



---

# ETAP II

## 26.01.2024

### *Zadania teoretyczne*

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 12:00 – 17:00**

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

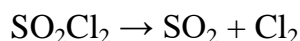
**PUNKTACJA KOŃCOWA:** Suma – **100 pkt.**

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

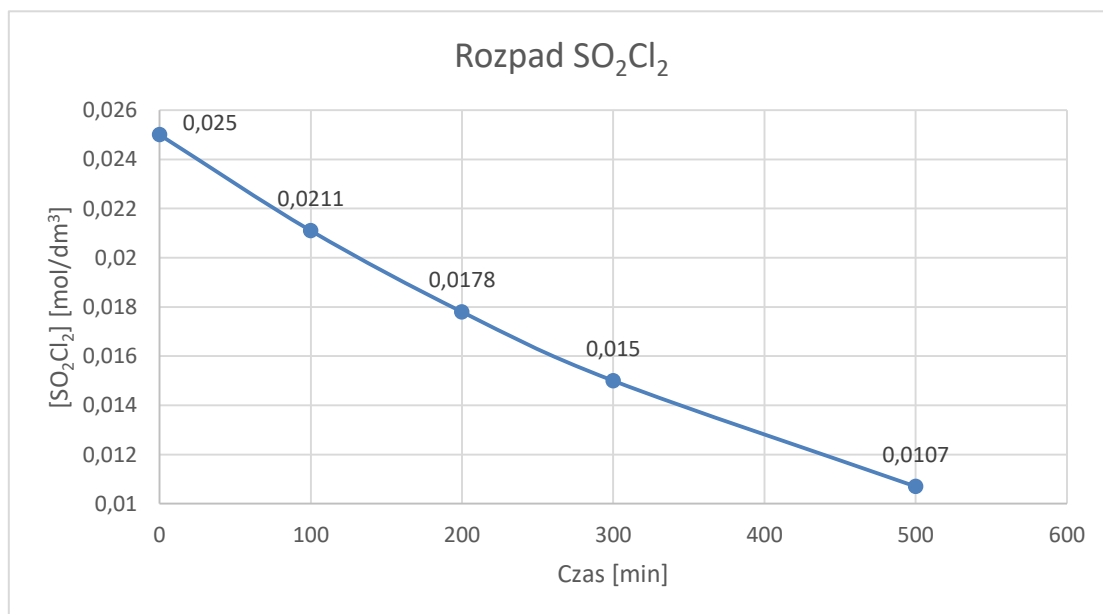
#### ZADANIE 1

##### *Kinetyka rozpadu chlorku sulfurylu*

Dla reakcji rozpadu  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  w temperaturze  $110^\circ\text{C}$ :



znotowano zmianę stężenia substratu w czasie i otrzymano poniższy wykres (linia ciągła na tym wykresie jest tylko linią pomocniczą, pomiaru dokonano w pięciu punktach widocznych na wykresie):



##### Polecenia:

- (2 m.) Podaj całkowity rząd tej reakcji. Uzasadnij swoją odpowiedź.
- (1 m.) Zapisz równanie kinetyczne tej reakcji.

- c. (2 m.) Podaj stałą szybkości  $k$  tej reakcji. Uzasadnij swoją odpowiedź odpowiednimi obliczeniami.
- d. (1 m.) Podaj czas połowicznego rozpadu  $t_{1/2}$  dla tej reakcji i wyraż go w godzinach.
- e. (1 m.) Historycznie,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  otrzymywano przez utlenianie chlorku tionylu ( $\text{SOCl}_2$ ) np. za pomocą tlenku manganu(IV). Zapisz równanie takiej reakcji redox wiedząc, że jednym ze jej produktów jest tlenek siarki(IV).
- f. (2 m.) Oblicz czas konieczny do tego aby przereagowało 99 % substratu ( $t_{99}$ ) i wyraż go zarówno w godzinach jak i w funkcji czasu połowicznego rozpadu.
- g. (3 m.) Załóżmy, że istnieją trzy reakcje, które mają takie same wartości stałych szybkości reakcji, ale różnią się rzędowością (reakcja 0 jest reakcją zerowego rzędu, reakcja 1 reakcją pierwszego rzędu, a reakcja 2 reakcją drugiego rzędu). Dla każdej reakcji wyraż czas konieczny do tego aby przereagowało 99 % substratu ( $t_{99}$ ) w funkcji czasu połowicznego rozpadu ( $t_{1/2}$ ) dla danej reakcji.

## ZADANIE 2

### *Minerał o ciekawych kształtach*

W przyrodzie, metal **A** występuje w postaci minerału, zielonego hydratu –  $\text{A}_3(\text{EO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , który zawiera 29,44 %<sub>mas.</sub> tego metalu oraz aniony zawierające pierwiastek **E**. W wyniku suszenia próbki minerału o masie 500,00 mg, prowadzącego do całkowitego usunięcia wody hydratacyjnej, zaobserwowano ubytek masy o 120,50 mg. W jego skład, oprócz metalu **A**, bardzo często wchodzi kationy metalu **B**, co ma wpływ na kolor minerału. Kationy pierwiastka  $\text{A}^{2+}$  identyfikuje się na podstawie próby z roztworem dimetylogliksymu (diacetylodioksym) w etanolu, w środowisku zasadowym. Kationy metalu  $\text{B}^{2+}$  identyfikuje się na podstawie próby z roztworem rodanku potasu w środowisku obojętnym lub kwasowym oraz dodatku alkoholu amylogowego. Ponadto, kationy  $\text{B}^{2+}$  z jonami  $\text{S}^{2-}$  w środowisku obojętnym lub zasadowym strącają czarny siarczek **BS** zawierający 64,76 %<sub>mas.</sub> metalu **B**.

Próbkę domieszkowanego minerału  $\text{A}_{3-x}\text{B}_x(\text{EO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w kwasie siarkowym(VI) i przygotowano roztwór do analizy w kolbie miarowej o objętości 250 ml. W celu oznaczenia pierwiastka **E** pobrano próbkę o objętości 50 ml. Do zakwaszonej próbki dodano 10 ml jodku potasu o stężeniu  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a wydzielony w reakcji jod miareczkowano roztworem tiosiarczynu sodu o stężeniu  $0,050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (zużyto 13,4 ml). Drugą próbkę o objętości 50 ml, po wcześniejszym usunięciu kationów  $\text{B}^{2+}$ , poddano analizie kationów  $\text{A}^{2+}$ , polegającej na bezpośrednim miareczkowaniu kompleksometrycznym wobec mureksydu, zużywając 20,9 ml roztworu EDTA o  $c=0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Metal **A** otrzymuje się w reakcji redukcji tlenku metalu (**AO**) węglem. Wydzielenie czystego metalu **A** możliwe jest poprzez reakcję metalu z tlenkiem węgla w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Otrzymany stabilny karbonyłek  $\text{A}(\text{CO})_4$ , w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  rozkłada się i otrzymuje się metal **A** o czystości od 99,90 do 99,99 %. W przypadku **B**, wychodząc z  $\text{BCO}_3$  wobec mieszaniny wodoru i tlenku węgla pod ciśnieniem (250–300 atm) i temperaturze  $120\text{--}150^\circ\text{C}$ , otrzymuje się stabilny karbonyłek dwurdzeniowy:  $\text{B}_2(\text{CO})_8$ .

## Polecenia:

- a. (6 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj pierwiastki **A** i **E**.
- b. (6 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj pierwiastek **B**. Omów reakcje wykorzystywane do identyfikacji kationów **A<sup>2+</sup>** i **B<sup>2+</sup>**.  
Narysuj strukturę kompleksu kationu **A<sup>2+</sup>** z dimetyloglioksymem.
- c. (7 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń określ skład domieszkowanego minerału.  
Zapisz w formie jonowej równania reakcji wykorzystane do oznaczenia anionów **EO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**.
- d. (2 m.) Wyjaśnij czym spowodowana jest trwałość karbonylku **A(CO)<sub>4</sub>**. Potwierdź swoją koncepcję odpowiednimi obliczeniami.
- e. (2 m.) Zapisz równanie reakcji otrzymywania **B<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>**.

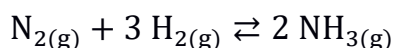
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>):

H – 1,00794; O – 15,9994; S – 32,066.

## ZADANIE 3

### *Mała reakcja, wielki proces*

Metoda Habera i Boscha, czyli proces otrzymywania amoniaku z azotu i wodoru przy użyciu katalizatora na bazie żelaza – przyniosła nie tylko dwie nagrody Nobla, ale i rewolucję w syntezie nawozów sztucznych na nieznaną wcześniej skalę.



Reakcja ta charakteryzuje się *bezwzględnymi* wartościami standardowej entalpii ( $|\Delta H^\circ|$ ) oraz entropii ( $|\Delta S^\circ|$ ) wynoszącymi odpowiednio 92,3 kJ/mol N<sub>2</sub> oraz 199,0 J/(K · mol N<sub>2</sub>).

Dobór odpowiednich warunków prowadzenia tej jednej z najważniejszych w przemyśle chemicznym reakcji jest kluczowy z perspektywy optymalizacji tak szybkości, jak i termodynamicznej wydajności całego procesu. Rozważania takie można przeprowadzić nawet stosując wygodne uproszczenia i mimo to dojść do poprawnych wniosków.

**I.** Analizując temperaturową zależność stałej równowagi ( $K$ ) reakcji syntezy amoniaku zaobserwowano, iż  $K$  maleje wraz ze wzrostem temperatury. Temperaturowa zmienność stałej równowagi tego procesu jest powiązana ze standardową entalpią rozważanej reakcji chemicznej. Zakładając praktyczną niezależność  $\Delta H^\circ$  reakcji od temperatury w jej rozważanym zakresie, z równania izotermi van't Hoffa otrzymujemy zależność:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

### Polecenia:

- a. (2 m.) Podaj znak standardowej entalpii reakcji syntezy amoniaku; odpowiedź uzasadnij.
- b. (2 m.) Zakładając, iż wszystkie reagenty obecne w procesie syntezy amoniaku zachowują się jak gazy doskonałe – podaj znak standardowej entropii tej reakcji i odpowiedź uzasadnij.
- c. (2 m.) W arkuszu odpowiedzi uzupełnij tabelę danych termodynamicznych o wartości standardowych entalpii tworzenia poszczególnych reagentów (dla warunków  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) oraz  $p = 1 \text{ bar}$  ( $10^5 \text{ Pa}$ )).
- d. (4 m.) Zapisz wyrażenie na bezwymiarową stałą równowagi  $K_1$  dla reakcji syntezy amoniaku i oblicz jej wartość dla  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

*Dla reagentów gazowych, w wyrażeniu na termodynamiczną stałą równowagi, poszczególne aktywności gazów można przybliżyć poprzez ich ciśnienia cząstkowe podzielone przez  $p^\circ$  (1 bar). Dla reakcji, gdzie wszystkie reagenty są gazowe, termodynamiczna stała równowagi nazywana jest ciśnieniową stałą równowagi.*

- e. (1 m.) Oblicz temperaturę, dla której stała równowagi syntezy amoniaku  $K_2$  osiąga wartość 1, przy założeniu niezależności standardowej entalpii ( $\Delta H^\circ$ ) i entropii ( $\Delta S^\circ$ ) reakcji od temperatury.
- Jeżeli nie obliczono wartości  $K_1$  w temperaturze 298,15 K, to należy zapisać wzór, na podstawie którego można wykonać takie obliczenie i wstawić do niego odpowiednie dane liczbowe.*

**II.** Mimo, że stała równowagi reakcji otrzymywania amoniaku maleje wraz ze wzrostem temperatury, z powodu aktywności katalizatora, rozważany proces prowadzony jest w temperaturze powyżej  $450^\circ\text{C}$  oraz pod ciśnieniami przekraczającymi 250 barów. Przeprowadzono doświadczenie, w którym reaktor był zasilany mieszaniną zawierającą początkowo azot i wodór w stosunku molowym 1:4, a temperaturę utrzymywano na stałym poziomie  $450^\circ\text{C}$ . Ciśnienie sumaryczne było stałe i wynosiło 300 barów. Po ustaleniu się stanu równowagi stwierdzono, iż przereagowało 63,2% azotu (molowo).

### Polecenia:

- f. (1 m.) Wyjaśnij, czy ciśnieniowa stała równowagi zależy od całkowitego ciśnienia w układzie, gdy rozważamy układ złożony z gazów doskonałych?
- g. (1 m.) Wyjaśnij, dlaczego synteza amoniaku prowadzona jest w warunkach zwiększonego całkowitego ciśnienia.
- h. (2 m.) Oblicz równowagowy skład rozważanej mieszaniny reakcyjnej w procentach molowych.
- i. (2 m.) Wyznacz wartość  $\Delta G^\circ$  reakcji w tej temperaturze. Z powodu drastycznych warunków, nie są możliwe uprzednie założenia i skorzystanie z równania van't Hoffa.
- j. (2 m.) W którą stronę (większej ilości substratów czy produktów) pobiegnie reakcja dla stanu początkowego zawierającego amoniak, azot i wodór w stosunku molowym 1:1:1 w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  i pod sumarycznym ciśnieniem 300 barów? Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.

**III.** Synteza amoniaku z pierwiastków i odwrotny do niej rozkład amoniaku jest procesem wieloetapowym, a stałą szybkości każdego elementarnego etapu opisuje równanie Arrheniusa:

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

gdzie  $E_a$  oznacza energię aktywacji danego etapu.

W celu uproszczenia, rozważmy więc modelową reakcję jednoetapową  $A \rightarrow B$  oraz reakcję odwrotną  $B \rightarrow A$ . Należy założyć również, iż czynnik przedwykładniczy ( $A$ ) oraz energia aktywacji ( $E_a$ ) nie zależą od temperatury.

#### **Polecenia:**

- k.** (3 m.) W zadanej temperaturze, stałe szybkości reakcji modelowej wprost i odwrotnej *bez udziału katalizatora* wynoszą odpowiednio  $k_w$  oraz  $k_o$ , a z katalizatorem  $k_w'$  i  $k_o'$ . Na podstawie równania Arrheniusa – dokonując odpowiednich wyprowadzeń – wykaż, czy obecność katalizatora (stwarzająca możliwość równoległej reakcji o energii aktywacji obniżonej o wielkość  $\Delta E_a$ ) prowadzi do zmiany stałej równowagi.
- l.** (3 m.) Zakładając, że reakcja wprost ( $A \rightarrow B$ ) jest reakcją egzoenergetyczną, wykaż **na podstawie równania Arrheniusa** jak zmienia się (rośnie/maleje) stała równowagi reakcji  $A \rightleftharpoons B$  wraz z temperaturą.

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

### **ZADANIE 4**

#### ***Synteza związków cyklicznych***

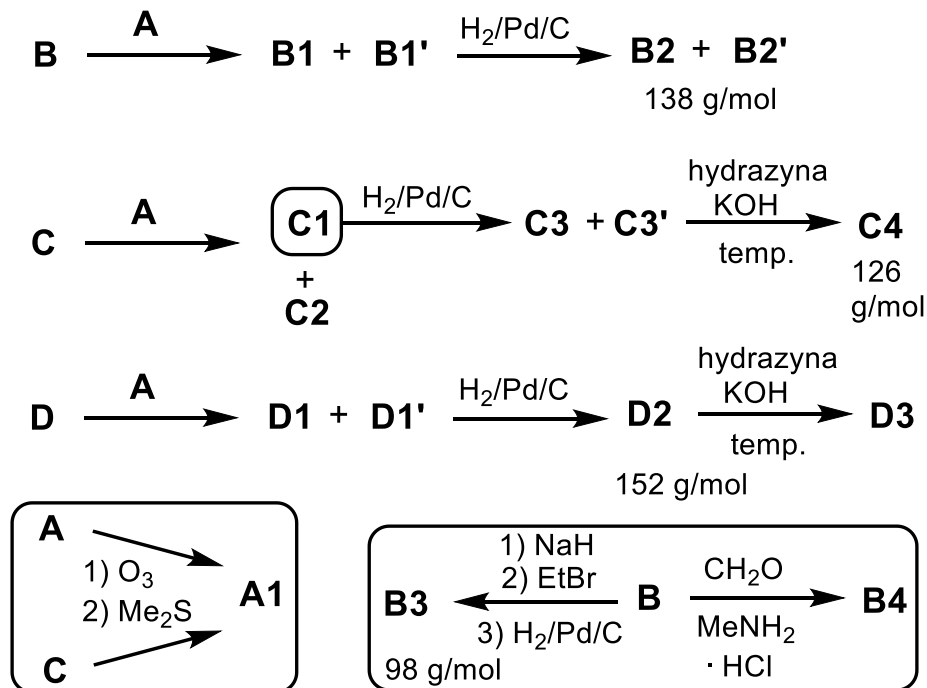
Związek **A** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  reaguje z węglowodorami **B**, **C** i **D**, przy czym wymaga to najczęściej ogrzewania lub użycia kwasów Lewisa jako katalizatorów. Na widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **A** jeden z sygnałów (singlet) ma przesunięcie chemiczne 9,55 ppm. Wszystkie produkty reakcji związku **A** z węglowodorami **B**, **C** i **D** są chiralne. Natomiast węglowodory **B**, **C** i **D** reagują z dwiema cząsteczkami bromu ( $\text{Br}_2$ ), ale różnią się masami molowymi, przy czym nie przekracza ona  $90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ponadto wiadomo że na widmie  $^{13}\text{C}$  NMR węglowodorów **B** i **D** widoczne są trzy sygnały. W wyniku ozonolizy (1.  $\text{O}_3$ , 2.  $\text{Me}_2\text{S}$ ) związków **A** i **C** otrzymano ten sam produkt **A1** zawierający 50,0 %<sub>mas</sub> węgla.

W wyniku reakcji **A** z **B** powstaje mieszanina diastereoizomerów **B1** i **B1'**. Ich redukcja wodorem (1-2 atm.,  $20^\circ\text{C}$ ) na katalizatorze palladowym prowadzi do dwóch chiralnych produktów **B2** i **B2'**, o masie molowej  $138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Węglowódor **B** reaguje z  $\text{KOH}$  lub  $\text{NaH}$  - dodanie bromku etylu do tak wygenerowanego odczynnika prowadzi do produktu/produktów, których uwodornienie ( $\text{H}_2/\text{Pd/C}$ ) daje jeden związek **B3** o masie molowej  $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ponadto **B** reaguje z mieszaniną formaldehydu i chlorowodoru metyloaminy w wyniku czego powstaje trzeciorzędowa amina **B4**.

Produktami reakcji **A** z **C** są regioizomery **C1** i **C2**, przy czym ten pierwszy powstaje w zdecydowanej przewadze. Redukcja chiralnego **C1** w warunkach jak podano powyżej ( $\text{H}_2/\text{Pd/C}$ ), prowadzi do

powstania achiralnych produktów **C3** i **C3'**, które są względem siebie diastereoizomerami. Ich ogrzewanie z hydrazyną ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) w obecności  $\text{KOH}$  prowadzi do tego samego produktu **C4** o masie molowej  $126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Reakcja **D** z **A** prowadzi do mieszaniny diastereoizomerów **D1** i **D1'**. Redukcja tej mieszaniny ( $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$ ) daje jeden racemiczny produkt **D2** o masie molowej  $152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . W wyniku ogrzewania związku **D2** z hydrazyną w obecności  $\text{KOH}$  powstaje achiralny węglowodór **D3**.



### Polecenia:

a. (36 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D** oraz **A1**, **B1** i **B1'**, **B2** (lub **B2'**), **B3**, **B4**, **C1**, **C2**, **C3** i **C3'**, **C4**, **D1** i **D1'**, **D2**, **D3**. (dla **B1** i **B1'**, **C3** i **C3'**, **D1** i **D1'** nie ma znaczenia, który stereoizomer zostanie przypisany do określonego oznaczenia).

(**A**, **B**, **C** i **D** – po 3 m., **A1** – 2 m., **B1** i **B1'** – 2+1 m., **B2** (lub **B2'**) – 1 m., **B3** – 2 m., **B4** – 1 m., **C1** – 2 m., **C2** – 1 m., **C3** i **C3'** – 2+1 m., **C4** – 2 m., **D1** i **D1'** – 2+1 m., **D2**, **D3** – po 2 m.,)

b. (1 m.) Narysuj strukturę produktu reakcji związku **B2** lub **B2'** z odczynnikiem wygenerowanym z bromobenzenu i magnezu w suchym eterze dietylowym. Wystarczy podać jeden wzór strukturalny (jeśli nie zidentyfikowałeś związków **B2** i **B2'** użyj do tej reakcji **C3** lub **C3'** lub **D2**).

c. (3 m.) Związki **B1** i **B1'** można rozróżnić metodami chemicznymi. Obydwa ulegają utlenieniu przy użyciu  $\text{CrO}_3/\text{H}^+$ . Natomiast tylko jeden z produktów utlenienia reaguje z jodem w obecności  $\text{NaHCO}_3$ . W wyniku tej reakcji następuje cyklizacja z utworzeniem pierścienia pięcioczłonowego i powstaje jodopochodna o masie molowej  $277,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Drugi związek z powodów geometrycznych nie ulega takiej reakcji.

Podaj wzór strukturalny produktu utleniania, który następnie reaguje z jodem (1 m.) oraz wzór strukturalny produktu cyklizacji z jodem (2 m.).

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

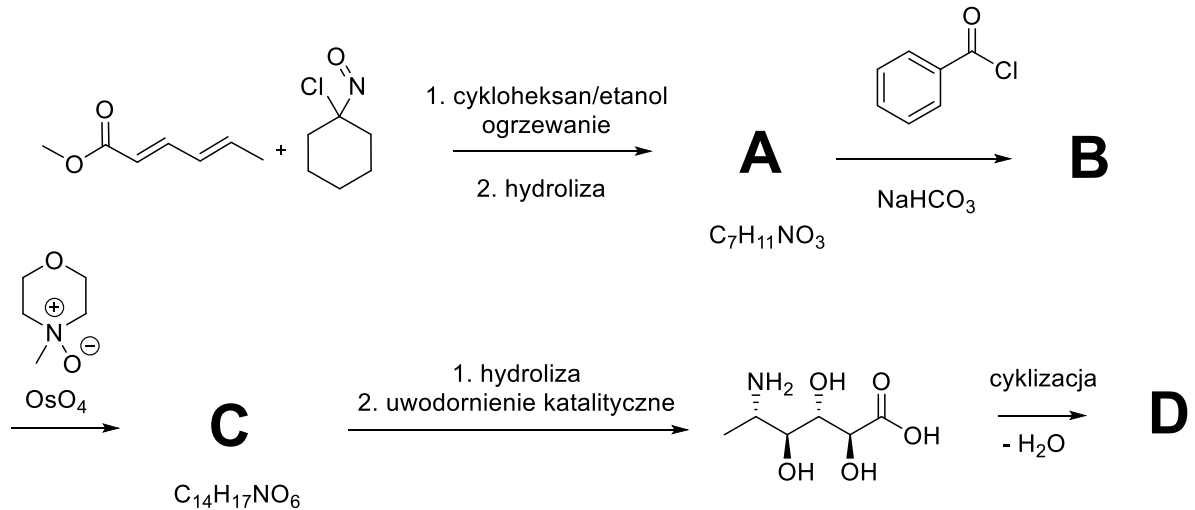
**C** – 12,0; **H** – 1,0; **O** – 16,0; **I** – 126,9.

## ZADANIE 5

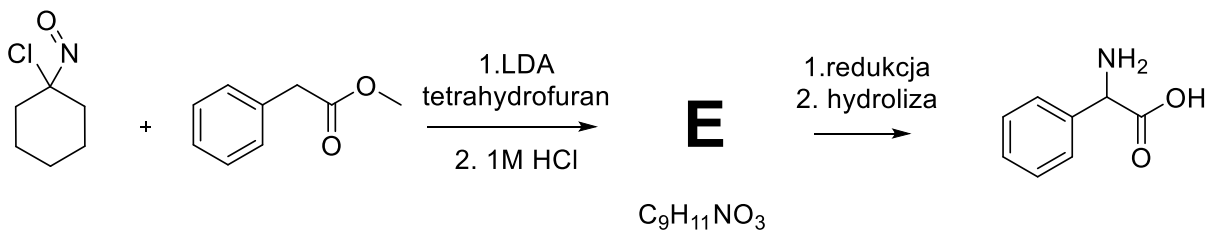
### Reakcje 1-chloro-1-nitrozo cykloheksanu

1-chloro-1-nitrozocykloheksan stosowany jest w chemii organicznej jako N-elektrofil oraz jako dienofil w reakcjach typu Dielsa-Aldera. W pierwszym przypadku można go wykorzystać do wprowadzania grupy aminowej w reakcjach z odpowiednimi C-nukleofilami, w drugim do syntezy 1,4-aminoalkoholi.

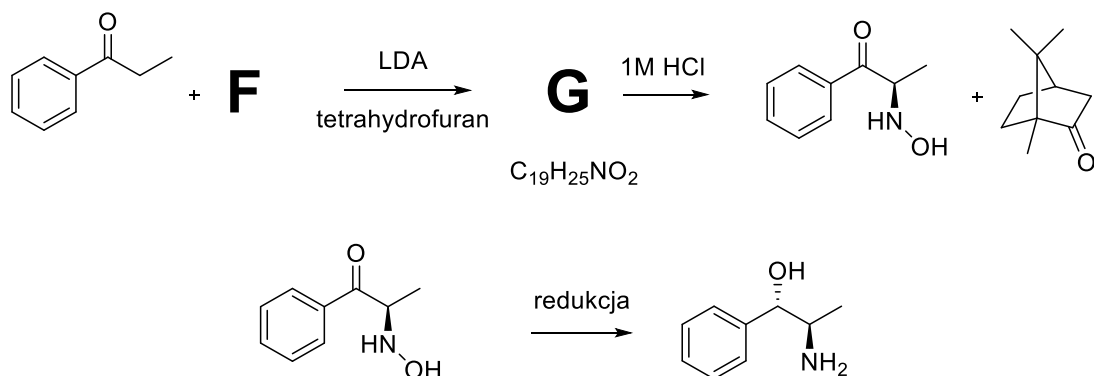
Na poniższych schematach znajdują się przykłady zastosowania 1-chloro-1-nitrozocykloheksanu i jego pochodnych w syntezie różnych związków organicznych.



Schemat 1

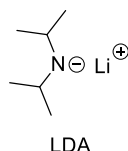


Schemat 2



Schemat 3

## Informacje dodatkowe:



- Związki **A–D** są chiralne. Rysując ich struktury pamiętaj o stereochemii. Podanie poprawnego enancjomeru jest oddzielnie punktowane.
- W reakcji hydrolizy prowadzącej do **A**, ester zostaje zachowany.
- W reakcji **B** → **C** (Schemat 1) używana jest katalityczna ilość czterotlenku osmu oraz stechiometryczna ilość N-tlenku N-metylomorfoliny. Tego typu układ służy do *cis* dihydroksylowania cyklicznych alkenów. Reakcja zachodzi od mniej zatłoczonej strony pierścienia.
- **D** jest związkiem zawierającym sześciocłonowy pierścień.
- Związek **F** jest chiralnym analogiem 1-chloro-1-nitrozocykloheksanu. Węgiel, do którego przyłączone są chlor i grupa nitrozowa, ma konfigurację (**R**). Poprawna stereochemia jest oddzielnie punktowana.
- Związek **G** jest nitronem (N-tlenkiem iminy). Ze względu na złożoność tej struktury i różne możliwości jej narysowania stereochemia związku **G** nie podlega punktacji.

## Polecenia:

a. (13 m.) Narysuj struktury związków **A–G**. Dla związków **A–D** i **F** uwzględnij stereochemię.

(**A, B, C, D, F, G** – po 2 m., **E** – 1m.)