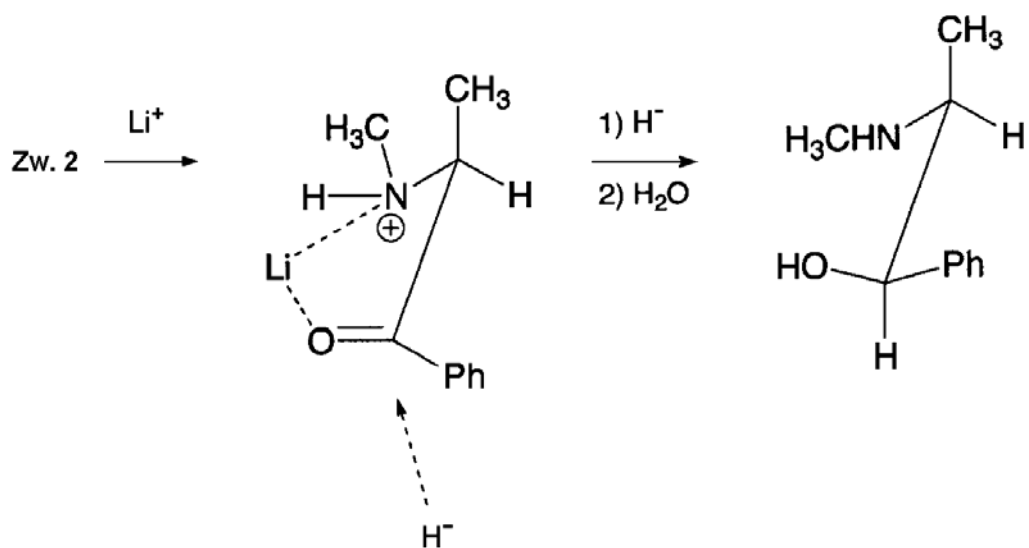


7.5b.

prawdziwe fałszywe

Związki **1** i **3** są stereoizomerami Związki **1** i **3** są enancjomerami Związki **1** i **3** są diastereizomerami Związki **1** i **3** są izomerami konformacyjnymi

7.5c.



ZADANIE 8. Koloidy

8.1. pH roztworu B:

$$K_{b2} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) / (1 \text{ mol dm}^{-3}) \times c(\text{OH}^-) / (1 \text{ mol dm}^{-3})}{c(\text{CO}_3^{2-}) / (1 \text{ mol dm}^{-3})} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,33}} = 2,14 \times 10^{-4}$$

$$K_{b1} = 2,34 \times 10^{-8}$$

Ponieważ $K_{b2} \gg K_{b1}$, wystarczy rozpatrywać tylko pierwszy stopień protonowania CO_3^{2-} :

$$c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{OH}^-) = x \text{ oraz } c(\text{CO}_3^{2-}) = c_0(\text{CO}_3^{2-}) - x$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1,700 \text{ g dm}^{-3}}{105,99 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_0(\text{CO}_3^{2-}) = 0,016 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{b2} = \frac{x^2 / (1 \text{ mol dm}^{-3})}{(c(\text{CO}_3^{2-}) - x)}$$

$$x = c(\text{OH}^-) = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

pH = 11,2

8.2.

$$M(\text{CaCl}_2) = 110,98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10, c(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1,700 \text{ g dm}^{-3}}{105,99 \text{ g mol}^{-1} \times 2}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{1,780 \text{ g dm}^{-3}}{110,98 \text{ g mol}^{-1} \times 2}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = c_0(\text{Ca}^{2+}) = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Obliczenia dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$c(\text{OH}^-)^2 \times c_0(\text{Ca}^{2+}) = 8,0 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3} < 6,46 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3} = K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2).$$

wniosek: nie wytrąci się.

Obliczenia dla CaCO_3 :

$$K_{b2} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_{b2}}{c(\text{OH}^-)} \times c(\text{CO}_3^{2-})$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = 2,14 \times c(\text{CO}_3^{2-})$$

oraz

$$c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$2,14 \times c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

początkowe stężenie CO_3^{2-} w roztworze **C**:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,55 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

początkowe stężenie Ca^{2+} w roztworze **C**:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

stąd $c(\text{CO}_3^{2-}) \times c(\text{Ca}^{2+}) = 2,04 \times 10^{-5} > 3,31 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = K_s(\text{CaCO}_3)$

wniosek: osad wytrąci się.

8.3. Do powierzchni kryształów węglanu wapnia przylega fragment polimeru z ośmioma resztami karboksylowymi.



$$c(\text{COO}^-) = x \qquad c(\text{COOH}) = c_0(\text{COOH}) - x \qquad x = c_0(\text{OH}^-) - c(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{50 \text{ cm}^3}{250 \text{ cm}^3} \times 0,19 \text{ mol dm}^{-3} \qquad c_0(\text{OH}^-) = 0,038 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-1,7} \text{ mol dm}^{-3} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_b = \frac{(c_0(\text{COOH}) - x) / (1 \text{ mol dm}^{-3}) \times c(\text{OH}^-) / (1 \text{ mol dm}^{-3})}{x / (1 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$c_0(\text{COOH}) = \frac{K_b \times x \times (1 \text{ mol dm}^{-3})}{c(\text{OH}^-)} + x \qquad c_0(\text{COOH}) = \frac{0,018 \times 10^{-9,12}}{0,02} + 0,018$$

a więc: $c_0(\text{COOH}) = 0,018 \text{ mol dm}^{-3}$

(alternatywnie: ponieważ $\text{pH} \gg \text{p}K_a$, to $c_0(\text{COOH}) = c(\text{COOH}) + x \approx x$)

Całkowite stężenie łańcuchów polimeru: $c(\text{polimer}) = : c_0(\text{COOH}) / 8$

$$M(\text{polimer}) = M(\text{C}_{160}\text{O}_{84}\text{H}_{306}) = 3574,66 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{polimer}) = c(\text{polimer}) \times V \times M(\text{polimer})$$

$$m(\text{polimer}) = \frac{c_0(\text{COOH}) \times V \times M(\text{polimer})}{8} = \frac{0,018 \times 0,250 \times 3574,66}{8} \text{ g} = 2,0 \text{ g}$$

Wniosek: cała ilość polimeru znajduje się w nowym roztworze.

8.5. Ładunek cząstek wynika z liczby zdysocjowanych grup karboksylowych:

$$c(\text{COO}^-) \approx c_0(\text{COOH}), \alpha \approx 1,$$

$$\text{liczba grup COOH w jednej cząstce: } N_{\text{COOH}} = |Z| / \alpha = 800,$$

$$\text{liczba łańcuchów polimeru w jednej cząstce: } N_{\text{polimer}} = N_{\text{COOH}} / 8 = 100.$$

Liczba łańcuchów polimeru w jednej cząstce hybrydowej wskazuje na masę polimeru w jednej cząstce. Stąd można wyliczyć masę węglanu wapnia w jednej cząstce:

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.}) = M(\text{cała cząstka}) - N_{\text{polimer}} \times M(\text{polimer})$$

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.}) = 8,01 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1} - 100 \times 3574,66 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.}) = 8,01 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Masa CaCO}_3 \text{ w jednej cząstce: } m(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.}) = M(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.}) \times N_A^{-1}$$

Wprowadzając do wzoru objętość kulistej cząstki ($V = 4/3 \pi r^3$), można wyliczyć gęstość węglanu wapnia:

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.})}{V(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.})} = \frac{3 \times m(\text{CaCO}_3 \text{ w cz. hybr.})}{4\pi r^3} =$$

$$= \frac{3(M(\text{cała cz. hybr.}) - N_{\text{polimer}} \times M(\text{polimer}))}{N_A \times 4\pi r^3} =$$

$$= \frac{3 \times 8,01 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}}{N_A \times 4\pi (5 \times 10^{-6} \text{ cm})^3} = 2,54 \text{ g cm}^{-3}$$

Wniosek: szukaną odmianą polimorficzną węglanu wapnia jest wateryt.

Odpowiedzi do zadań laboratoryjnych

Zadanie 1. Dwuetapowa synteza 2,2-bis[p-((karboksymetylo)oksy)fenylo]propanu [bis(karboksymetylo)eter bisfenolu A]

Odpowiedzi na pytania dodatkowe:

1. Obliczenie teoretycznej wydajności bisfenolu A w g.

$$M_1 (\text{poliwęglan}) = M_1(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3)_n\text{H}_2 \approx M_1(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3) = 254,30 \text{ g/mol}$$

$$m_1 = 2,54 \text{ g}$$

$$M_2 (\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2) = 228,31 \text{ g/mol}$$

$$m_2 = m_1 \times M_1^{-1} \times M_2 = 2,28 \text{ g}$$

2. Obliczenie teoretycznej wydajności eteru bis(karboksymetylowego) bisfenolu A przy założeniu 2,00 g początkowej ilości bisfenolu A.

$$M_2 (\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2) = 228,31 \text{ g/mol}$$

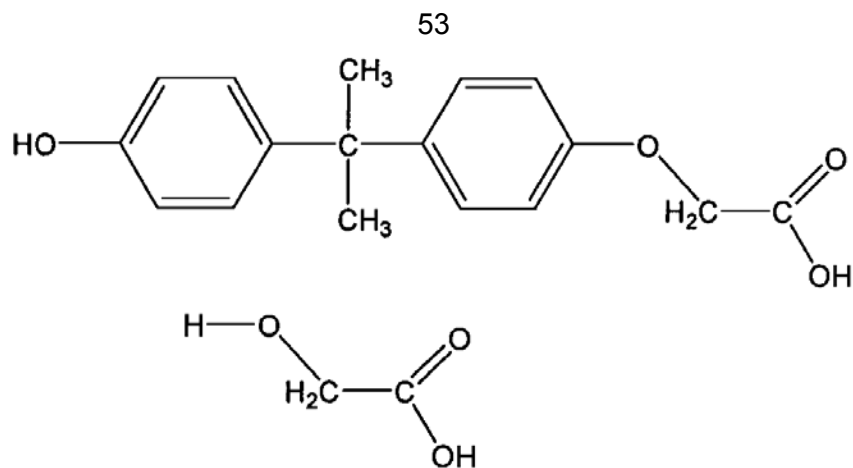
$$m_2 = 2,00 \text{ g}$$

$$M_3 (\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6) = 344,39 \text{ g/mol}$$

$$m_3 = m_2 \times M_2^{-1} \times M_3 = 3,02 \text{ g}$$

3. Wzory strukturalne dwóch najbardziej prawdopodobnych produktów ubocznych:

Punktowane były dwa uboczne produkty: produkt częściowej reakcji podstawienia (monoeter bisfenolu A) oraz produkt niepożądanego hydrolizy chlorooctanu sodu:



UWAGI DO OCENY WYKONANIA ZADANIA:

Etap 1:

1. Punktowana była wydajność bisfenolu A od 61 do 105 % według określonego wzoru, przy czym wydajność w granicach $91 \leq x \leq 95\%$ oceniana była na maksymalną liczbę punktów.
2. Temperatura topnienia była mierzona przez organizatora po zawodach. Punkty otrzymywał zawodnik, jeżeli temperatura topnienia zawierała się w granicach $146,0 < t.t. < 158,0^{\circ}\text{C}$, przy czym zakres $155,7 \leq t.t. \leq 156,2^{\circ}\text{C}$ premiowany był maksymalną liczbą punktów.

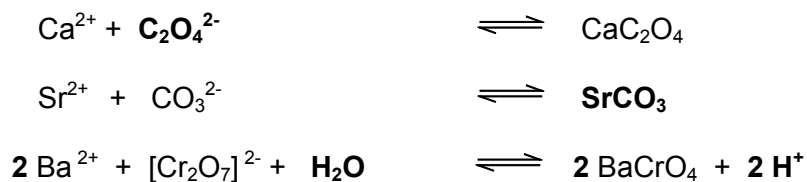
Etap 2.

1. Punktowana była wydajność produktu [bis(karboksymetylo)eteru bisfenolu A] od 30 do 100 % według określonego wzoru, przy czym wydajność w granicach $70 \leq x \leq 80\%$ oceniana była na maksymalną liczbę punktów.
2. Temperatura topnienia była mierzona przez organizatora po zawodach w trzech kapilarach, które napełniał sam zawodnik w trakcie ćwiczeń. Punkty przyznawane były, jeżeli temperatura topnienia zawierała się w granicach $162,0 < t.t. < 176,0^{\circ}\text{C}$, przy czym zakres $172,0 \leq t.t. \leq 174,0^{\circ}\text{C}$ premiowany był maksymalną liczbą punktów.
3. Jeśli pomiary temperatury topnienia wskazywały, że zawodnik wyodrębnił (oddał) niewłaściwy produkt (np. temperatura topnienia była wyższa niż 180°C) i inne cechy substancji nie odpowiadały właściwemu związkowi nie przyznawano punktów także za wydajność.

Zadanie 2. Jakościowa i ilościowa analiza nadprzewodnika**2.1** Odpowiedzi na pytania dodatkowe:

Prawidłowa odpowiedź na pytanie dotyczące metalu (metali) ziem alkalicznych obecnych w nadprzewodniku:

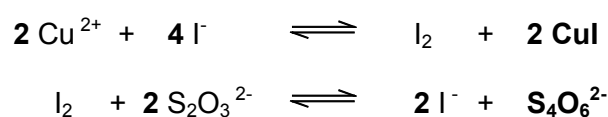
- Ca Sr Ba
- Ca i Sr Ca i Ba Sr i Ba
- Ca i Sr i Ba

Równania reakcji: (2)**2.2** Przykładowe oznaczanie ilościowe sumarycznej zawartości lantanu i miedzi.

Miareczkowanie nr	$V_{\text{początkowa}} (\text{cm}^3)$	$V_{\text{końcowa}} (\text{cm}^3)$	$V (\text{cm}^3)$
1	0	11,65	11,65
2	11,65	23,2	11,55
3	0	11,60	11,60
średnie zużycie $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu EDTA			$V = 11,60 \text{ cm}^3$

2.3 Przykładowe oznaczanie ilościowe sumarycznej zawartości miedzi**(35)**

Mierczkowanie nr	V _{początkowa} (cm ³)	V _{końcowa} (cm ³)	V (cm ³)
1	0	10,45	10,45
2	10,45	20,95	10,50
3	0	10,55	11,55
średnie zużycie 0.01000 mol dm ⁻³ roztworu Na ₂ S ₂ O ₃			V = 10,50 cm ³

Równania reakcji:**2.4 Obliczenie masy miedzi (w mg) w macierzystym roztworze:**

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol};$$

$$m(\text{Cu}) = 10,5 \text{ ml} \cdot 0,01 \text{ mol/dm}^3 \cdot 4 \cdot 10 \cdot 63,55 \text{ g/mol} = \mathbf{266,9 \text{ mg}}$$

Obliczenie masy lantanu (w mg) w macierzystym roztworze.

$$M(\text{La}) = 138,91 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{La}) = [11,6 - 4 \cdot (10,5/10)] \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 10 \cdot 138,91 \text{ g/mol} = \mathbf{1028 \text{ mg}}$$

2.5 Obliczenie współczynnika x we wzorze La_xM_(2-x)CuO₄**(M = Ba)**

$$\text{Zużycie roztworu EDTA dla lantanu} = [39,90 - 4 \cdot (35,00/10)] \text{ ml} = 25,90 \text{ cm}^3$$

$$\text{Zużycie roztworu EDTA dla miedzi} = [39,90 - 25,90] \text{ ml} = 14,00 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{La}) : n(\text{Cu}) = 25,9 : 14 = 1,85 : 1$$

WSPÓŁCZYNNIK : $x = 1,85$

dokładny wzór nadprzewodnika:



UWAGI DO OCENY WYKONANIA ZADANIA:

Punkt 2.2 – miareczkowanie kompleksometryczne:

Punktowana była dokładność oznaczenia, przy czym dla podanego wyżej przykładowego wyniku: $V = 11,6 \text{ cm}^3$, za podanie wartości w przedziale $11,54 - 11,66 \text{ cm}^3$ przyznawano maksymalną liczbę punktów, natomiast za wartości: $V \leq 11,25 \text{ cm}^3$ oraz $V \geq 11,95 \text{ cm}^3$ przyznawano 0 pkt. Dopuszczano zatem błąd do 3%. Dla wartości w przedziałach: $11,25 - 11,54$ oraz $11,66 - 11,95$ stosowano punktację liniową.

Punkt 2.3 – miareczkowanie jodometryczne.

Punktowana była dokładność oznaczenia przy czym dla podanego wyżej przykładowego wyniku: $V = 10,5 \text{ cm}^3$, za podanie wartości w przedziale $10,42 - 10,58 \text{ cm}^3$ przyznawano maksymalną liczbę punktów, natomiast za wartości: $V \leq 10,08 \text{ cm}^3$ oraz $V \geq 10,92 \text{ cm}^3$ przyznawano 0 pkt. Dopuszczano zatem błąd do 4%. Dla wartości w przedziałach: $10,08 - 10,42$ oraz $10,58 - 10,92$ stosowano punktację liniową.