

Zadanie 1. Właściwości atomowe miedzi (9 pkt)

Miedź tworzy kryształy metaliczne w układzie krystalograficznym regularnym ściennie centrowanym. Oznacza to, że atomy miedzi w komórce elementarnej rozmieszczone są w narożach oraz na przekątnych ścian, a sama komórka jest sześcianem o długości krawędzi $3,61496 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Przyjmuje się, że atomy leżące na ścianach komórki elementarnej należą do niej w połowie, natomiast te leżące w jej narożach w jednej ósmej.

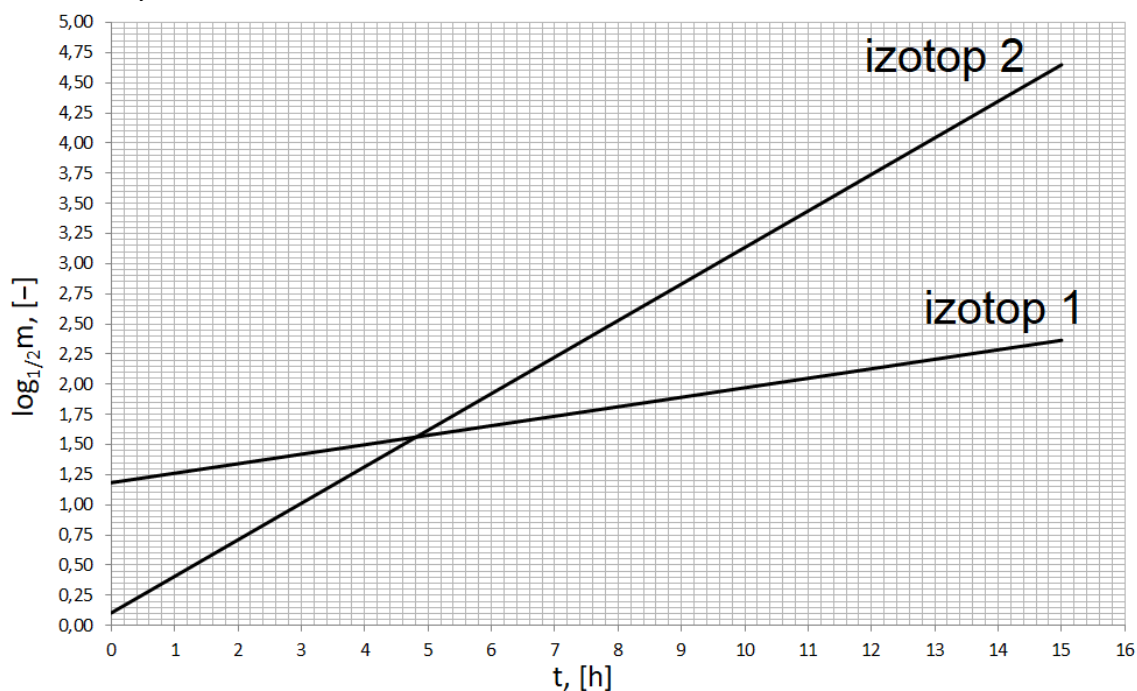
Źródło: Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, 1963, 1, 7-83

a) Oblicz gęstość miedzi (w kg/m^3) wiedząc, że średnia masa atomowa miedzi jest równa 63,546 u. Wynik końcowy podaj z dokładnością do całości.

Miedź posiada wiele izotopów z przedziału liczb masowych 52 – 80, z czego trwale są izotopy miedzi o liczbach masowych 63 i 65. Izotop miedzi o liczbie masowej 64 ulega zarówno przemianom β^+ , jak też β^- .

b) Zapisz równania przemian, jakim ulega ten izotop miedzi.

Prawo rozpadu promieniotwórczego, wyrażone ilościowo wzorem $m = m_0 \times \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}}$, można przekształcić do postaci $\log_{\frac{1}{2}} m = \log_{\frac{1}{2}} m_0 + \frac{t}{T}$. Poniżej zamieszczono wykres zmiany masy próbek dwóch różnych izotopów miedzi, oznaczonych umownie numerami 1 i 2.



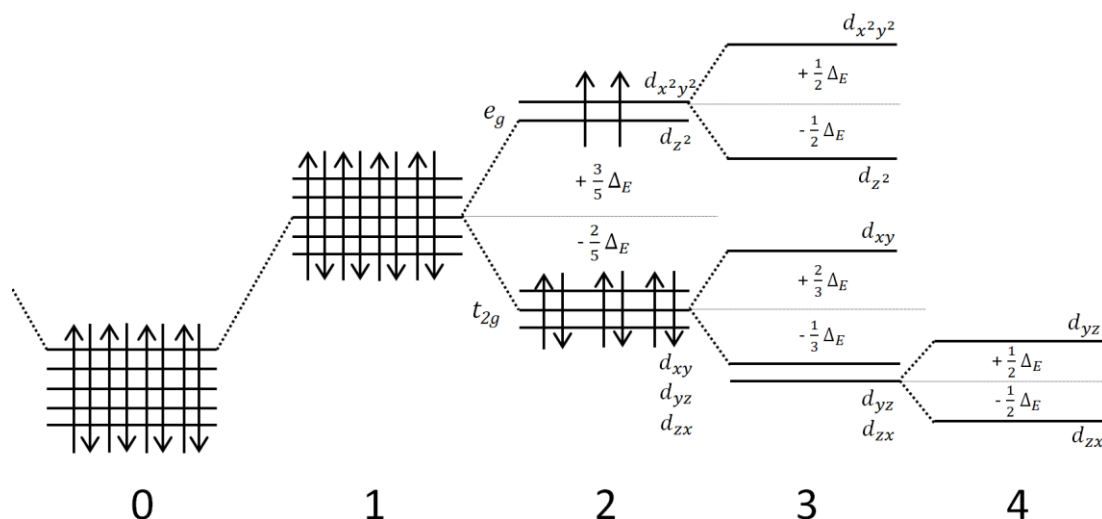
c) Na podstawie danych z wykresu oblicz czasy półrozpadu obu izotopów, oraz iloraz mas początkowych próbek obu izotopów.

Charakterystyczny kolor miedzi pochodzi od przejść elektronu pomiędzy całkowicie wypełnionymi orbitalami przedostatniej powłoki, a półpustym orbitalem ostatniej powłoki – różnice energetyczne pomiędzy tymi orbitalami odpowiadają energii światła pomarańczowego.

d) Zapisz wartości wybranych liczb kwantowych opisujących elektron, którego przejście odpowiada za kolor miedzi, dla jego dwóch stanów (przed przejściem i po przejściu).



Teoria pola krystalicznego (TPK) opisuje efekt oddziaływania elektrostatycznego w kompleksie koordynacyjnym pomiędzy jonem centralnym, a otaczającymi go ligandami. Kluczowym aspektem tej teorii jest rozszczepienie orbitali d jonu centralnego pod wpływem tego oddziaływania. W TPK rozróżniamy dwa główne typy geometrii: oktaedryczną i tetraedryczną. W geometrii oktaedrycznej, sześć ligandów jest rozmieszczonych symetrycznie wokół centralnego jonu metalu. Efekt Jahn-Tellera opisuje dalsze zniekształcenia geometrii oktaedrycznej, które mogą prowadzić do dalszego obniżenia całkowitej energii układu. Wynikać to może z kilku rodzajów zniekształceń: skróconej bipiramidy (gdy dwa przeciwległe ligandy zbliżają się do jonu centralnego), wydłużonej bipiramidy (gdy dwa przeciwległe ligandy oddalają się od jonu centralnego) oraz bipiramidy rombowej (która może wystąpić w przypadku dalszych rozszczepień orbitali d w wydłużonej bipiramidy). Poniżej przedstawiono diagram ilustrujący rozszczepienia orbitali d dla kationu Ni^{2+} , a także obliczenia energii stabilizacji (energii zyskiwanej przez jon centralny dzięki oddziaływaniu z otaczającymi go ligandami w danej geometrii) dla różnych układów geometrycznych.



- 0 - jon metalu przejściowego
1 - jon metalu przejściowego w uśrednionym polu ligandów
2 - jon w polu ligandów o symetrii oktaedrycznej
3 - jon w polu ligandów o symetrii bipiramidy wydłużonej
4 - jon w polu ligandów o symetrii bipiramidy rombowej

Oktaedr:

$$-\frac{2}{5}\Delta_E \cdot 6 + \frac{3}{5}\Delta_E \cdot 2 = -\frac{12}{5}\Delta_E + \frac{6}{5}\Delta_E = -\frac{6}{5}\Delta_E$$

Wydłużony oktaedr:

$$-\frac{1}{3}\Delta_E \cdot 4 + \frac{2}{3}\Delta_E \cdot 2 - \frac{1}{2}\Delta_E \cdot 1 + \frac{1}{2}\Delta_E \cdot 1 = -\frac{4}{3}\Delta_E + \frac{4}{3}\Delta_E - \frac{1}{2}\Delta_E + \frac{1}{2}\Delta_E = 0$$

Zmiana geometrii jonu kompleksowego z oktaedru do wydłużonego oktaedru nie wiąże się z zyskiem energii (dalszym obniżeniem energii układu), zatem jon posiada geometrię oktaedru.

e) Na podstawie podanych informacji narysuj diagram orbitalowo-energetyczny dla kationu Cu^{2+} i na podstawie odpowiednich obliczeń określ, która geometria koordynacyjna jest najtrwalsza dla tego jonu.

Zadanie 2. Przemiany związków miedzi (10 pkt)

Pierwszy etap produkcji miedzi polega na przetapianiu koncentratu zawierającego od 20 do 25% masowych miedzi. Do pieców wprowadza się zgranulowany koncentrat, koks i powietrze. Wsad po przetopieniu tworzy dwie warstwy, z czego warstwa głównego produktu (tzw. kamień miedziany) zawiera oba siarczki miedzi oraz siarczek żelaza(II). Następną operacją jest utlenianie kamienia miedzianego w konwertorach tlenem z powietrza, dodając jednocześnie krzemionkę (SiO_2). Siarczek żelaza(II) utlenia się do tlenków żelaza(II) i siarki(IV) - reakcja 1. Powstały tlenek żelaza reaguje z krzemionką (bez zmiany stopnia utlenienia pierwiastków) - reakcja 2. Część siarczku miedzi(I) zostaje utleniona (bez zmiany stopnia utlenienia miedzi) do tlenku - reakcja 3, który to reagując z pozostałą ilością siarczku miedzi(I) tworzy metaliczną miedź - reakcja 4.

Źródło: Schmidt-Szałowski K. i in., Technologia chemiczna. Przemysł nieorganiczny, Warszawa, 2013

a) Zapisz wszystkie równania reakcji, które zachodzą podczas przeróbki tzw. kamienia miedzianego.

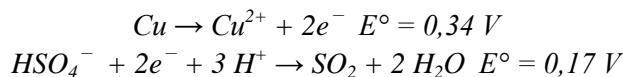
Otrzymany półprodukt, tzw. miedź konwertorowa zawiera 95-98,5% Cu. Oczyszcza się ją w toku następujących operacji. Jedną z nich jest rafinacja ogniowa prowadzona w warunkach utleniających w celu usunięcia pozostałej siarki. W końcowej fazie tego procesu powstałe tlenki miedzi redukuje się za pomocą gazu ziemnego. Produktem rafinacji ogniowej jest tzw. miedź anodowa (99-99,5% Cu).

b) Zapisz równania redukcji tlenków miedzi za pomocą gazu ziemnego.

Większość miedzi produkowanej na świecie przechodzi przez proces rafinacji elektrolitycznej. Podczas elektrolizy, różne składniki surowej miedzi ulegają odmiennym procesom chemicznym, które są zależne od ich indywidualnych właściwości. Czystość miedzi osadzającej się na katodzie jest ściśle powiązana ze składem używanego elektrolitu. W celu uzyskania miedzi o wysokiej czystości, przeprowadza się elektrolizę w roztworze wodnym siarczanu(VI) miedzi(II) z użyciem elektrod, gdzie jedna z nich jest wykonana z czystej miedzi, a druga z miedzi zanieczyszczonej. W trakcie tego procesu, miedź oraz metale o niższym standardowym potencjale redukcji niż miedź ulegają utlenieniu na anodzie, podczas gdy na katodzie osadza się czysta miedź.

c) Płyta miedziana, zanieczyszczona kobaltem, została poddana procesowi elektrorafinacji. Zapisz równania reakcji elektrochemicznych zachodzących na obu elektrodach w trakcie tego procesu. Określ ładunki obu elektrod.

Roztworzenie metalicznej miedzi w roztworze kwasu siarkowego(VI) można opisać następującymi równaniami:



Wartość potencjału reakcji redukcji jonów wodorosiarczanowych(VI) można opisać równaniem Nernsta:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

gdzie:

R - stała gazowa ($83,1 \text{ hPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T - temperatura prowadzenia reakcji [K]

n - liczba moli elektronów przypadająca na 1 mol utleniacza

F - stała Faraday'a ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Q - iloraz reakcji (liczba określająca ogólny stosunek stężeń molowych substratów i produktów danej reakcji w danej chwili jej trwania) utleniania.



d) Dysponujemy roztworem kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 18 mol/dm^3 . Zakładamy, że roztwór kwasu ogrzewamy maksymalnie do wartości 100°C oraz, że uwzględniamy w tym roztworze zachodzenie jedynie pierwszego stopnia dysocjacji. Oblicz, do jakiej wartości stężenia molowego należałoby rozcieńczyć roztwór kwasu, aby w podanej temperaturze potencjał utleniacza zrównał się z potencjałem reduktora.

Kwas siarkowy(VI) jest mocnym elektrolitem na pierwszym etapie dysocjacji, co oznacza, że proces ten zachodzi całkowicie. Drugi etap dysocjacji w temperaturze 25°C opisuje stała o wartości $1,02 \cdot 10^{-2}$.

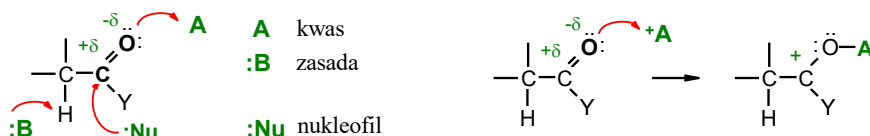
e) Oblicz stężenie molowe jonów oksoniowych, pochodzących z drugiego etapu dysocjacji w roztworze kwasu, którego stężenie wynika z obliczeń wykonanych przez Ciebie w podpunkcie d).

Zadanie 3. Miedź w związkach organicznych (11 pkt)

Grupa karbonylowa $\text{C}=\text{O}$ występuje w wielu związkach organicznych, ale tylko **aldehydy i ketony** nazywane są **związkami karbonyłowymi**. Jedynie w nich karbonylowy atom węgla jest związany wyłącznie z atomami wodoru lub/i węgla. W pozostałych związkach zawierających grupę $\text{C}=\text{O}$, tj. w **kwasach karboksylowych** i ich pochodnych, do karbonylowego atomu węgla dołączona jest jeszcze inna grupa funkcyjna, np. **-OH, -OR, -COR** czy **-X**.

a) Określ typ hybrydyzacji orbitali walencyjnych atomu węgla i atomu tlenu w grupie karbonylowej oraz liczbę wiązań σ i π .

Karbonylowy atom węgla **C** jest podatny na atak odczynników nukleofilowych (**:Nu**), a atom tlenu **O** na działanie kwasów (**A**). Powinowactwo karbonylowego atomu węgla do nukleofila **:Nu** będzie modyfikowane właściwościami elektronowymi związanej z nim grupy funkcyjnej **Y**. Grupy **elektronoakceptorowe** będą zwiększały powinowactwo, a **elektronodonorowe** – zmniejszały. Reaktywne są również atomy wodoru przy C_α ; mają one podwyższoną ruchliwość. Sąsiedztwo grupy karbonylowej zwiększa ich kwasowość w porównaniu z typowym alifatycznym atomem wodoru, a przez to łatwiej ulegają oderwaniu pod wpływem zasad (**B:**).



Do **najpopularniejszych reakcji**, jakim ulegają związki zawierające **grupę karbonylową** należą: **addycja nukleofilowa, substytucja α , acylowa substytucja nukleofilowa i kondensacja karbonylowa**.

Jeżeli podstawnik grupy karbonylowej **-Y** jest złą grupą odchodzącą (**-H** lub **-R**), to w reakcji z nukleofilem dochodzi do **addycji nukleofilowej**, a po sprotonowaniu produktu addycji (produktu pośredniego) powstaje **alkohol**. Tak z **nukleofilami** reagują **aldehydy i ketony**.

b) Zapisz wzory grupowe substratów reakcji odpowiedniego aldehydu i związku Grignarda (RMgX), będącego nukleofilem, które w reakcji addycji nukleofilowej pozwolą otrzymać butan-2-ol.

Reakcja substytucji na grupie $\text{C}=\text{O}$ może biec dwoma sposobami (**A** i **B**). Według **A** w końcowym produkcie zostaje zachowana grupa $\text{C}=\text{O}$, a według **B** tworzy się ugrupowanie $\text{C}=\text{Nu}$.

Sposób A

Związki karbonylowe zawierające łatwo odchodząca grupę **Y**, np. **-OH, -OR, -SR, -C(O)OR**, lub **-halogen** po przyłączeniu nukleofila **:Nu** tworzą produkt pośredni (addukt), z którego odszczepia się grupa **Y** i powstaje inny związek zawierający grupę karbonylową, np. **kwas karboksylowy** zostaje przekształcony w **ester, chlorek kwasowy, amid** itp.

c) Zapisz równanie reakcji, za pomocą wzorów półstrukturalnych (grupowych), syntezy zachodzącej pomiędzy kwasem 3-metylobutanowym a propan-2-olem. Uwzględnij środowisko reakcji oraz nazwij powstały produkt organiczny.

Sposób B

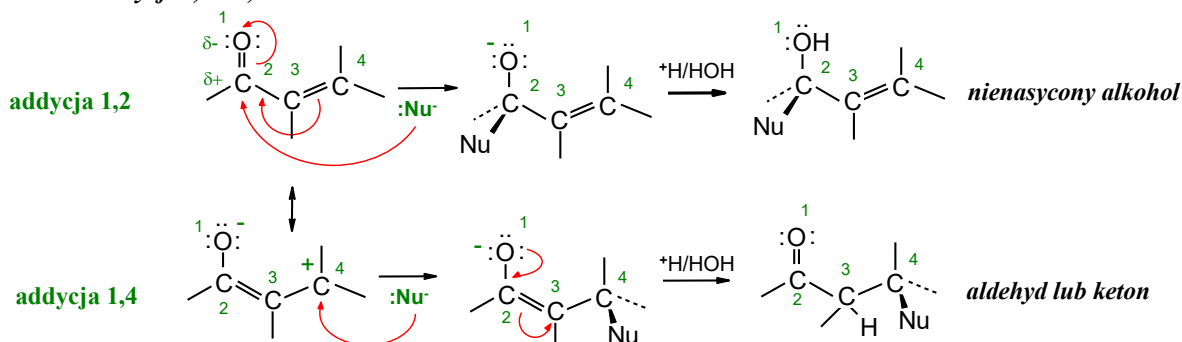
Sposobem **B** reagują **aldehydy i ketony** w wyniku **addycji** do karbonylowego atomu niektórych związków zawierających grupę aminową ($-NH_2$); po **addycji** następuje eliminacja atomu tlenu w postaci cząsteczki wody (łatwo odchodzącej grupy) i powstaje **imina**. W przypadku, gdy wyjściowy związek karbonylowy zawiera w cząsteczce atom wodoru α , w pierwszym etapie tworzy się najpierw **enamina**, która następnie ulega szybkiej tautomerizacji do iminy.

d) Zapisz wzór półstrukturalny (grupowy) produktu reakcji propanonu z etyloaminą (iminy) oraz związku będącego z nim w równowadze wynikającej z tautomerii iminowo-enaminowej.

Przyłączenie nukleofila do karbonylowego atomu węgla **sprzężonych enonów** nie zawsze prowadzi do **addycji 1,2**. Może nastąpić **addycja 1,4**. Kierunek reakcji w dużej mierze zależy od właściwości nukleofilowo-zasadowych **odczynnika nukleofilowego**.

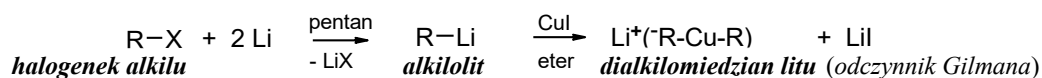
W **enonach sprzężonych** na skutek oddziaływania elektronów π obu podwójnych wiązań ($C=C$ i $C=O$) dochodzi do polaryzacji cząsteczki i utworzenia częściowego ładunku dodatniego na atomie węgla **C4**, który tym samym staje się podatny na oddziaływanie **odczynnika nukleofilowego** $:Nu^-$.

Mechanizm addycji 1,2 i 1,4:



Silnie zasadowe odczynniki nukleofilowe, np. związki Grignarda przyłączają się głównie w sposób **1,2**. Mniej zasadowe nukleofile, np. **odczynniki Gilmana** przyłączają się prawie wyłącznie w sposób **1,4**.

Otrzymywanie **odczynników Gilmana**.



e) Zapisz równania reakcji pent-1-en-3-onu z bromkiem metylomagnezowym oraz pent-1-en-3-onu z dimetylomiedzianem litu, zastosuj wzory grupowe (półstrukturalne). Przeanalizuj powstałe produkty organiczne a następnie wybierz ten, który może występować w postaci enancjomerów. Zapisz wzory tych enancjomerów.

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut

