



---

---

# ETAP III 25.03.2023

## *Zadania teoretyczne*

---

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 8:30 – 13:30**

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

**PUNKTACJA KOŃCOWA: KAŻDE ZADANIE PO 20 PKT. (SUMA 100 PKT.)**

### ZADANIE 1

#### *Równowagi kwasowo-zasadowe*

W laboratorium zmieszano ze sobą roztwory dwóch kwasów:  $V_1 = 50$  ml roztworu kwasu octowego o stężeniu  $c_1 = 10^{-2}$  mol·dm<sup>-3</sup> i  $\text{pH}_1 = 3,38$  oraz  $V_2 = 100$  ml roztworu kwasu mlekowego  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  o stężeniu  $c_2 = 10^{-2}$  mol·dm<sup>-3</sup> i  $\text{pH}_2 = 2,95$ .

#### **Polecenia:**

- (2 m.) Oblicz wartości  $\text{p}K_{\text{ak}1}$  oraz  $\text{p}K_{\text{ak}2}$  dla tych słabych kwasów
- (6 m.) Wyprowadź ogólny wzór na stężenie jonów  $\text{H}^+$  ( $[\text{H}^+]$ ) w mieszaninie roztworów dwóch słabych kwasów jako funkcji stężeń początkowych roztworów  $c_1$  oraz  $c_2$ , objętości początkowych roztworów  $V_1$  oraz  $V_2$ , stałych dysocjacji kwasowych  $K_{\text{ak}1}$  oraz  $K_{\text{ak}2}$  oraz iloczynu jonowego wody  $K_w$ .
- (7 m.) Zaproponuj co najmniej dwa uzasadnione uproszczenia otrzymanego wzoru, które można zastosować w ogólnym przypadku i które prowadzą do prostszego wyrażenia (wielomianu drugiego stopnia). Podaj ogólne warunki stosowalności tych uproszczeń. Czy w tym konkretnym przypadku można zastosować te uproszczenia? Odpowiedź uzasadnij za pomocą obliczeń.
- (1 m.) Oblicz  $\text{pH}$  otrzymanego roztworu.

Przygotowano również drugą mieszaninę roztworów dwóch kwasów: pierwszy roztwór pozostawiono bez zmian, a drugim roztworem był roztwór kwasu solnego o takiej samej objętości oraz stężeniu jak kwas mlekowy ( $V_2 = 100$  ml,  $c_2 = 10^{-2}$  mol·dm<sup>-3</sup>).

## Polecenia:

e. (4 m.) Wyprowadź wzór na stężenie jonów  $H^+$  ( $[H^+]$ ) jako funkcji stężeń początkowych roztworów  $c_1$  oraz  $c_2$ , objętości początkowych roztworów  $V_1$  oraz  $V_2$  oraz stałej dysocjacji kwasu  $K_{ak1}$  dla tej konkretnej mieszaniny stosując wszystkie możliwe do zastosowania uzasadnione uproszczenia.

f. (1 m.) Oblicz pH otrzymanego roztworu.

W obliczeniach załóż brak zmiany łącznej objętości roztworu przy mieszaniu roztworów kwasów.

## ZADANIE 2

### **Kompleksy platynowców**

Jeden z platynowców (**M**), którego nazwa pochodzi od łacińskiego słowa „tęcza” należy do najmniej reaktywnych pierwiastków chemicznych, nie reagujących nawet z wodą królewską. Pozwala to na jego oddzielenie od innych metali szlachetnych.

W wyniku ogrzewania mieszaniny **M** i NaCl w gazowym chlorze otrzymuje się czarną sól sodową oktaedrycznego kompleksu tego metalu (związek **A**), zawierającą 10,19 %<sub>mas.</sub> sodu. Związek **A** dobrze rozpuszcza się w wodzie, natomiast w środowisku stężonego roztworu NaOH ulega szybkiej i ilościowej redukcji, tworząc kompleks kationu metalu **M(III)** z tym samym ligandem jaki występuje w związku **A**.

Kation **M(III)** tworzy również liczną grupę kompleksów z organicznymi ligandami. Przykładem takiego kompleksu jest  $[M(L1)_2(L2)_2]BF_4$  (związek **B**), którego analiza wykazała obecność dwóch organicznych ligandów. Ligand **L1** zawiera 87,73%<sub>mas.</sub> węgla i 12,27%<sub>mas.</sub> wodoru oraz charakteryzuje się budową pozwalającą na tworzenie różnych połączeń z kationami platynowców. Do badań geometrii połączenia: ligand **L1** – metal w roztworze można wykorzystać spektroskopię  $^1H$  NMR. W widmie  $^1H$  NMR (w  $CDCl_3$ ) tego kompleksu, dla ligandu **L1** obserwujemy trzy sygnały, dwa dublety-dubletów i jeden multiplet, a stosunek pól powierzchni pod tymi sygnałami wynosi odpowiednio 2 : 2 : 1. Dla ligandu **L2** zawierającego 17,7%<sub>mas.</sub> azotu w tym samym widmie  $^1H$  NMR obserwujemy trzy sygnały, a stosunek pól powierzchni pod tymi sygnałami wynosi: 1 : 2 : 2. Badania tego kompleksu prowadzono w latach 60-tych ubiegłego wieku. Obecnie prace dotyczące kompleksów **M(III)** prowadzi się w celu pozyskania wydajnych emiterów dla diod emitujących światło (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) wykorzystywanych w różnego typu wyświetlaczach. Podstawowa koncepcja prac prowadzona w tym zakresie dotyczy odpowiedniego doboru ligandów w celu modyfikacji długości fali emitowanego promieniowania, tak jak w przypadku kompleksów  $[M(L3)_2L4]PF_6$  (związek **C**) i  $[M(L5)_2L6]PF_6$  (związek **D**), dla których obserwujemy odpowiednio emisję zielonego (518 nm) i czerwonego (650 nm) światła. Oba kompleksy zalicza się do cyklometalowych kompleksów, czyli związków koordynacyjnych, w których atom centralny razem z ligandem tworzy metalocykl. W rozpatrywanych kompleksach, ligand **L3** (lub odpowiednio ligand **L5**) i kation **M(III)** tworzy dwa wiązania, pierwsze **M(III)-C** z pierścieniem fenylowym, fragmentem (formalnie) anionowym ligandu i drugie wiązanie **M(III)-N** z obojętnym pirydynowym fragmentem ligandu. Tego typu ligand w kompleksie to karboanion. Rozpatrując

sprotonowane formy tych karboanionów, **L3-H** stanowi niepodstawiony rdzeń **L5-H**. Natomiast **L5-H** otrzymuje się w wyniku reakcji sprzęgania C-C (reakcja Suzuki), bromopochodnej liganda **L2** i kwasu 2,4-difluorofenylo-boronowego. Ligandy **L4** i **L6** to w obu przypadkach dipodstawione pochodne 4,4' tego samego liganda zawierającego dwa atomy azotu w strukturze rdzenia, który można otrzymać wykorzystując taką samą bromopochodną liganda **L2**, stosowaną w przypadku syntezy liganda **L5**. Dla obu ligandów (**L4** i **L6**) w widmach  $^1\text{H}$  NMR, w zakresie aromatycznym, obserwujemy trzy sygnały, dla których stosunek pól powierzchni pod tymi sygnałami wynosi: 1 : 1 : 1. Analiza z zastosowaniem spektrometrii mas pozwoliła na określenie masy cząsteczkowej kompleksów wchodzących w skład związków **C** i **D**, która wynosiła odpowiednio 686,78 u i 778,73 u. Pozwoliło to na określenie wzorów sumarycznych kompleksów:  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{M}$  i  $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{F}_4\text{M}$ .

### **Polecenia:**

- a.* (2 m.) Zidentyfikuj na podstawie odpowiednich obliczeń pierwiastek **M**.
- b.* (2 m.) Narysuj strukturę przestrzenną kompleksu stanowiącego anion soli **A**.
- c.* (2 m.) Zapisz w formie jonowej, sumaryczne równanie reakcji redukcji anionu związku **A** wobec stężonego roztworu wodorotlenku sodu.
- d.* (4 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal sumaryczne wzory ligandów **L1** i **L2**.
- e.* (6 m.) Narysuj struktury ligandów **L1** i **L2**. Dodatkowo dla ligandu **L1** opisz geometrię wiązania ligand **L1** – Metal, wynikającą z danych NMR.
- f.* (8 m.) Narysuj struktury sprotonowanych ligandów **L3-H** i **L5-H** oraz ligandów **L4** i **L6**.
- g.* (2 m.) Na podstawie struktur ligandów wchodzących w skład związków **C** i **D** podaj krótkie wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości optycznych kompleksów.

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

H – 1,008; C – 12,01; N – 14,006; O – 15,99; F – 18,998; Na – 22,98; P – 30,973; Cl – 35,45; Ru – 101,07; Rh – 102,9; Pd – 106,42; Os – 190,23; Ir – 192,22; Pt – 195,08.

### ZADANIE 3

#### **Metan**

Metan jest jednym z najważniejszych gazów przemysłowych. Jest on wykorzystywany w wielu procesach technologicznych. Trwają prace nad opracowaniem efektywnej metody jego adsorpcji i desorpcji z zastosowaniem różnego rodzaju sorbentów. Sam proces adsorpcji/desorpcji opisuje się stosując wybrane izotermy, w tym:

1. izotermę adsorpcji Langmuira, opisaną równaniem:

$$\frac{n}{n_{\max}} = \frac{d \cdot p}{1 + d \cdot p} \quad (\text{równanie 1})$$

gdzie:  $n$  oznacza liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbenta o danej masie ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) przy ciśnieniu  $p$  (np. w MPa),  $n_{\max}$  oznacza maksymalną liczbę moli substancji, która może być zaadsorbowana na tym podłożu ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $d$  jest stałą.

2. lub izotermę adsorpcji Freundlicha opisaną równaniem:

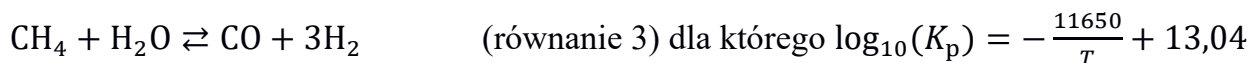
$$n = w \cdot p^{1/k} \quad (\text{równanie 2})$$

gdzie:  $n$  oznacza liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbenta o danej masie ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) przy ciśnieniu  $p$  (np. w MPa),  $w$  jest stałą a  $k$  – eksperymentalnie wyznaczanym parametrem w wykładniku potęgi.

Przebadano pewien materiał węglowy pod kątem adsorpcji metanu w temperaturze 303 K. Otrzymano następujące wyniki (Tabela 1):

ciśnienie / MPa	0,1	0,5	2	4
$n / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0,07	0,32	0,85	1,16

Zdesorbowany z ww. złoża węglowego metan mógłby posłużyć do pozyskiwania wodoru w metodzie parowego reformingu. Proces ten realizowany jest w wysokiej temperaturze, w obecności katalizatora. Najważniejsze reakcje zachodzące w układzie, w którym wszystkie reagenty są w stanie gazowym, można zobrazować równaniami i podanym przybliżonym wyrażeniem na ciśnieniową stałą  $K_p$ , gdzie temperatura  $T$  podana jest w K:

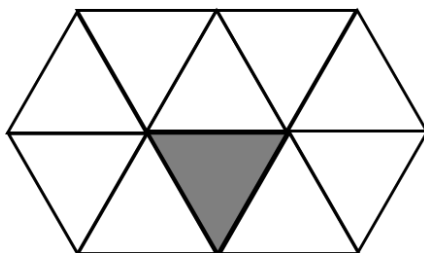


Zmieszano 1 mol metanu z 1 molem pary wodnej. Badano proces reformingu parowego tego węglowodoru pod stałym ciśnieniem równym 0,1 MPa i w określonej, stałej, wysokiej temperaturze. W warunkach równowagi otrzymano 2,30 mola wodoru, a proporcja ułamków molowych wodoru do tlenu węgla(II) wynosiła 5.

## Polecenia:

- a.** (4 m.) Na podstawie analizy danych zawartych w Tabeli 1 i obliczeń metodą regresji liniowej rozstrzygnij, który z modeli – izoterma adsorpcji Langmuira czy Freundlicha – lepiej opisuje przedstawione dane eksperymentalne.
- b.** (2 m.) Stosując dane z pkt. **a.**, oblicz wartości parametrów ( $d$ ,  $n_{max}$  lub  $w$ ,  $k$ ) występujących w wybranym przez Ciebie równaniu izotermy adsorpcji. Podaj wymiary (jednostki) tych parametrów.
- c.** (2 m.) Oblicz, ile gramów metanu zaadsorbowano na podłożu węglowym o masie 1,232 kg pod ciśnieniem 1,5 MPa i w temperaturze 303 K.
- d.** (2 m.) Wiedząc, że długość wiązania C-H w cząsteczce metanu jest równa 109 pm oraz **nie wykorzystując** przybliżonej wartości ( $\sim 109,5^\circ$ ) kąta pomiędzy wiązaniami wodor-węgiel, wyprowadź wyrażenie umożliwiające obliczenie pola powierzchni zajmowanej przez szczelną monowarstwę utworzoną przez 1 mol cząsteczek tego węglowodoru. Oblicz wartość tego pola powierzchni.

Dla uproszczenia przyjmij, że każda cząsteczka adsorbuje się w taki sposób, że 3 atomy wodoru mają kontakt z podłożem. Powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę zależy tylko od geometrycznego kształtu tej cząsteczki i długości wiązań C-H a atomy traktujemy jako punkty materialne. Schemat fragmentu takiej monowarstwy (widzianej „od góry”) przedstawiono poniżej. Powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę zaznaczono na szaro.



- e.** (1 m.) Oblicz wartość  $\Delta G_r^0$  dla procesu opisywanego równaniem 3 w temperaturze 1000 K, w warunkach równowagi.
- f.** (4 m.) Na podstawie treści zadania oblicz liczby moli wszystkich reagentów w badanym procesie, w warunkach równowagi.
- Uwaga: Temperatura jest różna od tej wskazanej w pkt. e.*
- g.** (2 m.) Oblicz, w jakiej temperaturze badano proces reformingu metanu.

**Pamiętaj, aby przestawić w rozwiązaniach swój tok rozumowania!**

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy idealne.

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

O – 16,00; C – 12,01; H – 1,008

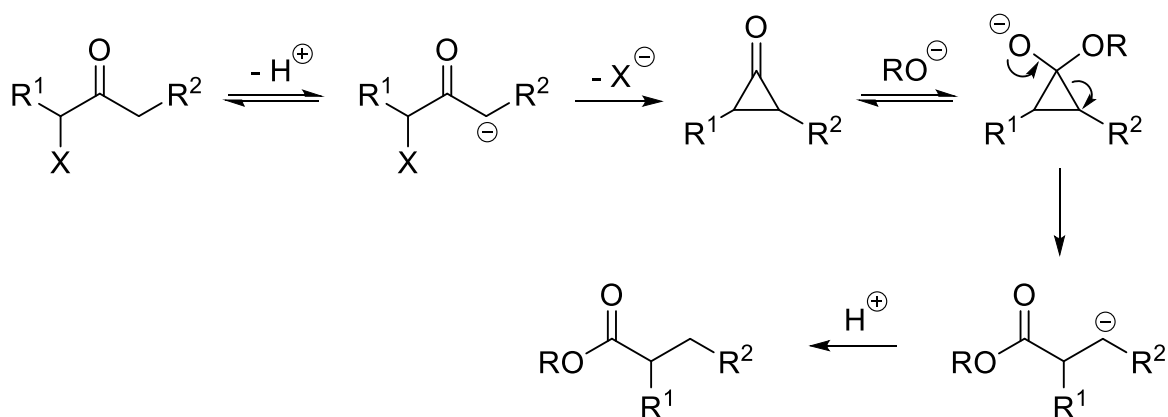
$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$       $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$

## ZADANIE 4

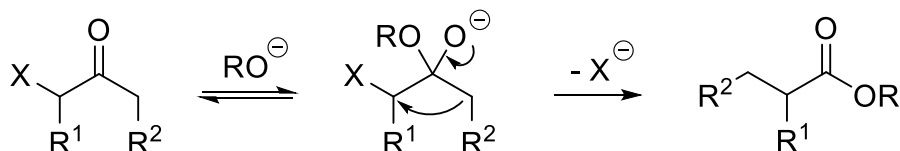
### Przegrupowania i fragmentacje

1) Przegrupowanie Faworskiego jest reakcją z udziałem ketonów zawierających w pozycji  $\alpha$  dobrą grupę odchodzącą X (np. Cl, Br), która zachodzi pod wpływem zasad (najczęściej  $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{R}_2\text{N}^-$ ). Przebiega ono poprzez nietrwały cyklopropanon, chyba że utworzenie takiego związku przejściowego jest niemożliwe ze względu na zbyt duże naprężenia steryczne lub brak dostatecznie kwasowych (lub jakichkolwiek) atomów wodoru w pozycji  $\alpha$  substratu. Można wtedy obserwować tzw. przegrupowanie quasi-Faworskiego. Mechanizm obu procesów z (udziałem alkoholanu  $\text{RO}^-$  jako zasady) przedstawiono poniżej:

Przegrupowanie Faworskiego:



Przegrupowanie quasi-Faworskiego:

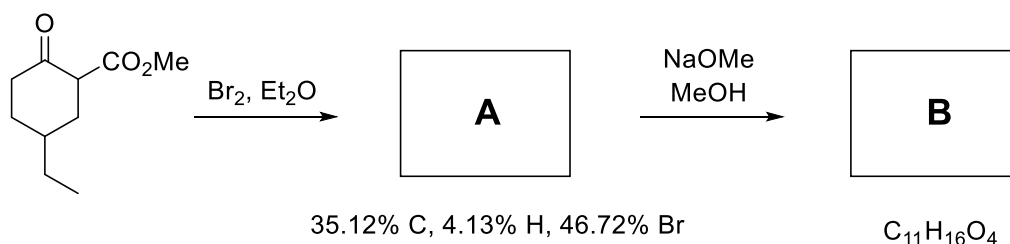


Podstawienie grupy opuszczającej X zachodzi z inwersją konfiguracji, podobnie jak w substytucji nukleofilowej  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

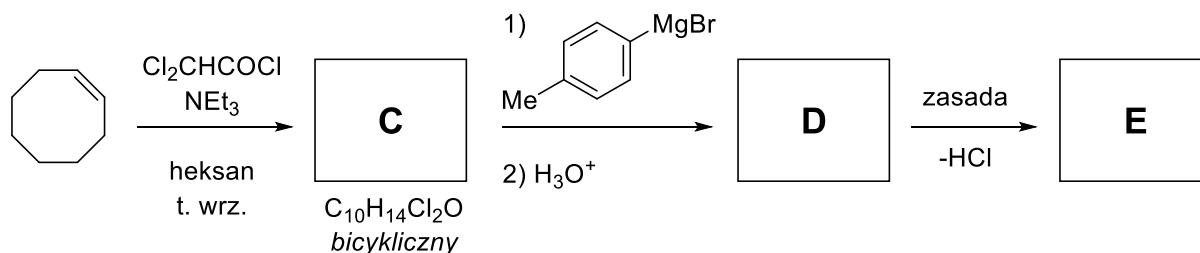
### Polecenie:

a. (56 m.) Podaj wzory związków **A** – **I** w poniższych przekształceniach. (6; 6; 4; 4; 4; 8; 8; 8; 8 m.)

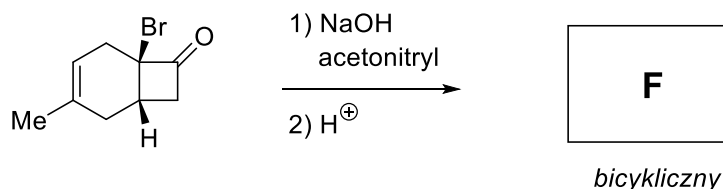
(I.) Na podstawie widma  $^1\text{H}$  NMR stwierdzono, że związek **B** nie zawiera protonów winylowych:



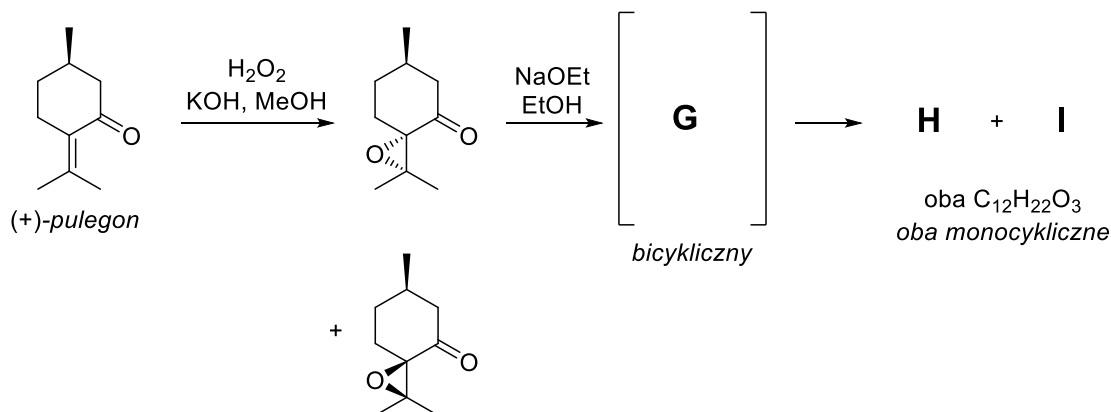
(II.) Związek **E** zawiera dwa skondensowane pierścienie (łącznie trzy pierścienie wliczając aromatyczny):



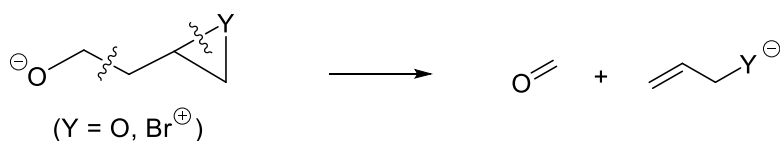
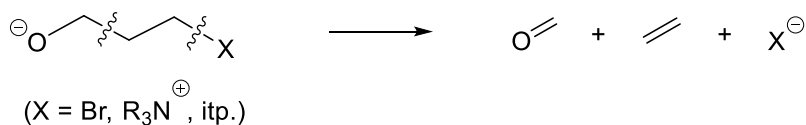
(III.) W tym przykładzie **uwzględnij stereochemię** we wzorze produktu:



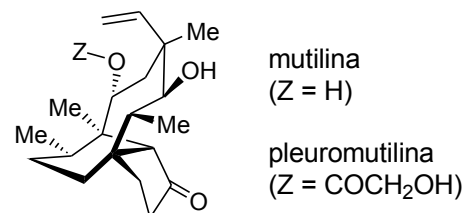
(IV.) W tym przykładzie **uwzględnij stereochemię** we wzorach produktów pośrednich i końcowych. Po pierwszym etapie (epoksydowanie), tylko jeden diastereoizomer (górny) został użyty do dalszych reakcji.



2. Przekształceniem, które pod względem mechanistycznym przypomina reakcję quasi-Faworskiego, jest tzw. fragmentacja Groba. Jest ona znana w wielu wariantach, m.in. może przebiegać w sposób przedstawiony poniżej, czyli od anionu alkoksylanowego z odpowiednio umieszczoną grupą odchodzącą do związku karbonylowego, alkenu i anionu halogenkowego albo do związku karbonylowego i alkoholu bądź bromku allylowego, w zależności od natury grupy odchodzącej X, Y:



Chociaż reakcje tego typu wiążą się z rozrywaniem, a nie tworzeniem wiązań chemicznych, to jednak znalazły one ważne zastosowanie w syntezie złożonych związków naturalnych. Dobrym

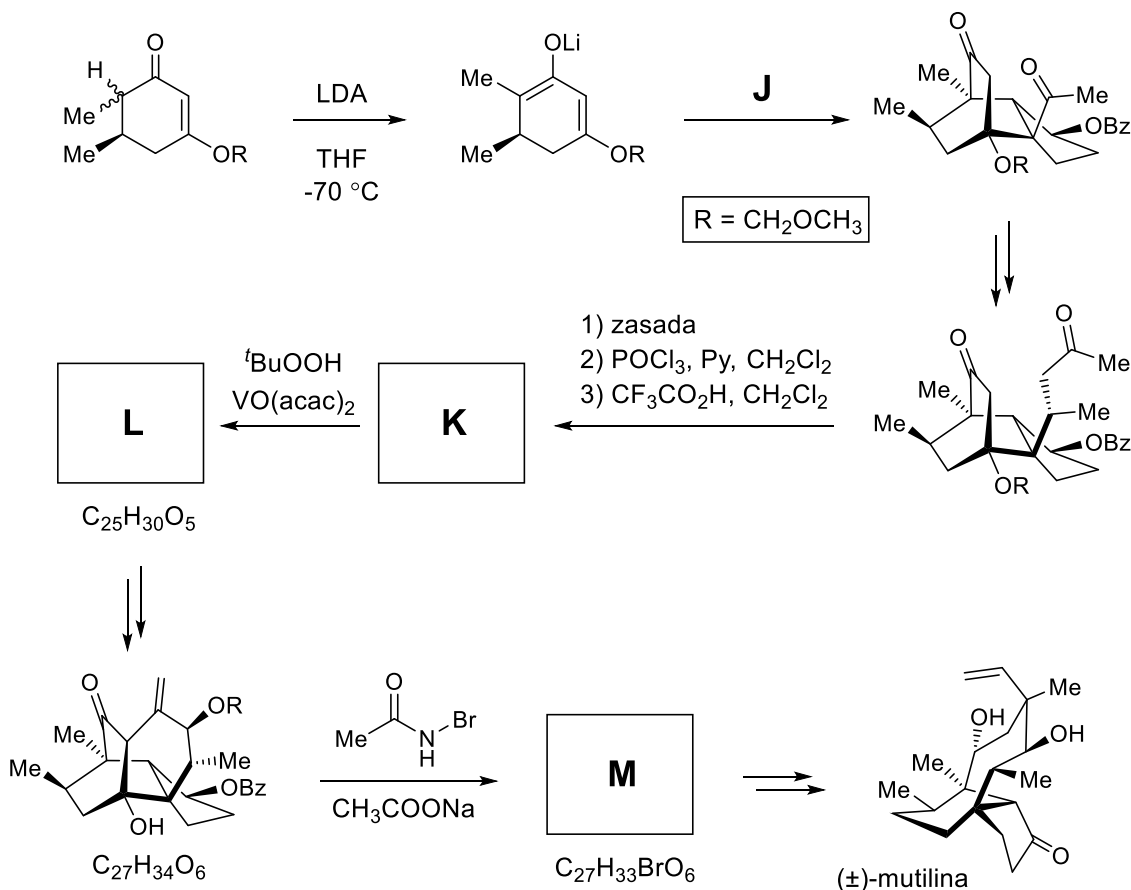


przykładem jest jeden z końcowych etapów syntezy pleuromutiliny, antybiotyku będącego pochodną tricyklicznego terpenu mutiliny.

**Polecenie:**

**b.** (6; 4; 4; 10 m.) Poniżej przedstawiono kluczowe etapy pierwszej opisaney syntezy totalnej obu tych związków. Zaproponuj struktury pośrednich związków **J** – **M**, uwzględniając stereochemię oraz wiedząc, że:

- W pierwszym etapie zachodzi dwukrotna addycja Michaela, najpierw do  $\alpha,\beta$ -nienasyconego ketonu **J**, a następnie wewnątrzcząsteczkowa; reakcję tę można również rozpatrywać jako cykloaddycję [4+2] sześcioczłonowego enolanu litowego do ketonu **J**.
- W całej poniższej syntezie,  $R = CH_2OCH_3$ , czyli metoksymetyl – grupa zabezpieczająca stosowana do zabezpieczania grup hydroksylowych, usuwana w warunkach kwaśnych.
- Przekształcenie **K**  $\rightarrow$  **L** zachodzi od bardziej dostępnej przestrzennie strony cząsteczki; związek **L** nie zawiera wiązań podwójnych węgiel-węgiel.
- $CH_3CONHBr$ , czyli *N*-bromoacetamid, to elektrofilowy czynnik bromujący (źródło  $Br^+$ ); w przekształceniu prowadzącym do **M** należy rozpatrywać początkowe utworzenie cyklicznego kationu bromoniowego, utworzonego w wyniku ataku na wiązanie podwójne węgiel-węgiel.



LDA = diizopropylamidek litu, THF = tetrahydrofuran, Py = pirydyna

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

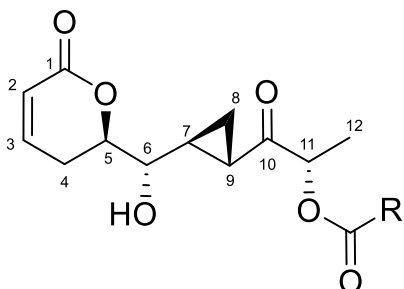
C – 12,011; H – 1,008; O – 15,999; Br – 79,904.



## ZADANIE 5

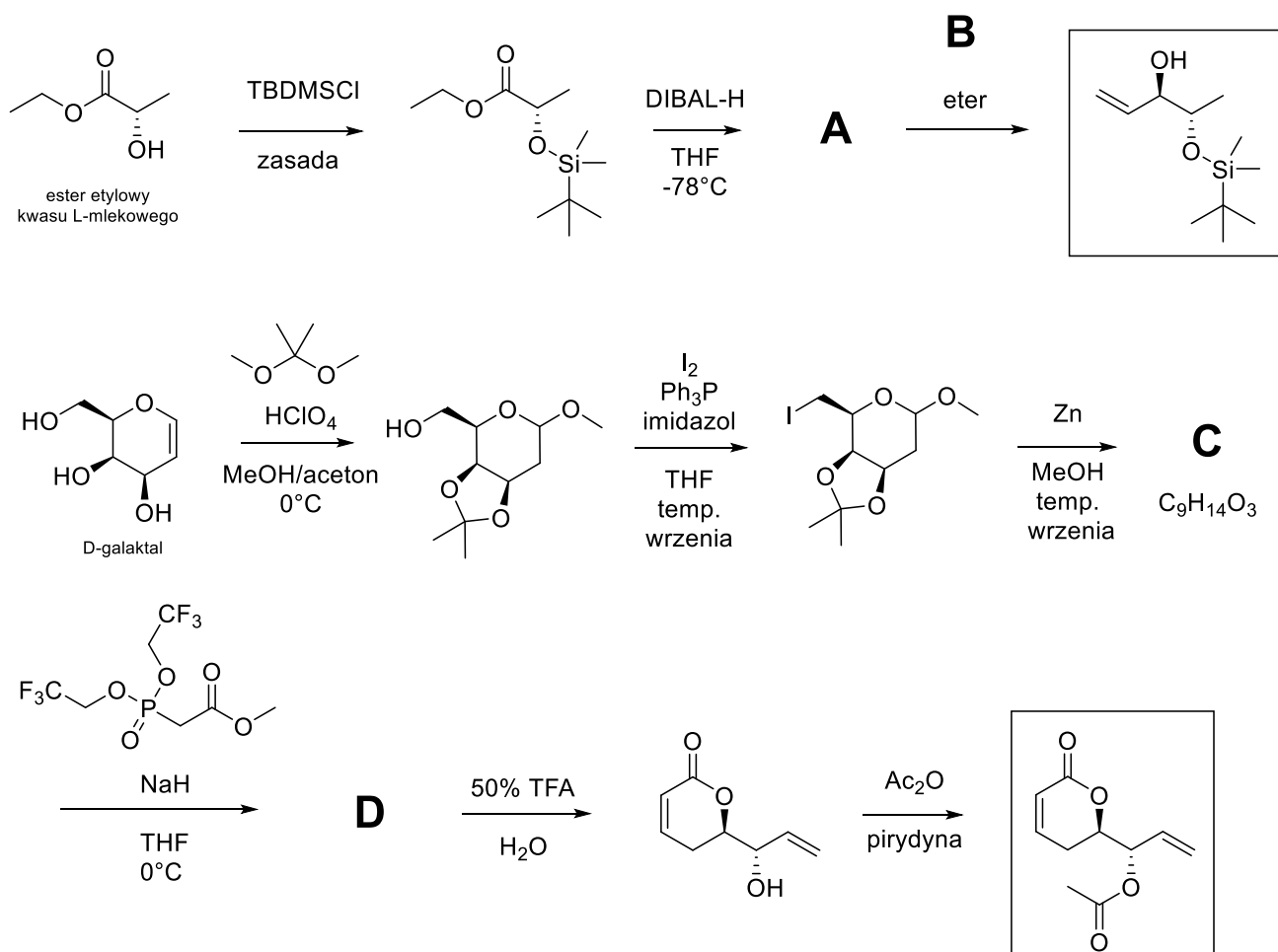
### Synteza totalna brevipolidów

Brevipolidy to rodzina związków naturalnych wyizolowana z tropikalnych roślin *Lippia alva* i *Hyptis Brevipes*. Wykazują one właściwości przeciwnowotworowe i są obecnie intensywnie badane pod kątem zastosowań w chemoterapii. Ogólną strukturę brevipolidów, wraz z przyjętą numeracją głównego szkieletu węglowego przedstawia rysunek 1.



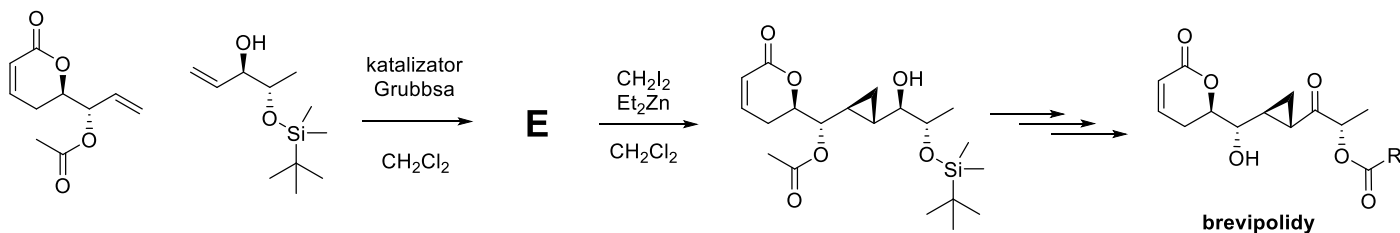
Rysunek 1. Ogólna struktura brevipolidów

Chemiczna synteza tych związków została zrealizowana na kilka sposobów. Jeden z nich, przedstawiony na schematach 1 i 2, wykorzystuje D-galaktaal oraz ester etylowy kwasu L-mlekowego jako substraty do syntezy fragmentów zawierających szkielet węglowy odpowiednio: 1-7 i 9-12 brevipolidów (Schemat 1).



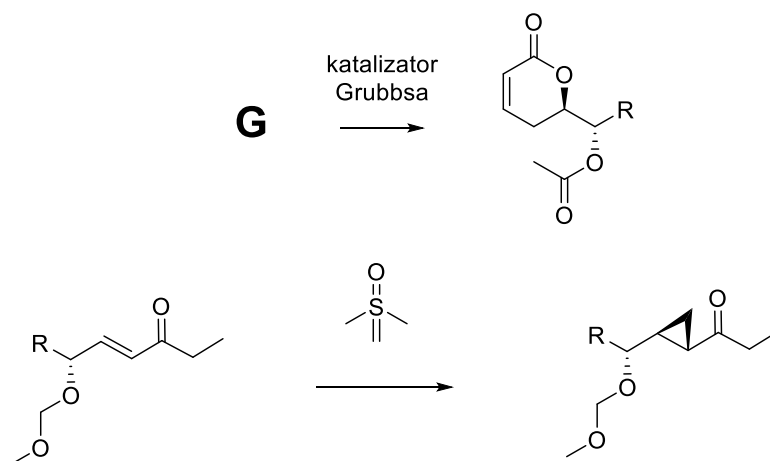
Schemat 1. Synteza kluczowych związków w syntezie brevipolidów.

Kluczowe związki (zaznaczone w ramkach) są następnie łączone w reakcji metatezy, a w kolejnym etapie wprowadzany jest pierścień cyclopropylowy na drodze diastereoselektywnej reakcji Simmonsa-Smitha (Schemat 2). Ostatnie etapy to standardowe przekształcenia odpowiednich brevipolidów.



Schemat 2. Synteza brevipolidów

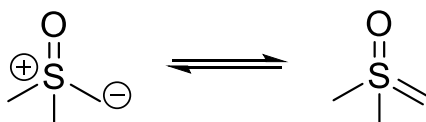
W innej strategii syntezy różnych związków z rodziny brevipolidów wykorzystano odmienne postępowanie. Kluczowe przekształcenia przedstawia Schemat 3. Pierwsza reakcja przedstawia wykorzystanie reakcji metatezy do syntezy pierścienia laktamowego (fragmentu 1-6 w strukturze brevipolidów), druga – reakcję cyklopropanowania Coreya-Chaykovskyego do syntezy fragmentu 7-12 (R oznacza pozostały fragment związku, który nie ma wpływu na przebieg reakcji przedstawionych na schemacie).



Schemat 3. Zastosowanie metatezy i cyklopropanowania Coreya-Chaykovskyego w alternatywnych syntezach brevipolidów.

### Informacje dodatkowe:

- DIBAL-H = (*i*-Bu<sub>2</sub>AlH)<sub>2</sub>, TFA = kwas trifluoroctowy
- Związek **D** nie zawiera w swojej strukturze atomów fluoru i fosforu.
- Katalizator Grubbsa jest kompleksem rutenu, katalizatorem reakcji metatezy olefin. W reakcji metatezy wydziela się etylen.
- Odczynnik Coreya-Chaykovsky'ego używany do cyklopropanowania ma charakter ylidu sulfoniowego:



### **Polecenia:**

- a.** (8 m.) Narysuj struktury związków **A – E** ze schematów 1 i 2. Pamiętaj o określeniu ich stereochemii.
- b.** (3 m.) We wzorach strukturalnych D-galaktału i estru etylowego kwasu L-mlekowego zaznacz, które atomy węgla znalazły się w finalnej cząsteczce, podaj ich numery zgodnie z numeracją atomów węgla w brevipolidach.
- c.** (2 m.) Narysuj strukturę związku **G** ze schematu 3.
- d.** (2 m.) Podaj mechanizm reakcji cyklopropanowania Coreya-Chaykovsky'ego ze schematu 3 (na schemacie tego mechanizmu możesz zaniedbać stereochemię związków).

## Instrukcja obsługi kalkulatora CASIO fx-991CE X

W celu obliczenia parametrów linii prostej wraz ze współczynnikiem korelacji na podstawie podanych wartości X i Y należy po włączeniu kalkulatora:

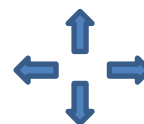
1. Nacisnąć przycisk „MENU”
2. Wybrać/nacisnąć przycisk „6” (pojawi się napis: STATYSTYKA)
3. Wybrać/nacisnąć przycisk „2” (pojawi się napis:  $y=a+bx$ )
4. Pojawia się tabela:

	X	Y
1		
2		
3		
4		

do której wpisujemy wartości w danej komórce.

Zatwierdzenie następuje poprzez naciśnięcie przycisku „=”.

Przesuwanie się między komórkami Tabeli jest możliwe za pomocą przycisków:



Znajdują się one między przyciskami „ALPHA” a „MENU”

5. W celu wyznaczenia parametrów prostej na podstawie wprowadzonych wartości X i Y, należy wybrać/nacisnąć przycisk „OPTN”

a następnie wybrać/nacisnąć „4” (pojawi się napis: Oblicz regresję).

Na ekranie pojawi się równanie prostej  $y= a+bx$

a poniżej obliczone wartości dla  $a = \dots$ ;  $b = \dots$ ; oraz  $r = \dots$

.....  
Naciśnięcie przycisku „AC” powoduje powrót do Tabeli (punkt 4).

Kolejne naciśnięcie przycisku „AC” powoduje powrót do menu „Statystyka”/ $y=a+bx$

Naciśnięcie przycisku „MENU” i wybranie „1” umożliwia powrót do funkcji: „Obliczenia”



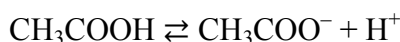
# ETAP III

25.03.2023

## Rozwiązania zadań teoretycznych

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Równanie dysocjacji kwasu octowego zapisujemy:



Zgodnie z definicją:

$$K_{\text{ak1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_1 - [\text{H}^+]} = \frac{(10^{-3,38})^2}{10^{-2} - 10^{-3,38}} = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

$$\mathbf{pK_{\text{ak1}} = 4,74}$$

Analogicznie dla kwasu mlekowego otrzymujemy:

$$K_{\text{ak2}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_2 - [\text{H}^+]} = \frac{(10^{-2,95})^2}{10^{-2} - 10^{-2,95}} = 1,42 \cdot 10^{-4}$$

$$\mathbf{pK_{\text{ak2}} = 3,85}$$

b. W stanie równowagi, suma stężeń wszystkich kationów (czyli w tym przypadku wyłącznie jonów  $\text{H}^+$ ) będzie równa sumie stężeń wszystkich anionów:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]$$

Stężenie jonów  $\text{OH}^-$  można obliczyć z iloczynu jonowego wody:

$$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$$

Stężenie anionów kwasu octowego można obliczyć ze wzoru na  $K_{\text{ak1}}$ :

$$K_{\text{ak1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_a \cdot K_{\text{ak1}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak1}}}$$

gdzie  $c_a$  to stężenie analityczne kwasu octowego w roztworze po zmieszaniu kwasów:

$$c_a = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

Analogicznie dla anionu kwasu mlekowego:

$$[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] = \frac{c_b \cdot K_{\text{ak2}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak2}}}$$

gdzie  $c_b$  to stężenie analitycznym kwasu octowego w roztworze po zmieszaniu kwasów:

$$c_b = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1}}{[\text{H}^+] + K_{ak1}} + \frac{\frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}}{[\text{H}^+] + K_{ak2}} \quad (\text{wzór ilorazowy})$$

lub po pomnożeniu obu stron przez  $[\text{H}^+]^3$ :

$$\begin{aligned} & [\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3(K_{ak1} + K_{ak2}) + [\text{H}^+]^2 \left( K_{ak1}K_{ak2} - \left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} K_{ak2} \right) - K_w \right) \\ & - [\text{H}^+] \left( \left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{ak1}K_{ak2} + K_w(K_{ak1} + K_{ak2}) \right) - K_{ak1}K_{ak2}K_w \\ & = 0 \quad (\text{wzór wielomianowy}) \end{aligned}$$

c. Pierwszym uzasadnionym przybliżeniem jest **zaniedbanie autodysocjacji wody**. W ogólnym przypadku możemy dokonać tego przybliżenia jeśli a) wartość  $K_w/[\text{H}^+]$  we wzorze ilorazowym jest mała lub b) wartość ostatniego wyrażenia we wzorze wielomianowym, czyli  $K_{ak1} \cdot K_{ak2} \cdot K_w$  jest o wiele mniejsza od  $[\text{H}^+]^4$ . W wyniku otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = \frac{\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1}}{[\text{H}^+] + K_{ak1}} + \frac{\frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}}{[\text{H}^+] + K_{ak2}}$$

lub:

$$\begin{aligned} & [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2(K_{ak1} + K_{ak2}) + [\text{H}^+] \left( K_{ak1}K_{ak2} - \left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} K_{ak2} \right) \right) \\ & - \left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{ak1}K_{ak2} = 0 \end{aligned}$$

W tym konkretnym przypadku możemy spodziewać się, że pH wynikowego roztworu będzie w przybliżeniu wynosiło ok. 3, co oznacza, że stężenie jonów pochodzących z autodysocjacji wody jest zaniedbywalne.

Podstawiając we wzorze ilorazowym za  $[\text{H}^+]$  wartość  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  możemy oszacować wartość wyrażenia  $K_w/[\text{H}^+]$  jako  $10^{-11}$ , czyli zaniedbywalnie małą.

Podstawiając we wzorze wielomianowym za  $[\text{H}^+]$  wartość  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  otrzymujemy  $[\text{H}^+]^4 = 10^{-12}$ , natomiast  $K_{ak1} \cdot K_{ak2} \cdot K_w = 10^{-4,74} \cdot 10^{-3,85} \cdot 10^{-14} = 10^{-22,59}$  czyli zaniedbywalnie mało w stosunku do  $[\text{H}^+]^4$ .

Drugim często uzasadnionym przybliżeniem jest założenie, że wartość ostatniego wyrażenia we wzorze wielomianowym trzeciego stopnia jest o wiele mniejsza od  $[\text{H}^+]^3$ :

$$\left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{ak1}K_{ak2} < [\text{H}^+]^3$$

co prowadzi do wzoru:

$$[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+](K_{ak1} + K_{ak2}) + \left( K_{ak1}K_{ak2} - \left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} K_{ak2} \right) \right) = 0$$

W naszym, konkretnym przypadku możemy znów założyć  $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , czyli  $[\text{H}^+]^3 = 10^{-9}$ .

Obliczmy wartość pierwszego wyrażenia:

$$\left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{ak1}K_{ak2} = \left( \frac{10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} + \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \right) \cdot 10^{-4,74} \cdot 10^{-3,85} = 2,57 \cdot 10^{-11}$$

Obliczona wartość stanowi ok. 2,6% wartości  $[\text{H}^+]^3$  co oznacza, że stosując to przybliżenie popełniamy niezanieczywalny błąd, ale ciągle mniejszy niż 5%.

Trzecie przybliżenie możemy zastosować, jeśli wartość  $[H^+]$  jest o wiele większa zarówno od  $K_{ak1}$  jak i  $K_{ak2}$ .  
W wyniku otrzymujemy:

$$[H^+] = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}$$

$$[H^+]^2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}$$

W naszym konkretnym przypadku możemy po raz kolejny założyć  $[H^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i oczywiście wartość ta nie jest o wiele większa ani od  $K_{ak1}$  ani od  $K_{ak2}$ , więc stosując ten wzór popełnimy stosunkowo duży błąd.

*d.* Podstawiając odpowiednie wartości do ostatniego wzoru z podpunktu *c.*) otrzymujemy:

$$[H^+]^2 + [H^+](1,81 \cdot 10^{-5} + 1,42 \cdot 10^{-4}) + \left( 1,81 \cdot 10^{-5} \cdot 1,42 \cdot 10^{-4} - \left( \frac{10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \cdot 1,81 \cdot 10^{-5} + \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \cdot 1,42 \cdot 10^{-4} \right) \right) = 0$$

$$[H^+] = 9,25 \cdot 10^{-4}$$

$$\mathbf{pH = 3,03}$$

Rozwiązując wielomian trzeciego stopnia uzyskamy identyczną wartość  $\mathbf{pH = 3,03}$ , czyli drugie z zastosowanych przybliżeń prowadzi do bardzo małego błędu. Rozwiązując wielomian czwartego stopnia uzyskamy również wartość  $\text{pH} = 3,03$ .

Rozwiązując uproszczone równanie:

$$[H^+]^2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}$$

otrzymamy wartość  $\mathbf{pH = 3,00}$ .

*e.* Analogicznie do podpunktu *b.*) zapiszmy:

$$[H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [Cl^-]$$

$$[OH^-] = K_w/[H^+]$$

$$K_{ak1} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{c_a \cdot K_{ak1}}{[H^+] + K_{ak1}}$$

gdzie  $c_a$  to stężenie analityczne kwasu octowego w roztworze po zmieszaniu kwasów:

$$c_a = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

Natomiast:

$$[Cl^-] = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{\text{ak1}} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Człon  $K_w/[\text{H}^+]$  można w tym przypadku również zaniedbać, czyli otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{\text{ak1}} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \left( K_{\text{ak1}} - \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) - K_{\text{ak1}} \left( \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) = 0$$

f. Podstawiając do powyższego wzoru odpowiednie wartości otrzymujemy:

$$[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \left( 1,81 \cdot 10^{-5} - \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \right) - 1,81 \cdot 10^{-5} \left( \frac{10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} + \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \right) = 0$$

$$[\text{H}^+] = 6,6 \cdot 10^{-3}$$

**pH = 2,18**

W tym konkretnym przypadku można jednak całkowicie zaniedbać obecność słabego kwasu. Rozważając wyłącznie kwas solny oraz zmianę objętości otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = c_2 V_2 / (V_1 + V_2) = 6,6 \cdot 10^{-3}$$

**pH = 2,18**

**Punktacja:**

<b>a.</b> Za poprawną wartość $pK_{\text{a1}}$ .	1 – 0 m.
Za poprawną wartość $pK_{\text{a2}}$ .	1 – 0 m.
<b>b.</b> Za poprawne wyprowadzenie.	6 – 4 – 2 – 0 m.
<b>c.</b> Za poprawne uproszczenia.	4 – 2 – 0 m.
Za podanie ogólnych warunków uproszczeń.	2 – 1 – 0 m.
Za podanie czy można w tym przypadku stosować uproszczenia.	1 – 0 m.
<b>d.</b> Za poprawne obliczenia.	1 – 0 m.
<b>e.</b> Za poprawne wyprowadzenie wzoru.	4 – 2 – 0 m.
<b>f.</b> Za poprawne obliczenie pH.	1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>21 m.</b>



## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

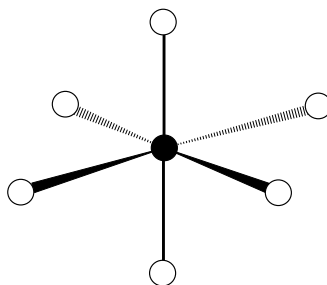
- a. Na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej i informacji o oktaedrycznej budowie kompleksu pierwiastka **M**, można stwierdzić, że związek **A** to sól o wzorze sumarycznym  $\text{Na}_2\text{MCl}_6$ . Znając procentową zawartość sodu można obliczyć masę molową **M**:

$$M_{(\text{A})} = 100 \cdot 45,96 / 10,19 = 451,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

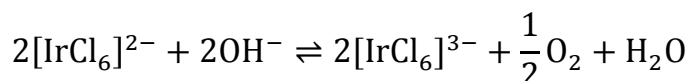
$$M_{(\text{M})} = 451,03 - 45,96 - 212,7 = 192,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ co odpowiada masie molowej irydu.}$$

*Alternatywne rozwiązanie polega na wykorzystaniu masy molowej jednego z kompleksów wchodzących w skład związków C i D.*

- b.  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ , czarna kula to kation irydu(IV), białe kule to aniony chlorkowe:



c.



- d. Na podstawie zawartości węgla i wodoru obliczamy stosunek liczby moli  $n_{\text{C}} : n_{\text{H}}$ :

$$n_{\text{C}} = 87,73 / 12,01 = 7,305 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}} = 12,27 / 1,008 = 12,17 \text{ mol} \quad n_{\text{C}} : n_{\text{H}} = 1,0 : 1,66$$

Biorąc pod uwagę dane  $^1\text{H}$  NMR, wzór sumaryczny ligandu **L1** to  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,

Zakładając, że ligand **L2** zawiera jeden atom azotu w strukturze, to masa molowa ligandu wynosi:

$$M_{(\text{L}_2)} = 100 \cdot 14,006 / 17,7 = 79,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Przy założeniu, że w skład ligandu wchodzi tylko azot, węgiel i wodór oraz po uwzględnieniu danych NMR (stosunek pól powierzchni sygnałów: 1 : 2 : 21:2:2), można obliczyć zawartość węgla:

$$79,13 - 14,006 - (5 \cdot 1,008) = 60,084 \text{ i na tej podstawie liczbę moli } n_{\text{C}} = 60,084 / 12,01 = 5$$

Wzór sumaryczny ligandu **L2**:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,

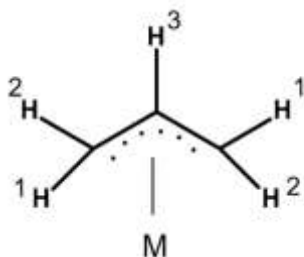
*Do potwierdzenia identyfikacji liganda L2, można wykorzystać również dane dotyczące ligandów L3, L4, L5 i L6.*

- e. Ligand **L1** to anion allilowy. Wynika to z analizy składu kompleksu  $[\text{M}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)_2]\text{BF}_4$ , w którym koordynacja kationu **M**(III) prowadzi do kompleksu  $[\text{M}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)_2]^+$ .

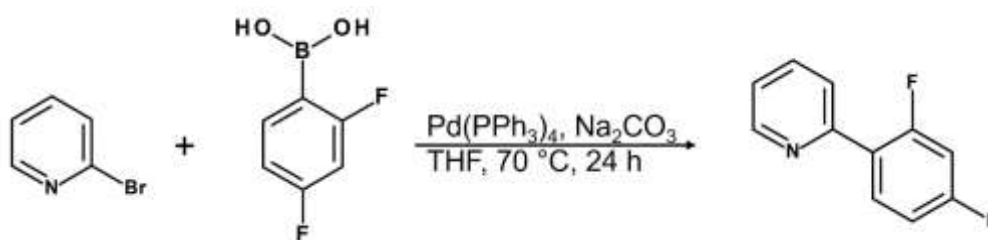
Ligand **L2** to pirydyna.



Dla  $\pi$ -allilowych kompleksów symetrycznych, kąt wiązania CCC wynosi około  $120^\circ$ , wszystkie atomy węgla mają hybrydyzacje  $sp^2$  i rotacja wokół osi wiązania węgiel-węgiel jest zahamowana. Przedstawione dane NMR świadczą o symetrycznym połączeniu **L1**-Metal. Dla takiego połączenia układu sprzęgających się protonów obserwujemy dwa dublety dubletów i jeden multiplet, przy stosunku pól powierzchni pików 1:2:2.

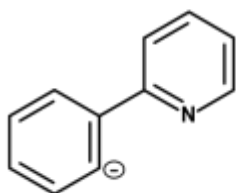


- f.* Z treści zadania dotyczącego budowy kompleksu wynika, że ligand **L3** stanowi połączenie pierścienia fenylowego i pirydynowego. Istnieje tylko jedno połączenie tych dwóch fragmentów, pozwalające na utworzenie cyklometalowych kompleksów. W treści zadania podano również, że sprotonowana forma ligandu **L3-H** stanowi niepodstawiony rdzeń **L5-H**. Natomiast **L5-H** otrzymuje się z bromopochodnej liganda **L2** czyli bromopochodnej pirydyny i kwasu 2,4-difluorofenyloboronowego w reakcji sprzęgania Suzuki:

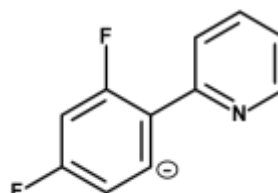


Na tej podstawie można wnioskować, że ligand **L3** i **L5** to ligandy o strukturach:

Ligand **L3**



Ligand **L5**





**Punktacja:**

<b>a.</b> Za poprawne obliczenia i identyfikację pierwiastka <b>M</b> .	2 – 1 – 0 m.
<b>b.</b> Za poprawny strukturę przestrzenną.	2 – 1 – 0 m.
<b>c.</b> Za poprawne równanie reakcji redukcji anionu związku <b>A</b> .	2 – 1 – 0 m.
<b>d.</b> Za poprawny wzór sumaryczny ligandu <b>L1</b> . Za poprawny wzór sumaryczny ligandu <b>L2</b> .	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<b>e.</b> Za poprawny wzór strukturalny ligandu <b>L1</b> . Za poprawny wzór strukturalny ligandu <b>L2</b> . Za poprawne omówienie wiązania <b>L1 – Metal</b> .	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<b>f.</b> Za narysowanie poprawnych struktur sprotonowanych ligandów <b>L3-H</b> i <b>L5-H</b> . Za narysowanie poprawnych struktur sprotonowanych ligandów <b>L4</b> i <b>L6</b> .	2 × (2 – 1 – 0) m. 2 × (2 – 1 – 0) m.
<b>g.</b> Za poprawne wyjaśnienie zmian właściwości optycznych kompleksów.	2 – 1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>26 m.</b>

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

**a.** Równanie  $\frac{n}{n_{\max}} = \frac{d \cdot p}{1 + d \cdot p}$  można zapisać w postaci:  $\frac{1}{n} = \left(\frac{1}{d \cdot n_{\max}}\right) \cdot \frac{1}{p} + \left(\frac{1}{n_{\max}}\right)$

Równanie  $n = w \cdot p^{1/k}$  można zapisać w postaci:  $\ln(n) = \frac{1}{k} \ln(p) + \ln(w)$

$n / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	ciśnienie / MPa	Izoterma Langmuira		Izoterma Freundlicha	
		$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{p}$	$\ln(n)$	$\ln(p)$
0,07	0,1	14,286	10	-2,659	-2,303
0,32	0,5	3,125	2	-1,139	-0,693
0,85	2	1,176	0,5	-0,163	0,693
1,16	4	0,862	0,25	0,148	1,386
Współczynnik r=		0,9999		0,9858	

Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych daje zastosowanie równania izoterm adsorpcji Langmuira:

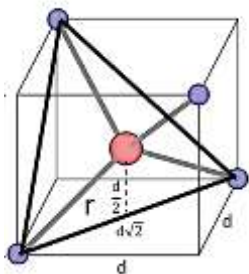
$$\frac{1}{n} = 1,381 \cdot \frac{1}{p} + 0,461$$

**b.** Wartości parametrów równania:  $n_{\max} = 2,169 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $d = 2,995 \text{ MPa}^{-1}$

**c.** Stosując równanie:  $\frac{1}{n} = 1,381 \cdot \frac{1}{p} + 0,461$  dla ciśnienia równego 1,5 MPa wyznaczona wartość  $n$  jest równa  $0,724 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  co przy masie adsorbenta równej 1232 g daje wartość masy metanu:

$$m = 0,724 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 1232 \text{ g} \cdot 16,042 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} = 6\,715,5 \text{ mg} \cong \mathbf{14,3 \text{ g}}$$

d. Wpiszmy cząsteczkę metanu w sześcian o boku d:



$$r^2 = \left(\frac{d}{2}\right)^2 + \left(\frac{d\sqrt{2}}{2}\right)^2 \quad \text{stąd obliczamy długość boku podstawy czworościanu}$$

foremnego, w którym wierzchołki stanowią atomy wodoru:  $a = d\sqrt{2} = r\sqrt{\frac{8}{3}}$ .

Jego podstawa jest trójkątem równobocznym, którego wysokość h jest równa:

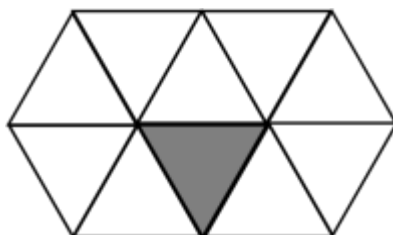
$$\sin 60^\circ = \frac{h}{a} \quad h = r\sqrt{\frac{8}{3}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = r\sqrt{2}; \quad \text{a jej pole:} \quad P_p = \frac{1}{2}a \cdot h = \frac{1}{2}r\sqrt{\frac{8}{3}} \cdot r\sqrt{2} = \frac{2}{3}\sqrt{3} \cdot r^2.$$

Po podstawieniu danych do równania:  $S = P_p \cdot N_A = \frac{2}{3}\sqrt{3} \cdot r^2 \cdot N_A$

otrzymujemy wartość pola zajmowanego przez 1 mol cząsteczek metanu:

$$S = \frac{2}{3}\sqrt{3} \cdot (109 \cdot 10^{-12}\text{m})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1} \cong \mathbf{8\ 261,58\ m^2 \cdot mol^{-1}}$$

Cząsteczki metanu mogą utworzyć monowarstwę, której schemat fragmentu przedstawiono poniżej (powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę zaznaczono na szaro):



e. Równanie W warunkach równowagi:  $\Delta G_r = \Delta G_r^\square + RT \ln K_p = 0$

$$\Delta G_r^\square = -8,314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000\ \text{K} \cdot \ln(10) \cdot \left(-\frac{11650}{1000} + 13,04\right) \cong \mathbf{-26\ 610\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

f. Przedstawmy bilans materiałowy procesu opisanego równaniami 3 i 4, i wprowadźmy zmienne  $n_1, n_2$  obrazujące postępy reakcji opisane równaniami 3. i 4. w następujący sposób:

Składnik	$n_i^0$ (mol)	wsp. stechiom.		$n_i$ (mol)	$x_i$
		r-nie 3	r-nie 4		
CH <sub>4</sub>	1	-1	0	$1 - n_1$	$\frac{1 - n_1}{1 + 1 + 2n_1}$
H <sub>2</sub> O	1	-1	-1	$1 - n_1 - n_2$	$\frac{1 - n_1 - n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
CO	0	1	-1	$n_1 - n_2$	$\frac{n_1 - n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
CO <sub>2</sub>	0	0	1	$n_2$	$\frac{n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
H <sub>2</sub>	0	3	1	$3n_1 + n_2$	$\frac{3n_1 + n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
Sumaryczna ilość reagentów (N):				$1 + 1 + 2n_1$	

Wiemy, że:

$$\frac{3n_1 + n_2}{n_1 - n_2} = 5$$

$$3n_1 + n_2 = 2,3$$

Obliczamy  $n_1$  i  $n_2$ :

$$n_1 = 0,69$$

$$n_2 = 0,23$$

Liczby moli reagentów w stanie równowagi równe są:

wodór:  $3n_1 + n_2 = 2,30$

tlenek węgla(II):  $n_1 - n_2 = 0,46$

tlenek węgla(IV):  $n_2 = 0,23$

metan:  $1 - n_1 = 0,31$

woda:  $1 - n_1 - n_2 = 0,08$

sumarycznie N:  $1 + 1 + 2n_1 = 3,38$

**g.** Wyrażenie na  $K_p$  (w warunkach zadania  $p = p^0$ ):

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3}{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}\right)} = \frac{x_{\text{CO}} \cdot (x_{\text{H}_2})^3}{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^2 = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{N}}}\right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}}}\right)^3}{\left(\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{N}}}\right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{N}}}\right)}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$K_p = \frac{0,46 \cdot (2,3)^3}{0,31 \cdot 0,08} \cdot \frac{1}{(3,38)^2} \cong 19,754$$

$$\log_{10}(K_p) = -\frac{11650}{T} + 13,04$$

$$T \cong \mathbf{992 \text{ K}}$$

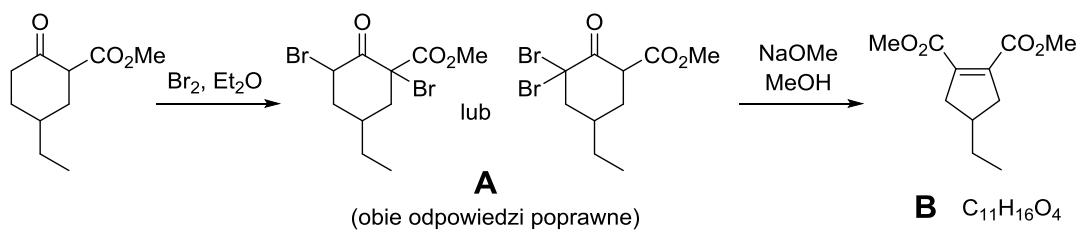
### **Punktacja:**

<b>a.</b> Za poprawne przekształcenie obydwu równań.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<b>b.</b> Za poprawne obliczenie parametrów.	2 – 1 – 0 m.
<b>c.</b> Za poprawne obliczenie masy metanu.	2 – 1 – 0 m.
<b>d.</b> Za poprawne wyprowadzenie oraz obliczenie wartości powierzchni.	2 – 1 – 0 m.
<b>e.</b> Za poprawne obliczenie $\Delta G_r^\square$ .	1 – 0 m.
<b>f.</b> Za poprawne obliczenie liczby moli reagentów.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<b>g.</b> Za poprawne obliczenie temperatury.	2 – 1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>17 m.</b>

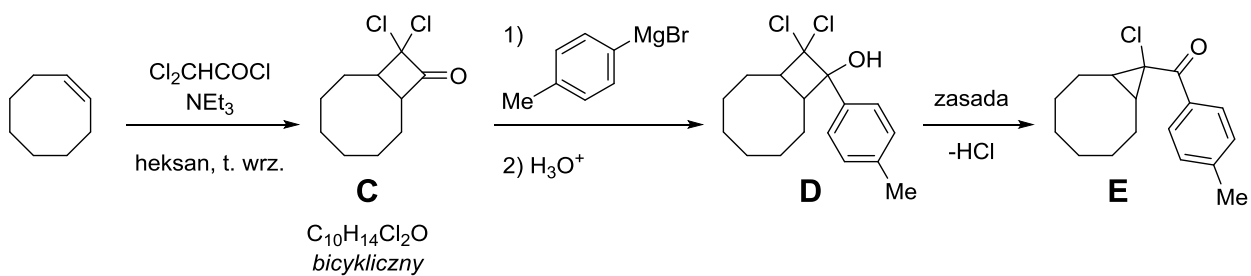
**ROZWIĄZANIE ZADANIA 4**

a.

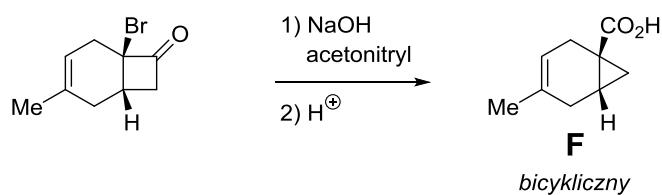
I.



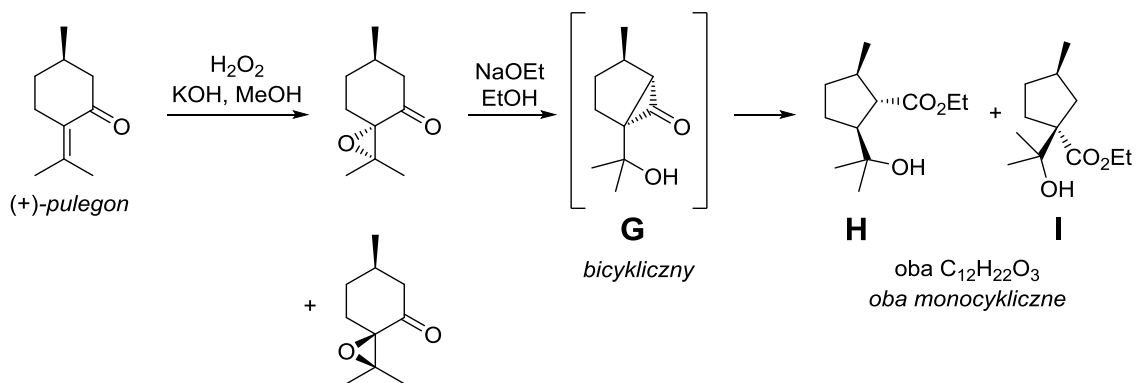
II.

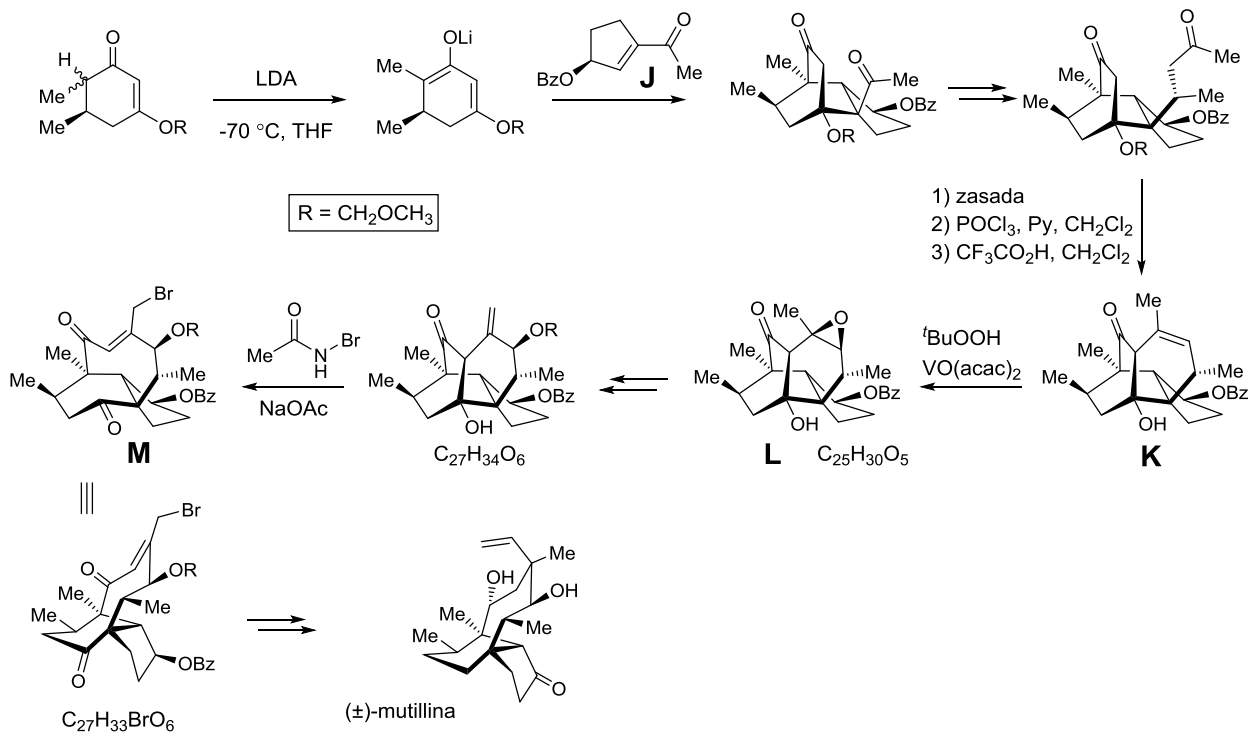


III.



IV.



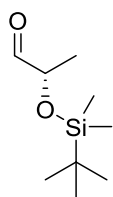
**b.****Punktacja:**

<b>a.</b> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>A</b> i <b>B</b> .	2 × 6 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>C</b> , <b>D</b> i <b>E</b> .	3 × 4 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>F</b> , <b>G</b> , <b>H</b> i <b>I</b> .	4 × 8 m.
<b>b.</b> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>K</b> i <b>L</b> .	2 × 4 m.
Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku <b>J</b> .	6 m.
Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku <b>M</b> .	10 m.
<b>RAZEM</b>	<b>80 m.</b>



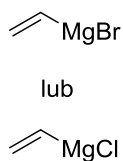
**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

**a.**



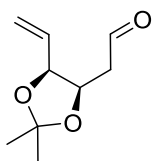
**A**

1 marka



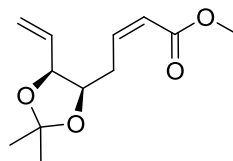
**B**

1 marka



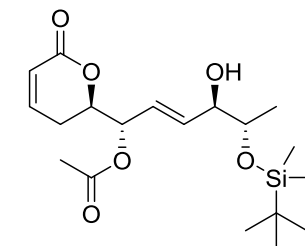
**C**

2 marki



**D**

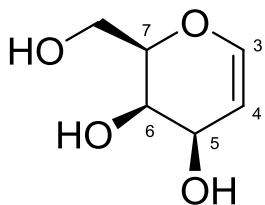
2 marki



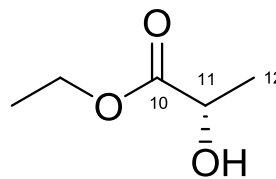
**E**

2 marki

**b.**

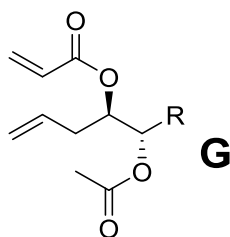


2 marki



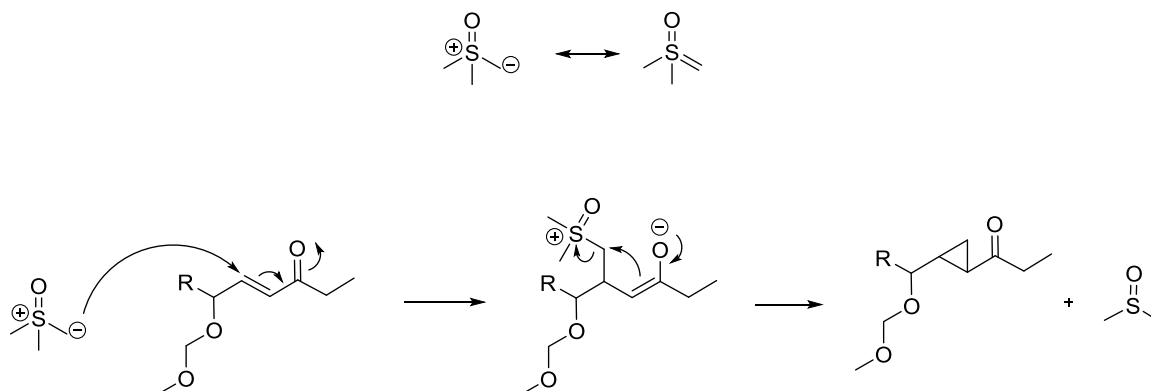
1 marka

**c.**



**G**

**d.**



**Punktacja:**

<b>a.</b> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A-E z uwzględnieniem stereochemii.	8 m.
<b>b.</b> Za podanie poprawnej numeracji atomów węgla.	3 m.
<b>c.</b> Za narysowanie wzoru strukturalnego związku G.	2 m.
<b>d.</b> Za podanie poprawnego mechanizmu reakcji.	2 m.
<b>RAZEM</b>	<b>15 m.</b>