



Etap 0

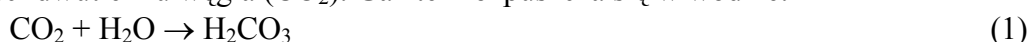
Zadania teoretyczne

CZĘŚĆ A: Zadania obowiązkowe

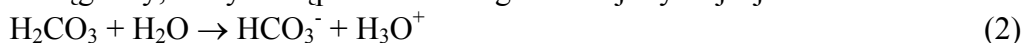
Zadanie 1A

Równowagi jonowe – zakwaszanie wody deszczowej

Wody naturalne, w tym i woda deszczowa, ulegają zakwaszeniu dzięki obecności w atmosferze pewnej ilości dwutlenku węgla (CO_2). Gaz ten rozpuszcza się w wodzie:



tworząc kwas węglowy, który następnie może ulegać reakcji dysocjacji:



i dalej:



Stałe równowagi zapisanych wyżej reakcji wynoszą:

$$K_H = 0,04 \quad \text{dla reakcji 1 (gdy ciśnienie } \text{CO}_2 \text{ wyrażone jest w atm)}$$

$$K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{dla reakcji 2}$$

$$K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11} \quad \text{dla reakcji 3}$$

Oblicz pH wody deszczowej, pozostającej w równowadze z obecnym w powietrzu dwutlenkiem węgla w ilości $3,6 \cdot 10^{-2} \%$ obj. (przy ciśnieniu atmosferycznym 1atm).

Zadanie 2A

Efekt cieplny reakcji

Etanol powstaje zwykle w toku odpowiedniej fermentacji, której substratem są węglowodany różnego pochodzenia. Wyobraźmy sobie jednak, że istnieją mikroorganizmy, które potrafią wytwarzać ciekły etanol na drodze syntezy z gazowego metanu i dwutlenku węgla.

a) Napisz równanie tej reakcji wiedząc, że etanol jest jej jedynym produktem

b) Oblicz jej efekt cieplny pod stałym ciśnieniem (entalpię) na podstawie następujących danych:

- entalpia tworzenia metanu	$\Delta H_1 = -75 \text{ kJ/mol}$
- entalpia spalania węgla (grafitu) do $\text{CO}_{(g)}$	$\Delta H_2 = -110 \text{ kJ/mol}$
- entalpia utleniania $\text{CO}_{(g)}$ do $\text{CO}_{2(g)}$	$\Delta H_3 = -283 \text{ kJ/mol}$
- entalpia spalania ciekłego etanolu do $\text{CO}_{2(g)}$ i ciekłej wody	$\Delta H_4 = -1367 \text{ kJ/mol}$
- entalpia spalania gazowego wodoru do ciekłej wody	$\Delta H_5 = -286 \text{ kJ/mol}$

Zadanie 3A

Rozpad promieniotwórczy

Izotopy promieniotwórcze są stosowane m. in. w lecznictwie. Na przykład radioaktywny izotop jodu (^{131}I) podawany doustnie w postaci jodku sodu, służy (w zależności od dawki) do diagnostyki lub leczenia chorób tarczycy, ponieważ jod jest w tym narządzie gromadzony. W przypadku przyjęcia dużej dawki pacjent po połknięciu kapsułki z radioaktywnym jodkiem sodu jest na pewien czas izolowany od

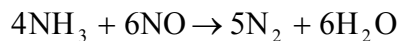
innych chorych, dla uniknięcia ich napromieniowania. Niech początkowa dawka przyjętego przez pacjenta radioaktywnego jodu wynosi $3,7 \times 10^8$ rozpadów/s (odpowiada to używanej dawniej jednostce 10 mCi).

- Napisz równanie promieniotwórczego rozpadu jodu, wiedząc że jest to izotop β^- - promieniotwórczy
- Oblicz okres połowicznego rozpadu tego izotopu
- Oblicz, po ilu dniach aktywność tego jodu spadnie do 10 % początkowej wartości. Stała rozpadu promieniotwórczego jodu-131 wynosi $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Zadanie 4A

Kinetyka reakcji

Szybkość reakcji chemicznej wyznaczana jest przez jej najwolniejszy etap (etapy) w sekwencji reakcji składających się na całkowitą przemianę, wyrażoną sumarycznym równaniem stechiometrycznym. Dlatego w ogólnym przypadku wykładniki potęg, do których podnoszone są stężenia w kinetycznym równaniu reakcji, nie są identyczne ze współczynnikami stechiometrycznymi z równania sumarycznego. Tak jest np. dla synproporcjonowania amoniaku i tlenku azotu do azotu cząsteczkowego:



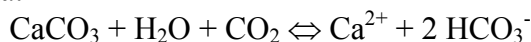
Na podstawie poniższych danych kinetycznych, podających zależności początkowej szybkości tej reakcji od wyjściowych stężeń substratów, ustal jej cząstkowe rzędy (względem NH_3 oraz NO), rząd całkowity oraz stałą szybkości.

	eksperyment 1	eksperyment 2	eksperyment 3	eksperyment 4
$p_{\text{NH}_3}^0$ [kPa]	10,0	20,0	20,0	20,0
p_{NO}^0 [kPa]	20,0	20,0	10,0	20,0
v^0 [kPa s ⁻¹]	0,130	0,261	0,180	0,270

Zadanie 5A

Równowagi jonowe – wietrzenie skał wapiennych

Węglan wapnia (CaCO_3) wchodzący w skład skał wapiennych jest substancją trudno rozpuszczalną w wodzie. Łatwo natomiast rozpuszcza się w roztworach zakwaszonych, efekt ten jest widoczny nawet w obecności dwutlenku węgla jako jedyne go związku o charakterze kwasowym. Ustala się wówczas równowaga:



Proces ten jest przykładem wietrzenia chemicznego, czyli zjawiska niszczenia skał (minerałów) pod wpływem wody lub czynników atmosferycznych. Reakcja ta przyczynia się jednocześnie do migracji wapnia i węglanów w środowisku, tworzenia nowych osadów wapiennych i stanowi źródło twardości wody.

1. Wyznacz stałą równowagi zapisanej wyżej reakcji, biorąc pod uwagę następujące równowagi i ich stałe:

- $\text{CaCO}_3 \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $K_{s0} = 4 \cdot 10^{-9}$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ $K_H = 0,04$ (gdy ciśnienie CO_2 wyrażone jest w atm)
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-7}$
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$

2. Jakie będzie stężenie jonów Ca^{2+} i HCO_3^- w wodzie pozostającej w równowadze z CaCO_3 i CO_2 obecnym w powietrzu w ilości $3,6 \cdot 10^{-2}$ % obj. (przy ciśnieniu atmosferycznym 1atm) ?

3. Wyjaśnij przyczynę powstawania stalaktytów i stalagmitów (zawierających CaCO_3) w jaskiniach, gdzie dostęp dwutlenku węgla jest ograniczony.

Zadanie 6A

Budowa peptydu

Po działaniu trypsyną, z hydrolizatu pewnego białka, zawierającego tylko aminokwasy kodowane (białkowe), wyodrębniono dipeptyd w postaci jego soli monoocetanowej. W wyniku analizy elementarnej (całkowite spalanie) ze 100 mg tej soli otrzymano 165,05 mg CO_2 i 70,64 mg H_2O ; nie stwierdzono obecności tlenków siarki. W rezultacie oznaczania azotu metodą Dumasa, z również 100 miligramowej próbki związku uzyskano 11,5 cm^3 azotu (pomiar w warunkach normalnych).

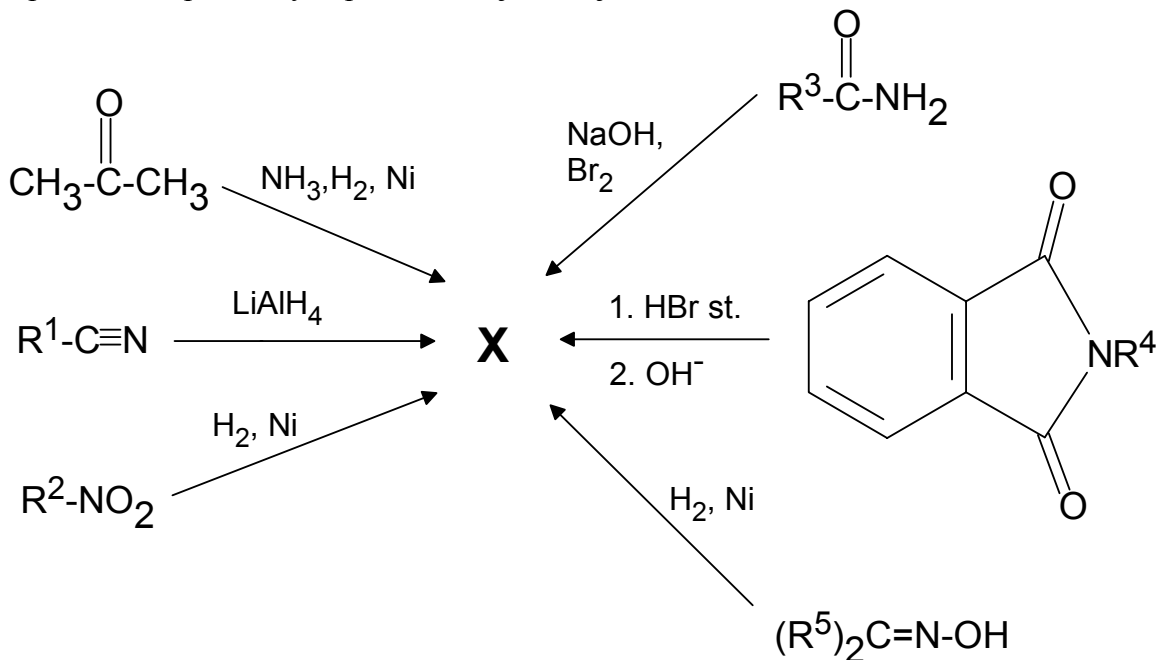
Podaj:

- wzór strukturalny dipeptydu z zaznaczeniem konfiguracji na atomach asymetrycznych w konwencji wzoru Fischera;
- wzór dipeptydu w punkcie izoelektrycznym;
- wzór dipeptydu w formie występującej w środowisku kwaśnym;
- wzór dipeptydu w formie przeważającej w środowisku zasadowym.

Zadanie 7A

Synteza organiczna

W poniższym schemacie jedna z reakcji znalazła się omyłkowo, gdyż jej produkt nie jest identyczny z produktami pozostałych pięciu reakcji. Podaj



- wzór związku **X** -wspólnego produktu pięciu reakcji w powyższym schemacie.
- która reakcja nie może prowadzić do produktu **X**?
- wzory strukturalne związków, z których (w powyższym schemacie) tworzy się związek **X**;
- jak i z jakich substratów można otrzymać poszczególne związki z punktu c)?

Zadanie 8A

Stereoizomeria

Narysuj wzory strukturalne przynajmniej jednego bromoalkenu o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$, który:

- nie wykazuje izomerii E-Z ani nie posiada asymetrycznego atomu węgla
- wykazuje izomerię E-Z, ale nie posiada asymetrycznego atomu węgla
- nie wykazuje izomerii E-Z, ale posiada asymetryczny atom węgla
- wykazuje izomerię E-Z i posiada asymetryczny atom węgla

Zadanie 9A

Skład mieszaniny gazowej

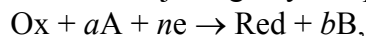
Powietrze w przybliżeniu zawiera 20% molowych tlenu i azot. Do 300 cm³ mieszaniny metanu i etanu dodano 6000 cm³ powietrza. Tak sporządzoną mieszaninę zapalono, a po ostudzeniu do temperatury początkowej i całkowitym skropleniu wody jej objętość wynosiła 5600 cm³. Następnie gazy przepuszczono przez nadmiar wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Obliczyć skład końcowej mieszaniny gazów. Wszystkie gazy traktować jak gazy doskonałe.

CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne

Zadanie 1B

Wpływ różnych reakcji na równowagę utleniania / redukcji

Równowagi reakcji utleniania i redukcji wygodnie opisywać jest za pomocą potencjałów redoks reakcji połówkowych. Dla reakcji o ogólnym zapisie:



gdzie a i b są współczynnikami stechiometrycznymi reakcji, potencjał redoks opisywany jest równaniem Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][A]^a}{[\text{Red}][B]^b}$$

gdzie E^0 jest potencjałem standardowym układu redoks, R jest stałą gazową, T - temperaturą w K, F - stałą Faraday'a (96500 C/mol)

Prześledzimy teraz, jak różne typy reakcji (równowag) mogą wpływać na potencjały redoks i w rezultacie na równowagę reakcji utleniania i redukcji.

1. Wpływ reakcji wytrącania osadu

Porównaj potencjały redoks dla elektrod z drutu srebrnego (a) zanurzonego w roztworze AgNO₃ o stężeniu 0,1 mol/dm³ oraz (b) będącego w kontakcie z chlorkiem srebra, zanurzonego w roztworze NaCl o stężeniu 0,1 mol/dm³.

Iloczyn rozpuszczalności AgCl, $K_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Dla układu Ag⁺/Ag $E^0 = 0,80$ V

2. Wpływ kwasowości roztworu

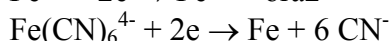
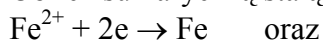
Jak zmieni się potencjał redoks układu MnO₄⁻ (0,05 mol/dm³)/Mn²⁺ (0,05 mol/dm³) przy zmianie pH = 0 do pH = 3 ?

Czy w obu przypadkach jony MnO₄⁻ są w stanie utleniać jony Cl⁻ do Cl₂ w warunkach standardowych (gdy potencjał redoks układu Cl₂/Cl⁻ jest równy E^0 tego układu) ?

Dla układu Cl₂/Cl⁻ $E^0 = 1,36$ V, dla układu MnO₄⁻/Mn²⁺ $E^0 = 1,51$ V.

3. Wpływ kompleksowania

Oblicz sumaryczną stałą trwałości β_6 dla kompleksu Fe(CN)₆⁴⁻, jeżeli wartości $E^0(1)$ i $E^0(2)$ dla reakcji :



wynoszą odpowiednio: $-0,44\text{ V}$ i $-1,15\text{ V}$.

Zadanie 2B

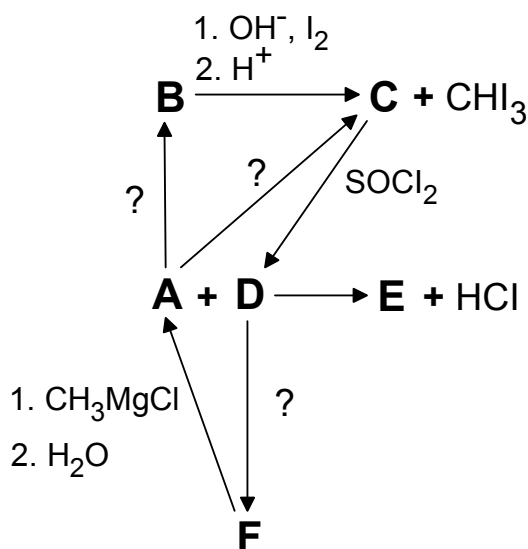
Rząd i szybkość reakcji

Pewna grupa nieodwracalnych reakcji chemicznych przebiega zgodnie z równaniem stechiometrycznym: $A + B + C \rightarrow \text{produkty}$, ale poszczególne reakcje różnią się mechanizmami wpływającymi na ich kinetykę. W przypadku każdej reakcji zmieszano początkowo jednakowe ilości moli substancji A, B i C i stwierdzono, że po upływie 1000 s stężenie A spadło o połowę. Jaki procent substancji A pozostanie po upływie 2000 s, jeśli reakcja jest całkowitego rzędu: a) pierwszego, b) drugiego, c) trzeciego i d) zerowego?

Zadanie 3B

Analiza spektralna IR, spektroskopia masowa

Współczesna organiczna analiza jakościowa w coraz mniejszym stopniu korzysta z prób klasycznych (chemicznych). Do określania struktury związków stosuje się widma spektroskopowe takie jak: widma absorpcyjne w zakresie promieniowania widzialnego i nadfioletowego (w skrócie UV-Vis), widma absorpcyjne w zakresie promieniowania podczerwonego (IR), spektrometrię masową (MS) oraz widma magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR i inne). Poniższe zadanie stanowi przykład wykorzystania niektórych danych IR i MS do jednoznacznego przypisania struktur związkom organicznym (w powiązaniu z przesłankami chemicznymi), a następne zadanie sygnalizuje możliwości wykorzystania widm ^1H NMR.

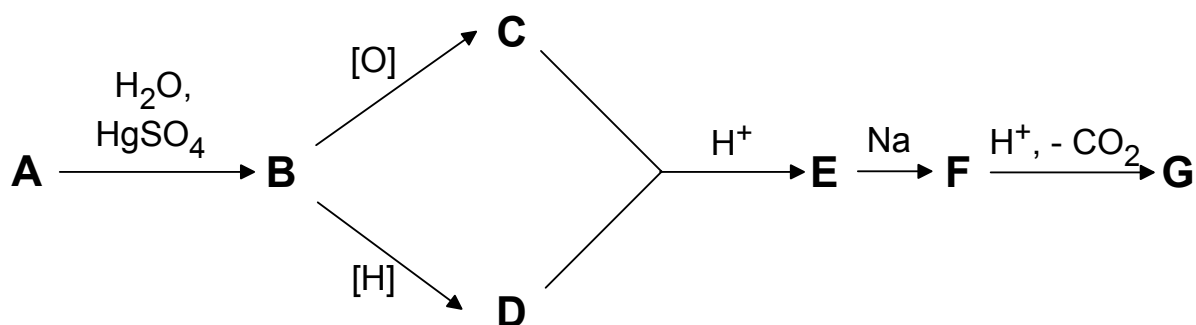


Podaj wzory strukturalne związków **A – F** oraz zaproponuj warunki reakcji w miejscach oznaczonych “?” mając do dyspozycji następujące dane spektroskopowe:

1.	Związek	Najbardziej charakterystyczne pasma IR (w cm^{-1})
	A	1090; 3200-3400
	B	1715
	C	1725; 2500-3300
	D	1800
	F	1725; 2715; 2820

2. MS związku **E**:

130 – pamo macierzyste (molekularne, odpowiadające masie molowej, o bardzo małej intensywności),
45, 57, 73 – inne pasma o dużej intensywności. Dokładniejsza charakterystyka rozkładu pasm wyklucza obecność siarki oraz fluorowców.

Zadanie 4B**Analiza spektralna $^1\text{H NMR}$** 

Analizując powyższy ciąg reakcji podaj wzory substancji **A – G**, wiedząc że związki **A** i **G** w widmach $^1\text{H NMR}$ wykazują tylko pojedyncze sygnały (w postaci singletu, $\delta = 2,4$ ppm dla związku **A** oraz $\delta = 2,1$ ppm dla związku **G**). Czy przejście **F** \rightarrow **G** ma sens ekonomiczny; jakie znaczenie w syntezie organicznej ma związek **F**?

Zadanie 5B**Absorbancja w pomiarach kinetycznych**

Pomiary szybkości reakcji chemicznych sprowadzają się do wyznaczenia zależności zmian stężenia wybranego substratu (lub produktu) od czasu. Postęp reakcji chemicznej w czasie łatwo jest mierzyć np. wtedy, gdy reagenty różnią się barwą i w związku z tym barwa roztworu ulega zmianie w funkcji czasu. W wielu przypadkach okazuje się, że zdolność danej substancji do absorbowania promieniowania (czyli tzw. absorbancja, E) jest wprost proporcjonalna do jej stężenia (co upraszcza analizę wyników pomiarów). Niestety rzadko zdarza się, aby można było dobrać taką długość fali promieniowania, aby było ono absorbowane tylko jedną z reagujących substancji. Zwykle zatem mierzona absorbancja (dla danej długości fali promieniowania) jest sumą absorbancji poszczególnych składników.

Rozwiązując poniższe zadanie zapoznasz się z jednym najważniejszych sposobów analizy danych kinetycznych.

Niech E_0 oznacza początkową absorbancję roztworu, $E(t)$ - absorbancję roztworu w dowolnej chwili t trwania reakcji, natomiast E_∞ - końcową absorbancję, zmierzoną po całkowitym przereagowaniu substratów.

1) W jaki sposób stopień przereagowania substratów wiąże się z wielkościami E_0 , $E(t)$ i E_∞ dla nieodwracalnej, biegnącej do pełnego przereagowania substratów reakcji ?

2) Dla pewnej reakcji chemicznej zanotowano następujące zmiany absorbancji roztworu w funkcji czasu:

t / min	0	21	75	119	∞
$E(t)$	0,244	0,259	0,293	0,317	0,472

Określ rząd tej reakcji i oblicz jej stałą szybkości.

Zadanie 6B**Absorpcja promieniowania UV**

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią jest jednym z najważniejszych zjawisk w przyrodzie. W nauce takie oddziaływania stanowią podstawę metody badawczej zwanej spektroskopią IR (jeśli absorpcja zachodzi w podczerwonym zakresie widma) lub UV/VIS (jeśli absorpcja dotyczy promieniowania ultrafioletowego i widzialnego).

Odpowiadając na poniższe 2 pytania zapoznasz się z dwoma ważnymi przykładami wpływu promieniowania elektromagnetycznego na nasze życie, u podstaw których leży oddziaływanie tego promieniowania z cząsteczkami różnych substancji.

1. Wyobraź sobie następujący eksperyment: po obu stronach lampy ustawiono symetrycznie dwie kolby Erlenmeyera, zatkane korkami z umocowanymi w nich termometrami. W jednej z kolb znajduje się powietrze, a w drugiej gazowy dwutlenek węgla. Po pewnym czasie sprawdzono temperatury obu układów i stwierdzono, że w kolbie z CO₂ temperatura jest o kilka stopni wyższa.

- wyjaśnij (jakościowo) różnicę przyrostu temperatury w obu kolbach
- jak przyjęto nazywać to zjawisko i jakie ma ono dla nas znaczenie (pozytywne lub negatywne)?

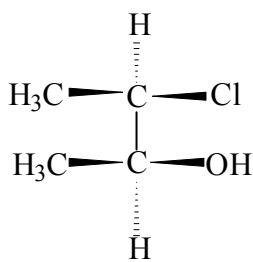
2. W ostatnich latach modne stały się kosmetyki chroniące przed szkodliwym wpływem promieniowania UV w czasie opalania. Kompozycje takie zawierają składniki pochłaniające w pewnym stopniu to promieniowanie. Często jest to kwas *p*-aminobenzoesowy (PABA).

- Napisz wzór strukturalny kwasu *p*-aminobenzoesowego.
- Dlaczego cząsteczka PABA jest w stanie absorbować promieniowanie w ultrafioletowym zakresie widma?

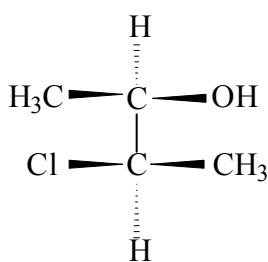
Zadanie 7B**Stereoizomeria**

2. Które z poniższych struktur są identyczne, a które są enancjomerami, lub diastereoizomerami

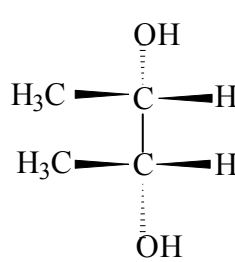
a)



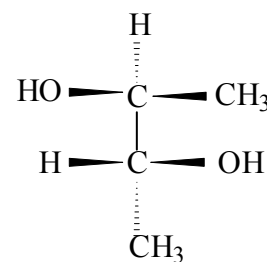
A



B

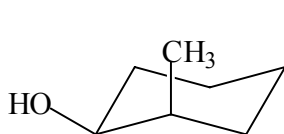


C

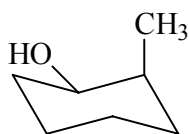


D

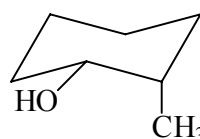
b)



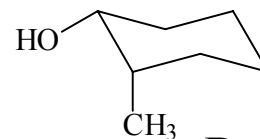
A



B



C



D



Etap 0

Rozwiązania zadań teoretycznych

CZĘŚĆ A - zadania obowiązkowe

Rozwiązanie zadania 1A

CO_2 ulega rozpuszczeniu w wodzie z wytworzeniem H_2CO_3 . Stężenie H_2CO_3 wynosi (z wykorzystaniem stałej równowagi reakcji 1):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_H p_{\text{CO}_2}$$

Ciśnienie cząstkowe CO_2 , p_{CO_2} , wynosi $3,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \text{ atm}$, po podstawieniu do równania otrzymujemy:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Ponieważ stała K_{a2} jest dużo mniejsza od K_{a1} , można jej udział pominąć.

Stałą równowagi K_{a1} można zapisać następująco:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Stąd: $[\text{H}^+] = (K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3])^{1/2} = (4 \cdot 10^{-7} \cdot 1,4 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$,

czyli:

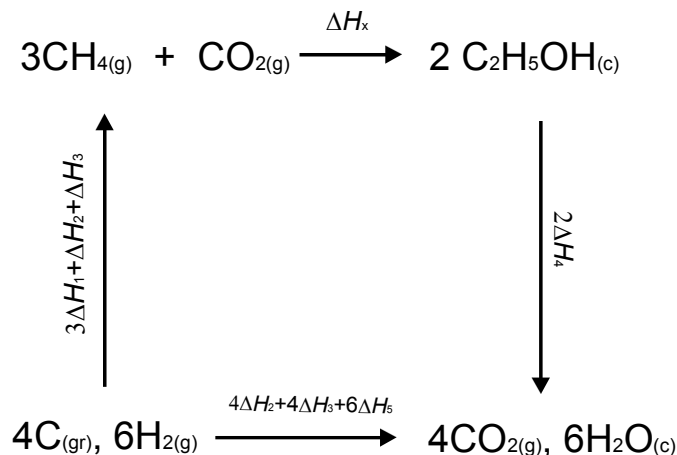
$$\text{pH} = 5,6.$$

Rozwiązanie zadania 2A

Równanie reakcji:



Cykl termodynamiczny prowadzący do wyznaczenia efektu cieplnego tej reakcji ma następującą postać:



z czego wynika wyrażenia na szukaną entalpię reakcji:

$\Delta H_x = 3\Delta H_2 + 3\Delta H_3 + 6\Delta H_5 - 3\Delta H_1 - 2\Delta H_4 = 64 \text{ kJ}$, co oznacza 32 kJ w przeliczeniu na 1 mol etanolu.

Oczywiście istnieją różne szczegółowe drogi rozwiązań. Na przykład można najpierw z danych zadania wyznaczyć entalpię tworzenia ciekłego etanolu z substancji termodynamicznie prostych i na tej

podstawie wyznaczyć poszukiwaną entalpię reakcji (1) jako różnicę między łączną entalpią tworzenia jej produktów i substratów.

Rozwiązanie zadania 3A

a) Równanie reakcji rozpadu promieniotwórczego jodu-131:



b) Rozpady promieniotwórcze są - z kinetycznego punktu widzenia - reakcjami pierwszego rzędu. Oznacza to, że szybkość rozpadu, mierzona ubytkiem np. ilości atomów (nuklidów) promieniotwórczego izotopu w czasie (t) jest proporcjonalna do aktualnej ilości tego izotopu (N):

$$-dN / dt = \lambda N \quad (2)$$

gdzie λ jest stałą rozpadu o wymiarze [czas^{-1}]. Po scałkowaniu zależność liczby nuklidów od czasu wyraża się zależnością wykładniczą:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

gdzie N_0 jest początkową liczbą nuklidów promieniotwórczego izotopu (dla $t = 0$).

Jeśli czas połowicznego rozpadu $t_{1/2}$ to czas, po którym rozpada się połowa początkowej ilości izotopu, z równania (3) po zlogarytmowaniu otrzymujemy wyrażenie i wartość $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \cong \frac{0,693}{\lambda} = 11550 \text{ s} \cong 8,02 \text{ dni} \quad (4)$$

c) Łatwo można wykazać, że matematyczna zależność (3) dotyczy także liczby moli oraz masy izotopu, a także jego aktywności promieniotwórczej A . Aktywność promieniotwórcza jest bowiem zdefiniowana jako ilość rozpadów w jednostce czasu, czyli wyraża się zależnością:

$$A = |dN / dt| = -dN / dt \quad (4)$$

Z porównania wzorów (2) i (4) wynika iż równanie (3) można przekształcić do postaci opisującej wykładniczy zanik aktywności promieniotwórczej w czasie:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (5)$$

Po przekształceniu tego wyrażenia do postaci pozwalającej na obliczenie czasu:

$$t = \frac{\ln(A_0 / A)}{\lambda} = \frac{\ln(1 / 0,1)}{1 \times 10^{-6}} \cong 26,6 \text{ dni} \quad (6)$$

Rozwiązanie zadania 4A

Szukamy wykładników potęg w równaniu kinetycznym:

$$v = k \cdot p_{\text{NH}_3}^a \cdot p_{\text{NO}}^b$$

Z porównania eksperymentów: 1 i 2 wynika, że dwukrotne zwiększenie ciśnienia cząstkowego amoniaku, przy ustalonym ciśnieniu cząstkowym tlenu azotu, prowadzi do podwyższenia szybkości reakcji o czynnik ≈ 2 . Zatem szybkość reakcji zależy liniowo od ciśnienia NH_3 , czyli rząd reakcji względem NH_3 : $a = 1$.

Z porównania eksperymentów 2 i 3 wynika, że dwukrotne zwiększenie ciśnienia cząstkowego NO , przy ustalonym ciśnieniu cząstkowym amoniaku, prowadzi do zwiększenia szybkości reakcji o czynnik 1,5, co w przybliżeniu stanowi $\sqrt{2} \approx 1,41$. Zatem cząstkowy rząd reakcji względem NO : $b = 1/2$.

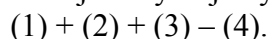
Równanie kinetyczne ma więc postać:

$$v = k \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot \sqrt{p_{\text{NO}}}$$

Z kolejnych eksperymentów wynikają następujące wartości stałych szybkości: $k_1 = 2,91 \times 10^{-3}$, $k_2 = 2,92 \times 10^{-3}$, $k_3 = 2,85 \times 10^{-3}$, $k_4 = 3,02 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$, z których obliczamy średnią arytmetyczną: $k = 2,92 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$.

Rozwiązanie zadania 5A

1. Równanie interesującej nas reakcji otrzymujemy ze zsumowania i odjęcia reakcji:



W rezultacie stała równowagi reakcji $K = K_{s0} \cdot K_{a1} \cdot K_H / K_{a2}$

Po podstawieniu: $K = 1,3 \cdot 10^{-6}$

$$2. \quad K = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / p_{\text{CO}_2}$$

Przyjmując, że p_{CO_2} wynosi $3,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \text{ atm}$ i $[\text{HCO}_3^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}] = 2x$ otrzymujemy:

$$x (2x)^2 / 3,6 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Stąd:} \quad x = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

3. W jaskiniach, przy małej zawartości CO_2 i obecności jonów Ca^{2+} i HCO_3^- w wodzie, równowaga reakcji przesuwana się w lewo w kierunku wytrącania CaCO_3 .

Rozwiązanie zadania 6A

1. Ustalamy wzór sumaryczny dipeptydu. W 165,05 mg CO_2 jest zawarte: $165,05 \cdot 12 / 44 = 45,014$ mg węgla; w 70,64 mg H_2O znajduje się: $70,64 \cdot 2 / 18 = 7,849$ mg wodoru; 11,5 cm³ azotu to: $11,5 / 22,4 \cdot 28 = 14,375$ mg. Otrzymane wartości są równoznaczne z zawartością procentową tych pierwiastków, liczymy zatem zawartość procentową tlenu, wiedząc że siarki nie ma w tym dipeptydzie: $100 - 45,014 - 7,849 - 14,375 = 32,762$ %. A więc:

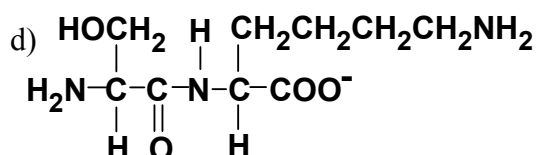
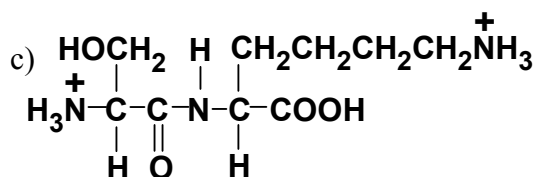
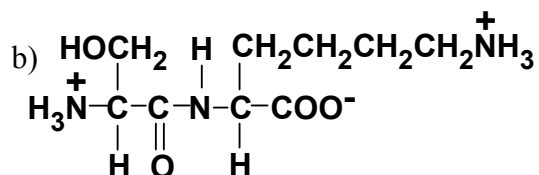
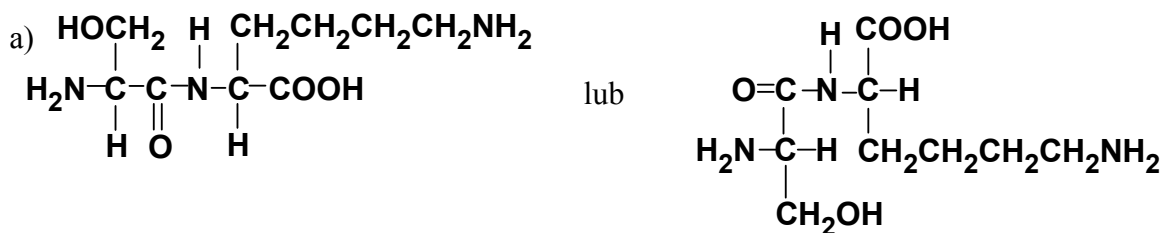
$$45,014 / 12 : 7,849 / 1 : 14,375 / 14 : 32,762 / 16 =$$

$$= 3,751 : 7,849 : 1,027 : 2,048 = 10,96 : 22,93 : 3 : 5,98 \cong 11 : 23 : 3 : 6.$$

Wzór empiryczny octanu dipeptydu to: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$. Jeżeli założymy, że wzór empiryczny jest wzorem sumarycznym, to dla wolnego peptydu otrzymamy: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6 - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$; stwierdzamy, że proponowany wzór może spełniać warunki zadania. Dla wzoru sumarycznego stanowiącego dwukrotność empirycznego otrzymujemy: $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{12} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{10}$; stwierdzamy, że taki wzór nie spełnia warunków zadania, ponieważ ze względu na liczbę atomów węgla, peptyd musiałby się składać z tryptofanu i fenyloalaniny bądź tyrozyny, a w takim postulowanym peptydzie nie zgadzałyby się wartości dla pozostałych pierwiastków. Ze względów oczywistych odrzucamy też wzory stanowiące większą wielokrotność wzoru empirycznego.

2. Ustalamy sekwencję aminokwasów w dipeptydzie. Najprostsza droga rozumowania prowadzi do stwierdzenia obecności lizyny jako aminokwasu z końcową grupą karboksylową (trypsyna hydrolizuje peptydy właśnie po stronie karboksylowej lizyny oraz argininy; por. Stryer 1997, str. 191 lub Jakubke i Jeschkeit 1989, str. 363, lub też Zad. 1 z Etapu III XLII Olimpiady z 1995/6 r.). Obecność argininy odrzucamy z uwagi na zawartość tylko trzech atomów azotu w dipeptydzie. Drugi aminokwas musi zawierać w łańcuchu bocznym atom tlenu. Po odjęciu liczby atomów poszczególnych pierwiastków reszty lizyny od wzoru sumarycznego dipeptydu otrzymujemy: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$, czyli wzór seryny. Zatem ustalamy jednoznacznie, że szukanym dipeptydem jest serylolizyna (Ser-Lys).

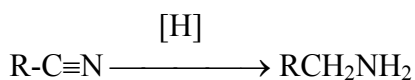
3. Wzory strukturalne:



Rozwiązanie zadania 7A

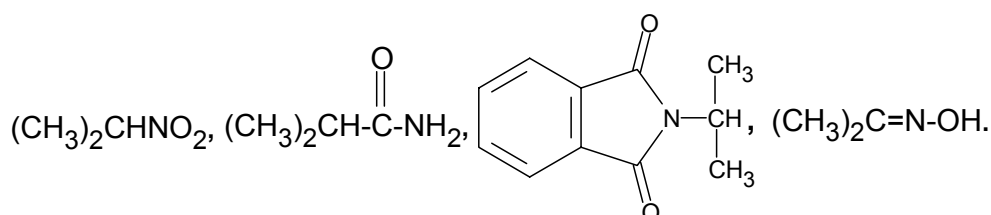
a) Rozpatrujemy pierwszą reakcję, acetonu z amoniakiem wobec wodoru i katalizatora niklowego. Jest to tzw. aminowanie ketonów (lub aldehydów) z jednoczesną redukcją, w wyniku którego otrzymuje się aminy pierwszorzędowe (gdy zamiast amoniaku użyje się aminę, można otrzymać aminy o wyższej rzędowości). Z acetonu utworzy się tu izopropylamina (2-aminopropan).

b) Analizując budowę związku **X** i pozostałych pięciu substratów stwierdzamy, że 2-aminopropan z grupą aminową przy drugorzędowym atomie węgla nie może powstać w wyniku redukcji nitrylu, albowiem



W pozostałych przypadkach tworzenie się 2-aminopropanu jest możliwe.

c) wzory strukturalne poszczególnych substratów:

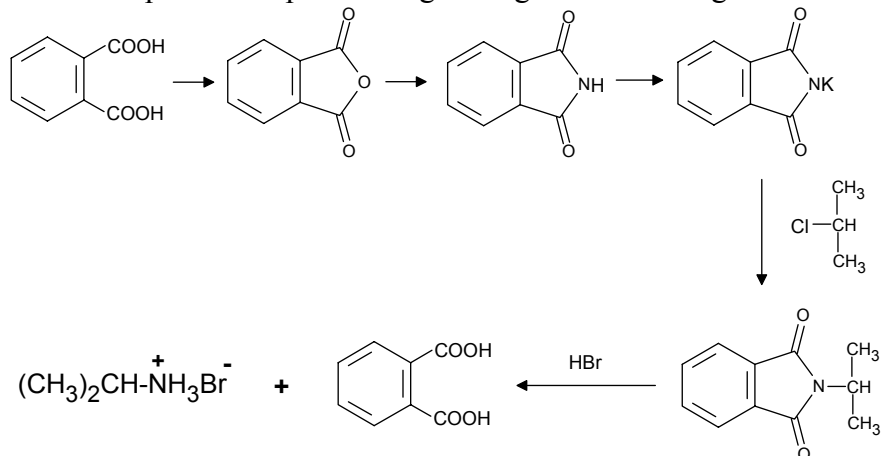


d) Aby otrzymać 2-nitropropan najczęściej stosuje się reakcję bromku lub jodku izopropylu z azotynem sodu (produktem ubocznym tych reakcji jest azotyn izopropylu). Bezpośrednie wolnorodnikowe nitrowanie propanu nie ma znaczenia jako metoda laboratoryjna z uwagi na trudności w wykonaniu i wyodrębnieniu produktów.

Nitryle (cyjanki alkilowe) można otrzymać z odpowiednich halogenków alkilowych i cyjanku potasu:
 $\text{RCl} + \text{KCN} \rightarrow \text{RCN} + \text{KCl}$.

Następny związek, amid, można otrzymać z kwasu izomasłowego (2-metylopropanowego), jego halogenków lub bezwodnika, jak również w wyniku amonolizy estrów kwasu izomasłowego. Podane w treści zadania warunki wskazują na reakcję podbrominową Hofmanna.

Kolejny substrat, pochodna kwasu ftalowego, to związek pośredni w syntezie Gabriela, który otrzymujemy z ftalimidku potasu i odpowiedniego halogenku alkilowego:



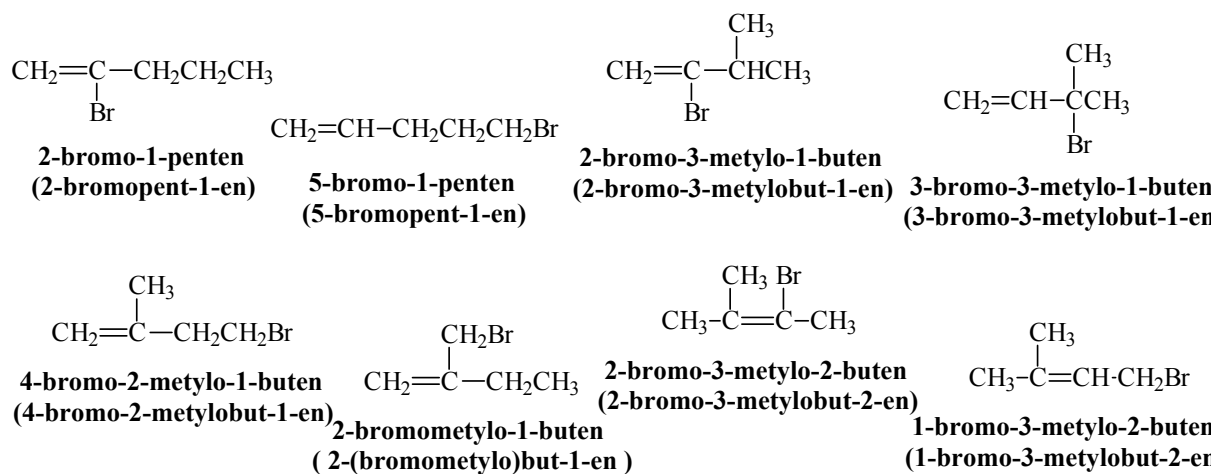
Synteza Gabriela (A. Vogel "Preparatyka organiczna" WNT 1984, str. 487; "Preparatyka organiczna" – praca zbiorowa – tłum. z niemieckiego pod red. B. Bochwica – PWN 1975, str. 231) ma tę zaletę, że unika się w niej tworzenia mieszaniny amin o różnej rzędowości, co ma miejsce podczas reakcji bezpośredniego alkirowania amoniaku halogenkami alkilowymi.

Ostatni substrat to oksym acetonu, który można łatwo otrzymać z acetonu i hydroksyloaminy (NH_2OH). Oksymy ulegają redukcji do amin wodorem wobec katalizatora pod wysokim ciśnieniem.

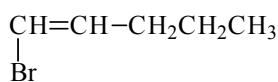
Rozwiązanie zadania 8A

Istnieje 21 izomerów konstytucyjnych bromoalkenu o wzorze $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$, a z uwzględnieniem stereoizomerii: 36 możliwych izomerów.

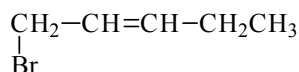
a) warunek ten spełnia 8 poniższych izomerów konstytucyjnych:



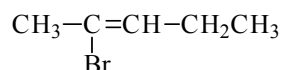
b) warunek ten spełnia 8 następujących izomerów konstytucyjnych:



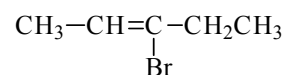
1-bromo-1-penten
(1-bromopent-1-en)



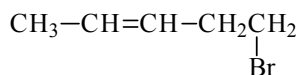
1-bromo-2-penten
(1-bromopent-2-en)



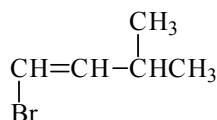
2-bromo-2-penten
(2-bromopent-2-en)



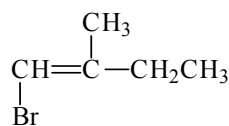
3-bromo-2-penten
(3-bromopent-2-en)



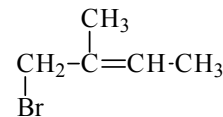
5-bromo-2-penten
(5-bromopent-2-en)



1-bromo-3-metylo-1-buten
(1-bromo-3-metylobut-1-en)

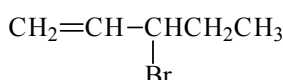


1-bromo-2-metylo-1-buten
(1-bromo-2-metylobut-1-en)

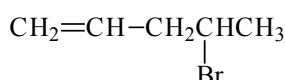


1-bromo-2-metylo-2-buten
(1-bromo-2-metylobut-2-en)

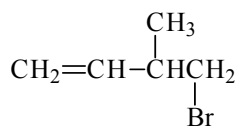
c) warunek ten spełniają 4 następujące izomery konstytucyjne:



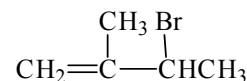
3-bromo-1-penten
(3-bromopent-1-en)



4-bromo-1-penten
(4-bromopent-1-en)

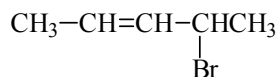


4-bromo-3-metylo-1-buten
(4-bromo-3-metylobut-1-en)



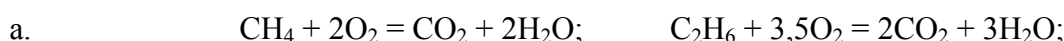
3-bromo-2-metylo-1-buten
(3-bromo-2-metylobut-1-en)

d) warunek ten spełnia następujący (jedyne) izomer konstytucyjny:



4-bromo-2-penten
(4-bromopent-2-en)

Rozwiązanie zadania 9A



Należy najpierw ocenić, czy spalanie było całkowite.

Ilość tlenu w powietrzu wynosi $0,2 \cdot 6000 = 1200 \text{ cm}^3$, odpowiednio azotu: 4800 cm^3 . Największe zużycie tlenu byłoby, gdyby w mieszaninie węglowodorów był tylko etan. Potrzebna ilość tlenu wynosiłaby $300 \cdot 3,5 = 1050 \text{ cm}^3$. Tak więc spalanie będzie całkowite.

b. Oznaczamy: x – objętość metanu; $(300-x)$ – objętość etanu. Zgodnie z pierwszym równaniem ubędzie $x \text{ cm}^3$ metanu i $2x \text{ cm}^3$ tlenu, a przybędzie x moli dwutlenku węgla, Zgodnie z równaniem drugim ubędzie $(300-x) \text{ cm}^3$ etanu i $3,5(300-x) \text{ cm}^3$ tlenu, a przybędzie $2(300-x) \text{ cm}^3$ dwutlenku węgla. Stąd bilans: $-x - 2x + x - (300-x) - 3,5(300-x) + 2(300-x) = 6300 - 5600;$

$$x = 100.$$

c. Przepuszczanie gazów przez roztwór wodorotlenku potasu spowoduje całkowite usunięcie dwutlenku węgla, zatem w mieszaninie końcowej będzie tylko tlen i azot. Ilość tlenu zużyta na spalanie to:

$$2x + 3,5(300-x) = 900 \text{ cm}^3.$$

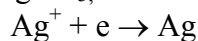
Ilość tlenu pozostała w mieszaninie końcowej to: $1200 - 900 = 300 \text{ cm}^3$.

Skład końcowy to: **300 cm³ tlenu i 4800 cm³ azotu.**

CZEŚĆ B - zadania fakultatywne

Rozwiązanie zadania 1B

1. W roztworze AgNO_3 , dla układu Ag^+/Ag opisywanego reakcją półokową:

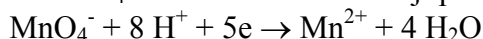


$$E = E^0 + (RT/F)\ln[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \log(0,1) = 0,74 \text{ V}$$

W roztworze NaCl $[\text{Ag}^+] = K_{s0}/[\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}/0,1 = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$

$$E = E^0 + (RT/F)\ln[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \log(1,6 \cdot 10^{-9}) = 0,28 \text{ V}$$

2. Dla układu $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ równanie reakcji półokowej zapiszemy następująco:



Potencjał redoks odpowiadający tej reakcji opisuje równanie:

$$E = E^0 + (RT/5F) \ln \{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]\}$$

Przy $\text{pH} = 0$

$$E = 1,51 + (0,059/5) \log(0,05 \cdot 1^8/0,05) = 1,51 \text{ V}$$

przy $\text{pH} = 3$

$$E = 1,51 + (0,059/5) \log(0,05 \cdot (10^{-3})^8/0,05) = 1,23 \text{ V}$$

Tylko przy $\text{pH} = 0$ potencjał redoks układu $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ jest wyższy od potencjału redoks układu Cl_2/Cl^- , czyli jony MnO_4^- mogą utleniać jony Cl^- .

3. Dla układu redoks z kompleksem, biorąc pod uwagę drugą reakcję półokową, równanie Nernsta można zapisać następująco:

$$E = E^0(2) + (0,059/2) \log \{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{CN}^-]^6\}$$

Ponieważ w roztworze istnieją też jony Fe^{2+} (z dysocjacji kompleksu), obecny jest układ redoks Fe^{2+}/Fe .

W rezultacie potencjał E można wyrazić inaczej:

$$E = E^0(1) + (0,059/2) \log[\text{Fe}^{2+}], \text{ czyli}$$

$$E^0(2) + (0,059/2) \log \{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{CN}^-]^6\} = E^0(1) + (0,059/2) \log[\text{Fe}^{2+}]$$

Ponieważ $\beta_6 = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/([\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6)$, więc

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/(\beta_6[\text{CN}^-]^6)$$

Podstawiając tak wyrażone stężenie Fe^{2+} do równania Nernsta, otrzymujemy;

$$E^0(2) = E^0(1) - (0,059/2) \log \beta_6$$

Stąd $\log \beta_6 = 2\{E^0(1) - E^0(2)\}/0,059$, czyli $\beta_6 = 1,2 \cdot 10^{24}$.

Rozwiązanie zadania 2B

a) Dla reakcji *pierwszego rzędu* równanie kinetyczne $-\frac{dc_A}{dt} = kc$ (gdzie po prawej stronie równania $c = c_A = c_B = c_C$) prowadzi do zależności wykorzystywanych już w części A folderu. Dla takiej reakcji jej

czas półokowy nie zależy od stężenia reagentów. Jeśli po upływie 1000 s początkowe stężenie A (C^0) spadło o połowę do wartości $C^0/2$, to po upływie następnych 1000 s pozostanie $C^0/4$ substancji A, czyli 25 % jej początkowej ilości.

b) Dla reakcji *drugiego rzędu* scałkowanie równania kinetycznego $-\frac{dc_A}{dt} = kc^2$ prowadzi do zależności:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + kt. \text{ Podstawiając dane z zadania dochodzimy do wniosku, że po upływie 2000 s pozostanie}$$

1/3 substancji A, czyli 33,3 %.

c) Dla reakcji *trzeciego rzędu* scałkowanie równania kinetycznego $-\frac{dc_A}{dt} = kc^2$ prowadzi do zależności: $\frac{1}{c_A} = \frac{1}{(c_A^0)^2} + kt$. Podstawiając dane z zadania dochodzimy do wniosku, że po upływie 2000 s pozostanie $1/\sqrt{7}$ substancji A, czyli 37,8 %.

d) Dla reakcji *zerowego rzędu* scałkowanie równania kinetycznego $-\frac{dc_A}{dt} = kc^0 = k$ prowadzi do zależności: $c_A = c_A^0 - kt$. Podstawiając dane z zadania dochodzimy do wniosku, że po upływie 2000 s przereaguje cała ilość A, czyli pozostanie 0 %.

Ze względu na stechiometrię reakcji i równomolową mieszaninę substratów A, B i C stopień przereagowania substancji A jest taki sam, jak substancji B i C.

Rozwiązanie zadania 3B

1. Ustalenie grup funkcyjnych związków A – F. Rozwiązanie zadania najlepiej zacząć od przejścia **B** → **C**, które wskazuje na tzw. reakcję haloformową. Podane w tabeli pasmo absorpcji IR przy 1715 cm^{-1} wskazuje, że związkiem **B** jest keton. Pozytywna reakcja haloformowa zawęża rozważania do metyloketonów. Związkiem **C** musi być kwas karboksylowy, co znajduje potwierdzenie w IR (1725 cm^{-1} to pasmo walencyjne grupy karbonylowej w grupie karboksylowej, a szerokie pasmo $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ jest charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH w kwasach karboksylowych). Związek **A** w takim razie to alkohol drugorzędowy, w którym grupa hydroksylowa występuje w pozycji 2. Alkohole0 takie również wykazują pozytywną próbę haloformową (w warunkach reakcji utleniają się bowiem do metyloketonów). Wartości podanych pasm absorpcji w IR dla związku **A** potwierdzają tę propozycję. Przejście **C** → **D** to otrzymywanie chlorków kwasowych. Pasma 1800 cm^{-1} odpowiada właśnie drganiom walencyjnym C=O w chlorkach kwasów karboksylowych. Z kolei przejście **F** → **A** opisuje wydłużenie łańcucha węglowego w reakcji Grignarda. Substratem tej reakcji, w wyniku której mamy otrzymać alkohol drugorzędowy powinien być aldehyd. Widmo IR związku **F** wskazuje, że tak jest istotnie, albowiem pasma w zakresie $2700\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla aldehydów (są to drania walencyjne CH w grupie formylowej). Związek **E** powstający w reakcji alkoholu z chlorkiem kwasowym to ester.

2. Ustalamy wzory strukturalne związków A – F. Suma mas atomów dwu reszt węglowodorowych po odjęciu masy ugrupowania estrowego od masy molowej związku **E** wynosi: $130 - (12 + 2 \cdot 16) = 86\text{ g/mol}$. W uzupełnieniu do treści zadania możemy jeszcze wykluczyć obecność jednego atomu azotu w związku (jako że jego masa molowa jest liczbą parzystą; por. Zad. 3.1 z Etapu III XLV Olimpiady z 1998/9 r.). Możemy również wykluczyć obecność dwóch atomów azotu w cząsteczce związku **E**, ponieważ żadne dane IR nie wskazują na istnienie grup NH_2 , NH , N=O , NO_2 , N=N itp., a na istnienie dwu ugrupowań z trzeciorzędowym atomem azotu nie pozwala stosunkowo mała wartość masy molowej. A zatem ustalamy, że reszty estru zawierają 6 atomów węgla i muszą być nasycone, czyli $\text{M}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) + \text{M}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}) = 86$, gdzie $n + m = 6$. Biorąc pod uwagę, że kwas **C** jest krótszy o jeden atom węgla od alkoholu **A**, przypisujemy związkowi **A** strukturę alkoholu *sec*-butylowego (butan-2-olu), a związkowi **C** wzór kwasu propionowego (propanowego). Związkiem **E** jest propionian *sec*-butylu (propanian but-2-ylu), **B** – etylometyloketon (butan-2-on), **F** – aldehyd propionowy (propanal).

3. Warunki reakcji **A** → **C** są oczywiście takie same jak przejścia **B** → **C**, czyli działanie jodem w środowisku zasadowym i zakwaszenie mieszaniny reakcyjnej. Utlenianie **A** → **B** najczęściej realizuje się działając $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w środowisku kwaśnym. Do przekształcania chlorku kwasowego w aldehyd (przejście **D** → **F**) może służyć redukcja za pomocą $\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ lub redukcja wodorem wobec odpowiednio spreparowanego katalizatora palladowego.

Rozwiązanie zadania 4B

Treść zadania narzuca rozpatrywanie tylko prostych związków organicznych, tak aby spełnić warunek równocенności magnetycznej protonów. Przejście **A** → **B** to przyłączenie wody do wiązania wielokrotnego. Wartość przesunięcia protonów w związku **A** wyklucza eten (dla protonów w etenie $\delta = 4,9$ ppm) i wskazuje na etyn. Ewentualne propozycje symetrycznych pochodnych takich jak 2,3-dimetylobut-2-en albo but-2-yn odrzucamy, ponieważ wartość przesunięcia protonów ich grup metylowych wynosiłaby ok. 1,7 ppm. Nasze rozważania prowadzą do ustaleń, że związek **B** to etanal, związek **C** to kwas octowy, związek **D** - etanol, **E** - octan etylu, a **F** to acetylooctan etylu (produkt kondensacji Claisena). Dekarboksylacja samego acetylooctanu etylu daje aceton (propanon). Przesunięcie protonów dla związku **G** podane w treści zadania zgadza się z tą propozycją.

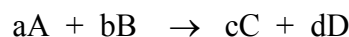
Ta ostatnia reakcja nie ma znaczenia praktycznego, gdyż aceton produkuje się przemysłowo metodą nieporównanie tańszą. Natomiast opisana reakcja dekarboksylacji w zastosowaniu do różnych pochodnych β -ketoestrów jest cenną metodą syntezy ketonów o bardziej skomplikowanej, łatwej do zaprojektowania budowie.

Rozwiązanie zadania 5B

1) Jeśli mierzona wielkość fizyczna układu stanowi sumę udziałów poszczególnych substancji (tak jak absorbancja przy określonej długości fali), to można wykazać, że stopień przereagowania substratów w nieodwracalnej, biegnącej do końca reakcji substrat $S \rightarrow$ produkty wyraża się zależnością:

$$\frac{[S](t)}{[S]_0} = \frac{E(t) - E_\infty}{E_0 - E_\infty} \quad (1)$$

Wyprowadzenie tej zależności przebiega następująco. Rozważmy reakcję o ogólnym schemacie:



gdzie A, B, C, D oznaczają reagenty, natomiast a, b, c, d - ich współczynniki stechiometryczne. Jeśli substancje te znajdują się w roztworze, to obecny jest także rozpuszczalnik (L), który również może absorbować promieniowanie świetlne i wpływać na barwę badanej próbki. Przy takich założeniach, dla wybranej długości fali promieniowania absorbancja próbki wyraża się sumą członów pochodzących od poszczególnych składników:

$$E = \alpha[A] + \beta[B] + \gamma[C] + \delta[D] + \lambda$$

gdzie λ oznacza stały wkład od rozpuszczalnika L, zaś α , β , δ , γ są specyficznymi dla każdego składnika współczynnikami proporcjonalności. Załóżmy przy tym, że na początku próbka nie zawiera produktów C i D (tzn. $[C]_0 = [D]_0 = 0$) oraz że substrat B mógł zostać wprowadzony w nadmiarze w stosunku do substratu A. Wygodnie jest teraz wyrazić stężenia każdego składnika poprzez stężenie np. substratu A:

$$[B] = [B]_0 - \frac{b}{a}([A]_0 - [A])$$

$$[C] = \frac{c}{a}([A]_0 - [A])$$

$$[D] = \frac{d}{a}([A]_0 - [A])$$

Dla $t=0$ i dla $t = \infty$ (gdy stężenie A spada do zera), prawdziwe są zależności:

$$E_0 = \alpha[A]_0 + \beta[B]_0 + \lambda$$

$$E_\infty = \lambda + \beta \left([B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0 \right) + \gamma \frac{c}{a}[A]_0 + \delta \frac{d}{a}[A]_0$$

Dla uproszczenia przekształceń wprowadzimy teraz wyrażenie:

$$\theta = -a\alpha - b\beta + c\gamma + d\delta$$

za pomocą którego można w prostej postaci przedstawić następujące zależności:

$$E_{\infty} - E = \frac{\theta}{a}[A]$$

$$E_{\infty} - E_0 = \frac{\theta}{a}[A]_0$$

$$E - E_0 = \frac{\theta}{a}([A]_0 - [A]) = \frac{\theta}{c}[C]$$

z których wynika podane na początku wyrażenie na $[S]/[S]_0 \equiv [A]/[A]_0$. W szczególnym przypadku, gdy roztwór po zakończeniu reakcji nie jest zabarwiony ($E_{\infty} = 0$), wzór ten upraszcza się do postaci:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{E(t)}{E_0}$$

Konkretna zależność między stopniem przereagowania substratu a jego stężeniem zależy od rzędu reakcji.

2. Analiza danych z tabeli wykazuje, że trzeba zastosować ogólny wzór (1). Jeśli reakcja jest rzędu pierwszego, to prawdziwa jest zależność:

$$\frac{[S](t)}{[S]_0} = \exp(-kt) \quad (2)$$

gdzie k oznacza stałą szybkości reakcji o wymiarze odwrotności czasu. Należy sprawdzić, czy podane w zadaniu dane kinetyczne odpowiadają kinetyce pierwszego rzędu (jeśli nie, przechodzimy do sprawdzania innych rzędów).

Z równań (1) i (2) wynika, że dla kinetyki pierwszego rzędu powinna być spełniona następująca zależność:

$$\log_{10} \frac{E(t) - E_{\infty}}{E_0 - E_{\infty}} = \frac{-k}{2,303} t \quad (3)$$

prowadząca do wyznaczenia wartości stałej szybkości k . Jeśli dla kolejnych pomiarów stała k przyjmuje taką samą wartość, oznacza to, że założenie o kinetyce pierwszego rzędu było poprawne, w przeciwnym przypadku zakładamy inny rząd, wyprowadzamy nowe równanie (3) i badamy niezmienną stałą szybkości dla kolejnych pomiarów. Dla danych z tabeli, dla czasów: 21 min, 75 min i 119 min otrzymujemy bardzo zbliżoną wartość stałej szybkości $k = 3,24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, co można uważać za potwierdzenie kinetyki pierwszego rzędu dla badanej reakcji.

Rozwiązanie zadania 6B

1. Temperatura jest miarą intensywności ruchu molekuł - jej podwyższenie oznacza iż cząstki (atomy, cząsteczki) tworzące układ poruszają się szybciej. W obu kolbach musiało więc dojść do pochłonięcia pewnej ilości energii promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki gazów i jej przetworzenia na energię kinetyczną ich ruchu, z tym że w przypadku CO_2 efekt ten zaznaczył się silniej.

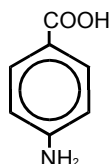
a) Wyjaśnienie tego efektu jest następujące. W promieniowaniu wysyłanym przez świecącą lampę jest pewien udział niewidzialnego promieniowania podczerwonego. To ono jest odpowiedzialne za wrażenie ciepła, gdy zbliżamy dłoń do lampy. Oznacza to, że nasza skóra, w której znajdują się receptory temperatury jest zdolna do absorpcji pewnej ilości promieniowania podczerwonego, którego energia przetwarzana jest następnie na ciepło. Analogiczna sytuacja dotyczy gazów zgromadzonych w obu kolbach, z tą różnicą iż cząsteczki CO_2 lepiej niż cząsteczki O_2 i N_2 pochłaniają fotony promieniowania podczerwonego, a zatem w przypadku CO_2 stopień przetworzenia energii promienistej na efekt cieplny czyli wzrost temperatury jest bardziej zaznaczony.

b) opisane wyżej zjawisko nosi nazwę „efektu cieplarnianego”. Dotyczy on nie tylko CO₂, ale także wody (w postaci pary wodnej, ale także kropelek cieczy i lodu, tworzących chmury !), metanu i halogenopochodnych węglowodorów (CF₃Cl). Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z tymi substancjami obecnymi w atmosferze jest w szczególności dość skomplikowane. Znaczna część promieniowania słonecznego (zawierającego promieniowanie ultrafioletowe) jest przepuszczana przez atmosferę i pochłaniana przez powierzchnię Ziemi. Ale każde ciało powyżej 0 K także wypromieniowuje energię w stopniu zależnym od jego temperatury. Tak więc powierzchnia Ziemi z powrotem wypromieniowuje zaabsorbowaną energię, ale fotony tego oddawanego promieniowania charakteryzują się niższą energią, czyli większą długością fali ($E=hc/\lambda$) niż promieniowanie padające. Oznacza to, iż widmo tego promieniowania zawiera podwyższony udział promieniowania podczerwonego, które jest łatwiej absorbowane przez cząsteczki gazów w atmosferze niż promieniowanie w zakresie widzialnym i ultrafioletowym. Tak dochodzi do ogrzania atmosfery. Z kolei znaczna część energii uchwyconej przez atmosferę jest wypromieniowywana ku powierzchni Ziemi, które to promieniowanie zwrotne stanowi główną przyczynę efektu cieplarnianego. Tak więc temperatura naszego otoczenia ustala się w ciągłej cyrkulacji energii między powierzchnią Ziemi i atmosferą.

Gdyby w atmosferze zabrakło CO₂ i pary wodnej, to równowaga termiczna naszej planety zostałaby osiągnięta dla temperatury ok. -25°C, co odpowiada mniej więcej średniej temperaturze przy powierzchni Marsa. Z kolei na Wenus średnia temperatura jest znacznie wyższa od naszej, ponieważ atmosfera Wenus składa się głównie z CO₂, łatwo wylapującego promieniowanie podczerwone.

Problemem jest jednak narastająca w atmosferze ilość sztucznie wytwarzanych chlorowcopochodnych węglowodorów, które zaburzają naturalną równowagę termiczną i mogą spowodować, wskutek zintensyfikowania efektu cieplarnianego, podwyższenie temperatury, a zatem niekorzystne globalne zmiany klimatyczne.

2. (a)



(b) Promieniowanie elektromagnetyczne absorbowane jest przez elektrony π pierścienia aromatycznego i przekazywane całej cząsteczce. W ten sposób energia fotonów promieniowania elektromagnetycznego zostaje zużyta na podwyższenie temperatury warstwy ochronnej, czyli energia promienista zostaje przetworzona na nieszkodliwą energię ciepłą. Innymi słowami, fotony promieniowania ultrafioletowego nie osiągają powierzchni skóry. Przez zmianę stężenia PABA można osiągnąć różne współczynniki ochrony skóry przed światłem słonecznym, mierzone wskaźnikami od 2 (dla osób trudno się opalających) do 15 i więcej (dla osób szczególnie wrażliwych na promieniowanie UV).

Rozwiązanie zadania 7B

- a) związki A i B są diastereoizomerami, zaś struktury C i D są identyczne (związek *mezo*)
 b) struktury B, C i D są identyczne; pary enancjomeryczne: (A, B), (A, C), (A, D)