



ETAP I

25.11.2023

Zadania teoretyczne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 11:00 – 16:00

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

PUNKTACJA KOŃCOWA: Suma – 100 pkt.

Zad.1–15 pkt., Zad.2–20 pkt., Zad.3–25 pkt., Zad.4–20 pkt., Zad.5–20 pkt.,

ZADANIE 1

Wyznaczanie rzędów reakcji chemicznych

I.

Jedną z metod wyznaczania rzędów reakcji polega na analizie zależności szybkości początkowej reakcji od stężeń reagentów.

W laboratorium przeprowadzono następującą reakcję chemiczną:



gdzie $a - e$ to współczynniki stechiometryczne.

W takich samych warunkach przeprowadzono cztery doświadczenia chemiczne, w wyniku których wyznaczono początkowe szybkości tej reakcji v dla różnych początkowych stężeń substratów:

doświadczenie	$[\text{HgCl}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	v [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]
1	0,0836	0,202	$0,52\cdot 10^{-4}$
2	0,0316	0,514	$1,27\cdot 10^{-4}$
3	0,0418	0,404	$1,06\cdot 10^{-4}$
4	0,0836	0,404	$2,08\cdot 10^{-4}$

Polecenia:

- (1 m.) Określ współczynniki stechiometryczne $a - e$ reakcji.
- (4 m.) Za pomocą odpowiednich obliczeń wyznacz cząstkowy rząd tej reakcji względem każdego z substratów oraz całkowity rząd tej reakcji. Pokaż sposób rozumowania.
- (2 m.) Oblicz stałą szybkości tej reakcji (nie zapomnij o podaniu jej jednostki!).

- d. (3 m.) Jaka minimalna liczba doświadczeń (polegających na pomiarze szybkości początkowej w funkcji stężenia początkowego substratów) jest konieczna, aby wyznaczyć całkowity rząd dowolnej reakcji z dwoma substratami oraz stałą szybkości takiej reakcji?
Założ, że szybkość reakcji zależy tylko od stężenia substratów, czyli produkty reakcji nie wpływają na jej szybkość. Odpowiedź uzasadnij.
- e. (1 m.) Zaproponuj i uzasadnij ogólny wzór na minimalną liczbę doświadczeń **M** niezbędnych do wyznaczenia rzędu reakcji, zakładając, jak powyżej, że liczba substratów danej reakcji to **S** a szybkość reakcji zależy tylko od stężenia substratów.
- f. (2 m.) Jak zmieni się początkowa szybkość podanej w zadaniu reakcji dla doświadczenia 1, jeśli początkowe stężenie HgCl_2 wzrośnie dwukrotnie, a początkowe stężenie $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ zmaleje dwukrotnie? Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.

II.

Inna metoda wyznaczania rzędów reakcji polega na analizie zmiany stężenia reagentów w czasie.

Dla nieodwracalnej reakcji rozkładu amoniaku w pewnej temperaturze badano zależność jego ilości [mol] od czasu dla różnych stężeń początkowych:

$t = 0 \text{ s}$	$t = 1 \text{ s}$	$t = 2 \text{ s}$	$t = 3 \text{ s}$	$t = 4 \text{ s}$	$t = 5 \text{ s}$
1,50	1,19	0,945	0,75	0,60	0,47
3,50	2,78	2,21	1,75	1,39	1,10
4,50	3,57	2,84	2,25	1,79	1,42

- g. (3 m.) Określ rząd tej reakcji, pokazując sposób rozumowania i wyznacz jej stałą szybkości.

ZADANIE 2

Zieleń Rinmanna i inne związki

Uczeń otrzymał butelkę z wodnym roztworem **R1** z uszkodzoną etykietą. Udało mu się z niej odczytać tylko fragment nazwy związku – „azotan(V)”. W celu identyfikacji kationu tej soli po jej dysocjacji w roztworze oraz poznania jego właściwości chemicznych uczeń wykonał szereg doświadczeń i dokonał obserwacji opisanych poniżej.

- I) W reakcji z roztworem amoniaku o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ strąca się osad związku **A**, który roztwarza się podczas dodawania nadmiaru amoniaku dając bezbarwny roztwór.
- II) W wyniku nasycania obojętnego roztworu **R1** siarkowodorem strąca się biały osad związku **B**, który prażony z dodatkiem niewielkiej ilości $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ przy dostępie powietrza tworzy związek **C**, nazywany zielenią Rinmanna. Związek ten należy do grupy spineli (o wzorze ogólnym AB_2O_4) i zawiera w swoim składzie 47,7%_{mas.} kobaltu.

- III) W celu określenia stężenia soli w roztworze **R1**, za pomocą pipety miarowej pobrano 20 ml roztworu i przeniesiono do zlewki, rozcieńczono wodą, dodano niewielką ilość amoniaku (doprowadzając pH roztworu do około 7,5) i dodano w nadmiarze 10%-owy roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Biały krystaliczny osad bezwodnej soli **D** odsączono, przemyto i wysuszono w temperaturze 110°C . Masa soli **D** wyniosła 6,08 g. W wyniku prażenia związku **D** w temperaturze 950°C powstaje związek **E**, a procesowi towarzyszy 14,6%-owy ubytek masy.
- IV) W wyniku prażenia związku **B** w powietrzu otrzymano związek **F1**, posiadający strukturę wurcytu. W wyniku ogrzewania próbki związku **F1** o masie 6,43 g w wyższej temperaturze nastąpiła zmiana zabarwienia z białego na żółte, a w produktach stwierdzono obecność niestechiometrycznego związku **F2**. Wygrzewaniu związku **F1** towarzyszyło wydzielenie tlenu, który przepuszczono przez kolumnę zawierającą wiórki metalicznej miedzi ogrzanej do temperatury około 200°C . Stwierdzono, że miedź pokryła się czarnym nalotem, a jej masa wzrosła o 76,2 mg.
- V) W wyniku ogrzewania w podwyższonej temperaturze związku **F1** z tlenkiem cezu (zmieszanych w stosunku molowym 1:1) powstaje krystaliczna sól **G**, w której aniony mają formę skończonych łańcuchów, a atom centralny ma koordynację zarówno płaską trójkątną, jak i czworościenną.

Polecenia:

- a. (1 m.) Podaj nazwę soli w roztworze **R1**.
- b. (3 m.) Napisz uzgodnione równania reakcji (w formie jonowej skróconej) zachodzących pomiędzy składnikami roztworu **R1** a amoniakiem. Podaj nazwę jonu kompleksowego (o liczbie koordynacyjnej 4) powstającego po dodaniu nadmiaru amoniaku.
- c. (2 m.) Podaj wzór sumaryczny soli **C**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- d. (2 m.) Podaj wzory sumaryczne soli **D** i **E**.
- e. (2 m.) Oblicz stężenie molowe soli w roztworze **R1**.
- f. (3 m.) Ustal stechiometrię związku **F2**. Przedstaw stosowne obliczenia.
- g. (2 m.) Narysuj budowę anionu w soli **G**, w którego składzie znajdują się cztery atomy centralne, sześć mostkowych ligandów tlenkowych oraz terminalne (końcowe) ligandy tlenkowe.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ oraz podane wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00; Mg – 24,31; Al – 26,98; Co – 58,93; P – 30,97; Fe – 55,84; Cu – 63,55; Zn – 65,39; Cd – 112,4; Sn – 118,7; Pb – 207,2

ZADANIE 3

Dziura ozonowa

Negatywny wpływ halogenopochodnych węglowodorów (głównie chloro- i bromopochodnych) na zawartość ozonu w atmosferze odkryto już kilkadziesiąt lat temu. Dzięki podpisanemu w 1987 roku Protokołowi Montrealskiemu znacząco obniżono emisję tych związków do atmosfery i sukcesywnie, od około dwudziestu lat, obserwuje się spadek ich stężenia tego typu związków w atmosferze. Chroniąca życie na Ziemi warstwa ozonu (tzw. ozonosfera) występuje w stratosferze. Na potrzeby zadania przyjmijmy, że jej granice znajdują się na wysokości 15 km (dolna) i 35 km (górna) nad powierzchnią Ziemi.

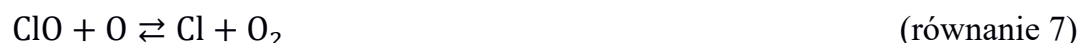
Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego ($h\nu$) zachodzi tworzenie, a także rozkład ozonu:



Z udziałem promieniowania UV rozkładowi ulegają także zawarte w atmosferze halogenopochodne węglowodorów, np:



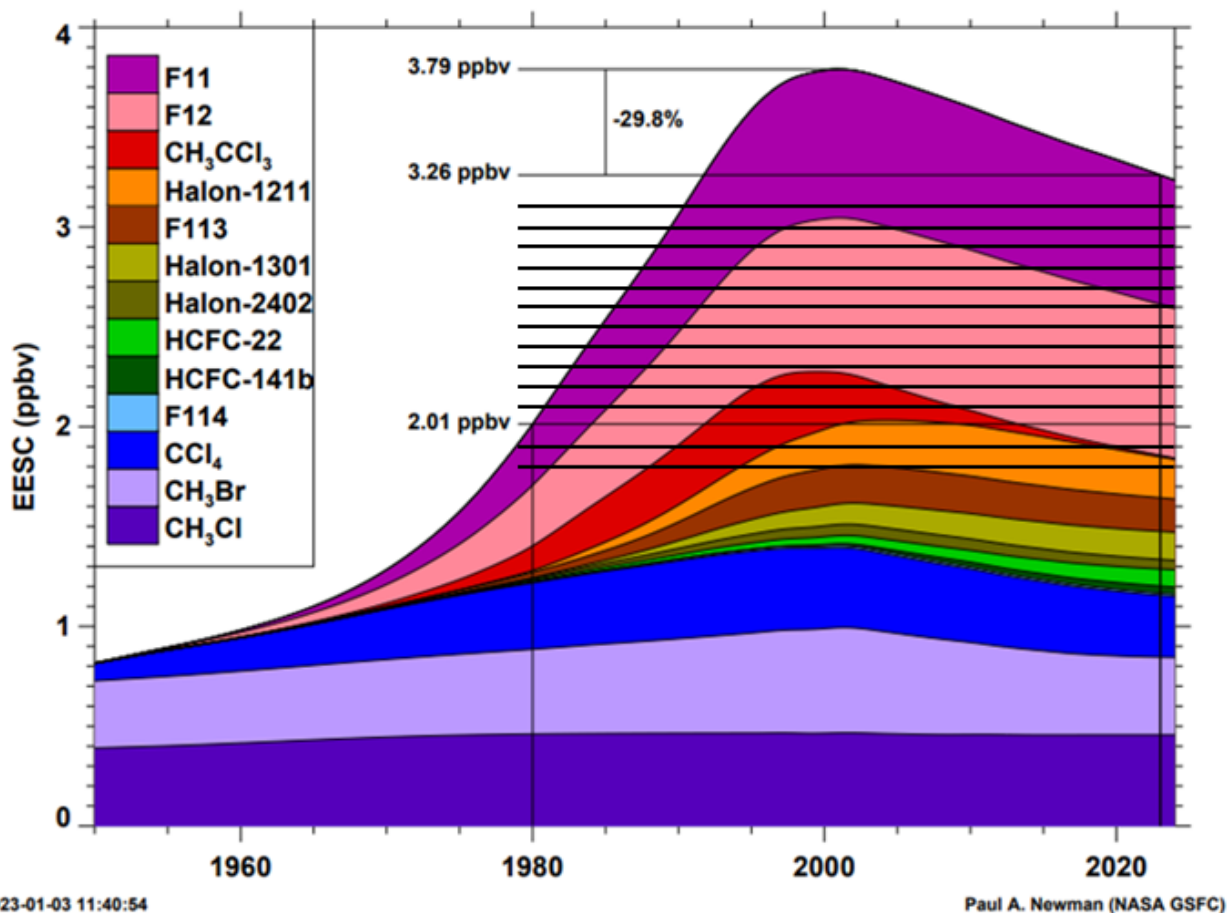
Powstające w tym procesie atomy chloru reagują z cząsteczkami ozonu. Proces ten można opisać wg uproszczonego mechanizmu:



Zawartości halogenopochodnych węglowodorów (o wzorach i skrótach nazw podanych w legendzie) w ozonosferze w ciągu lat, przedstawione są na wykresie poniżej. Dane dla roku 2022 są zaznaczone pionową linią po prawej stronie tuż przy końcu wykresu.

Jednostka EESC (ppbv) opisuje ilość chloru lub bromu, która jest uwalniana w wyniku rozkładu danej halogenopochodnej węglowodoru (spójrz np. na równanie 5). Przyjmijmy, że:

$$1 \text{ EESC} = \frac{1 \text{ objętość (atomowego) chloru lub bromu}}{10^9 \text{ objętości powietrza}}$$



Polecenia:

- (2 m.) Wyjaśnij czym jest rodnik. Spośród podanych wzorów cząsteczek: Cl_2 , O_2 , Cl_2O , Cl_2O_3 , ClO_2 wybierz (wszystkie) ten(te), który(e) jest(są) rodnikiem(ami).
- (2 m.) Stężenie ozonu w stratosferze nie jest stałe. Zależy ono od wielu czynników. W pewnym obszarze, na 10^6 cząsteczek i atomów w powietrzu ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar} + \text{inne}$) przypada 10 cząsteczek ozonu. Ciśnienie cząstkowe wywierane przez azot na tym obszarze jest równe 35 mbarów. Oblicz ciśnienie cząstkowe wywierane przez ozon.
- (4 m.) Freon F-12 to nazwa jednego ze związków zawierających chlor, który niszczy warstwę ozonową. Oblicz objętość obecnego w ozonosferze w roku 2000 *atomowego* chloru, który powstał w wyniku rozkładu tego konkretnego związku.
- (3 m.) Jeden atom chloru potrafi przyczynić się do rozkładu 10^5 cząsteczek ozonu. Przyjmując w obliczeniach tę proporcję ($1:10^5$), oblicz liczbę cząsteczek ozonu, który potencjalnie mógłby przereagować z całą ilością chloru pochodzącego z rozkładu CH_3Cl obecnego w ozonosferze, w roku 2022. W obliczeniach przyjmij ciśnienie ozonu równe 100 nbarów ($1 \text{ nbar} = 10^{-9} \text{ bara}$) oraz temperaturę -40°C .

W pkt. c. i d. podczas obliczeń przyjmij, że Ziemia jest kulą o promieniu 6371 km otoczoną atmosferą, której warstwy mają stałą grubość. Jeśli masz problemy z widzeniem barwnym, zaznacz na wykresie te obszary, które analizujesz.

Podane są wartości standardowych molowych entalpii tworzenia oraz standardowych molowych entropii (dla 1 bara oraz 25 °C) wybranych substancji:

Wzór	$\Delta H_{\text{tw}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{\text{m}}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
O	249,2	161,1
O ₂		205,2
O ₃	142,7	238,9

- e. (3 m.) Na podstawie danych zawartych w tabeli oblicz wartość i podaj znak (+ lub -) efektu energetycznego (efektu cieplnego procesu w warunkach 1 bara oraz 25°C) związanego z reakcją opisywaną równaniem 6, wiedząc że w reakcji opisywanej równaniem 7 wydziela się 229,1 kJ · mol_{ClO}⁻¹ energii na sposób ciepła.
- f. (4 m.) Na podstawie zmian wartości funkcji termodynamicznych w reakcji opisywanej równaniem 2 określ (dla ciśnienia 1 bar oraz temperatury 25°C; na podstawie obliczeń) jej preferowany kierunek (rozkład lub synteza ozonu).

Informacje dodatkowe:

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe.

Proporcje azotu do tlenu i argonu w ozonosferze są takie jak w atmosferze przy powierzchni Ziemi (odpowiednio 78,1%_{mol}; 21,0%_{mol}; 0,9%_{mol}).

Przyjmij, że z jednej cząsteczki freonu uwalniany jest tylko jeden atom chloru, którego ciśnienie jest na tyle niskie, że występuje w postaci jednoatomowej (lub w układach zawierających w cząsteczkach tylko jeden atom chloru, np. ClO).

$$G = H - T \cdot S; \Delta U = Q + W; H = U + pV; \Delta S \geq \frac{Q}{T}; V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

Cl – 35,45; O – 16,00; N – 14,01; C – 12,01; H – 1,008

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}; \quad N_{\text{A}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

ZADANIE 4

Tłusta papużka na drzewie chanfuta

- I. Trójstearynian glicerolu ($C_{57}H_{110}O_6$) poddano **częściowej** hydrolizie, oddzielając frakcję rozpuszczalną w rozcieńczonym wodnym roztworze NaOH. Stwierdzono, że pozostałość zawierała cztery produkty **A**, **B**, **C**, i **D**, z czego **A** i **C** występowały w formie racematów, a masa molowa **A** była większa niż **D**.
- II. W południowoafrykańskim drzewie chanfuta występuje nienasycony kwas tłuszczowy **E**. W wyniku jego utleniania za pomocą $KMnO_4$ powstają równomolowo trzy produkty, w tym dwa kwasy dwukarboksylowe ($HOOC(CH_2)_nCOOH$) o zawartości węgla $34,62\%_{mas.}$ i $57,45\%_{mas.}$. W wyniku katalitycznego uwodornienia jednego mola kwasu **E** zużywane są trzy mole wodoru i tworzy się kwas stearynowy ($C_{17}H_{35}COOH$). Dodatkowo wiadomo, że wiązanie podwójne o konfiguracji *Z* (*cis*) znajduje się bliżej grupy karboksylowej.
- III. Za żółte upierzenie papużek falistych odpowiada obecność parzystowęglowego nienasyconego aldehydu **F**, który w wyniku ozonolizy prowadzi do mieszaniny dwóch produktów w proporcji molowej 8:1. W mieszaninie tej glioksal ($OHCCCHO$) jest składnikiem dominującym, o większej masie molowej. Dodatkowo wiadomo, że w aldehydzie **F** wszystkie wiązania $C=C$ posiadają konfigurację *E* (*trans*).

Wskazówki:

- w formie racematów mogą występować związki zawierające atom węgla połączony z czterema różnymi podstawnikami (grupami lub atomami).
- proces utleniania przez $KMnO_4$ dotyczy wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, np. $R^1CH=CHR^2 \rightarrow R^1COOH + R^2COOH$.
- proces katalitycznego uwodornienia dotyczy wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel, np. $R^1CH=CHR^2 + H_2 \rightarrow R^1CH_2CH_2R^2$.
- proces ozonolizy dotyczy wiązań podwójnych węgiel-węgiel, np. $R^1CH=CHR^2 \rightarrow R^1CHO + R^2CHO$.
- w podpunkcie II) warunki zadania spełniają dwie alternatywne struktury kwasu **E** (**E1** i **E2**).

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ($g \cdot mol^{-1}$):

C – 12; H – 1; O – 16 .

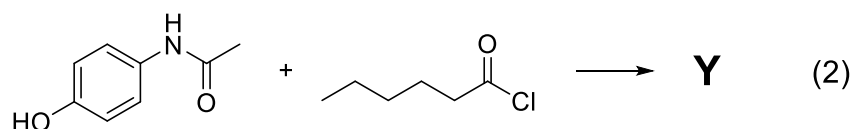
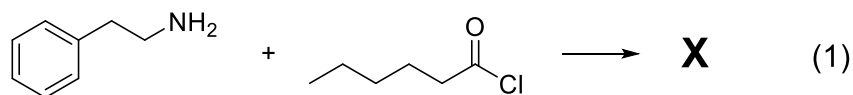
Polecenia:

- a. (7×3 m.) Narysuj struktury związków **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2** i **F** (w postaci umożliwiającej określenie konfiguracji wiązań $C=C$).

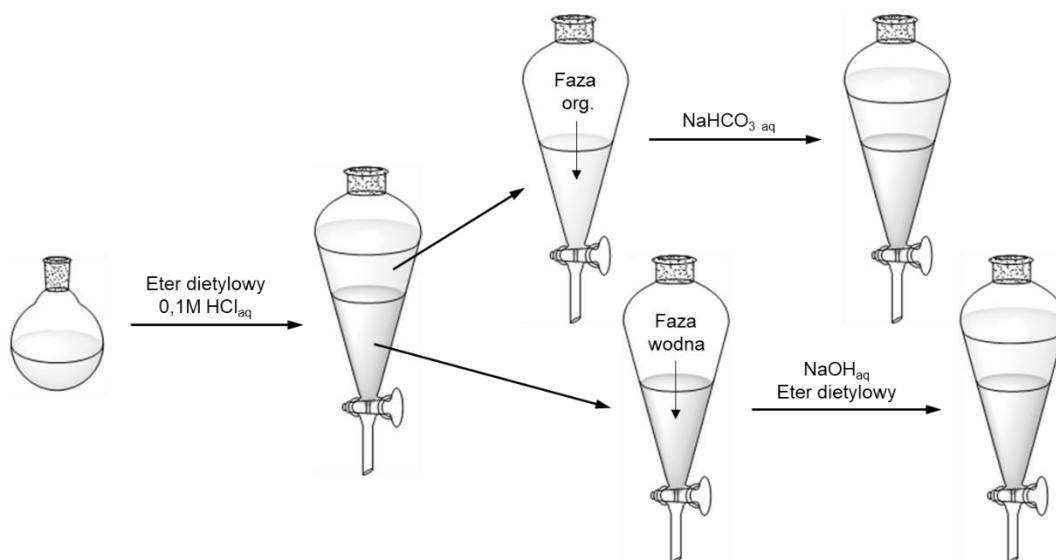
ZADANIE 5

Równowagi kwasowo-zasadowe w preparatyce organicznej

Niedoświadczony chemik przeprowadził w pewnym rozpuszczalniku dwie reakcje: aminy z chlorkiem kwasowym (1) i fenolu z chlorkiem kwasowym (2), dla obu w stosunku molowym substratów 1:1. Nie dysponował jednak ściśle bezwodnym rozpuszczalnikiem, więc analizując mieszaniny reakcyjne, stwierdził obecność nie tylko pożądaných produktów (X i Y), ale także znacznych ilości nieprzereagowanych substratów lub produktów ich hydrolizy. Postanowił jednak podjąć próbę wydzielenia pożądaných produktów z mieszanin reakcyjnych, a także odzyskania nieprzereagowanych substratów, stosując techniki ekstrakcyjne.



W przypadku reakcji z aminą (1), mieszaninę reakcyjną rozcieńczył eterem dietylowym i wytrząsał w rozdzielaczu z wodnym roztworem HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a następnie rozdzielił fazy. Fazę organiczną wytrząsał z nasyconym roztworem NaHCO_3 , a fazę wodną z pierwszej ekstrakcji zalkalizował (do pH ok. 10) za pomocą wodnego roztworu NaOH i ekstrahował eterem dietylowym. Ostatecznie uzyskał dwie fazy organiczne oraz dwie fazy wodne.



Polecenia:

- a. (4 m.) Podaj wzory strukturalne organicznych produktów reakcji chlorku kwasowego z aminą (1) oraz fenolem (2) i nazwij grupy funkcyjne które się w nich tworzą.
- b. (1 m.) Zapisz schemat reakcji (w formie cząsteczkowej) chlorku kwasowego z wodą obecną w „mokrym” rozpuszczalniku.
- c. (6 m.) Zidentyfikuj składniki organiczne poszczególnych faz po serii ekstrakcji mieszaniny reakcyjnej (1) (lub wyraźnie zaznacz że takowych tam nie ma).

Uwaga: Pamiętaj o odpowiedniej formie protonacyjnej! Możesz zastosować skróty typu RNH_2 dla aminy, itp.

- d. (3 m.) Zapisz równania (w formie jonowej skróconej!) reakcji kwasowo-zasadowych zachodzących podczas serii ekstrakcji opisanej w poleceniu c.
- e. (5 m.) Zaproponuj sposób rozdzielania, za pomocą serii ekstrakcji, składników mieszaniny reakcyjnej pochodzącej z syntezy Y (2), dysponując dichlorometanem (rozpuszczalnik organiczny o gęstości $1,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, niemieszający się z wodą), wodnym roztworem NaOH (o stężeniu $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz buforem fosforanowym o pH 7. Zidentyfikuj organiczne składniki poszczególnych faz.

Uwaga: Sposób postępowania przedstaw w formie schematu analogicznego do rysunku z treści zadania, zwracając uwagę na to, która faza znajdzie się w rozdzielniku na górze, a która na dole.

- f. (1 m.) Oblicz stopień dysocjacji fenolu ($pK_a = 10$) w buforze fosforanowym o pH 7,0.

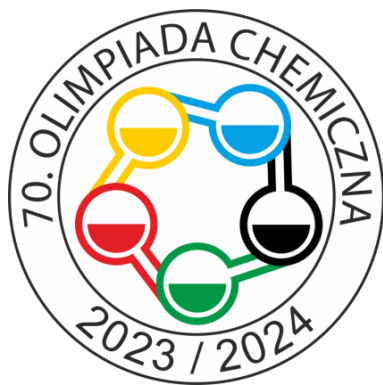
Informacje dodatkowe:

pK_a fenoli oraz kwasów sprzężonych z aminami alifatycznymi wynoszą ok. 9-10;

pK_a kwasów karboksylowych wynoszą ok. 4-5;

pK_a kwasu węglowego wynoszą $pK_{a1} = 6,4$ oraz $pK_{a2} = 10,3$.

Przyjmij, że gęstość wodnych roztworów NaHCO_3 , NaOH oraz buforu fosforanowego jest zbliżona do gęstości wody ($1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

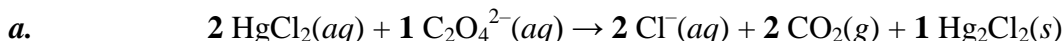


ETAP I

25.11.2023

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



b. Rząd reakcji względem HgCl_2 można obliczyć porównując początkowe szybkości reakcji, w których stężenie HgCl_2 zmienia się, ale nie zmienia się stężenie drugiego substratu. W tym przypadku będą to doświadczenia 3 oraz 4. Szybkość reakcji v z definicji jest równa: $v = k \cdot [\text{HgCl}_2]^x [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^y$, czyli:

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{k \cdot [\text{HgCl}_2]_3^x \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^y}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_4^x \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_4^y}$$

(dolne indeksy 3 oraz 4 oznaczają stężenia substratów dla doświadczenia 3 oraz 4). Skracając i podstawiając odpowiednie wartości otrzymujemy:

$$\frac{1,06 \cdot 10^{-4}}{2,08 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,0418}{0,0836}\right)^x$$

$$0,51 = (0,5)^x$$

$$x = 1$$

Analogiczne obliczenia dla doświadczeń 1 oraz 4 dają:

$$\frac{0,52 \cdot 10^{-4}}{2,08 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,202}{0,404}\right)^y$$

$$0,25 = (0,5)^y$$

$$y = 2$$

Ostatecznie rząd reakcji x względem HgCl_2 jest równy **1**, rząd reakcji y względem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jest równy **2**, a całkowity rząd tej reakcji jest równy **3**.

c. Stałą szybkości tej reakcji można obliczyć z tego samego wzoru co w podpunkcie **b.**, znając wykładniki x oraz y . Weźmy dane dla doświadczenia 1:

$$v_1 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2$$

$$k = \frac{v_1}{[\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2} = \frac{0,52 \cdot 10^{-4}}{0,0836 \cdot 0,202^2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1}$$

d. Minimalna liczba doświadczeń dla reakcji (dwa substraty) to 3.

Uzasadnienie: Jeśli nie znamy rzędu reakcji, dla każdego substratu potrzebujemy dwóch doświadczeń, w których stężenie tego konkretnego substratu jest zmienne, a stężenie pozostałych substratów jest stałe. W związku z tym w przypadku pierwszego substratu potrzebujemy dwóch doświadczeń (nazwijmy je 1 oraz

2), podobnie w przypadku drugiego (nazwijmy je 3 oraz 4). Ale w tym drugim przypadku możemy skorzystać z jednego z doświadczeń 1 lub 2, tak więc ostateczna minimalna liczba doświadczeń to w tym przypadku 3. Można również zauważyć, że w tym przypadku mamy trzy niewiadome (stała szybkości, rząd reakcji względem jednego substratu oraz rząd reakcji względem drugiego substratu), czyli potrzebujemy trzech niezależnych równań liniowych.

- e. Minimalna liczba doświadczeń w celu wyznaczenia rzędowości reakcji zależy wyłącznie od liczby substratów.

Rozumując tak jak w podpunkcie c. np. dla reakcji z trzema substratami otrzymujemy minimalną liczbę doświadczeń równą 4.

Ogólne równanie na M (minimalną liczbę doświadczeń): $M = S + 1$

- f. Stała szybkości reakcji pozostanie bez zmian.

Początkową szybkość reakcji możemy obliczyć ze wzoru:

$$v = k \cdot [\text{HgCl}_2] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

Nazwijmy aktualną reakcję doświadczeniem numer 5.

$$v_5 = k \cdot [\text{HgCl}_2]_5 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_5^2$$

$$v_5 = k \cdot 2 \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot (0,5 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1)^2$$

$$v_5 = 0,5 \cdot k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2$$

$$\frac{v_5}{v_1} = \frac{0,5 \cdot k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2}{k \cdot [\text{HgCl}_2]_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2} = 0,5$$

Początkowa szybkość tej reakcji zmniejszy się dwukrotnie w porównaniu z reakcją z doświadczenia 1.

- g. Najprościej jest zauważyć, że czas połówkowy nie zależy od początkowej ilości amoniaku, zatem jest to reakcja 1. rzędu. Alternatywnie można sprawdzić, że stała szybkości jest praktycznie taka sama dla każdej pary danych ($c_0, c(t)$); $k = 0,231 \text{ s}^{-1}$ ($k = 1/t \cdot \ln(C_0/C)$).

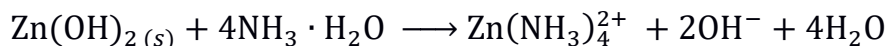
Punktacja:

a. Za podanie poprawnych współczynników reakcji.	1 – 0 m.
b. Za poprawne wyprowadzenie. Za poprawne wartości rzędów reakcji.	1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
c. Za podanie poprawnych wartości stałej szybkości reakcji. Za podanie poprawnych jednostek.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
d. Za podanie poprawnej liczby doświadczeń. Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
e. Za podanie poprawnego wzoru.	1 – 0 m.
f. Za poprawne obliczenia.	2 – 1 – 0 m.
g. Za podanie poprawnej wartości rzędu reakcji. Za poprawne uzasadnienie. Za poprawne obliczenie stałej szybkości.	1 m. 1 m. 1 m.
RAZEM	16 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. **R1** to roztwór azotanu(V) cynku – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

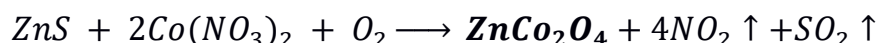
b. W wyniku reakcji z amoniakiem, jony cynku(II) tworzą trudnorozpuszczalny wodorotlenek cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$, roztwarzający się w nadmiarze NH_3 w wyniku utworzenia jonów kompleksowych tetraaminacynkowych(II) – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, co opisują poniższe reakcje:



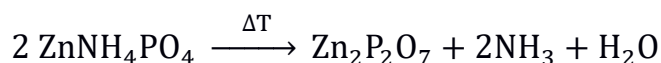
c. W wyniku reakcji związków cynku i kobaltu w atmosferze utleniającej powstaje spinel o składzie ZnCo_2O_4 o barwie zielonej.

Faza ta zawiera $\%_{\text{Co}} = \frac{2M_{\text{Co}}}{M_{\text{ZnCo}_2\text{O}_4}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 58,93}{247,25} \cdot 100\% = 47,7\%$ kobaltu (co zgodne jest z treścią zadania).

Tworzenie zieleni Rinmanna (ZnCo_2O_4) opisuje poniższa reakcja sumaryczna:



d. W reakcji wodorofosforanu amonu z jonami Zn^{2+} w środowisku amoniakalnym strąca się trudno-rozpuszczalny osad ZnNH_4PO_4 (sól **D**). W wyniku ogrzewania ZnNH_4PO_4 w temperaturze $>900^\circ\text{C}$ przekształca się w pirofosforan cynku – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (związek **E**) zgodnie z równaniem:



Procesowi temu towarzyszy ubytek masy:

$$\Delta m_{\%} = \frac{2M_{\text{NH}_3} + M_{\text{H}_2\text{O}}}{2M_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 17,034 + 18,016}{2 \cdot 178,402} \cdot 100\% = 14,6\%.$$

e. Na podstawie ilości otrzymanego ZnNH_4PO_4 wyznaczamy liczbę moli cynku obecnych w roztworze $n_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4} = n_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{m_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4}}{M_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4}} = \frac{6,08 \text{ g}}{178,402 \text{ g/mol}} = 0,0341 \text{ mol}$. Taka ilość jonów Zn^{2+} zawarta jest w 20 cm^3 roztworu, zatem stężenie molowe azotanu(V) cynku w roztworze **R1** wynosi: $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = \frac{n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}}{V} = \frac{0,0341 \text{ mol}}{20 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1,70 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

f. Siarczek cynku – ZnS (związek **B**) ogrzewany w atmosferze powietrza ulega utlenieniu do tlenku cynku – ZnO (związek **F1**). ZnO ogrzewany do wyższej temperatury zmienia zabarwienie z białego na żółte. W wyniku wydzielania się niewielkich ilości tlenu tworzy się niestechiometryczna faza ZnO_{1-x} (związek **F2**).

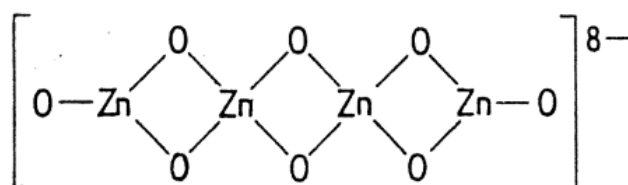
Wydzielający się tlen przepuszczano przez metaliczną miedź, w wyniku czego powstaje czarny CuO . Na podstawie wzrostu masy miedzi możemy obliczyć ilość moli wydzielonego tlenu:

$$n_{\text{O}} = \frac{\Delta m}{M_{\text{O}}} = \frac{0,0762\text{g}}{16,00\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,00476 \text{ mola}$$

Ogrzewano $n_{\text{ZnO}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} = \frac{6,43\text{g}}{81,39\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0790 \text{ mola ZnO}$, z którego wydziela się 0,00476 mola tlenu, zatem związek **F2** zawiera 0,07424 mola tlenu.

Stosunek Zn : O wynosi: $0,0790 : 0,07424 = 1 : 0,940$. Związek **F2** ma wzór: $\text{ZnO}_{0,940}$.

- g.** W wyniku reakcji Cs_2O z ZnO (związek **F1**) powstaje dioksocynkan cezu – Cs_2ZnO_2 (związek **G**), w którym występują aniony o stechiometrii $(\text{ZnO}_2^{2-})_n$. W podsieci tego anionu występują zarówno tetraedryczne jednostki ZnO_4 , jak i trójkątne płaskie ZnO_3 połączone w łańcuch. Anion z czterema atomami cynku(II) oraz sześcioma mostkowymi ligandami tlenkowymi oraz dwoma terminalami ligandami tlenkowymi ma następującą budowę:



Punktacja:

a. Za podanie poprawnej nazwy soli.	1 – 0m.
b. Za podanie poprawnych równań reakcji. Za podanie nazwy jonu kompleksowego (o liczbie koordynacyjnej 4) powstającego po dodaniu nadmiaru amoniaku do roztworu R1	$2 \times (1 - 0,5 - 0) \text{ m.}$ 1 – 0 m.
c. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego soli C . Za potwierdzenie odpowiedzi stosownymi obliczeniami.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
d. Za podanie poprawnych wzorów sumarycznych soli D i E .	$2 \times (1 - 0) \text{ m.}$
e. Za obliczenie stężenia molowego soli w roztworze R1 .	2 – 1 – 0 m.
f. Za ustalenie stechiometrii związku F2 wraz z obliczeniami.	3 – 2 – 1 – 0 m.
g. Za narysowanie poprawnej budowy anionu w soli G .	2 – 1 – 0 m.
RAZEM	15 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Rodniki to substancje, których cząsteczki (bądź jony) posiadają przynajmniej jeden niesparowany elektron.

Spośród podanych związków, do rodników można zaliczyć O_2 (2 niesparowane elektrony) oraz ClO_2 .



b. Zawartość azotu w powietrzu wynosi 78,1%. Gaz ten wywiera ciśnienie równe 35 mbarów, więc całkowite ciśnienie jest równe:

0,781	-	35 mbarów
1	-	x

$x = 44,8$ mbara. Ponieważ gazy zachowują się jak układy idealne, ciśnienie jest proporcjonalne do liczby cząsteczek/atomów ($p = N \cdot \frac{RT}{V \cdot N_A}$)

10^6 cząsteczek/atomów	-	44,8 mbarów
10	-	y

Ciśnienie wywierane przez ozon równe jest: $y = 44,8 \cdot 10^{-5}$ mbara ($4,48 \cdot 10^{-7}$ bara)

c. Zawartość chloru powstającego z rozkładu freonu F-12 w roku 2000 była równa $3,05 - 2,27 = 0,78$ EESC (wartość dokładna), co oznacza, że na 10^9 objętości powietrza przypadało 0,78 objętości atomowego chloru. Objętość warstwy ozonosfery: $V = \frac{4}{3}\pi(R_2^3 - R_1^3)$.

Po podstawieniu danych otrzymujemy: $V = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot [(6406 \text{ km})^3 - (6386 \text{ km})^3] \cong 1,03 \cdot 10^{10} \text{ km}^3$.

Objętość gazowego chloru obliczamy z proporcji:

0,78	-	10^9
x	-	$1,03 \cdot 10^{10} \text{ km}^3$

Otrzymujemy $V_{Cl} \cong 8 \text{ km}^3$

d. Wiadomo, że 1 atom chloru przyczynia się do rozkładu 10^5 cząsteczek ozonu. Zawartość atomowego chloru pochodzącego od CH_3Cl w 2022 roku była równa 0,45 EESC. Objętość warstwy ozonosfery jest równa $1,03 \cdot 10^{10} \text{ km}^3 (= 1,03 \cdot 10^{19} \text{ m}^3)$. Z tego wynika, że objętość chloru równa się:

0,45	-	10^9
x	-	$1,03 \cdot 10^{19} \text{ m}^3$

Otrzymujemy $V_{Cl} \cong 4,635 \cdot 10^9 \text{ m}^3$. Objętość zajmowana przez ozon będzie 10^5 razy większa.

Korzystając z zależności: $p = N \cdot \frac{RT}{V \cdot N_A}$ obliczamy po jej przekształceniu liczbę cząsteczek ozonu:

$$N = \frac{100 \cdot 10^{-9} \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 4,635 \cdot 10^{14} \text{ m}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 233,15 \text{ K}} = 1,44 \cdot 10^{33} \text{ cząsteczek}$$

e. W warunkach izobarycznych, ciepło reakcji jest równe zmianie entalpii reakcji. Rozważamy cykl termodynamiczny opisany równaniami:

Równanie	$\Delta H_r^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{ClO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{O}_2$	$\Delta H_{r7}^\circ = -229,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{ClO}}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{O}_2$	$\Delta H_{r4}^\circ = (2 \cdot 0 - 249,2 - 142,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{O}_2$	$\Delta H_{r6}^\circ = -\Delta H_{r7}^\circ + H_{r4}^\circ = (229,1 - 391,9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -162,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

f. Standardowe zmiany entropii, entalpii oraz entalpii swobodnej w rozważanym układzie mają wartość:

$$\Delta S_m^\circ = (238,9 - 205,2 - 161,1) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -127,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta H_{r2}^\circ = (142,7 - 0 - 249,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -106,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{r4}^\circ &= \Delta H_{r2}^\circ - T \cdot \Delta S_m^\circ = -106\,500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 298,15 \text{ K} \cdot 127,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -68\,515,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cong -68,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

Ujemna wartość zmiany entalpii swobodnej reakcji opisywanej równaniem 2 wskazuje na to, że w warunkach standardowych preferowanym kierunkiem jest tworzenie ozonu a nie jego rozpad.

Dodatek:

A) Cząsteczki halogenopochodnych węglowodorów mogą zawierać więcej niż jeden atom chloru i bromu, które to pod wpływem promieniowania mogą być uwalniane do atmosfery i mogą reagować z ozonem. W ogólności, jednostka EESC uwzględnia ten fakt. Atomy bromu około 60 razy bardziej efektywne rozkładają cząsteczki ozonu obecne w atmosferze niż atomy chloru.

B) Chlor w atmosferze może występować nie tylko w połączeniach z węglowodorami i ich pochodnymi. Obserwowane są, oprócz wymienionych w treści zadania, takie indywidualia jak np. HCl, ClONO₂, ClOOCl, HOCl, ClOO.

C) Będąc precyzyjnym, podczas rozpatrywania reakcji z udziałem rodników bardzo często należałoby zapisywać te równania z zaznaczeniem dodatkowej cząsteczki (M).

W atmosferze tego typu cząsteczkami mogą być np. cząsteczki azotu.

Rozpatrzmy równanie: $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$.

Przebiega ono w dwóch etapach. Pierwszy z nich prowadzi do otrzymania tlenu atomowego w stanie wzbudzonym:

$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(\text{wzbudzony stan elektronowy})$.

Pojedynczy atom tlenu pozbywa się nadmiaru energii poprzez zderzenie z obojętną cząsteczką. W atmosferze najwięcej jest azotu, więc z największym prawdopodobieństwem zderzy się właśnie z taką cząsteczką:

$\text{O}(\text{wzbudzony stan elektronowy}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{M}$. Łącząc obydwa równania otrzymujemy równanie sumaryczne obrazujące rozpad cząsteczki ozonu.

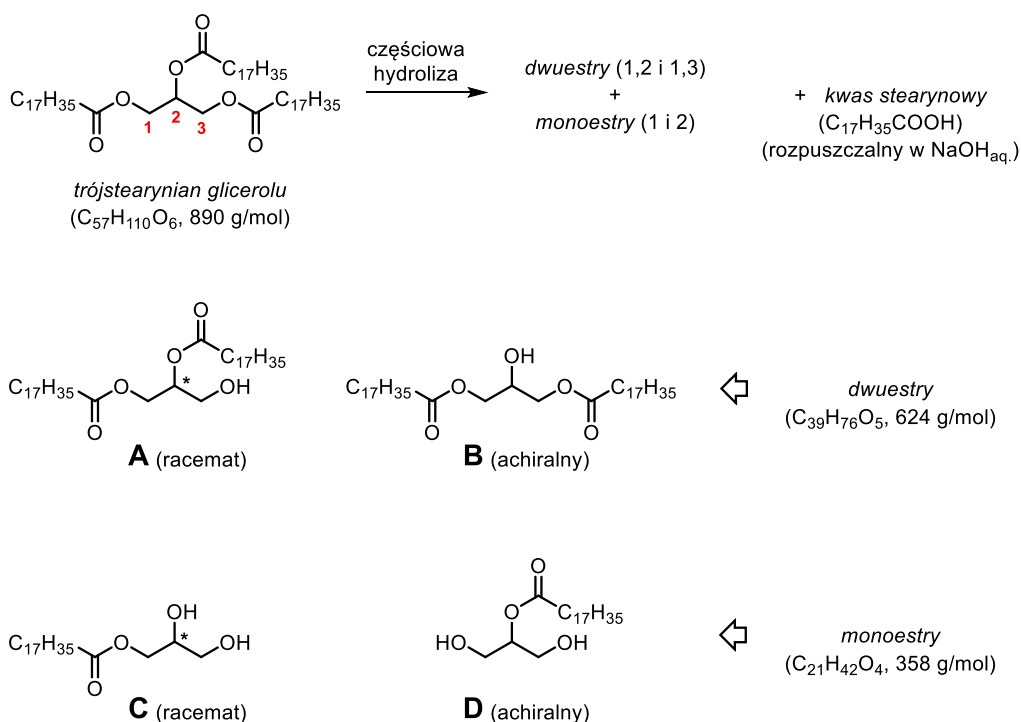
Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawne zdefiniowanie czym są rodniki. Za poprawne wskazanie wszystkich rodników.	1 m. 1 m.
<i>b.</i> Za poprawne obliczenie ciśnienia ozonu.	2 – 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne odczytanie z wykresu ilości chloru w jednostkach EESC. Za poprawne obliczenie objętości chloru.	1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne obliczenie liczby cząsteczek ozonu.	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawne obliczenie wartości efektu energetycznego.	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za poprawne obliczenie wartości zmiany entalpii swobodnej. Za poprawne wyjaśnienie znaku zmiany entalpii swobodnej.	3 – 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
RAZEM	18 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

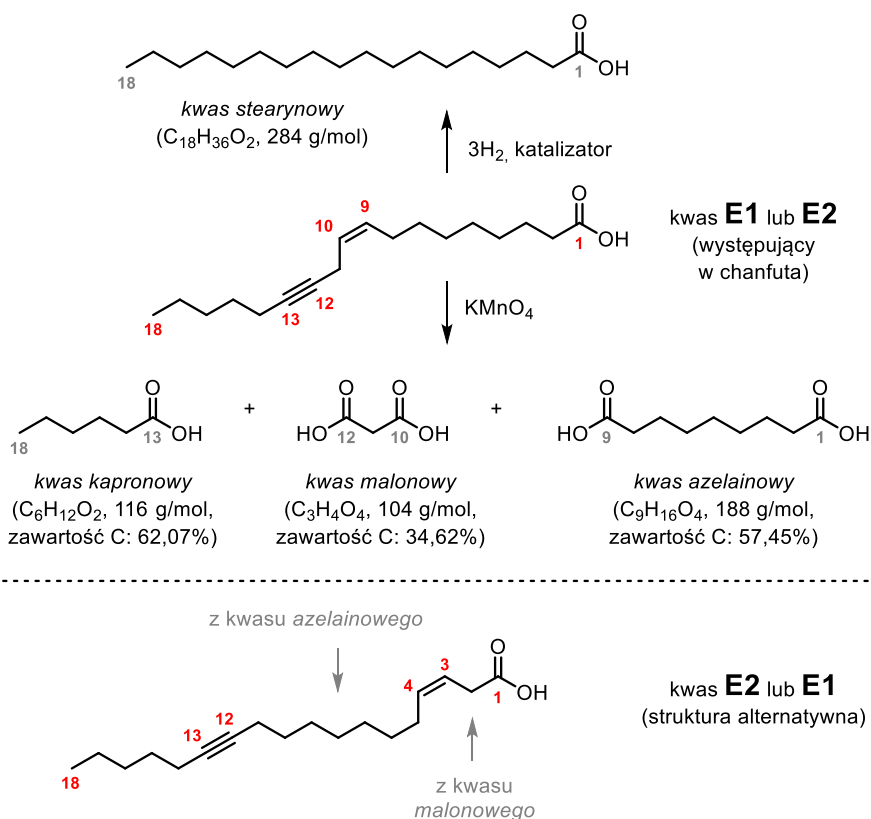
I.

Rozwiązanie zadania najlepiej rozpocząć od narysowania substratu (**trójestru**), a następnie rozważenia produktów jego **częściowej** hydrolizy. Produktami tymi będą **dwuestry**, powstałe w wyniku rozszczepienia jednego wiązania estrowego (odpowiednio w pozycjach 1 oraz 2 łańcucha glicerolu), oraz **monoestry** (powstałe w wyniku hydrolizy wiązań w pozycjach 1 i 2 oraz 1 i 3 łańcucha glicerolu). Te dwie grupy związków różnią się masą molową, wynoszącą odpowiednio 624 i 358 g·mol⁻¹. Warto przy tym zauważyć, że usunięcie reszt kwasowych z pozycji 1 lub 1 i 2 generuje centrum asymetrii, z uwagi na obecność czterech różnych podstawników na atomie węgla numer 2 łańcucha glicerolu. Z treści zadania wiadomo, że struktury **A** i **C** są racematami, oraz masa molowa **A** jest większa od **D**. Stąd wniosek, że **A** musi być racemicznym dwuestrem, **C** racemicznym monoestrem, a **D** achiralnym monoestrem. Poprzez wykluczenie **B** musi być achiralnym dwuestrem – tak przypisane struktury narysowane są poniżej.



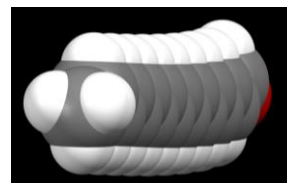
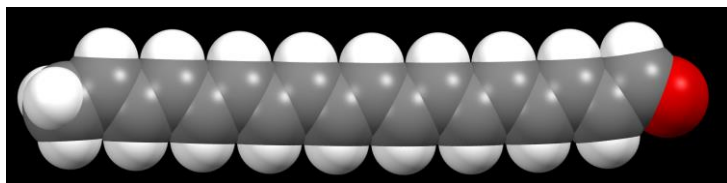
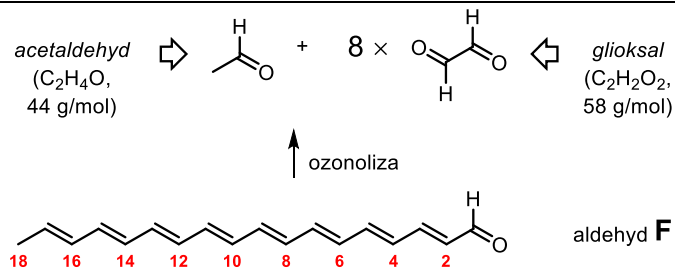
II.

Kwas E musi mieć w cząsteczce posiadać dwa wiązania wielokrotne, ponieważ utlenianie przez KMnO_4 prowadzi do trzech różnych produktów, powstających w proporcji równomolowej. Spośród kwasów dwukarboksylowych warunek zawartości węgla spełniają, odpowiednio, trójwęglowy kwas malonowy ($\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$) i dziewięciowęglowy kwas azelainowy ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$). Ze względu na to, że produktem uwodornienia kwasu E jest osiemnastowęglowy kwas stearynowy, trzecim produktem utleniania przez KMnO_4 musi być sześciowęglowy kwas kapronowy ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$). Ponieważ w wyniku uwodornienia dwóch wiązań wielokrotnych w cząsteczce kwasu E zużywane są trzy mole wodoru, musi być to jedno wiązanie podwójne i jedno potrójne. Teraz pozostaje uwzględnić, że wiązanie podwójne o konfiguracji Z musi posiadać niższy lokant (znajdować się bliżej grupy karboksylowej) oraz połączyć fragmenty pochodzące z kwasów karboksylowych w jeden łańcuch węglowy (możliwe są dwa warianty, prowadzące do struktur E1 i E2).



III.

Produktami ozonolizy aldehydu **F** jest 8 cząsteczek glioksalu, co sugeruje powtarzający się motyw sprzężonych wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Budowy drugiego produktu nie znamy bezpośrednio, ale musi on pochodzić z końca łańcucha węglowego (o najwyższym lokancie). Ten drugi produkt ozonolizy ma masę molową mniejszą niż glioksal ($58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), oraz parzystą ilość atomów węgla (ponieważ **F** jest parzystowęglowy, podobnie jak glioksal). Warunek ten spełnia jedynie acetaldehyd (etanal, CH_3CHO , $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ponieważ już butanal posiada większą masę molową ($72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Z treści zadania wiadomo również, że wszystkie wiązania podwójne mają konfigurację *E* (podobny motyw sprzężonych wiązań występuje także w innych barwnikach naturalnych, jak karoteny czy likopen).



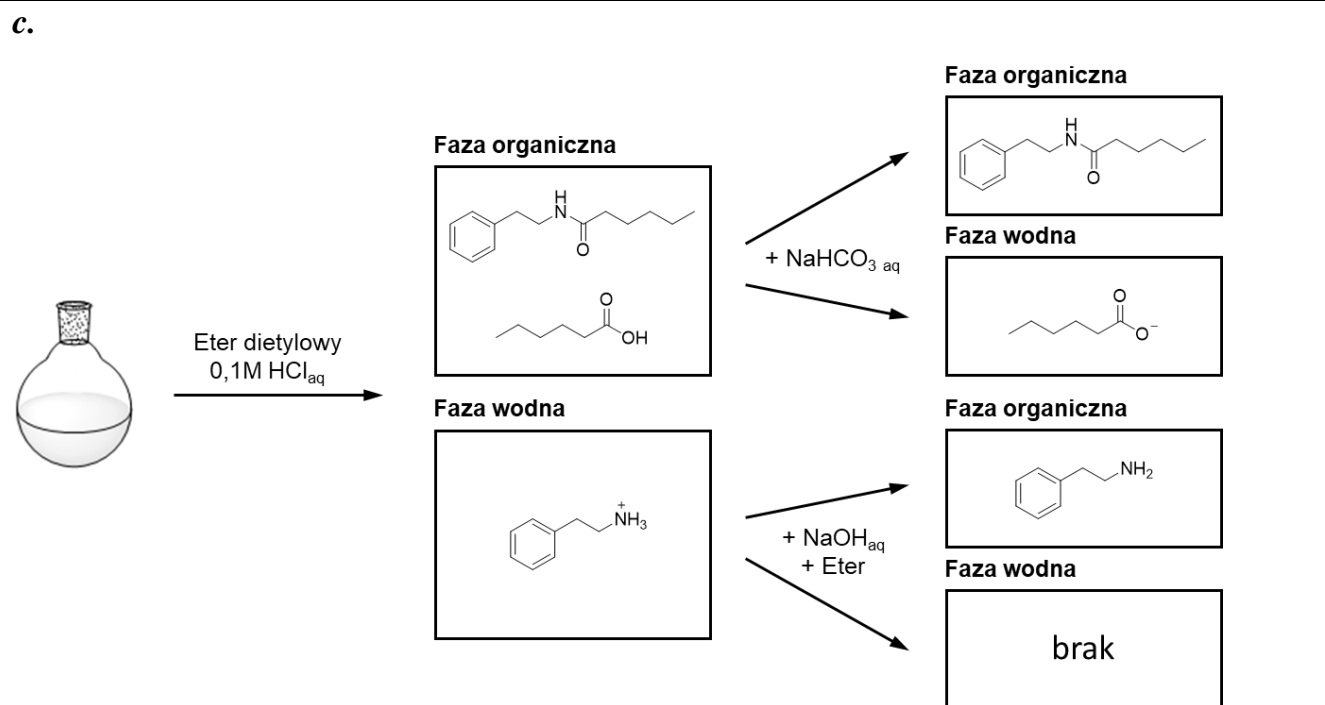
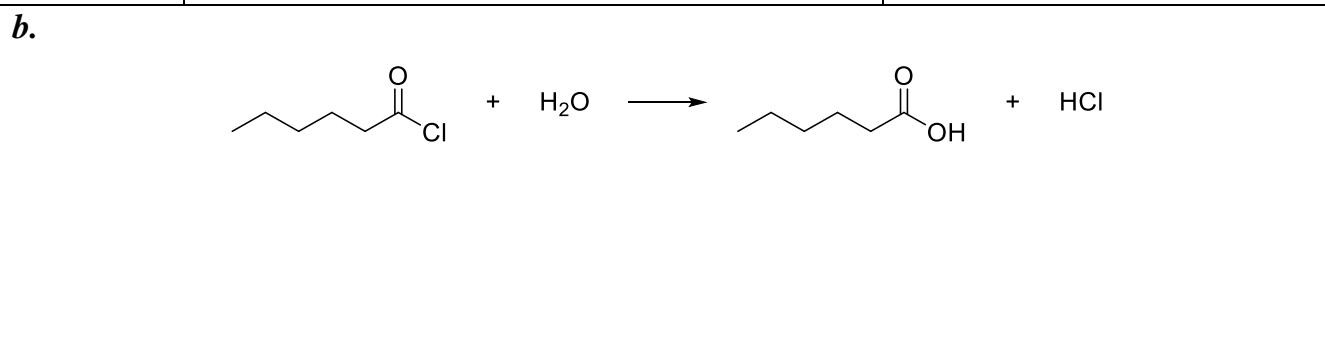
Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A-F .	7 × 3 m.
RAZEM	21 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.

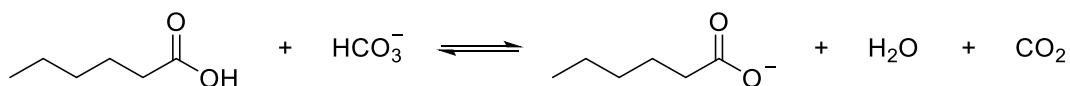
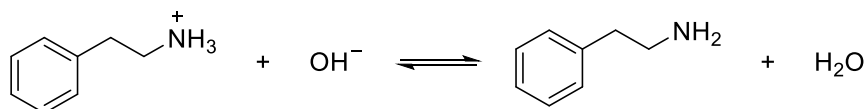
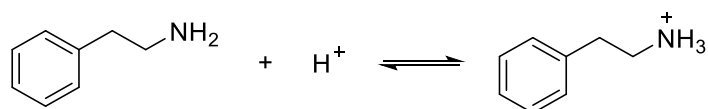
Związek	Wzór strukturalny	Nazwa grupy funkcyjnej
X		Amidowa
Y		Estrowa



*Dopuszczalne oznaczenia RNH_2 , RNH_3^+ , RCOOH , RCOO^- , RCONHR / RNHCOR

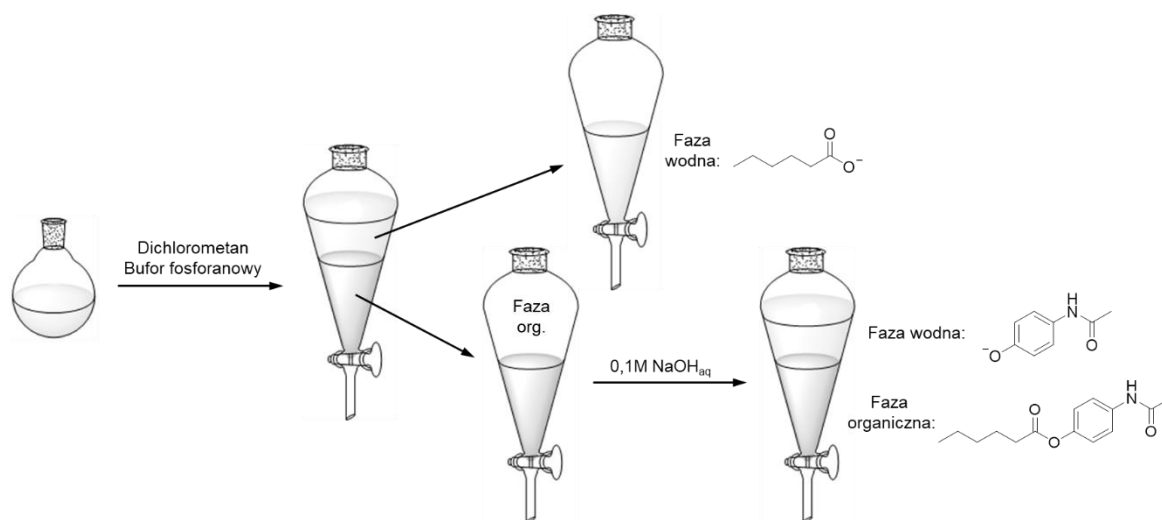
*Podanie składników nieorganicznych (w tym przeciwjonów) w roztworach wodnych nie jest wymagane, ale ich podania nie należy traktować jako błąd (o ile składniki organiczne są poprawne).

d. Równania reakcji:



* Dopuszczalny zapis H_2CO_3

e.



f.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]}$$

$$\frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-10}}{10^{-7}} = 10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArO}^-] + [\text{ArOH}]} = \frac{10^{-3} \cdot [\text{ArOH}]}{10^{-3} \cdot [\text{ArOH}] + [\text{ArOH}]} \cong 10^{-3}$$

Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych organicznych produktów reakcji. Za poprawne nazwanie grup funkcyjnych.	2 × 1 m. 2 × 1 m.
<i>b.</i> Za podanie poprawnego schematu reakcji.	1 m.
<i>c.</i> Za podanie składników organicznych w poszczególnych fazach.	6 × 1 m.
<i>d.</i> Za podanie poprawnych reakcji (w formie jonowej skróconej!).	3 × 1 m.
<i>e.</i> Za podanie poprawnej kolejności ekstrakcji. Za poprawne podanie składników w fazach.	2 m. 3 m.
<i>f.</i> Za poprawne obliczenie stopnia dysocjacji fenolu	1 m.
RAZEM	20 m.