

Zadanie 1. Jonowe związki magnezu (10 pkt)

Allilek magnezu, seskwiwęglík magnezu - nieorganiczny związek chemiczny magnezu z grupy allilków. Pierwsze metody otrzymywania tego związku z przełomu XIX i XX w. polegały na ogrzewaniu magnezu z węglem, gazem koksowniczym lub różnymi związkami organicznymi. Współcześnie otrzymuje się go w reakcji pyłu magnezowego z metanem lub pentanem w temperaturze około 700 °C. Wiadomo, że masowa zawartość magnezu w tym związku wynosi 57,14%.

a) Wykonaj odpowiednie obliczenia i ustal wzór sumaryczny allilku magnezu wiedząc, że wzór empiryczny jest wzorem rzeczywistym.

b) Zapisz równanie reakcji otrzymywania allilku magnezu metodą współczesną (z uwzględnieniem warunków reakcji), jeżeli drugim substratem jest pentan. Zastosuj wzory sumaryczne reagentów.

Allilek magnezu w kontakcie z wodą ulega gwałtownej hydrolizie, w wyniku której powstają dwa gazowe węglowodory W1 i W2 oraz biały galaterowaty osad wodorotlenku magnezu. O węglowodorach wiadomo, że:

* W1 zawiera w cząsteczce dwa atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 i jeden atom węgla o hybrydyzacji sp ,

** W2 zawiera w cząsteczce dwa atomy węgla o hybrydyzacji sp i jeden atom węgla o hybrydyzacji sp^3 .

c) Zapisz równanie reakcji hydrolizy allilku magnezu zakładając powstawanie w nim związków W1 i W2 w stosunku molowym 1 : 1. Związki organiczne (W1 i W2) zapisz w postaci wzorów **grupowych**.

d) Narysuj wzór **strukturalny** węglowodoru W2, a następnie podkreśl w nim symbole atomów leżących w jednej linii.

Uwodniony chlorek magnezu o wzorze $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ można otrzymać przez odparowanie wody morskiej (najpierw krystalizuje z niej NaCl). W ten sposób otrzymuje się azjatycką przyprawę nazywaną w zależności od miejsca pochodzenia Nigari (lub Lushui) zawierającą około 95% uwodnionego chlorku magnezu z niewielką domieszką siarczanu(VI) magnezu i mikroelementów.

e) Ustal ubytki mas podczas prażenia $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, będącego domieszką w przyprawie wiedząc, że w temperaturze 147°C powstaje monohydrat, który następnie całkowicie traci wodę w temperaturze 197 °C. Wykonaj wykres zależności $\% \Delta m$ w funkcji temperatury w zakresie 50 - 250 °C. Wyskaluj i oznacz osie układu współrzędnych. Wyniki obliczeń podaj z dokładnością do liczb całkowitych.

Źródłem chlorku magnezu może być działanie kwasem solnym na węglan, wodorotlenek lub tlenek magnezu albo na metaliczny magnez.

f) Zapisz równania reakcji, w postaci cząsteczkowej, otrzymywania chlorku magnezu opisanymi powyżej metodami.

Dwóch laborantów miało do przygotowania nasycony roztwór $MgCl_2$ w temperaturze 20 °C. Pierwszy użył czystego $MgCl_2$ a drugi $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Rozpuszczalność w temperaturze 20 °C podanych soli wynosi odpowiednio 54,5g oraz 304,4g.

g) Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal, który z laborantów przygotował nasycony roztwór $MgCl_2$ o większym stężeniu procentowym. Wyniki końcowe podaj z dokładnością do liczb całkowitych.

Zadanie 2. Analiza przyprawy Nigari (12 pkt)

Przyprawa Nigari składa się jakościowo z głównego składnika jakim jest $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, niewielkiej domieszki $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz mikroelementów. Zakładamy, że w skład mikroelementów nie wchodzi pierwiastki takie jak magnez, siarka i chlor.

W celu określenia składu ilościowego przyprawy wykonano analizy:

*) kompleksometryczne oznaczenie jonów Mg^{2+} za pomocą EDTA

***) strąceniowe oznaczenie jonów Cl^- metodą Mohra

Przygotowanie roztworu przyprawy

Na wadze analitycznej odważono 0,1656 g przyprawy, przeniesiono ilościowo do kolby o pojemności 1000 cm^3 , rozpuszczono w niewielkiej ilości wody destylowanej, a następnie dopełniono wodą do kreski.

* Oznaczenie jonów Mg^{2+} : z kolby pobrano pipetą próbkę o pojemności 100 cm^3 do kolby Erlenmayera, dodano 2 cm^3 buforu amonowego i szczyptę czerni eriochromowej, a następnie miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu $0,01\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do zmiany barwy z fioletowej na niebieską. Wykonano trzy oznaczenia, a średnia objętość zużytego EDTA wyniosła $7,9\text{ cm}^3$. Jony Mg^{2+} reagują z EDTA w stosunku molowym 1:1.

** Oznaczenie jonów Cl^- : z kolby pobrano pipetą próbkę o pojemności 100 cm^3 do kolby Erlenmayera, dodano kilka kropeł roztworu chromianu(VI) sodu, a następnie miareczkowano roztworem $AgNO_3$ o stężeniu $0,01\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do momentu pojawienia się beżowej barwy pochodzącej od nierozpuszczalnego chromianu(VI) srebra. Wykonano trzy oznaczenia, a średnia objętość zużytego roztworu $AgNO_3$ wynosiła $15,3\text{ cm}^3$.

a) Zapisz równania reakcji, w postaci jonowej skróconej, zachodzące podczas oznaczania jonów chlorkowych, w kolejności w jakiej one zachodzą.

b) Odpowiedz na pytanie oraz podaj uzasadnienie w postaci odpowiednich równań reakcji: dlaczego oznaczenia jonów chlorkowych metodą Mohra nie można prowadzić w środowisku zbyt kwasowym i zbyt zasadowym.

c) Wykonaj stosowne obliczenia i ustal w przyprawie masową zawartość procentową $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Wyniki podaj z dokładnością do liczb całkowitych.

Roztwór buforowy - roztwór, którego pH prawie się nie zmienia po dodaniu niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad. W skład roztworu buforowego może wchodzić np. słaba zasada oraz sól tej zasady z mocnym kwasem. Przykładem takiego roztworu jest bufor amonowy. W skład każdego roztworu buforowego wchodzi sprzężona para kwas - zasada Brönsteda. Do obliczania pH roztworu stosujemy wzór

$$pH = pK_a + \log \frac{C_z}{C_k}$$
, gdzie $pK_a = -\log K_a$ (stała dysocjacji kwasu Brönsteda), oraz $pK_b = -\log K_b$ (stała dysocjacji zasady Brönsteda). C_z/C_k - stężenie zasady/kwasu Brönsteda w buforze. Dodatkowo prawdziwa jest zależność $pK_a + pK_b = 14$.

d) Mając do dyspozycji wodne roztwory NH_3 oraz NH_4Cl , oba o stężeniu $0,2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, oblicz w jakim stosunku objętościowym należy mieszać oba roztwory, aby otrzymać bufor o pH równym 10,2. Wynik podaj z dokładnością do liczb całkowitych. $K_{NH_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Energia sieci krystalicznej to energia, która wydziela się przy powstawaniu kryształu z wolnych jonów oddalonych od siebie na nieskończenie wielką odległość. W tabeli podano energie sieci dla wybranych soli magnezu i wapnia wyrażoną w kJ/mol. W nawiasach podano promienie jonów wyrażone w pm.



	F ⁻ (133)	Cl ⁻ (181)	Br ⁻ (196)
Mg ²⁺ (72)	2500	2420
Ca ²⁺ (100)	2620	2155

e) Przeanalizuj dane zawarte w tabeli, a następnie zapisz wartości energii sieci dla brakujących związków wybierając z podanych: 2550, 2920, 2240, 2590.

f) Przeanalizuj dane zawarte w tabeli i określ możliwy wpływ energii sieci na wartość temperatury topnienia. Przyporządkuj podanym związkom wapnia ich temperatury topnienia wybierając z: 775°C, 730°C, 1418°C.

W wyniku rozpuszczenia substancji w rozpuszczalniku powstały roztwór ma wyższą temperaturę wrzenia (efekt ebulioskopowy) i niższą temperaturę krzepnięcia (efekt krioskopowy) niż czysty rozpuszczalnik. Efekt krioskopowy jest wykorzystywany zimą podczas odładzania powierzchni jezdni. Obniżenie temperatury krzepnięcia roztworów wodnych można obliczyć ze wzoru $\Delta T_{krz} = K \cdot m \cdot i$, gdzie:

K - stała krioskopowa wody [$1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] (określa ona, o ile kelwinów obniży się temperatura krzepnięcia roztworu zawierającego 1 mol substancji rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika),

m - stężenie molalne (liczba moli substancji rozpuszczonej przypadająca na kilogram rozpuszczalnika),

i - współczynnik van't Hoffa (liczba moli drobin powstających w roztworze z 1 mola substancji rozpuszczonej).

g) Oblicz wartość, o jaką obniży się temperatura krzepnięcia nasyconych w temperaturze 20°C roztworów NaCl i CaCl₂, jeżeli rozpuszczalności tych soli w podanej temperaturze wynosi odpowiednio 35,9 g oraz 75,6 g. Na podstawie wyników obliczeń oceń, która z soli będzie bardziej skuteczna w procesie odładzania jezdni przy bardzo niskiej temperaturze.

Zadanie 3. ABS jako środek powierzchniowo czynny (8 pkt)

Substancje powierzchniowo czynne (SPC) są cząsteczkami amfifilowymi. W skład każdej cząsteczki takiej substancji wchodzi część hydrofobowa (zwykle długi łańcuch węglowodorowy) i część hydrofilowa (grupy polarne np. -OH, -COOH, -NH₂ itp). SPC możemy podzielić na jonowe (anionowe, kationowe, amfoteryczne) i niejonowe. Alkilobenzenosulfoniany (ABS) o ogólnym wzorze $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ obok mydeł ($\text{RCOO}^- \text{Na}^+$) należą do anionowych substancji powierzchniowo czynnych.

a. Na podstawie wzoru ogólnego alkilobenzenosulfonianów zaznacz część hydrofilową oraz lipofilową (lubiącą tłuszcz) związku.

Obecność w pierścieniu aromatycznym danego podstawnika warunkuje orientację kolejnej reakcji substytucji w pierścieniu aromatycznym. Podstawnikami kierującymi w pozycję orto i para są między innymi: -R, -OR, -NH₂, -OH, natomiast podstawnikami kierującymi w pozycję meta mogą być między innymi: -SO₃H, -C(O)R, -NO₂, -C(O)OH, -C(O)Cl.

Chlorek glinu jest kwasem Lewisa i stosowany jest głównie jako katalizator w reakcjach Friedla-Craftsa. Reakcje te zachodzą pomiędzy węglowodorem aromatycznym, a chlorkiem alkilowym (RCl) lub chlorkiem kwasowym (RCOCl). W reakcjach tych otrzymujemy alkilowe pochodne węglowodorów aromatycznych lub ketony alifatyczno-aromatyczne.

Chlorek kwasowy otrzymać można między innymi w reakcji kwasu karboksylowego z chlorkiem tionylu (SOCl₂). Produktami nieorganicznymi tej reakcji są dwa gazy, które w reakcji z wodą tworzą roztwór mocnego kwasu oraz roztwór słabego nietrwałego kwasu.

Sulfonowanie - reakcja polegająca na wprowadzeniu do związku chemicznego grupy sulfonowej (-SO₃H). Do sulfonowania najczęściej używany jest stężony kwas siarkowy lub oleum, zawierające od 5 do 40% SO₃.

Redukcja Wolffa-Kiznera, to reakcja redukcji ketonów lub aldehydów za pomocą hydrazyny (NH₂NH₂) w środowisku zasadowym, w wyniku której powstają odpowiednie węglowodory. Produktami nieorganicznymi reakcji są azot i woda.

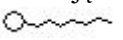


- b. Zaplanuj, a następnie zapisz równania reakcji 5-etapowej syntezy alkilbenzenosulfonianu sodu o strukturze zilustrowanej w pkt. a arkusza odpowiedzi. Dysponujesz benzenem, kwasem karboksylowym o wzorze ogólnym RCOOH oraz dowolnymi odczynnikami nieorganicznymi. Budowę związków organicznych przedstaw w postaci wzorów grupowych. Tam gdzie to możliwe zapisz warunki zachodzenia reakcji.
- c. Określ, według jakiego mechanizmu zachodzą reakcje sulfonowania i acylowania Friedla-Craftsa.

Równowaga hydrofilowo-lipofilowa (ang. hydrophilic-lipophilic balance, HLB) surfaktantu jest parametrem mówiącym w jakim stopniu jest on hydrofilowy, czy lipofilowy. Wartość parametru HLB można obliczyć ze wzoru $HLB = \frac{M_h}{M} \cdot 20$, gdzie M_h to masa molowa części hydrofilowej, a M to całkowita masa molowa surfaktantu. Wartości HLB mogą być użyte w przewidywaniach właściwości cząsteczek, co ilustruje tabela.

HLB	Funkcja
1,5 - 3	Środek przeciwpieniący
3 - 6	Emulgator typu W/O
7 - 9	Środek zwilżający
8 - 12	Emulgator typu O/W
15 - 20	Solubilizator

- d. Zakładając, że do syntezy ostatecznego związku (soli sodowej ABS) użyto kwasu laurynowego (C₁₁H₂₃COOH), oblicz wartość HLB dla otrzymanego w tej syntezie alkilbenzenosulfonianu, a następnie określ funkcję tego związku.

Większość kosmetyków stosowanych do codziennej pielęgnacji ciała ma postać emulsji. Aby móc połączyć fazę wodną z olejową i uzyskać trwałą emulsję, stosuje się emulgatory.

- e. Uzupełnij rysunek tak, aby przedstawiał poprawną orientację emulgatora dla emulsji typu O/W (olej w wodzie). Zastosuj uproszczony zapis emulgatora , gdzie  - to część hydrofilowa, natomiast  - to część lipofilowa.

Wykonano doświadczenie polegające na dodaniu do próbek z wodnym roztworem azotanu(V) magnezu do jednej roztworu mydła (stearynianu sodu), a do drugiej alkilbenzenosulfonianu sodu. Tylko w przypadku jednej z próbek zaobserwowano objawy zachodzącej reakcji.

- f. Zapisz, co zaobserwowano w jednej z próbek oraz zapisz równanie reakcji w formie jonowej skróconej jaka zaszła w tej próbce.

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut

