



# ETAP II

## 30.01.2009

### Zadania teoretyczne

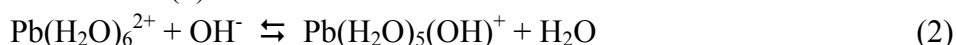
#### ZADANIE 1

##### **Kwasowe właściwości akwajonów ołowiu(II)**

Rozpuszczone sole ołowiu(II) mogą ulegać hydrolizie prowadzącej do zakwaszenia roztworu. W rzeczywistości proces ten jest dysocjacją kwasową akwajonów ołowiu(II) (mających właściwości kwasu Brønsteda) w roztworach. Zakładając, że w sferze hydratacyjnej jonu ołowiu(II) znajduje się 6 cząsteczek wody, równowagę dysocjacji można opisać równaniem (1):



Produkt reakcji,  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  można też uważać za wynik kompleksowania jonów ołowiu(II) przez jony  $\text{OH}^-$ , opisanego równaniem (2):



Ołów i jego związki są silnie toksyczne. Istotne zagrożenie dla środowiska mogą stanowić zużyte akumulatory samochodowe, a w nich m.in. słabo rozpuszczalny siarczan(VI) ołowiu(II). Ponieważ jednak ołów(II), jak wspomniano wyżej, wykazuje właściwości kwasowe, to rozpuszczalność  $\text{PbSO}_4$  i związane z tym zagrożenia będą zależały od pH środowiska, w jakim osad ten się znajduje.

##### Polecenia:

- (3 pkt.) Korzystając z podanej niżej wartości stałej trwałości kompleksu  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  wyznacz wartość stałej dysocjacji kwasowej,  $K_a$ , dla akwajonów  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  uczestniczących w równowadze (1).
- (4 pkt.) Oblicz pH roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i oceń, jaki procent rozpuszczalnych form ołowiu(II) występuje w postaci  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ .
- (2 pkt.) Podobnie jak dla typowych słabych kwasów, przy rozcieńczaniu roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  stopień dysocjacji z wytworzeniem  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  będzie wzrastał. W roztworze  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  stopień dysocjacji będzie już dość duży. Oblicz, do jakiej wartości pH (np. przez zakwaszenie za pomocą  $\text{HNO}_3$ ) należy doprowadzić roztwór  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , aby zawartość formy  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  wśród rozpuszczalnych form ołowiu(II) nie przekraczała 1%.
- (8 pkt.) Oblicz i porównaj rozpuszczalność molową  $\text{PbSO}_4$  w roztworach o pH = 4 i pH = 8. Dla roztworu o pH = 8 określ, jaki procent całkowitej zawartości rozpuszczalnych form ołowiu(II) stanowi  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ . (W obliczeniach można pominąć efekt protonowania jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ).
- (3 pkt.) Napisz odpowiednie równanie Nernsta i oblicz potencjał elektrody z metalicznego ołowiu zanurzonej w nasyconym roztworze  $\text{PbSO}_4$ , przy pH = 4 i pH = 8 (w temp.  $25^\circ\text{C}$ ). (W obliczeniach potencjału należy uwzględnić tylko te jony ołowiu(II), które nie uległy hydrolizie, czyli  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .)

Stała trwałości kompleksu  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ :  $\beta = 3 \cdot 10^7$

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{PbSO}_4$ :  $K_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-8}$

Potencjał standardowy dla układu  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ :  $E^0 = -0,126 \text{ V}$

Iloczyn jonowy wody:  $K_w = 10^{-14}$

Stała gazowa:  $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$

Stała Faraday'a:  $F = 96484 \text{ C/mol}$

## ZADANIE 2

### **Aktywny metal**

Pierwiastek **X** jest bardzo szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, ale występuje wyłącznie w postaci związków. Zawierają one tylko jeden izotop tego pierwiastka, w którym liczba neutronów jest o jeden większa od liczby protonów. W stanie wolnym **X** jest srebrzystobiałym metalem, odpornym na działanie wody i powietrza, ale łatwo reagującym z mocnymi zasadami oraz stężonymi roztworami niektórych kwasów (np. z kwasem solnym).

Próbkę metalu **X** o masie  $m_1 = 4,1819$  g wprowadzono do wodnego roztworu NaOH. Podczas roztwarzania metalu wydzielilo się  $V_1 = 5,211$  dm<sup>3</sup> gazu (w przeliczeniu na warunki normalne).

Otrzymany klarowny roztwór nasycano gazowym CO<sub>2</sub>, w trakcie czego wytrącał się biały osad związku **A**. Po zakończeniu reakcji osad odsączono, przemyto wodą i ostrożnie wysuszono w temperaturze 120°C. Otrzymano  $m_2 = 12,0906$  g związku **A**.

Związek **A** ogrzewano najpierw w temperaturze 150°C i stwierdzono, że uległ on reakcji kondensacji do związku **B**, a ubytek masy wyniósł  $\Delta_1 = 23,1\%$ .

Wyrzwanie związku **B** w temperaturze około 500°C prowadzi do powstania produktu **C** w postaci odmiany polimorficznej znanej jako odmiana  $\gamma$  (gamma). *Ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię związek  $\gamma$ -C jest powszechnie wykorzystywany jako katalizator o wszechstronnym działaniu lub też jako nośnik katalizatorów.*

Powyżej 1000°C faza regularna  $\gamma$ -C przekształca się w heksagonalną odmianę polimorficzną –  $\alpha$ -C. Jest to najtrwalsza odmiana związku **C** odporna na działanie nawet stężonych zasad i kwasów, charakteryzująca się dużą twardością i wysoką temperaturą topnienia (2050°C). *Przez stapianie  $\alpha$ -C z niewielkim dodatkiem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ok. 0,1%) można otrzymać pięknie zabarwione sztuczne kamienie szlachetne mające również zastosowanie w technice laserowej.*

Całkowity ubytek masy po wygrzewaniu w temperaturze 1100°C wyniósł  $\Delta_2 = 34,6\%$  (względem masy związku **A**).

Do roztworu wodnego otrzymanego w reakcji **X** z NaOH<sub>(aq)</sub>, wziętych w stosunku molowym 1:3, dodano ostrożnie nadmiar kwasu fluorowodorowego. Z kwaśnego roztworu wykrystalizowała trudnorozpuszczalna bezwodna sól sodu **D**, występująca w przyrodzie jako minerał, stosowana m. in. jako topnik w elektrolitycznym procesie otrzymywania metalu **X** ze związku **C**.

### Polecenia:

- a. (5 pkt.) Zidentyfikuj pierwiastek **X** i wyznacz jego masę molową w g/mol (z dokładnością do 0,01 g/mol). Określ liczbę masową (**A**) naturalnego izotopu pierwiastka **X** oraz jego liczbę atomową (**Z**).
- b. (5 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji zachodzących podczas roztwarzania metalu **X** w roztworze NaOH i nasycania otrzymanego roztworu gazowym CO<sub>2</sub>. Podaj wzór związku **A** i potwierdź jego skład za pomocą odpowiednich obliczeń.
- c. (4 pkt.) Podaj wzory związków **B** i **C**. Napisz równania reakcji zachodzących w trakcie rozkładu termicznego związku **A** do związku **B** oraz związku **A** do związku **C**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- d. (4 pkt.) Podaj wzór i zaproponuj budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze związku **D**. Napisz w formie cząsteczkowej, równania reakcji zachodzących w trakcie otrzymywania związku **D**.
- e. (2 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego metal **X** jest odporny na działanie wody i powietrza.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,008 g/mol; O – 16,00 g/mol; F – 19,00 g/mol; Na – 22,99 g/mol;  
oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych  $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/mol

### ZADANIE 3

#### *Analiza kinetyki reakcji metodą szybkości początkowych*

Badano kinetykę reakcji jonów jodkowych z nadtlakiem wodoru w kwaśnym roztworze wodnym, prowadzącej do powstania wolnego jodu. Wszystkie cztery badane próbki w chwili rozpoczęcia pomiarów zawierały dodatkowo tiosiarczan sodu o stężeniu początkowym  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 0,00030 \text{ mol dm}^{-3}$  oraz śladową ilość skrobi. Poniżej podano wyniki pomiarów czasu pojawienia się niebieskiego zabarwienia ( $t_0$ ) zmierzone dla różnych stężeń początkowych substratów ( $T = 298 \text{ K}$ ). W rozważaniach przyjmij, że tiosiarczan reaguje bardzo szybko z jodem natomiast praktycznie nie ulega reakcji z nadtlakiem wodoru.

nr	$[\text{HOOH}]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{I}^-]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$t_0 / \text{s}$
1	0,012	0,030	0,050	43
2	0,020	0,030	0,050	26
3	0,020	0,050	0,050	15
4	0,012	0,030	0,125	41

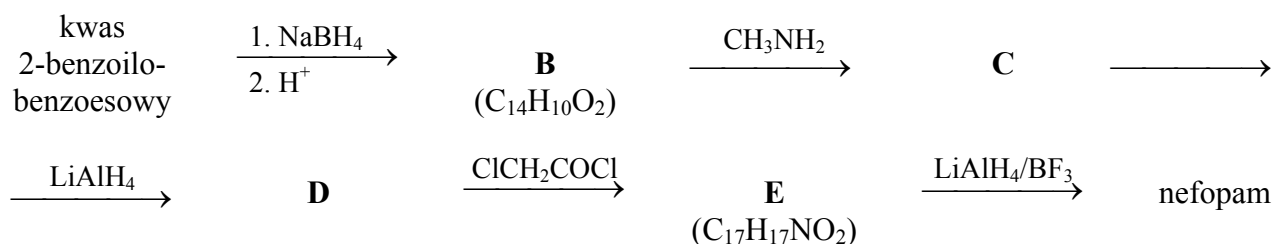
#### Polecenia:

- (2 pkt.) Napisz w formie jonowej sumaryczne równanie badanej reakcji oraz reakcji jonów tiosiarczanowych z jodem.
- (2 pkt.) Podaj ogólną postać równania kinetycznego reakcji jonów jodkowych z nadtlakiem wodoru, uwzględniającą wszystkie substraty.
- (3 pkt.) Na podstawie danych z tabeli oblicz doświadczalne szybkości początkowe  $v_{01}-v_{04}$  wyrażone w  $\text{mol dm}^{-3}\text{min}^{-1}$ . (Można przyjąć, że tak wyznaczone wartości są z dostatecznym przybliżeniem równe szybkości początkowej zdefiniowanej ściśle jako zmiana stężenia reagenta w chwili początkowej reakcji, np. w odniesieniu do produktu reakcji  $v_0 = dc/dt(t=0)$ ).
- (3 pkt.) Wyznacz rzędy cząstkowe wykorzystując metodę szybkości początkowych. Przyjmij, że są one wyłącznie liczbami całkowitymi.
- (2 pkt.) Podaj postać doświadczalnego równania kinetycznego i określ całkowity rząd reakcji.
- (2 pkt.) Oblicz wartości stałej szybkości reakcji ( $k$ ) na podstawie danych z kolejnych eksperymentów i jej średnią wartość ( $k_{sr}$ ).
- (2 pkt.) Przeanalizuj zaproponowany niżej mechanizm reakcji i wskaż produkty pośrednie.
$$\begin{aligned} \text{HOOH} + \text{I}^- &\rightarrow \text{HOI} + \text{OH}^- && \text{(powoli)} \\ \text{HOI} + \text{I}^- &\rightarrow \text{I}_2 + \text{OH}^- && \text{(szybko)} \\ \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ &\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} && \text{(szybko)} \end{aligned}$$
- (4 pkt.) Wykaż, że mechanizm reakcji przedstawiony w poleceniu **g**. nie jest sprzeczny z danymi doświadczalnymi.

### ZADANIE 4

#### *Synteza leków*

Cząsteczka jednego z leków przeciwbólowych, nefopamu, zawiera ośmioczłonowy pierścień heterocykliczny. Nefopam otrzymuje się z kwasu 2-benzoilobenzoesowego według schematu:



Widmo IR nefopamu nie wykazuje pasm absorpcji w zakresie 1700-1750 cm<sup>-1</sup> ani w zakresie 3200-3600 cm<sup>-1</sup>.

W widmach IR związków **B**, **C** i **E** występują pasma absorpcji w zakresie 1650-1800 cm<sup>-1</sup>, przy czym pasma te dla **B** i **E** są podobne, a różnią się znacznie od obrazu w widmie związku **C**.

Kwas 2-benzoilbenzoesowy można otrzymać ze związku **A** i benzenu w reakcji jednoetapowej. Związek **A** zawiera tylko węgiel, wodór i tlen.

Polecenia:

- (3 pkt.) Podaj wzór strukturalny związku **A**.
- (2 pkt.) Zapisz schemat reakcji otrzymywania kwasu 2-benzoilbenzoesowego z benzenu oraz związku **A** i podaj rodzaj wymaganego katalizatora.
- (15 pkt.) Podaj wzory szkieletowe związków **B**, **C**, **D**, **E** i nefopamu.

**ZADANIE 5**

**Identyfikacja pewnego związku naturalnego**

Na podstawie podanych niżej informacji określ budowę naturalnego związku **A**, złożonego tylko z węgla, wodoru i tlenu. Związek ten występuje m. in. w niektórych owocach, a ponadto odgrywa dużą rolę w metabolizmie cukrów i tłuszczu.

- Związek **A** pod wpływem działania specyficznego enzymu ulega dehydratacji do związku **B**.
- Wiadomo, że związek **B** może występować w postaci dwóch izomerów geometrycznych **B1** oraz **B2**. Z izomeru **B1** w wyniku ogrzewania powstaje produkt **C**, którego masa molowa jest o 18 g/mol mniejsza niż związku **B**; izomer **B2** w tych samych warunkach nie ulega żadnym przemianom.
- W wyniku ozonolizy prowadzonej w warunkach nieredukujących ze związku **B2** powstaje tylko jeden związek **D**.
- W wyniku reakcji związku **B2** z CH<sub>3</sub>OH wobec SOCl<sub>2</sub> powstaje związek **E**, którego widmo <sup>13</sup>C NMR składa się z 3 sygnałów, natomiast widmo <sup>1</sup>H NMR z 2 sygnałów, o stosunku intensywności 1:3.
- Związek **E** ulega reakcji hydratacji wobec enzymu, tworząc produkt **F**, o konfiguracji absolutnej S.
- Związek **A** można otrzymać w wyniku całkowitej hydrolizy związku **F** (konfiguracja absolutna nie ulega zmianie).
- Addycja Br<sub>2</sub> do związku **B2** prowadzi do powstania produktu **G**. W wyniku spalenia 1 mmola związku **G** otrzymuje się m. in. 176 mg CO<sub>2</sub> i 36 mg H<sub>2</sub>O.

Polecenia:

- (6 pkt.) Wyprowadź wzór sumaryczny związku **B** a następnie narysuj wzory półstrukturalne lub szkieletowe izomerów **B1** i **B2**. Podaj wzór produktu **C** i wyjaśnij, dlaczego powstaje on w wyniku ogrzewania izomeru **B1**, a nie powstaje z izomeru **B2**.
- (4 pkt.) Narysuj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **D** i **E**. Krótko uzasadnij wybór każdej ze struktur.
- (4 pkt.) Narysuj wzory klinowe (uwzględniające stereochemię) związków **F** oraz **A**.
- (6 pkt.) Przedstaw w konwencji Fischera wzory produktów addycji Br<sub>2</sub> do związków **B1** i **B2**.

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut**



## ETAP II

30.01.2009

### Rozwiązania zadań teoretycznych

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Dla równowagi (1), stała równowagi (dysocjacji):  $K_a = \frac{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}$ ,

a dla równowagi kompleksowania (równanie (2)) stała równowagi (trwałości):

$$\beta = \frac{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+]}{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]K_W} = \frac{K_a}{K_W}, \text{ gdzie } K_W \text{ jest iloczynem}$$

jonowym wody.

$$\text{Stąd, } K_a = \beta K_W = 3 \cdot 10^7 \cdot 10^{-14} = 3 \cdot 10^{-7}.$$

b. Dla równowagi (1) można przyjąć, że  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+]$  oraz (ze względu na bardzo małą wartość stałej dysocjacji  $K_a$ ), że  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ , czyli udział formy  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  w całkowitym stężeniu ołowiu(II) jest mały.

$$\text{Wówczas } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}], \text{ czyli } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]} = \sqrt{3 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3; \text{ pH} = -\log(1,7 \cdot 10^{-4}) = 3,8$$

Stopień dysocjacji =  $[\text{H}_3\text{O}^+]/0,1 = 1,7 \cdot 10^{-3}$ , czyli 0,17 % ołowiu występuje w postaci  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ . Jednocześnie niska wartość stopnia dysocjacji wskazuje, że założenie  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  jest słuszne.

c. Po przekształceniu wyrażenia opisującego stałą dysocjacji  $K_a$  do postaci:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]/[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+] \text{ podstawiamy } [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+]/[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = 1/99 \text{ i obliczamy, że: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-7} \cdot 99/1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3, \text{ stąd } \text{pH} = -\log(3 \cdot 10^{-5}) = 4,5.$$

d. Ponieważ dla jonów  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  wartość  $\text{p}K_a = -\log(3 \cdot 10^{-7}) = 6,5$ , to wartość  $\text{pH} = 4$  jest dość odległa od  $\text{p}K_a$ . Oznacza to, że w tym środowisku dysocjację kwasową jonów  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  można zaniedbać.

Równowagę rozpuszczania  $\text{PbSO}_4$  opisuje równanie:  $\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , a iloczyn rozpuszczalności tej soli  $K_{s0} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  (stosujemy uproszczony zapis  $\text{Pb}^{2+}$  zamiast  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ). Przyjmując dalej, że  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$  (gdzie  $S$  jest rozpuszczalnością molową soli), otrzymamy  $K_{s0} = S^2$ . W rezultacie  $S = K_{s0}^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

W roztworze o  $\text{pH} = 8$ , dysocjacja kwasowa jonów  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  jest istotna i wówczas można zapisać, że  $S = [\text{SO}_4^{2-}]$  oraz  $S = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] + [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+]$ .

$$\text{Ponieważ } [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+] = K_a [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]/[\text{H}_3\text{O}^+], \text{ w rezultacie } S = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}](1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+]) \text{ czyli } [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = S/(1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+]).$$

Stąd dochodzimy do następującej zależności pomiędzy  $K_{s0}$  i  $S$ :

$$K_{s0} = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2/(1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+]), \text{ więc } S^2 = K_{s0}(1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+]).$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymamy  $S = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Wyznaczona wartość rozpuszczalności jest ponad 5 razy większa niż w roztworze o  $\text{pH} = 4$ .

Alternatywny sposób rozwiązania to wykorzystanie równowagi kompleksowania opisanej stałą trwałości  $\beta$ . Ponieważ  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+] = \beta [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{OH}^-]$  i  $S = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] + [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+]$ , to po podstawieniu  $S = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}](1 + \beta[\text{OH}^-])$ . Po dalszych

przekształceniach otrzymamy  $S^2 = K_{s0} (1 + \beta[\text{OH}^-])$ , a po podstawieniu wartości liczbowych (w tym  $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ) otrzymamy jak poprzednio  $S = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

**Jeżeli obliczenia dla roztworu o pH = 4 zostaną przeprowadzone bez uproszczenia, czyli w taki sam sposób jak dla pH = 8, należy przyznać pełną punktację.**

W roztworze o pH = 8 stosunek zawartości  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  do całkowitej zawartości rozpuszczonych form ołowiu(II) wynosi:

$$(K_a[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]/[\text{H}_3\text{O}^+])/([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] + K_a[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]/[\text{H}_3\text{O}^+]),$$

czyli po uproszczeniu:  $(K_a/[\text{H}_3\text{O}^+])/(1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+])$ .

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymamy 0,97, czyli 97 %.

e. Korzystamy z równania Nernsta opisującego potencjał elektrody ołowiowej:

$E = E^0 + (RT/2F) \ln [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = E^0 + (2,3RT/2F) \log [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ . Podstawiamy stałe podane w zadaniu oraz temperaturę wyrażoną w K,  $T = 298 \text{ K}$ . Dla roztworu o pH = 4,  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = S = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Stąd  $E = -241 \text{ mV}$ .

W roztworze o pH = 8,  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = S/(1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+]) = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . Po podstawieniu do równania Nernsta otrzymujemy:  $E = -263 \text{ mV}$ . W rezultacie dla wyższej rozpuszczalności molowej otrzymujemy niższy potencjał.

### Punktacja:

a.	Za wyznaczenie wartości $K_a$	3 pkt.
b.	Za obliczenie pH roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	3 pkt.
	Za obliczenie procentowej zawartości $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$	1 pkt.
c.	Za wyznaczenie wartości pH	2 pkt.
d.	Za obliczenie rozpuszczalności molowej dla pH = 4	2 pkt.
	Za wyprowadzenie zależności umożliwiającej obliczenie rozpuszczalności molowej dla pH = 8	3 pkt.
	Za obliczenie rozpuszczalności molowej dla pH = 8	1 pkt.
	Za obliczenie zawartości procentowej $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$	1 pkt.
	Za porównanie rozpuszczalności molowych	1 pkt.
e.	Za napisanie równania Nernsta	1 pkt.
	Za obliczenie potencjału dla roztworu o pH = 4	1 pkt.
	Za obliczenie potencjału dla roztworu o pH = 8	1 pkt.

**RAZEM: 20 pkt.**

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

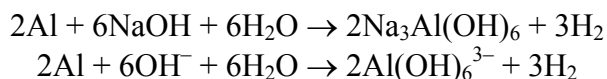
a. Skład jądra atomowego naturalnego izotopu pierwiastka X wskazuje, że należy on do lekkich pierwiastków. Na podstawie opisanych właściwości tego metalu i jego związków stwierdzamy, że jest to glin, co można potwierdzić obliczając jego masę molową a następnie liczbę masową izotopu i liczbę atomową. W reakcji z NaOH jeden mol glinu wydziela 3/2 mola wodoru. W reakcji powstało:

$$n_1 = \frac{V_1}{V_m} = \frac{5,211}{22,41} \approx 0,2325 \text{ moli H}_2,$$

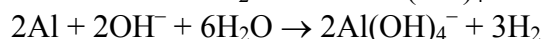
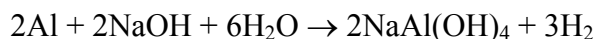
stąd:  $M_X = \frac{m_1}{\frac{2}{3} n_1} = \frac{4,1819 \cdot 3}{2 \cdot 0,2325} = 26,98 \text{ g/mol}$ , czyli liczba masowa izotopu wynosi  $A = 27$ .

Liczba atomowa wynosi więc:  $Z = \frac{(A-1)}{2} = 13$ , co potwierdza, że pierwiastkiem X jest glin.

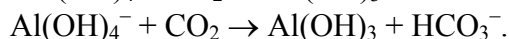
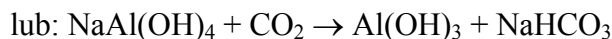
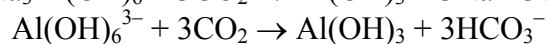
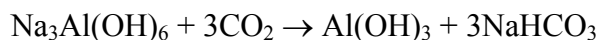
W roztworze NaOH glin ulega reakcji prowadzącej do powstania heksahydroksoglinianu sodu, zgodnie z równaniami:



Zakładając, że produktem reakcji jest tetrahydroksoglinian sodu, jej równania można zapisać następująco:



Nasycanie gazowym  $\text{CO}_2$  roztworu zawierającego hydroksoglinian sodu prowadzi do zubożenia roztworu i wytrącenia krystalicznego osadu wodorotlenku glinu  $\text{Al(OH)}_3$  (związek **A**) zgodnie z równaniami:



W celu potwierdzenia identyfikacji związku **A**, można obliczyć jego masę molową na podstawie masy wydzielonego osadu:

$$M_A = \frac{m_2}{\frac{2}{3}n_1} = \frac{12,0906 \cdot 3}{2 \cdot 0,2325} = 78,00 \text{ g/mol, co odpowiada masie molowej Al(OH)}_3.$$

**Warunkowo dopuszczalny jest również zapis reagentów w formie soli oksoglinianowych  $\text{NaAlO}_2$  lub  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ . Jednak punktacja powinna być wtedy obniżona o 2 pkt.**

- c. Reakcja kondensacji  $\text{Al(OH)}_3$  prowadzi do szeregu złożonych hydrokso-związków glinu. Obserwowany ubytek masy  $\text{Al(OH)}_3$  wskazuje, że na jeden mol  $\text{Al(OH)}_3$  wydzielono się w pierwszym etapie reakcji:

$$\frac{\Delta_1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{M_{\text{Al(OH)}_3}}{100} = \frac{23,1}{18,016} \cdot \frac{78,004}{100} \approx 1,00 \text{ moli wody. Reakcja tworzenia związku B zachodziła}$$

więc zgodnie z równaniem:  $\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{AlO(OH)} + \text{H}_2\text{O}$ .

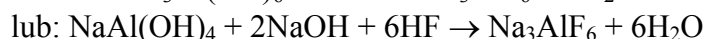
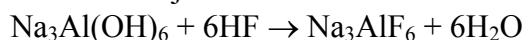
Właściwości związku **C** występującego w postaci wielu odmian polimorficznych wskazują, że jest to tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ubytek masy  $\Delta_2$  potwierdza ten wniosek - w reakcji rozkładu termicznego wodorotlenku glinu w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$  z jednego mola  $\text{Al(OH)}_3$  wydzielono się

$$\frac{\Delta_2}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{M_{\text{Al(OH)}_3}}{100} = \frac{34,6}{18,016} \cdot \frac{78,004}{100} \approx 1,50 \text{ mola H}_2\text{O}.$$

Reakcja tworzenia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (związku **C**) zachodziła więc zgodnie z równaniem:

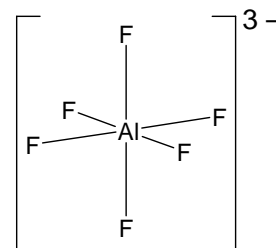


- d. Reakcja anionów  $\text{Al(OH)}_6^{3-}$  z roztworem  $\text{HF}$  prowadzi do wymiany ligandów  $\text{OH}^-$  na  $\text{F}^-$ . Z roztworu krystalizuje trudnorozpuszczalna sól sodowa  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , występująca w przyrodzie jako minerał *kriolit*. Równania reakcji tworzenia kriolitu:



**Warunkowo dopuszczalny jest również zapis reagentów w formie soli oksoglinianowych  $\text{NaAlO}_2$  lub  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ , ale wtedy punktacja powinna być obniżona o 1 pkt.**

W strukturze kriolitu występuje anion  $\text{AlF}_6^{3-}$ , który ma budowę oktaedryczną ze względu na wiązanie sześciu równocennych ligandów  $\text{F}^-$  przez centrum koordynacji ( $\text{Al}^{3+}$ ):



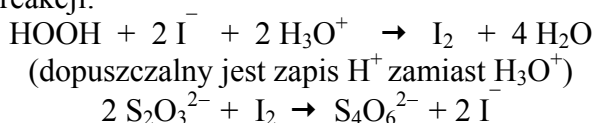
- e. Czysty glin jest odporny na działanie tlenu z powietrza pomimo dużego powinowactwa do tego pierwiastka. Powierzchnia metalu pokrywa się bowiem ściśle przylegającą, pasywną warstwą tlenku uniemożliwiającą dalsze utlenianie metalu. Pasywna powierzchnia zabezpiecza również metal przed reakcją z wodą i rozcieńczonymi kwasami. Ochronna (pasywna) warstwa tlenku w roztworze silnie kwasowym lub zasadowym ulega jednak rozpuszczeniu i dlatego glin łatwo roztwarza się w stężonych roztworach kwasów oraz wodorotlenków.

**Punktacja:**

a.	Za identyfikację pierwiastka <b>X</b> i wyznaczenie jego masy molowej	3 pkt.
	Za podanie liczby masową ( <b>A</b> ) i liczby atomową ( <b>Z</b> ).	2 pkt.
b.	Za poprawnie napisane równania reakcji	4 × 1 pkt. = 4 pkt.
	Za podanie wzoru związku <b>A</b> i odpowiednie obliczenie	1 pkt.
c.	Za wzory związków <b>B</b> i <b>C</b> poparte odpowiednimi obliczeniami	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
	Za równania reakcji prowadzących od <b>A</b> do <b>B</b> oraz od <b>B</b> do <b>C</b>	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
d.	Za wzór i schemat (lub opis) budowy przestrzennej anionu związku <b>D</b>	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
	Za równania reakcji zachodzących w trakcie otrzymywania związku <b>D</b>	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
e.	Za wyjaśnienie, dlaczego metal <b>X</b> jest odporny na działanie wody i powietrza	2 pkt.
<b>RAZEM:</b>		<b>20 pkt.</b>

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

a. Sumaryczne równanie reakcji:



b. Ogólne równanie kinetyczne ma następującą postać:

$$v = k[\text{HOOH}]^\alpha [\text{I}^-]^\beta [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma$$

c. Powstający na początku reakcji jod ulega szybkiej reakcji z tiosiarczanem – w momencie utlenienia całej ilości jonów  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pojawia się niebieskie zabarwienie pochodzące od kompleksu jodu i skrobi. Stąd szybkość początkową badanej reakcji można wyrazić wzorem:

$$v_0 = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \approx \frac{\Delta[\text{I}_2]_0}{\Delta t_0} = \frac{1}{2} \frac{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0}{\Delta t_0}$$

$$\text{np. } v_{01} \approx \frac{1}{2} \frac{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0}{\Delta t_{01}} = \frac{0,00030}{2 \cdot 43} \cdot 60 = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Wyniki obliczeń zestawiono w poniższej tabeli:

nr	$v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	$2,1 \times 10^{-4}$
2	$3,5 \times 10^{-4}$
3	$6,0 \times 10^{-4}$
4	$2,2 \times 10^{-4}$

d. Porównując szybkości początkowe dla mieszanin różniących się stężeniem początkowym tylko jednego z substratów możemy określić rząd reakcji względem tego substratu, np.:

$$\frac{v_{01}}{v_{02}} = \frac{k[\text{HOOH}]_{01}^\alpha [\text{I}^-]_{01}^\beta [\text{H}_3\text{O}^+]_{01}^\gamma}{k[\text{HOOH}]_{02}^\alpha [\text{I}^-]_{02}^\beta [\text{H}_3\text{O}^+]_{02}^\gamma} = \left( \frac{[\text{HOOH}]_{01}}{[\text{HOOH}]_{02}} \right)^\alpha$$

$$\text{(ponieważ } [\text{I}^-]_{01} = [\text{I}^-]_{02} \text{ i } [\text{H}_3\text{O}^+]_{01} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{02} \text{)}$$

$$\ln \frac{v_{01}}{v_{02}} = \alpha \ln \frac{[\text{HOOH}]_{01}}{[\text{HOOH}]_{02}} \quad \alpha = \ln \frac{v_{01}}{v_{02}} / \ln \frac{[\text{HOOH}]_{01}}{[\text{HOOH}]_{02}} = 1$$

Analogicznie obliczamy:

$$\beta = \ln \frac{v_{02}}{v_{03}} / \ln \frac{[\text{I}^-]_{01}}{[\text{I}^-]_{03}} = 1,05 \approx 1 \quad \gamma = \ln \frac{v_{01}}{v_{04}} / \ln \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{01}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{04}} = 0,05 \approx 0$$



Jest to zatem reakcja pierwszego rzędu względem nadtlenu wodoru i jonów jodkowych oraz rzędu zerowego względem jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

e. Całkowity rząd reakcji wynosi  $r = \alpha + \beta + \gamma \approx 2$ , a równanie kinetyczne przyjmuje postać

$$v = k[\text{HOOH}][\text{I}^-]$$

f. Stała szybkości reakcji:  $k = v_0/[\text{HOOH}]_0[\text{I}^-]_0$

$$k_1 = 0,00021/(0,012 \cdot 0,030) = 0,58 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,00035/(0,020 \cdot 0,030) = 0,58 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$k_3 = 0,00060/(0,020 \cdot 0,050) = 0,60 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$k_4 = 0,00022/(0,012 \cdot 0,030) = 0,61 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Średnia wartość stałej szybkości:  $k_{\text{sr}} = 0,59 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

g. Produkty pośrednie to HOI i  $\text{OH}^-$ .

h. Szybkość pierwszego najwolniejszego etapu determinuje szybkość całej reakcji. A zatem:

$$v = v_1 = k[\text{HOOH}][\text{I}^-] = k[\text{HOOH}][\text{I}^-]$$

Proponowany mechanizm nie jest więc sprzeczny z danymi doświadczalnymi.

### Punktacja:

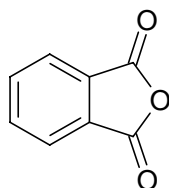
a. Za prawidłowy zapis równań reakcji	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
b. Za prawidłowy zapis ogólnego równania kinetycznego	2 pkt.
c. Za obliczenie szybkości początkowych	3 pkt.
d. Za obliczenie cząstkowych rzędów reakcji	3 pkt.
e. Za określenie całkowitego rzędu reakcji	1 pkt.
Za podanie właściwej postaci doświadczalnego równania kinetycznego	1 pkt.
f. Za obliczenie 4 wartości stałej szybkości $k$	1 pkt.
Za podanie średniej wartości stałej szybkości $k_{\text{sr}}$ z jednostką	1 pkt.
g. Za wskazanie produktów pośrednich reakcji	2 pkt.
h. Za wykazanie, że mechanizm nie jest sprzeczny z danymi doświadczalnymi	4 pkt.

**RAZEM**

**20 pkt.**

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

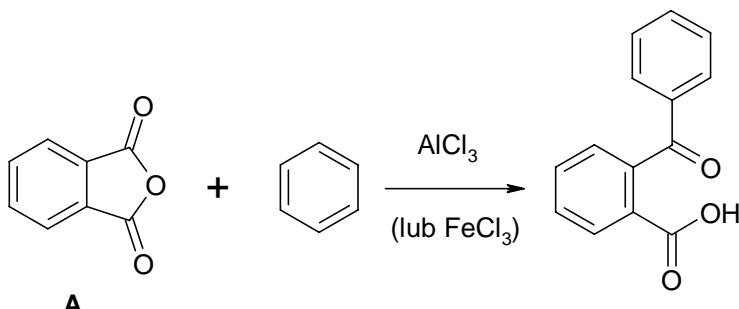
a.



(bezwodnik ftalowy)

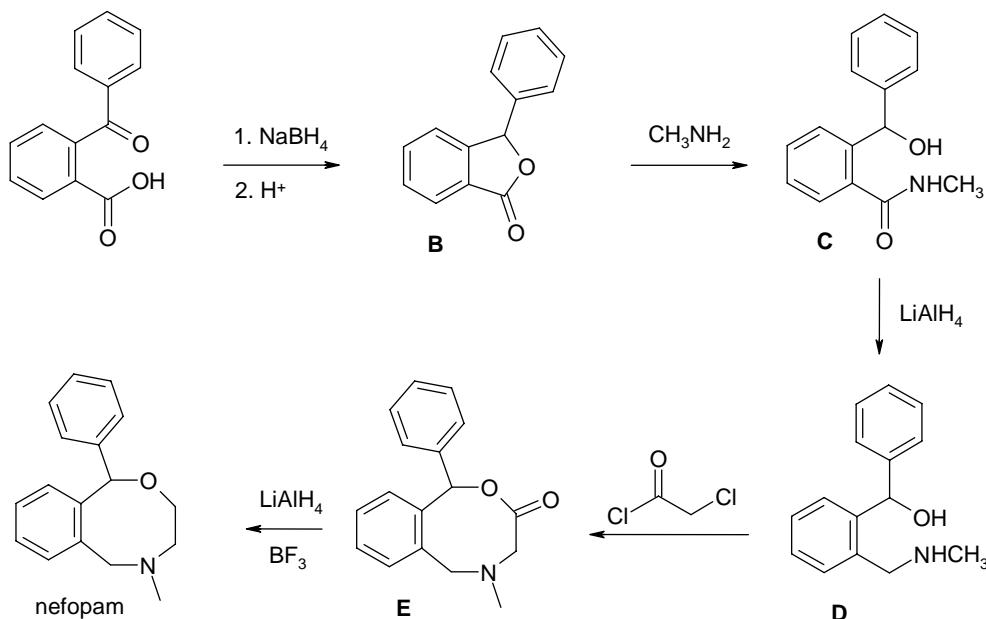
A

b.



A

c.



W reakcji redukcji kwasu 2-benzoilbenzoowego borowodorek sodu wybiórczo redukuje grupę karbonylową ketonową, nie redukując grupy karboksylowej. Drugi etap to reakcja estryfikacji wewnątrzcząsteczkowej z utworzeniem laktonu **B**.

W etapie **D** → **E** pierścień ośmioczłonowy tworzy się w wyniku reakcji grupy hydroksylowej z chlorkiem kwasowym (estryfikacja) i jednoczesnej reakcji II-rzęd. aminy z grupą  $RCH_2Cl$ .

Produkty redukcji estrów za pomocą  $LiAlH_4$  zależą od warunków wykonywania reakcji. Dodatek kompleksu  $BF_3$ -eter sprzyja redukcji estrowej grupy karbonylowej do grupy metylenowej (z estrów otrzymuje się etery).

### Punktacja:

- a. Za poprawny wzór strukturalny bezwodnika ftalowego 3 pkt.  
 b. Za schemat reakcji i podanie katalizatora 2 pkt.  
 c. Za poprawne wzory związków **B** – **E** i nefopamu  $5 \times 3$  pkt. = 15 pkt.

**RAZEM 20 pkt.**

Uwaga! Zamiast wzorów szkieletowych dopuszczalne są wszelkie inne poprawne wzory strukturalne (włącznie ze skrótami, np. Ph, Me).

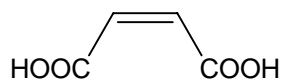
### ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

- a. Analiza spalenkowa związku **G** dostarcza informacji dotyczących liczby atomów węgla i wodoru w cząsteczce związku **G** oraz **B**. Obliczamy liczbę mmoli węgla ( $n_C$ ) i wodoru ( $n_H$ ) w 1 mmolu **G**.
- |                |                |
|----------------|----------------|
| 176 mg - $n_C$ | 36 mg - $n_H$  |
| 44 mg - 1 mmol | 18 mg - 2 mmol |
- czyli  $n_C = 4$  mmol,  $n_H = 4$  mmol
- Zatem cząsteczki związków **G** i **B** muszą zawierać po 4 atomy węgla i po 4 atomy wodoru. Związek **B** musi mieć w swojej strukturze wiązanie podwójne - świadczą o tym m.in. reakcja ozonolizy, addycja  $Br_2$  oraz występowanie dwóch izomerów geometrycznych. Informacja o reakcji związku **B** z  $CH_3OH$  wobec  $SOCl_2$ , wskazuje, że jest to nienasycony kwas karboksylowy. Wiadomo też, że jeden z tych izomerów **B** w wyniku ogrzewania traci cząsteczkę wody, czyli musi to być kwas dikarboksylowy, bo tylko taki związek w ten sposób utworzy bezwodnik. (Hydroksykwas trzeba wykluczyć, gdyż wiadomo, że związek musi zawierać wiązanie nienasycone oraz tylko 4 atomy wodoru w cząsteczce). Uwzględniając liczby atomów węgla i wodoru, wzór sumaryczny **B** możemy więc zapisać jako:  $C_4H_4O_4$ .

(Należy również jako wzór uznać zapis:  $C_2H_2(COOH)_2$ ).

Szukane związki **B1** i **B2** to izomery geometryczne kwasu butenodiowego o przedstawionych niżej strukturach.

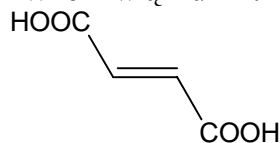
Wzór związku **B1**:



izomer *cis* (Z)  
(kwas maleinowy)

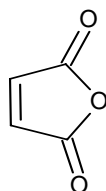
(Nazwy kwasów nie są wymagane.)

Wzór związku **B2**:



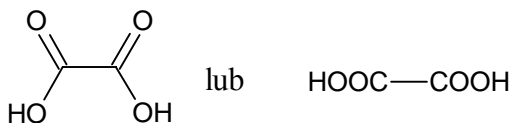
izomer *trans* (E)  
(kwas fumarowy)

Wzór związku **C**:



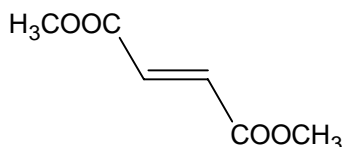
Związek **C** (bezwodnik kwasu maleinowego) powstaje tylko z izomeru **B1**, ze względu na przestrzenne zbliżenie grup karboksylowych. Izomer **B2**, w którym grupy karboksylowe są od siebie oddalone, w warunkach opisanych w zadaniu nie ulega żadnym reakcjom.

- b. Z treści zadania wiadomo, że ozonolizę związku **B2** (czyli kwasu *trans*-butenodiowego) przeprowadzono w warunkach nieredukujących. Produktem musi więc być kwas dikarboksylowy o dwóch atomach węgla w cząsteczce, czyli szukany związek **D** ma wzór:

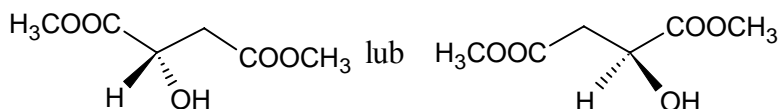


(Jest to kwas szczawiowy - nazwa nie jest wymagana)

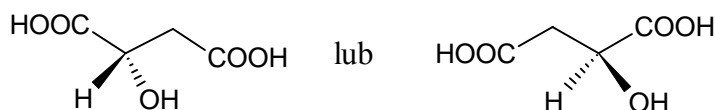
W wyniku reakcji związku **B2** z  $CH_3OH$  wobec  $SOCl_2$  powstaje ester. Analiza widm NMR dostarcza informacji, że musiała nastąpić estryfikacja obydwu grup karboksylowych (3 sygnały  $^{13}C$  NMR). Prowadzi to do wniosku, że wzór związku **E** jest następujący:



- c. Po przyłączeniu cząsteczki wody do podwójnego wiązania, ze związku **E** powstaje produkt **F**, którego strukturę przedstawia poniższy wzór:



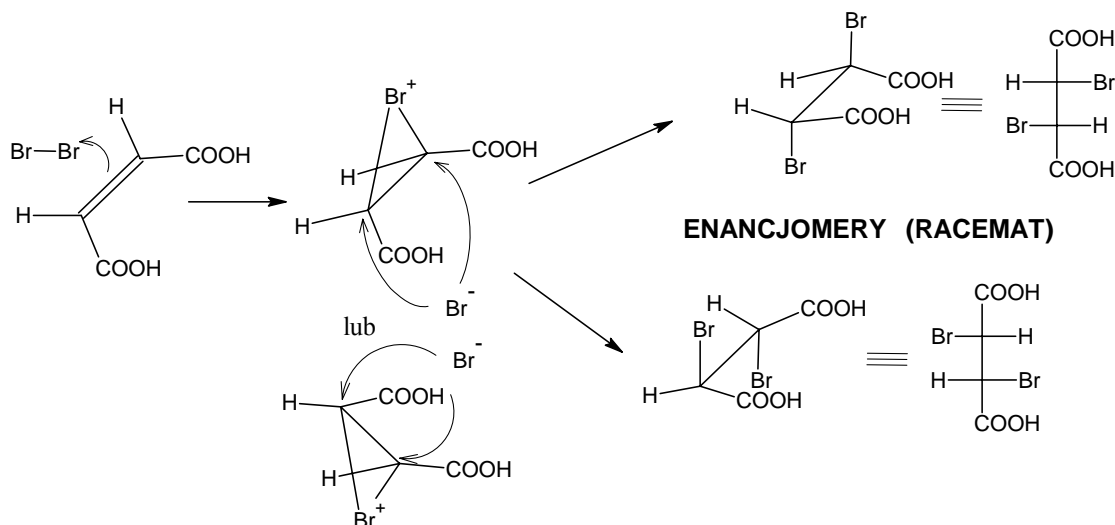
Całkowita hydroliza związku **F** prowadzi do związku **A**, opisanego wzorem:



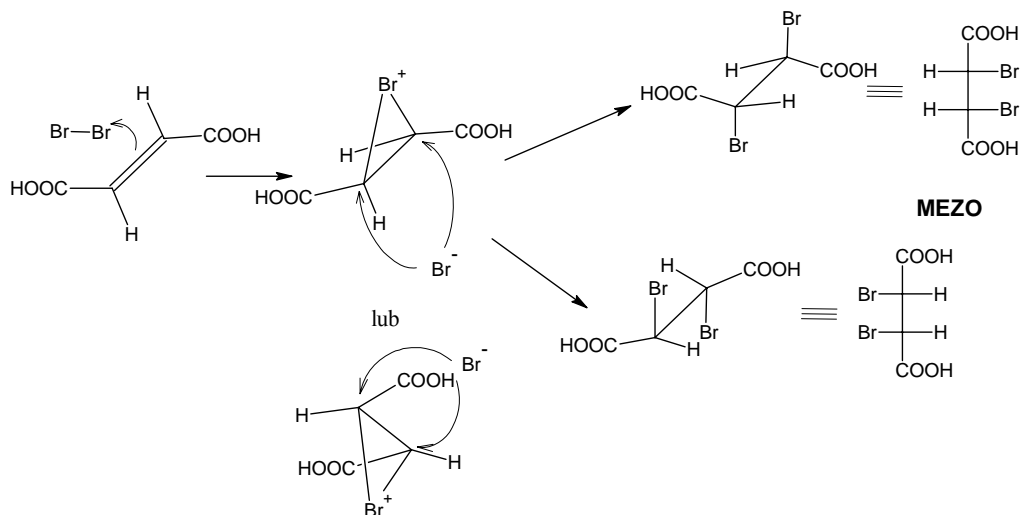
(Każde inne, poprawne przedstawienie struktury związków **F** oraz **A**, za pomocą wzorów klinowych, musi być uznawane. Jeżeli zawodnik błędnie przedstawi konfigurację (R zamiast S) należy mu przyznać 1 pkt. za samą strukturę)

d. W wyniku addycji  $Br_2$  do izomerów **B1** i **B2** powstaną różne stereoizomery ze względu na to, że addycja  $Br_2$  zachodzi wg tzw. mechanizmu ANTI. Atomy przyłączają się z różnych stron (od góry i od dołu) do wiązania podwójnego.

Addycja do **B1** przebiega wg poniższego schematu:



Natomiast do **B2**:



**Cale schematy addycji  $Br_2$  nie są wymagane. Wystarczy podanie produktów (w konwencji Fischera) powstających z odpowiednich izomerów.**

**Punktacja:**

- a. Za wyprowadzenie wzoru sumarycznego związku **B** 2 pkt.
- Za wzory izomerów **B1** i **B2** 2 × 1 pkt. = 2 pkt.
- Za wzór związku **C** 1 pkt.
- Za uzasadnienie, dlaczego tylko z izomeru **B1** powstaje związek **C** 1 pkt.
- b. Za wzory związków **D** i **E** 2 × 1 pkt. = 2 pkt.
- Za uzasadnienie struktur **D** i **E** 2 × 1 pkt. = 2 pkt.
- c. Za wzory klinowe związków **F** i **A** 2 × 2 pkt. = 4 pkt.
- d. Za narysowanie wzorów produktów addycji  $Br_2$  w konwencji Fischera 3 × 2 pkt. = 6 pkt.  
 (2 enancjomery dla związku **B1**, forma mezo dla **B2**)

**RAZEM 20 pkt.**