



## Etap 0

# Zadania teoretyczne

### CZĘŚĆ A: Zadania obowiązkowe

#### Zadanie 1A

##### Identyfikacja węglowodanów

Aldoheksoza szeregu D (związek **A**) w wyniku utleniania rozc. kwasem azotowym(V) tworzy kwas aldarowy (kwas 2,3,4,5-tetrahydroksyheksanodiowy, związek **B**) w formie *mezo*. W wyniku degradacji polegającej na skróceniu łańcucha węglowego aldozy **A** o jeden (o pierwszy) atom węgla (np. reakcja Ruffa) powstaje aldopentoza **C**, która z kolei podobnie utleniana za pomocą  $\text{HNO}_3$  tworzy kwas 2,3,4-trihydroksypentanodiowy (związek **D**) również o konfiguracji *mezo*.

Podaj:

- wzory łańcuchowe Fischera aldoheksozy **A**, aldopentozy **C**, 2-ketoheksozy **E** – epimeru aldoheksozy **A** oraz obu kwasów aldarowych **B** i **D**;
- wzór Hawortha disacharydu nieredukującego utworzonego z anomeru  $\alpha$  piranozowej formy aldoheksozy **A** i anomeru  $\beta$  furanozowej formy 2-ketoheksozy **E**.

#### Zadanie 2A

##### Termodynamika reakcji chemicznych

a) Dla wyznaczenia standardowej entalpii tworzenia ciekłego 100 % kwasu siarkowego z substancji termodynamicznie prostych (pierwiastków w stanie podstawowym) można skorzystać ze znanych efektów energetycznych innych procesów. Oblicz zatem entalpię tworzenia 100% kwasu siarkowego na podstawie następujących danych termochemicznych:

standardowa entalpia utleniania siarki rombowej do gazowego  $\text{SO}_2$ ,  $\Delta H_1^0 = -297 \text{ kJ/mol}$

standardowa entalpia utleniania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ ,  $\Delta H_2^0 = -98 \text{ kJ/mol}$

standardowa entalpia tworzenia kwasu siarkowego w reakcji  $\text{SO}_3$  z wodą,  $\Delta H_3^0 = -130 \text{ kJ/mol}$

standardowa entalpia spalania wodoru w tlenie do ciekłej wody,  $\Delta H_4^0 = -286 \text{ kJ/mol}$ .

b) oblicz standardową entropię reakcji tworzenia 100 % kwasu siarkowego z substancji termodynamicznie prostych na podstawie następujących danych entropii molowych:

$S^0(\text{H}_2) = 130,6 \text{ J/(mol}\times\text{K)}$ ,  $S^0(\text{S}) = 31,9 \text{ J/(mol}\times\text{K)}$ ,  $S^0(\text{O}_2) = 205,0 \text{ J/(mol}\times\text{K)}$ ,  $S^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 156,9 \text{ J/(mol}\times\text{K)}$

c) Zinterpretuj otrzymane wartości entalpii i entropii tej reakcji ze względu na ich wkład do jej spontanicznego przebiegu i oblicz wartość jej entalpii swobodnej w 298 K.

#### Zadanie 3A

##### Budowa związków kompleksowych

Przestrzenną symetrię ułożenia związków kompleksowych można przewidzieć na podstawie liczby wyodrębnionych wszystkich izomerów tych związków. Rozważ następujące przykłady.

- 1) Związek kompleksowy  $\text{NiCl}_2\text{X}_2$  (gdzie X oznacza np. fosfinę  $\text{PH}_3$ ) występuje w postaci tylko jednego izomeru. Jakie jest przestrzenne ułożenie ligandów wokół jonu centralnego ?
- 2) Związek kompleksowy  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  występuje w postaci dwóch izomerów. Jakie jest przestrzenne ułożenie ligandów wokół jonu centralnego ? Jaki to typ izomerii ?
- 3) Jakie przestrzenne ułożenia ligandów można teoretycznie przyjąć dla liczby koordynacyjnej 6 (zakładając, że jednakowe ligandy będą energetycznie równocenne) ?
- 4) kation kompleksowy  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  występuje w postaci dwóch izomerów. Jakie jest przestrzenne ułożenie ligandów wokół jonu centralnego ? Jaki to typ izomerii ?

#### **Zadanie 4A**

##### **Reakcja gazowych pierwiastków**

Mieszanina chloru i wodoru ma w warunkach normalnych gęstość  $1 \text{ g/dm}^3$ . Mieszaninę zapalono i - po oziębieniu - rozpuszczono otrzymany produkt reakcji w wodzie, otrzymując  $1 \text{ dm}^3$  roztworu. Po dodaniu  $500 \text{ cm}^3$  0,1 molowego roztworu wodorotlenku sodu wartość współczynnika pH otrzymanego roztworu była równa 2. Obliczyć objętość (w warunkach normalnych) mieszaniny chloru i wodoru użytej do reakcji.

Przyjąć masę molową wodoru =  $1 \text{ g/mol}$ , masę molową chloru =  $35,5 \text{ g/mol}$  i traktować obydwie pierwiastki jak gazy doskonałe.

#### **Zadanie 5A**

##### **Rozpuszczalność związków żelaza**

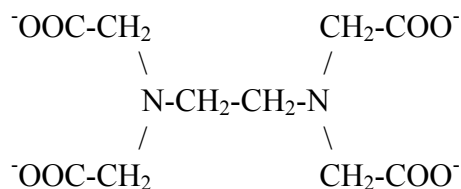
*Wody naturalne zawierają często rozpuszczone związki żelaza. W czasie gotowania wody jej pH może się podwyższać, osiągając po pewnym czasie wartość 7. Prowadzi to do wytrącenia trudno rozpuszczalnych uwodnionych tlenków lub wodorotlenku żelaza (III).*

1. Dlaczego w czasie gotowania wody może nastąpić podwyższenie jej wartości pH ?
2. Jakie może być najwyższe możliwe stężenie wolnych jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w wodzie naturalnej o pH = 6 ? Jaki procent tej zawartości żelaza pozostanie w formie rozpuszczalnej (w postaci jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ), gdy w wyniku gotowania pH podwyższy się do 7 ? Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wynosi  $K_{s0} = 2,5 \cdot 10^{-39}$ .
3. Jak na rozpuszczalność  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wpłynie dodanie do wody o odczynie obojętnym następujących substancji: a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , c)  $\text{NH}_3$ , d)  $\text{KF}$  ? Wybierz odpowiedź: *wzrośnie, zmaleje, nie zmieni się* i krótko uzasadnij.

#### **Zadanie 6A**

##### **Kompleksy z EDTA**

Anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), oznaczany też symbolem  $\text{Y}^{4-}$ :



jest ważnym odczynnikiem kompleksującym, znajdującym przede wszystkim zastosowanie w analizie chemicznej. Tworzy kompleksy z wieloma jonami metali przejściowych, a także z jonami wapniowców. W kompleksach tych stosunek ilości metalu do ligandu wynosi 1:1.

Przygotowano dwie próbki (A) i (B) zawierające po  $50 \text{ cm}^3$  roztworu soli wapnia w stężeniu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Do próbki (A) dodano 151 mg soli EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), a do próbki (B) 185 mg tej soli. Oblicz stężenie wolnych jonów wapnia w obu próbkach. Jak zmieni się stężenie tych jonów, gdy oba roztwory zostaną dwukrotnie rozcieńczone?

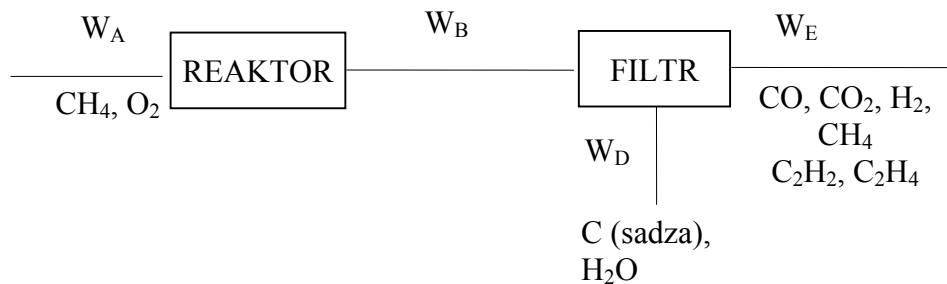
Stała trwałości kompleksu  $\text{Ca}^{2+}$  z EDTA wynosi  $\beta = 2 \cdot 10^9$ .

### Zadanie 7A

#### Półspalanie metanu

#### (Zadanie sponsorowane przez PKN ORLEN SA w Płocku)

W procesie półspalania metanu w tlenie powstaje: acetylen, etylen, wodór, para wodna, tlenek i dwutlenek węgla oraz sadza. Gaz po procesie zawiera również nieprzereagowany metan. Całkowity stopień przemiany metanu wynosi 95% ( $(W_A[\text{CH}_4] - W_E[\text{CH}_4])/W_A[\text{CH}_4] = 0,95$ ). Stężenie tlenu w mieszaninie z metanem (strumień  $W_A$ ) wynosi 38% objętościowych. Uproszczony schemat procesu przedstawiono na rysunku:



Stosunek molowy powstałego w reakcji tlenku węgla do nieprzereagowanego metanu wynosi 10 ( $W_E[\text{CO}]/W_E[\text{CH}_4] = 10$ ). Stopień przemiany metanu w sadzę wynosi 2% ( $W_D[\text{C}]/W_A[\text{CH}_4] = 0,02$ ). Stosunek molowy wytworzonej w reaktorze pary wodnej do tlenku węgla wynosi 1 ( $W_D[\text{H}_2\text{O}]/W_E[\text{CO}] = 1$ ).

Przyjmując za podstawę bilansu  $100 \text{ kmol/s}$  strumienia  $W_A$  wyznacz zależność ułamka molowego acetylenu (**b**) w strumieniu  $W_E$  od **n** (**n** - stosunek molowy wytworzonego acetylenu do sadzy ( $W_E[\text{C}_2\text{H}_2]/W_D[\text{C}] = \mathbf{n}$ )).

**Uwaga:** symbol  $W_A[\text{CH}_4]$  oznacza liczbę moli metanu w strumieniu A

### Zadanie 8A

#### Własności tlenków niemetalu

Chlor, siarka oraz fosfor tworzą tlenki na różnych stopniach utlenienia

- Podaj wzory sumaryczne oraz nazwy tlenków wspomnianych pierwiastków występujących na:
  - maksymalnym stopniu utlenienia G
  - na stopniu utlenienia  $G - 2$ .
- Napisz równania reakcji powyższych tlenków z wodą oraz ze stałym NaOH.
- Które z uzyskanych w punkcie b) produktów będą ulegały hydrolizie. Zapisz cząsteczkowo oraz jonowo poszczególne etapy tych reakcji. Jakie będą odczyny środowiska po ich przebiegu?
- Na jednym z przykładów wyjaśnij mechanizm przebiegu reakcji hydrolizy.

Poniżej przedstawiono wartości liczbowe pK dla wybranych kwasów t=20 °C.

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	pK <sub>1</sub> =2,15 ; pK <sub>2</sub> =7,20 ; pK <sub>3</sub> =12,37	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	pK <sub>1</sub> - mocny ; pK <sub>2</sub> = 1,9
H <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	-	pK <sub>1</sub> =1,3 ; pK <sub>2</sub> =6,7	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-	pK <sub>1</sub> =1,9 ; pK <sub>2</sub> = 7,2
HClO <sub>4</sub>	-	mocny	H <sub>2</sub> O	-	pK <sub>w</sub> =14
HClO <sub>3</sub>	-	mocny			
HClO <sub>2</sub>	-	pK =1,94			

## CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne

### Zadanie 1B

#### Analiza spektralna

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 (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>19</sup>F NMR i inne). Poniższe zadanie stanowi przykład wykorzystania niektórych danych spektroskopowych do jednoznacznego przypisania struktur związkom organicznym.

Podaj wzory strukturalne związków **A – F**, wiedząc że są one izomerami zawierającymi tylko węgiel, wodór i tlen, oraz mając do dyspozycji następujące dane spektroskopowe:

Związek	Wybrane, charakterystyczne pasma IR (w cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR: δ w ppm <sup>a</sup> (intensywność względna, multipletowość sygnału)	Pasmo macierzyste w MS (odpowiadające masie cząsteczkowej)
<b>A</b>	1715	1,05 (3, tryplet); 2,05 (3, singlet) 2,4 (2, kwartet)	
<b>B</b>	1725; 2700 – 2900	1,0 (3, tryplet); 1,7 (2, m <sup>b</sup> ); 2,4 (2, m); 9,75 (1, tryplet)	
<b>C</b>		dwa sygnały o stosunku intensywności 1:1, δ = 1,9 i 3,6	72
<b>D</b>	1640;	1,3 (3, tryplet); 3,8 (2, kwartet); 4 - 4,2 (2, m); 6,5 (1, d-d <sup>c</sup> )	
<b>E</b>	1725; 2700 – 2900	1,1 (6, dublet); 2,6 (1, m); 9,5 (1, dublet)	
<b>F</b>	1640 3330(szerokie)	1,5 (3, dublet); 2,5 <sup>d</sup> (1); 4,6 (1,m); 5,2 (2, m); 6,0 (1, m);	

<sup>a</sup> wobec wzorca wewnętrznego TMS (tetrametylosilan), dla którego δ = 0 ppm;

<sup>b</sup> m - sygnał złożony (multiplet); <sup>c</sup> d-d - dublet dubletów (cztery składowe); .

<sup>d</sup> – podane przesunięcie chemiczne dotyczy widma wykonanego w CDCl<sub>3</sub>, wartość ta zależy od użytego rozpuszczalnika, i co więcej, na widmie wykonanym w obecności D<sub>2</sub>O sygnał ten zanika.

### Zadanie 2B

#### Kompleks oktaedryczny

Cząsteczka obojętnego elektrycznie kompleksu platyny(IV):  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2(\text{NH}_3)_2$ , ma symetrię oktaedryczną, typową dla liczby koordynacyjnej 6. Związek ten występuje w różnych odmianach izome-

rycznych. Podaj, jakie typy izomerii są możliwe dla tego połączenia i wymień wszystkie możliwe izomery. *W rozwiązaniu tego zadania, podobnie jak analogicznego zadania z części A, może pomóc zbudowanie prostych modeli przestrzennych  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2(\text{NH}_3)_2$ .*

### Zadanie 3B

#### Kinetyka chemiczna - wyznaczenie stałych szybkości reakcji

Jednym z typowych eksperymentów z kinetyki chemicznej jest polarymetryczne badanie reakcji inwersji sacharozy w środowisku wodnym, z udziałem jonów  $\text{H}^+$  jako katalizatora. W trakcie tej reakcji obserwuje się stopniową zmianę kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego ( $\alpha$ ) od wartości dodatnich (odpowiadających czystej sacharozie) do ujemnych, odpowiadających powstającej równomolowej mieszance glukozy i fruktozy. Przykładowe dane, odpowiadające kinetyce inwersji sacharozy rozpuszczonej w *dużym nadmiarze* 0,5-molowego roztworu kwasu solnego, w temperaturze 298 K, zestawia poniższa tabela:

$t$ [min]	0	180	$\infty$
$\alpha$ [deg]	24,9	5,6	-8,2

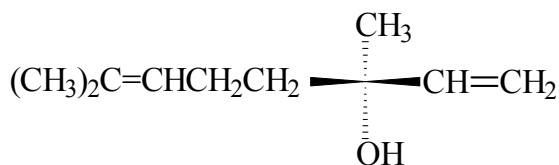
1. Napisz równanie reakcji inwersji sacharozy
2. Na podstawie warunków prowadzenia procesu określ, kinetykę jakiego rzędu można najprawdopodobniej przypisać badanej reakcji
3. Oblicz stałą szybkości tej reakcji
4. Oblicz czas, dla którego płaszczyzna światła spolaryzowanego nie będzie skrzyta o żaden kąt w stosunku do źródła tego światła.

### Zadanie 4B

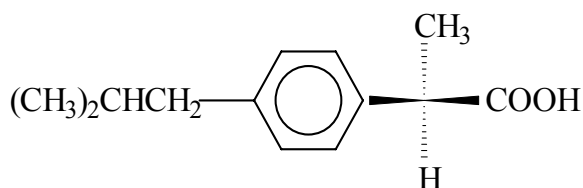
#### Konfiguracja absolutna

Oznacz konfigurację węgla chiralnego w następujących związkach:

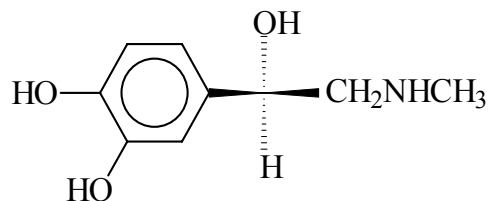
1. linalolu – przyjemnie pachnącym olejku otrzymywanym z kwiatów drzewa pomarańczowego



2. ibuprofenie – leku, którego tylko poniższy enancjomer posiada właściwości przeciwbólowe



3. adrenalinie – hormonie, którego zapewne większe ilości krążą obecnie w twojej krwi (jest to związek, który wydziela się, między innymi w stanie pogotowia do pracy)



### Zadanie 5B

#### **Kinetyka chemiczna - zależność szybkości reakcji od temperatury**

W początkach badań nad kinetyką reakcji chemicznych analizowano wpływ temperatury na otaczające nas procesy naturalne. Sformułowane wtedy empiryczne prawo van't Hoffa mówiło, że szybkość wielu takich reakcji ulega dwu-trzykrotnemu przyspieszeniu przy podwyższeniu temperatury o każde 10°C. Później zależności szybkości od temperatury uzyskały bardziej ogólną postać, dzięki pracom S. Arrheniusa.

1) O czym świadczy zależność stałej szybkości reakcji od temperatury? A o czym świadczyłby brak takiej zależności? Czy można oczekiwać, że szybkość reakcji będzie stale rosła z temperaturą? Odpowiedź uzasadnij.

2) Oblicz energię aktywacji reakcji, jeśli 2,5-krotne zwiększenie jej stałej szybkości dotyczy zmiany temperatury: a) od 0 do 10°C, b) od 10°C do 20°C, c) od 20° do 30°C. Porównaj otrzymane wartości energii aktywacji.

### Zadanie 6B

#### **Reakcje cykloheksenu**

Na cykloheksen podziałano podanymi niżej odczynnikami. Narysuj wzory przestrzenne produktów reakcji (uwzględnij, tam gdzie jest to możliwe, stereospecyfikę reakcji).

- |   |  |
|---|--|
| a) Br <sub>2</sub>                                | b) roztworem KMnO <sub>4</sub> w temp. pokojowej |
| c) O <sub>3</sub> a następnie Zn/H <sub>2</sub> O | d) Cl <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O            |
| e) NBS  | e) NBS a następnie KOH / EtOH                    |

### Zadanie 7B

#### **Wpływ kwasowości na rozpuszczalność osadów i trwałość kompleksów**

Podwyższenie kwasowości roztworu może spowodować rozpuszczenie trudno rozpuszczalnego osadu oraz rozpad kompleksu. Taki przypadek wystąpi, gdy anion trudno rozpuszczalnej soli oraz ligand wchodzący w skład kompleksu są zasadami Brønsteda.

Można to rozpatrzeć na przykładzie trudno rozpuszczalnego CaF<sub>2</sub> i kompleksu AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Oblicz, (a) ile razy wzrośnie rozpuszczalność (stężenie wolnych jonów Ca<sup>2+</sup>) CaF<sub>2</sub> oraz (b) ile razy wzrośnie stężenie wolnych jonów Al<sup>3+</sup> w roztworze zawierającym AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> w stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup> i jony fluorkowe w stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, przy obniżeniu pH z 7 do 2.

Iloczyn rozpuszczalności CaF<sub>2</sub>,  $K_{s0} = 3,2 \cdot 10^{-11}$ ,

stała trwałości kompleksu AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>,  $\beta_6 = 5 \cdot 10^{19}$ ,

stała dysocjacji kwasowej HF,  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-4}$ .

### Zadanie 8B

### Identyfikacja związku nieorganicznego

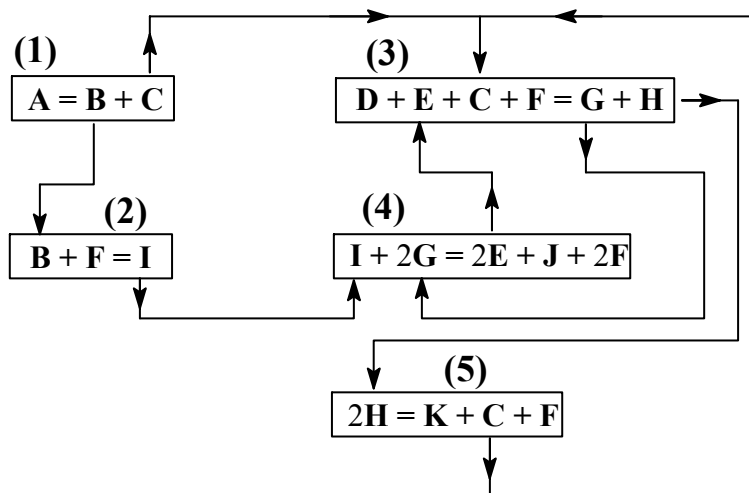
Związek X jest solą tworzącą się w wyniku reakcji wodorotlenku pierwiastka A oraz jednego z podstawowych kwasów.

- W wyniku dodawania do 0,1M roztworu wodnego związku X zasady sodowej, wytrąca się szarozielonofioletowy osad X1, który rozpuszcza się w nadmiarze NaOH z utworzeniem zielonego roztworu X1'.
  - Związek X1 poddany prażeniu w temp. wyższych od 500 °C przechodzi w zielony proszek X2. Wspomniana reakcja jest jedną z wagowych metod oznaczania pierwiastka A.
  - Związek X2 w podwyższonej temperaturze w reakcji w fazie stałej z azotanem(V) sodu oraz węglanem(IV) sodu tworzy produkt X3 w którym pierwiastek A znajduje się na +6 stopniu utlenienia. Produktami tej reakcji są dodatkowo azotan(III) sodu oraz tlenek węgla(IV). W wyniku rozpuszczenia związku X3 w wodzie uzyskuje się charakterystyczne żółte zabarwienie.
  - W trakcie dodawania do 0,1M roztworu wodnego związku X azotanu(V) srebra nie przebiega jakkolwiek zauważalna reakcja.
- a) Podaj wzór chemiczny związku X oraz jego nazwę.
  - b) Podaj wzory oraz nazwy związków X1, X1', X2, X3. Napisz równania reakcji chemicznych zachodzących w trakcie ich tworzenia.
  - c) Napisz i zbilansuj równanie reakcji tworzenia związku X3. Napisz odpowiednie równania reakcji półokwowych przebiegających w tym układzie. Wskaż jaką rolę spełniają w niej poszczególne substraty.

### Zadanie 9B

#### Proces technologiczny

Związek K jest używany w wielu dziedzinach przemysłu. Surowcami w technologicznym procesie otrzymywania tego związku są: solanka, wapień i woda amoniakalna. Poniżej przedstawiono reakcje zachodzące w procesie technologicznym:



Masy molowe występujących w procesie związków wynoszą odpowiednio [g/mol]: **A** = 100, **B** = 56, **C** = 44, **D** = 58,5, **E** = 17, **F** = 18, **G** = 53,5, **H** = 84, **I** = 74, **J** = 111, **K** = 106.

Masy molowe pierwiastków tworzących te związki wynoszą odpowiednio (g/mol): **H** = 1, **C** = 12, **N** = 14, **O** = 16, **Na** = 23, **Cl** = 35,5, **Ca** = 40,

1. Podać wzory związków oznaczonych literami: **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J** i **K**

2. Wyjaśnić jak i dlaczego przebiega proces  $D + E + F = G + H$

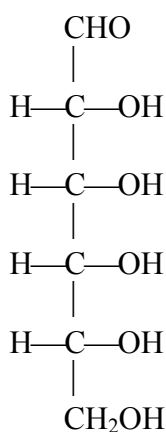


## Etap 0

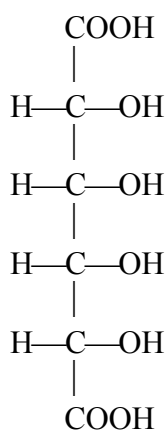
### Rozwiązania zadań teoretycznych

#### CZĘŚĆ A - zadania obowiązkowe

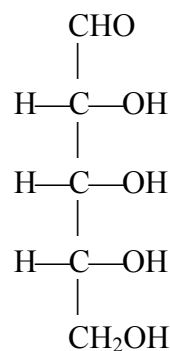
##### Rozwiązanie zadania 1A



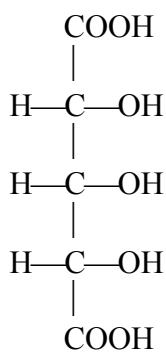
Związek A (D-alloza)



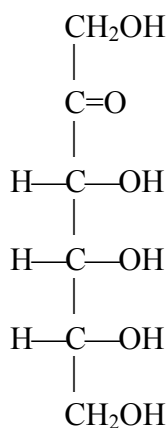
Związek B



Związek C (D-ryboza)

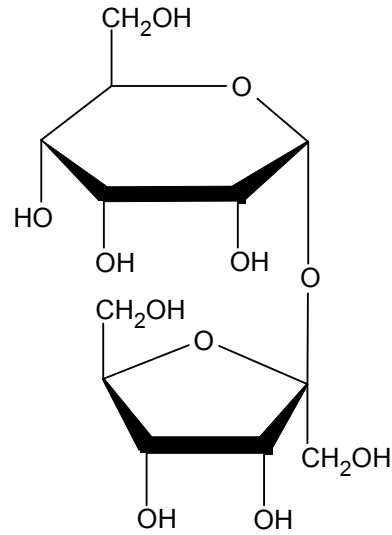


Związek D



Związek E (D-psikoza)



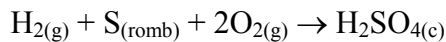


Wzór Haworth'e'a disacharydu:

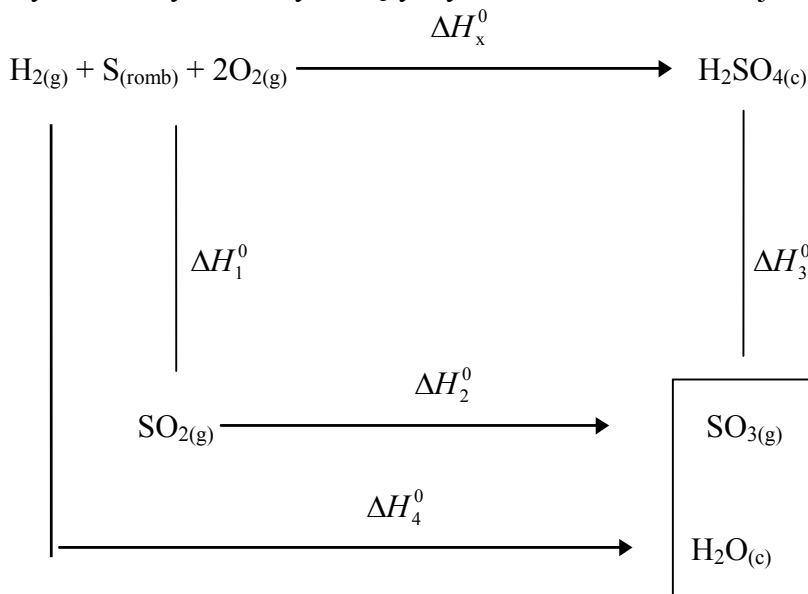
### Rozwiązanie zadania 2A

#### *Termodynamika reakcji chemicznych*

a) Reakcję tworzenia kwasu siarkowego z substancji termodynamicznie prostych przedstawia równanie:



Cykl termodynamiczny służący wyznaczeniu standardowej entalpii tej reakcji ma postać następującą:



z której wynika wyrażenie na szukaną entalpię  $\Delta H_x^0$ :

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 = -811 \text{ kJ/mol H}_2\text{SO}_4.$$

b) Entropia reakcji, której entalpia została obliczona w punkcie a) wyraża się wzorem:

$$\Delta S^0 = S^0(\text{H}_2\text{SO}_4) - S^0(\text{H}_2) - S^0(\text{S}) - 2 \times S^0(\text{O}_2) = -415,6 \text{ J/(mol} \times \text{K)}$$

c) Z termodynamicznego punktu widzenia reakcja przebiega, jeśli towarzyszy temu obniżanie entalpii swobodnej układu, której zmiana związana jest ze zmianą entalpii i entropii układu w sposób następujący:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Relacja ta pokazuje, że korzystna dla przebiegu reakcji jest tendencja do obniżania entalpii układu i do wzrostu jego entropii. Entalpia jest funkcją ściśle związaną z energią wewnętrzną układu ( $H = U + pV$ ) i w dużym stopniu odzwierciedla tendencję do minimalizacji tej energii. Entropia jest miarą liczby sposobów, na jakie energia wewnętrzna  $U$  może się w układzie rozkładać - im więcej takich sposobów, tym wyższa jest entropia, co stanowi drugą tendencję procesów w Przyrodzie. W rozważanym w tym zadaniu przypadku wkład od standardowej entalpii reakcji jest korzystny, natomiast zmiany standardowej entropii przeciwdziałają przebiegowi reakcji. O tym, który czynnik ostatecznie przeważy, gdy obecne są w układzie wszystkie reagenty w stanach standardowych, informuje wartość  $\Delta G^0$ :

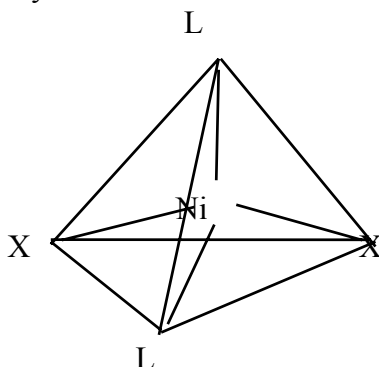
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -811 - 298,15 \times 10^{-3} \times (-415,6) = -687 \text{ kJ/mol H}_2\text{SO}_4$$

Tworzenie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest więc termodynamicznie uprzywilejowane, gdy w układzie obecne są wszystkie reagenty (substraty i produkty), tym bardziej więc będzie uprzywilejowane, gdy w stanie początkowym znajdować się będą tylko substraty.

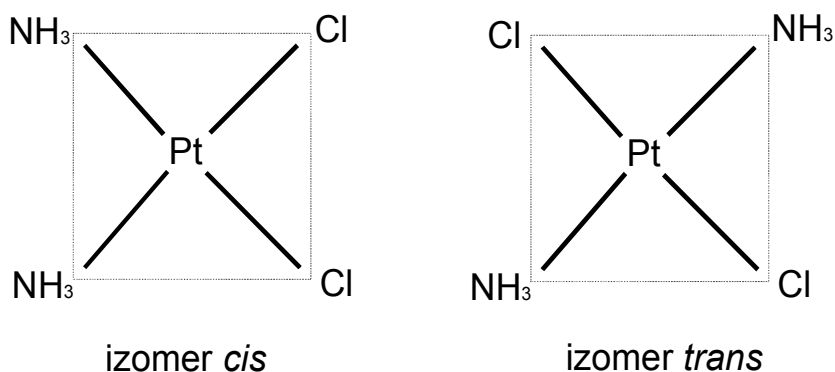
### Rozwiązanie zadania 3A

#### **Budowa związków kompleksowych**

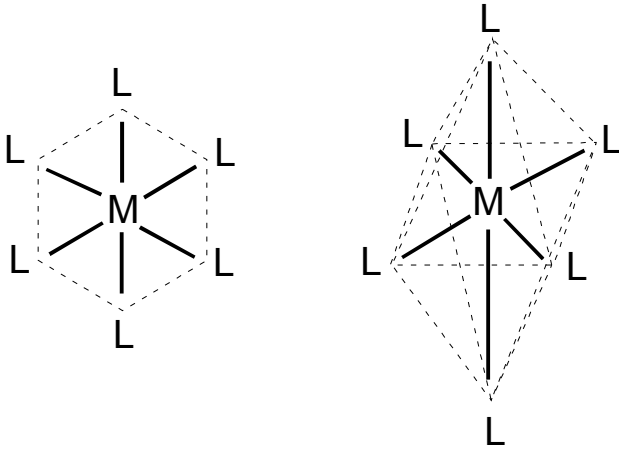
1) Wiadomo, że związki kompleksowe o liczbie koordynacyjnej 4 mogą wykazywać tetraedryczne lub ułożone w płaszczyźnie kwadratowe ułożenie ligandów wokół jonu centralnego. Gdyby kompleks  $\text{NiCl}_2\text{X}_2$  miał strukturę płaską kwadratową, możliwe byłoby wzajemne ułożenie ligandów X (i w konsekwencji Cl) w położeniach sąsiednich (*cis*) lub naprzeciwległych (*trans*). Dla uporządkowania tetraedrycznego wszelkie przestawienia ligandów między narożami tetraedru prowadzą zawsze do takiej samej cząsteczki. Oznacza to, że kompleks  $\text{NiCl}_2\text{X}_2$  ma strukturę tetraedryczną, ponieważ nie ma on żadnych odmian izomerycznych.



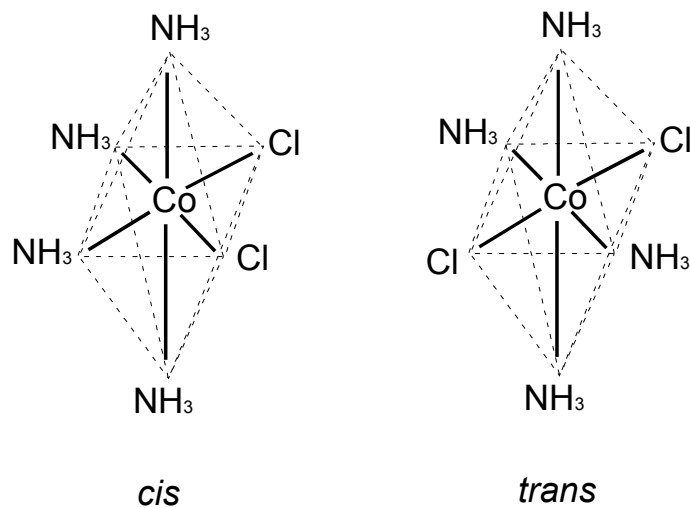
2) Z rozumowania przedstawionego w punkcie 1) wynika, że istnienie dwóch izomerów  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  wskazuje na płaską kwadratową symetrię tych kompleksów, umożliwiającą wystąpienie izomerii geometrycznej (*cis* - *trans*):



3) Opierając się na znanych strukturach związków chemicznych, teoretycznie dla liczby koordynacyjnej 6 można przewidywać przestrzenne uporządkowanie ligandów: płaskie heksagonalne i oktaedryczne:



4) Analizując różne ustawienia ligandów dla przedstawionych wyżej struktur przestrzennych można zauważyć, że w przypadku struktury płaskiej sześciokątnej (heksagonalnej) powinny istnieć trzy izomery (analogiczne do izomerów orto-, meta- i para pochodnych benzenu). Struktura oktaedryczna może prowadzić jedynie do dwóch izomerów (typu *cis-trans*, jak dla struktury płaskiej kwadratowej). Zatem kation kompleksowy  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  ma strukturę oktaedryczną i dlatego występuje w następujących dwóch odmianach izomerycznych:



Należy podkreślić, że w przypadku związków kompleksowych symetria oktaedru jest typowa dla liczby koordynacyjnej 6.

### Rozwiązanie zadania 4A

#### *Reakcja gazowych pierwiastków*

Liczba moli wodorotlenku sodu:  $0,5 \text{ dm}^3 * 0,1 \text{ mol/dm}^3 = 0,05 \text{ mola}$

Stężenie nieprzereagowanego kwasu solnego wynika z wartości pH i wynosi  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .

Liczba moli nieprzereagowanego kwasu solnego:  $0,01 \text{ mol/dm}^3 * 1,5 \text{ dm}^3 = 0,015 \text{ mola}$ .

Całkowita liczba moli kwasu solnego:  $0,05 \text{ mol} + 0,015 \text{ mol} = 0,065 \text{ mola}$ .

Takiej liczbie moli kwasu solnego odpowiada objętość gazów:  $0,065 \text{ mol} * 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 1,456 \text{ dm}^3$ , masa  $0,065 \text{ mol} * 36,5 \text{ g/mol} = 2,373 \text{ g}$  i gęstość  $2,373 \text{ g}/1,456 \text{ dm}^3 = 1,63 \text{ g/dm}^3$ .

Gęstość jest większa od podanej w treści zadania, zatem w mieszaninie musiał być nadmiar wodoru.

Oznaczamy szukaną objętość mieszaniny gazowej jako  $V$ .

Liczba moli gazów w mieszaninie:  $V \text{ dm}^3 / 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .

Liczba moli chloru (dwukrotnie mniejsza od liczby moli kwasu solnego):  $0,065 \text{ mol} / 2 = 0,0325 \text{ moli}$ .

Masa chloru:  $0,0325 \text{ mol} \cdot 71 \text{ g/mol} = 2,31 \text{ g}$

Liczba moli wodoru:  $V / 22,4 \text{ mol} - 0,0325 \text{ mol}$ .

Masa wodoru:  $(V / 22,4 \text{ mol} - 0,0325 \text{ mol}) \cdot 2 \text{ g/mol}$ .

Obliczając gęstość mamy:

$$1 \text{ g/dm}^3 = [2,31 \text{ g} + (V / 22,4 \text{ mol} - 0,0325 \text{ mol}) \cdot 2 \text{ g/mol}] / V$$

$$\text{Stąd } V = 2,46 \text{ dm}^3.$$

### Rozwiązanie zadania 5A

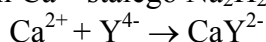
#### *Rozpuszczalność związków żelaza*

1. Wody naturalne mogą zawierać rozpuszczony  $\text{CO}_2$ , co nadaje jej odczyn lekko kwaśny. W czasie gotowania  $\text{CO}_2$  jest usuwany i w rezultacie pH wzrasta.
2. Dla  $\text{pH} = 6$  stężenie  $[\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ .  $[\text{Fe}^{3+}] = K_{s0}/[\text{OH}^-]^3 = 2,5 \cdot 10^{-39}/(10^{-8})^3$ , czyli  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$ . Dla  $\text{pH} = 7$  stężenie  $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ .  $[\text{Fe}^{3+}] = K_{s0}/[\text{OH}^-]^3 = 2,5 \cdot 10^{-39}/(10^{-7})^3$ , czyli  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ mol/dm}^3$ . Stężenie to jest 1000 razy mniejsze niż przy  $\text{pH} = 6$ . Oznacza to, że przy  $\text{pH} = 7$  w roztworze pozostaje tylko 0,1 % rozpuszczalnej formy  $\text{Fe}^{3+}$ , obecnej przy  $\text{pH} = 6$ .
3. a) Rozpuszczalność wzrośnie, ponieważ obniży się pH roztworu (obniża się stężenie jonów  $\text{OH}^-$ ), b) wzrośnie, ponieważ i w tym przypadku obniży się pH roztworu, c) zmaleje, ponieważ pH roztworu wzrośnie, d) wzrośnie, ponieważ jony  $\text{F}^-$  kompleksują jony  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Rozwiązanie zadania 6A

#### *Kompleksy z EDTA*

Po dodaniu do roztworu soli  $\text{Ca}^{2+}$  stałego  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  przebiega reakcja kompleksowania:



Masa molowa  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  wynosi 336 g/mol. Oznacza to, że do roztworu (A) dodano 0,45 milimola EDTA, a do roztworu (B) 0,55 milimola EDTA. Obie próbki zawierały początkowo po 0,50 milimola  $\text{Ca}^{2+}$ .

W rezultacie w roztworze (A) pozostał nadmiar  $\text{Ca}^{2+}$ :  $0,50 \text{ milimola} - 0,45 \text{ milimola} = 0,05 \text{ milimola}$ . Końcowe stężenie  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,05 \text{ milimola} / 50 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

Po dwukrotnym rozcieńczeniu próbki (do  $100 \text{ cm}^3$ )  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,05 \text{ milimola} / 100 \text{ cm}^3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , czyli stężenie obniżyło się dwukrotnie.

W roztworze (B) występuje nadmiar EDTA ( $0,55 \text{ milimola} - 0,50 \text{ milimola} = 0,05 \text{ milimola}$ ).

Stężenie nadmiarowego EDTA  $[\text{Y}^{4-}] = 0,05 \text{ milimola} / 50 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , a stężenie kompleksu  $\text{CaY}^{2-}$  wynosi  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .

$$\beta = [\text{CaY}^{2-}]/([\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]), \text{ stąd } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaY}^{2-}]/(\beta[\text{Y}^{4-}])$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01/(2 \cdot 10^9 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

Po dwukrotnym rozcieńczeniu:  $[\text{Y}^{4-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , a  $[\text{CaY}^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

Po podstawieniu tych wartości do wyrażenia pozwalającego obliczyć  $[\text{Ca}^{2+}]$ :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}/(2 \cdot 10^9 \cdot 5 \cdot 10^{-4}) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

Po rozcieńczeniu roztworu stężenie wolnych jonów  $\text{Ca}^{2+}$  **nie zmieniło się**.

### Rozwiązanie zadania 7A

#### *Półspalanie metanu (Zadanie sponsorowane przez PKN ORLEN w Płocku)*

Założenia:

- $(W_A[\text{CH}_4] - W_E[\text{CH}_4])/W_A[\text{CH}_4] = 0.95$
- $W_D[\text{C}]/W_A[\text{CH}_4] = 0.02$
- $W_E[\text{C}_2\text{H}_2]/W_D[\text{C}] = n$
- $W_E[\text{CO}]/W_E[\text{CH}_4] = 10$
- $W_D[\text{H}_2\text{O}]/W_E[\text{CO}] = 1$
- Podstawa bilansu  $W_A = 100 \text{ kmol/s}$ , skład strumienia  $W_A$ : 38% tlenu i 62% metanu.

SUNSTRATY, kmol/s

PRODUKTY, kmol/s

$\text{CH}_4$	- 62 (z pkt.6)	$\text{C}$	- 1.24	(z pkt.2)
		$\text{H}_2\text{O}$	- 31	(z pkt.5)
$\text{O}_2$	- 38 (z pkt.6)	$\text{CH}_4$	- 3.10	(z pkt.1)
		$\text{C}_2\text{H}_2$	- 1.24n	(z pkt.3)
		$\text{CO}$	- 31	(z pkt.4)
		$\text{CO}_2$	- 7	(z bilansu tlenu)
		$\text{C}_2\text{H}_4$	- 9.83 - 1.24n	(z bilansu węgla)
		$\text{H}_2$	- 67.14 + 1.24n	(z bilansu wodoru)

Bilans O:  $2 \cdot 38 = 31 + 31 + 2 \cdot W_E[\text{CO}_2]$ , $W_E[\text{CO}_2] = 7.$ Bilans C:  $62 = 1.24 + 3.1 + 2 \cdot 1.24n + 31 + 7 + 2W_E[\text{C}_2\text{H}_4]$ , $W_E[\text{C}_2\text{H}_4] = 9.83 - 1.24n$ Bilans H:  $4 \cdot 62 = 4 \cdot 3.1 + 2 \cdot 1.24n + 2 \cdot 31 + 4 \cdot (9.83 - 1.24n) + 2W_E[\text{H}_2]$ , $W_E[\text{H}_2] = 67.14 + 1.24n$ Odp.  $b = 1.24n / (118.07 + 1.24n)$  UWAGA!  $0 \leq n < 7.92$ 

### Rozwiązanie zadania 8A

#### *Własności tlenków niemetalii*

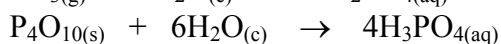
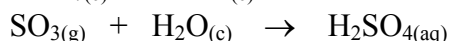
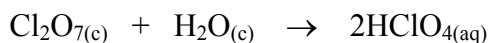
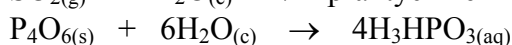
- a) tlenki chloru, siarki oraz fosforu na maksymalnym stopniu utlenienia G:

$\text{Cl}_2\text{O}_7$	-	heptatlenek chloru(VII) ; heptatlenek dichloru
$\text{SO}_3$	-	tritlenek siarki(VI) ; trójlenek siarki
$\text{P}_4\text{O}_{10}$	-	dekatlenek fosforu(V) ; dekatlenek tetrafosforu
$(\text{P}_2\text{O}_5)$	-	pentatlenek fosforu(V) ; pentatlenek difosforu)

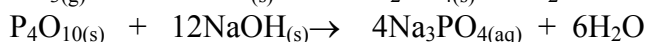
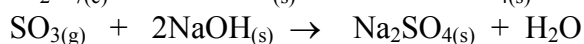
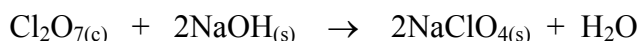
tlenki chloru, siarki oraz fosforu na stopniu utlenienia G - 2:

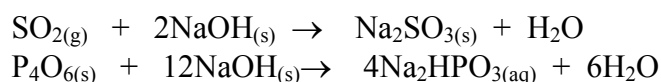
chlor	-	nie istnieje
$\text{SO}_2$	-	ditlenek siarki(IV) ; dwutlenek siarki
$\text{P}_4\text{O}_6$	-	heksatlenek fosforu(III) ; heksatlenek tetrafosforu
$(\text{P}_2\text{O}_3)$	-	tritlenek fosforu(III) ; tritlenek difosforu)

- b) Reakcje z wodą:

 $\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} \rightarrow$  praktycznie nie reaguje, doskonale rozpuszcza się w wodzie

Reakcje ze stałym NaOH:

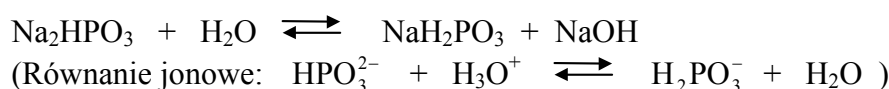
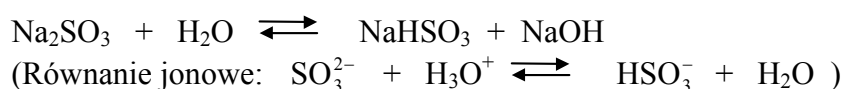
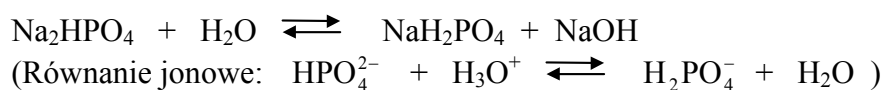
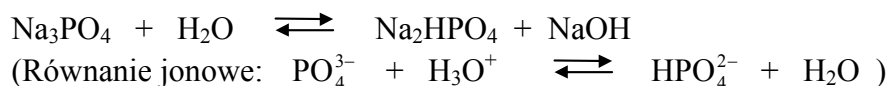




c) Reakcji hydrolizy ulegną:

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  – hydroliza dwustopniowa  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – hydroliza jednostopniowa  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  – hydroliza jednostopniowa

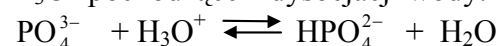
Hydroliza będzie przebiegała w następujących etapach:



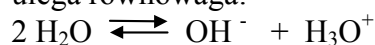
Odczyn środowisk wszystkich przedstawionych powyżej reakcji będą oczywiście zasadowe.

d) Wyjaśnienie przebiegu reakcji hydrolizy na przykładzie stałego  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

Wartość  $\text{pK}_3$  kwasu fosforowego(V) wskazuje że  $\text{HPO}_4^{2-}$  jest kwasem bardzo słabym. W środowisku wodnym występuje więc głównie w postaci niezdysoncjowanej. W momencie rozpuszczenia soli powstaje w roztworze bardzo wiele jonów  $\text{PO}_4^{3-}$ . Obok nich znajdują się jony  $\text{H}_3\text{O}^+$  pochodzące z dysocjacji wody. W wyniku ustalenia się równowagi reakcji



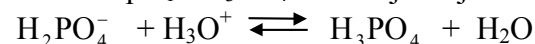
następuje przyłączenie przez jony  $\text{PO}_4^{3-}$  kationów  $\text{H}_3\text{O}^+$  (jony  $\text{OH}^-$  pozostają w roztworze powodując wzrost pH środowiska). Jednocześnie w skutek ubytku części jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ , zaburzeniu ulega równowaga:



Zgodnie z regułą przekory pewna ilość cząsteczek wody ulega rozpadowi aby uzupełnić niedobór kationów  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Podobny proces, aczkolwiek w znacznie mniejszym stopniu, ma miejsce w przypadku tworzenia się jonu  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Wartość  $\text{pK}_1$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wskazuje że jest to kwas średniej mocy. Zatem równowaga reakcji



w środowisku wodnym będzie zdecydowanie przesunięta w lewo.

## CZĘŚĆ B - zadania fakultatywne

### Rozwiązanie zadania 1B

1. Ustalenie wzoru sumarycznego izomerów **A – F]**

Podany w treści zadania skład pierwiastkowy rozpatrywanych związków nie był konieczny, gdyż do takiego samego składu można było dojść na drodze eliminacji, tzn. wykluczając po kolei zawartość dwu atomów azotu, atomu fluoru itd., ale wtedy rozwiązanie zadania wydłużyłoby się niepotrzebnie w czasie. Podana masa cząsteczkowa ogranicza nasze rozumowanie do niedużych cząsteczek o zawartości co najwyżej dwu atomów tlenu w cząsteczce. Jednak wzór o dwu atomach tlenu musimy odrzucić, bo wtedy wzór sumaryczny wyniósłby  $C_3H_4O_2$ , co pozostaje w sprzeczności z danymi NMR, które sugerują raczej związki o zawartości ośmiu atomów wodoru. I rzeczywiście przy założeniu obecności tylko jednego atomu tlenu w cząsteczce otrzymujemy następujący wzór sumaryczny  $C_4H_8O$ , czyli rozpatrujemy związki z indeksem nienasyceń równym 1.

2. Podane w tabeli pasma IR należy zinterpretować następująco:

$\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  – drganie walencyjne  $C=C$ ;

$\sim 1720\text{ cm}^{-1}$  – drganie walencyjne  $C=O$ ;

$\sim 2700 - 2900\text{ cm}^{-1}$  – drganie walencyjne  $C-H$  w grupie formylowej;

$\sim 3330\text{ cm}^{-1}$  – drganie walencyjne  $O-H$

*innych pasm np. pochodzącego od drgania walencyjnego  $C-O$  (alkohole, etery) nie podawano, ponieważ ich zamieszczenie nie ułatwiłoby, a raczej zagmatwało, rozwiązanie zadania.*

Zawartość danych w drugiej kolumnie tabeli należy traktować ściśle. To znaczy np. dla związku **A** stwierdzamy obecność grupy karbonylowej, a wykluczamy obecność grupy aldehydowej (brak pasm  $\sim 2700 - 2900\text{ cm}^{-1}$ ), czyli stwierdzamy że szukanym związkiem musi być keton. Dla takiego wzoru czterowęglowego istnieje tylko jedna struktura ketonu, a mianowicie butan-2-on. A więc ustalamy, że:

**A** – butan-2-on (2-butanon, keton etylowometylowy);

**B** – butanal (aldehyd masłowy);

**E** – 2-metylopropanal (aldehyd izomasłowy).

Do struktury związku **C** dochodzimy raczej drogą eliminacji. Brak wymienionych pasm w podczerwieni oraz symetria wynikająca z pewnej równocенności protonów w widmie NMR sugerują układ cykliczny. Jest to eter, tetrahydrofuran (oksolan).

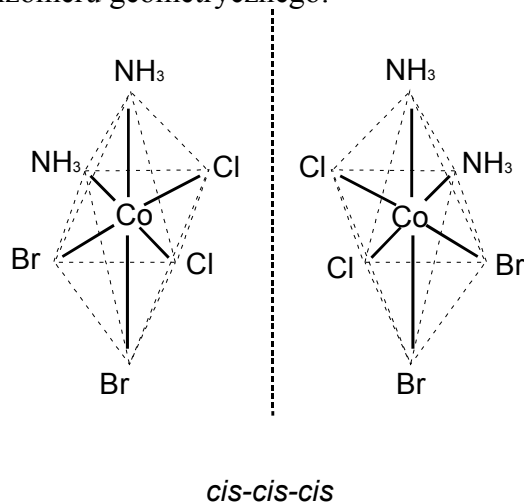
Pozostałe dwa związki zawierają podwójne wiązanie, a związek **F** również grupę hydroksylową. A zatem związek **D** jest eterem. Mamy do wyboru eter etylowowinyloowy lub któryś z trzech izomerów metoksypropenu. Na podstawie widma NMR wybieramy ten pierwszy (brak sygnału singletowego).

Najtrudniejszym przypadkiem jest niewątpliwie alkohol **F**. Po pierwsze szukamy sygnału o intensywności 3, aby ustalić czy w związku występuje końcowa grupa metylova. Znajdujemy taką i stwierdzamy, że występuje ona w postaci dubletu, a więc ustalamy element strukturalny:  $CH_3-HC<$ . Pozostałe dwie wartościowości węgla metynowego możemy zapełnić na dwa sposoby, albo podwójnym wiązaniem, albo łącząc go z grupą hydroksylową oraz etenylową (grupa hydroksylowa nie może być związana z atomami węgla uczestniczącymi w wiązaniu podwójnym). Otrzymujemy alternatywne struktury:  $CH_3-CH=CH-CH_2OH$  oraz  $H_2C=CH-CH(OH)-CH_3$ . Rozróżnienie tych dwu związków nie jest łatwe. Musimy zająć się dokładniej podanymi przesunięciami chemicznymi. Sygnał  $\delta = 4,6\text{ ppm}$  o intensywności 1 wskazuje raczej na drugą strukturę (pozostałe sygnały, nie licząc oczywiście hydroksylowego, o intensywności w sumie 3 to protony przy podwójnym wiązaniu). W strukturze pierwszej dla grupy  $CH_2$  należałoby się spodziewać sygnału w wyższym polu (o mniejszej wartości  $\delta$ ) niż  $4,6\text{ ppm}$  (ok.  $4,2\text{ ppm}$ ), a wśród danych w tabeli intensywność 2 posiada multiplet przy  $\delta = 5,2\text{ ppm}$  niepasujący do tej wartości, tym bardziej że wtedy sygnał  $\delta = 4,6\text{ ppm}$  musiałby być przyporządkowany protonowi przy podwójnym wiązaniu, co byłoby wyraźnie niepoprawne dla takiej struktury. Ostateczny wniosek: związek **F** to but-3-en-2-ol.

### Rozwiązanie zadania 2B

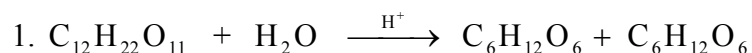
Po pierwsze, cząsteczka  $PtCl_2Br_2(NH_3)_2$  wykazuje izomerię geometryczną. Można wyróżnić 5 takich izomerów: 1) cis(Cl)-cis(Br)-trans( $NH_3$ ), 2) cis(Cl)-trans(Br)-cis( $NH_3$ ), 3) trans(Cl)-cis(Br)-cis( $NH_3$ ), 4) trans(Cl)-trans(Br)-trans( $NH_3$ ), 5) cis(Cl)-cis(Br)-cis( $NH_3$ ).

Ostatni izomer, dla którego wszystkie podstawniki występują w konfiguracjach *cis*, w przeciwieństwie do pozostałych odmian nie ma żadnego elementu symetrii. Jest to wystarczający warunek, aby cząsteczka taka, jako chiralna, prowadziła do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Możliwa jest więc izomeria optyczna tego izomeru geometrycznego:



*Uwaga:* warunkiem *dostatecznym* wystąpienia czynności optycznej substancji nie jest nieobecność jakichkolwiek elementów symetrii w cząsteczkach, wystarczy bowiem *dyssymetria*, czyli nieobecność tzw. *niewłaściwych osi obrotu*, których szczególnym przypadkiem są: płaszczyzna symetrii i środek symetrii. Innymi słowy, obecność choćby jednego tych dwóch elementów symetrii wyklucza czynność optyczną, co ma miejsce dla pozostałych izomerów.

### Rozwiązanie zadania 3B



2. Dla przedstawionej reakcji najbardziej prawdopodobna wydaje się kinetyka 1. lub 2. rzędu. Nawet jeśli jest to reakcja rzędu drugiego - pierwszego względem cukru i pierwszego względem wody, to duży nadmiar tego drugiego substratu powoduje iż jego stężenie w trakcie reakcji praktycznie nie ulega zmianie, a zatem możemy równanie kinetyczne przekształcić w następujący sposób:

$$\text{szybkość} = k_{11} \cdot [\text{cukier}] \cdot [\text{woda}] = k \cdot [\text{cukier}]$$

Taką reakcję nazywamy reakcją pseudo-pierwszego rzędu, a więc stężenie cukru podlega praktycznie takim zmianom w czasie, jak dla reakcji rzędu pierwszego. Badania inwersji sacharozy potwierdzają takie przypuszczenia, a wyznaczana z eksperymentu stała szybkości jest tożsama z wielkością  $k$  z powyższego równania.

3. Typowa analiza danych kinetycznych, odwołujących się do pomiarów wielkości, stanowiącej sumaryczny proporcjonalny wkład od poszczególnych składników mieszaniny polega na analizie relacji:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}$$

gdzie  $c(t)$  oznacza stężenie substratu po dowolnym czasie  $t$ , a  $c_0$  jest początkowym (dla  $t=0$ ) stężeniem substratu.

Dla kinetyki pierwszego (lub pseudo-pierwszego) rzędu prawdziwa jest następująca zależność stężenia substratu od czasu:



$$\frac{c(t)}{c_0} = e^{-kt}$$

Po połączeniu obu równań i zlogarytmowaniu otrzymujemy wyrażenie na stałą szybkości:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}\right)}{t} = \frac{\ln\left(\frac{24,9 + 8,2}{5,6 + 8,2}\right)}{180} = 4,87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

4. Brak skrzywienia płaszczyzny światła spolaryzowanego oznacza, innymi słowy, że wartość  $\alpha_t = 0$ . Z powyższych zależności otrzymujemy wyrażenie na czas, w którym ta sytuacja nastąpi:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty}\right)}{k} = \frac{\ln\left(\frac{-8,2 - 24,9}{-8,2}\right)}{4,87 \times 10^{-3}} \cong 287 \text{ min}$$

### **Rozwiązanie zadania 4B**

1. S      2. R      3. R

### **Rozwiązanie zadania 5B**

1. Zależność szybkości reakcji od temperatury oznacza, że nie wszystkie cząsteczki substratów dysponują dostateczną energią, aby przy ich oddziaływaniu doszło do przemiany chemicznej. Reaguje tylko ta część zbioru cząsteczek, która charakteryzuje się energią co najmniej równą tej minimalnej, która jest potrzebna do efektywnego oddziaływania w akcie zderzenia. Innymi słowy, potrzebna jest wstępna aktywacja cząsteczek i dlatego tę minimalną, potrzebną dlań energię, nazywamy energią aktywacji. Im wyższa jest temperatura, (czyli energia kinetyczna zbioru reagujących cząstek), tym większy ich ułamek dysponuje energią co najmniej równą energii aktywacji i dlatego szybkość reakcji rośnie z temperaturą.

Innymi słowy, istnienie zależności szybkości reakcji od temperatury dowodzi istnienia energii aktywacji. Tak więc brak takiej zależności oznaczałoby, że cząsteczki nie wymagają wstępnej aktywacji, czyli energia aktywacji takiej reakcji wynosiłaby zero. Procesy takie (zwane bezaktywacyjnymi) istnieją, choć zdarzają się rzadko.

Szybkość elementarnej, jednoetapowej reakcji teoretycznie powinna rosnąć z temperaturą, dopóki wszystkie cząsteczki nie uzyskają energii co najmniej równej energii aktywacji. Ale w praktyce w znacznie podwyższonej temperaturze może dojść do ubocznego rozkładu substratów, co zmniejszy szybkość zasadniczej reakcji z ich udziałem. Analogiczna sytuacja może mieć miejsce także dla wieloetapowych, skomplikowanych sekwencji reakcji. Dlatego wniosek odnośnie wzrostu szybkości reakcji z temperaturą jest generalnie prawdziwy tylko dla prostych reakcji w ograniczonym zakresie temperatur.

2) Zależność Arrheniusa postuluje wykładniczy wzrost *stałej szybkości* reakcji z temperaturą:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

gdzie czynnik  $A$  jest z założenia niezależny od temperatury, a stała gazowa  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\times\text{K})$ . Po zlogarytmowaniu tego równania:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

zapisaniu go dla dwóch temperatur  $T_1$  i  $T_2$ , połączeniu obu wyrażeń i przekształceniu otrzymujemy zależność pozwalającą na wyznaczenie energii aktywacji:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln(k_2 / k_1)$$

Po podstawieniu ustalonych danych z zadania ( $k_2/k_1 = 2,5$ ;  $T_2 - T_1 = 10 \text{ K}$ ) wzór ten można przedstawić w postaci:

$$E_a = 0,7618 \times T_1 T_2 \quad [\text{J/mol}]$$

Dla poszczególnych przypadków (temperatur  $T_1$  i  $T_2$ ) otrzymujemy następujące wartości  $E_a$ :

a)  $T_1 = 273,15 \text{ K}$  ;  $T_2 = 283,15 \text{ K}$

$$E_a = 58,92 \text{ kJ/mol}$$

b)  $T_1 = 283,15 \text{ K}$  ;  $T_2 = 293,15 \text{ K}$

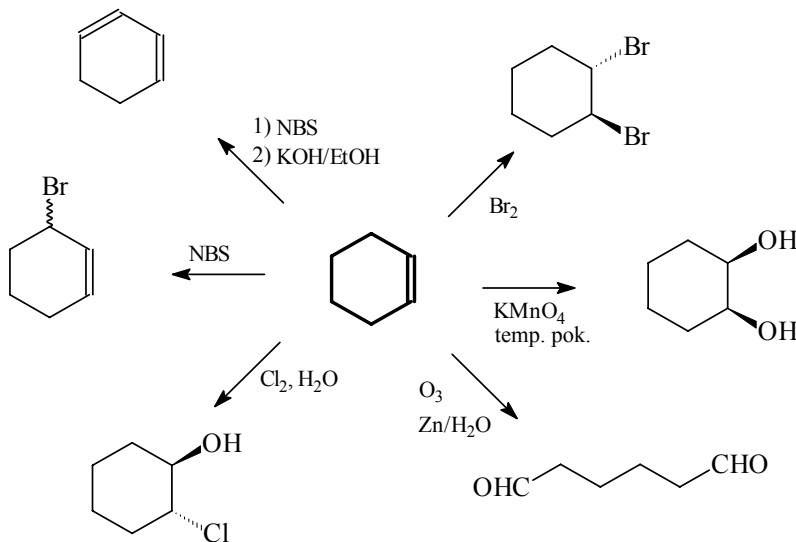
$$E_a = 63,23 \text{ kJ/mol}$$

c)  $T_1 = 293,15 \text{ K}$  ;  $T_2 = 303,15 \text{ K}$

$$E_a = 67,70 \text{ kJ/mol}$$

W ten sposób dowiedziałaś(-eś) się, że typowe wartości energii aktywacji dla procesów o kinetyce opisywanej historycznym prawem van't Hoffa są rzędu 60 kJ/mol.

### Rozwiązanie zadania 6B



### Rozwiązanie zadania 7B

(a)  $\text{CaF}_2$

Przy  $\text{pH} = 7$ , jony  $\text{F}^-$  nie są związane z jonami  $\text{H}^+$ .

Rozpuszczalność  $\text{CaF}_2$ ,  $S = [\text{Ca}^{2+}] = 1/2[\text{F}^-]$

$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$\text{Stąd } S = (K_{s0}/4)^{1/3} = (3,2 \cdot 10^{-11}/4)^{1/3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Przy  $\text{pH} = 2$  część jonów  $\text{F}^-$  jest związana w kwas  $\text{HF}$ . Stąd:

$$2S = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] (1 + [\text{H}^+]/K_a); [\text{F}^-] = 2S/(1 + [\text{H}^+]/K_a)$$

Po podstawieniu do wyrażenia na  $K_{s0}$ :

$$4S^3 = K_{s0} (1 + [\text{H}^+]/K_a)^2$$

$$S = (K_{s0} (1 + [\text{H}^+]/K_a)^2 / 4)^{1/3}$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Stężenie wolnych jonów  $\text{Ca}^{2+}$  wzrosło 6,5 raza.

(b)  $\text{AlF}_6^{3-}$

Ponieważ  $\beta_6 = [\text{AlF}_6^{3-}]/([\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6)$ ,

więc  $[\text{Al}^{3+}] = [\text{AlF}_6^{3-}]/(\beta_6[\text{F}^-]^6)$

Dla pH = 7 zakładamy, jak poprzednio, że jony  $\text{F}^-$  nie wiążą się z jonami  $\text{H}^+$  i  $[\text{F}^-] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

Po podstawieniu danych liczbowych otrzymujemy:

$$[\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-16} \text{ mol/dm}^3$$

Przy pH = 2:  $[\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] (1 + [\text{H}^+]/K_a) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

$$[\text{F}^-] = 0,1 / (1 + [\text{H}^+]/K_a) = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Po podstawieniu danych liczbowych do wyrażenia opisującego  $[\text{Al}^{3+}]$ , otrzymujemy:

$$[\text{Al}^{3+}] = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

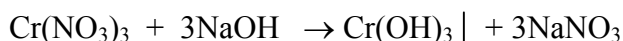
Stężenie wolnych jonów  $\text{Al}^{3+}$  wzrosło  $2,3 \cdot 10^7$  razy.

### Rozwiązanie zadania 8B

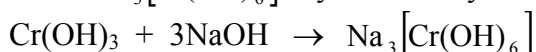
a) Poszukiwany związek X to  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  czyli azotan(V) chromu(III).

b)

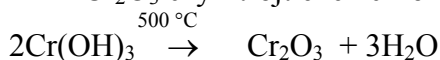
X1 -  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  czyli wodorotlenek chromu(III) powstający w wyniku reakcji



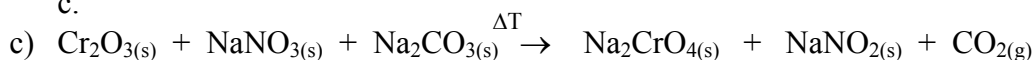
X1' -  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  czyli sześciohydrosochromian(III) sodu powstający w wyniku reakcji



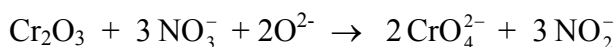
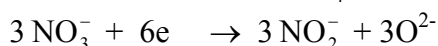
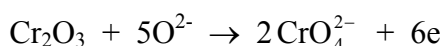
X2 -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  czyli trójtlenek chromu(III) powstający w wyniku reakcji



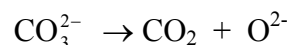
X3 -  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  czyli chromian(VI) disodu powstający w wyniku reakcji przedstawionej w punkcie c.



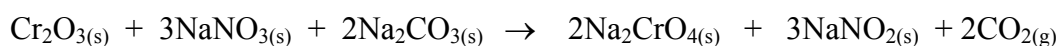
Reakcje półwkowe:



W powyższych reakcjach  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  jest reduktorem, zaś  $\text{NO}_3^-$  utleniaczem. Z sumarycznego równania wynika, że reakcja powyższa przebiegnie jeżeli w środowisku reakcji znajdzie się donor ligandów tlenkowych  $\text{O}^{2-}$  spełniający funkcję zasady. Takim donorem jest tutaj anion  $\text{CO}_3^{2-}$  ulegający rozkładowi według schematu:



Po wymnożeniu powyższego równania przez 2 i zsumowaniu z równaniem poprzednim uzyskujemy równanie końcowe:



Równania półwkowe wskazują jednocześnie, że zarówno  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  jak i  $\text{NO}_3^-$  nie pełnią w tych reakcjach czystej roli reduktora (dawcy elektronów) oraz utleniacza (biorcy elektronów).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  jest

jednocześnie biorąc ligandów tlenkowych (czyli kwasem) zaś  $\text{NO}_3^-$  dawcą ligandów  $\text{O}^{2-}$  czyli zasadą.

### Rozwiązanie zadania 9B

Z treści zadania wynika, że w procesie surowcami są:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_3$  i  $\text{CaCO}_3$ . Po obliczeniu mas molowych pozwala to na identyfikację związków **A** =  $\text{CaCO}_3$ , **D** =  $\text{NaCl}$  i **E** =  $\text{NH}_3$ , a masa molowa 18, sugeruje **F** =  $\text{H}_2\text{O}$ . Jeżeli  $\text{CaCO}_3$  rozkłada się na B i C (1) to można przypuścić, że to  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$  i przez obliczenie mas molowych potwierdzić, że **B** =  $\text{CaO}$  i **C** =  $\text{CO}_2$ . Oczywiście stają się więc, że produkt reakcji tlenku wapnia z wodą (2) to **I** =  $\text{Ca(OH)}_2$ . Związek G w reakcji z wodorotlenkiem wapnia daje amoniak (4), co sugeruje, że to sól amonowa, a masa molowa pozwala stwierdzić, że **G** =  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Z bilansu równania (4) wynika **J** =  $\text{CaCl}_2$ . Po zbilansowaniu równania (3) otrzymujemy, że **H** =  $\text{NaHCO}_3$ , a po zbilansowaniu równania (5), że **K** =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Dopuszczalny jest też każdy inny, logiczny tok rozumowania.

Opisany proces to metoda Solvay'a otrzymywania węgla sodu:

1.  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
2.  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$
3.  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
4.  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$
5.  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Proces:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  polega na wprowadzaniu dwutlenku węgla do nasyconego amoniakiem roztworu chlorku sodu. Reakcja przebiega w pożądanym kierunku ponieważ wodorowęglan sodu, jako najtrudniej rozpuszczalny z reagentów, krystalizuje i może być usuwany z mieszaniny reakcyjnej.