



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.

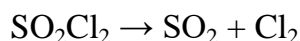
PUNKTACJA KOŃCOWA: Suma – **100 pkt.**

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

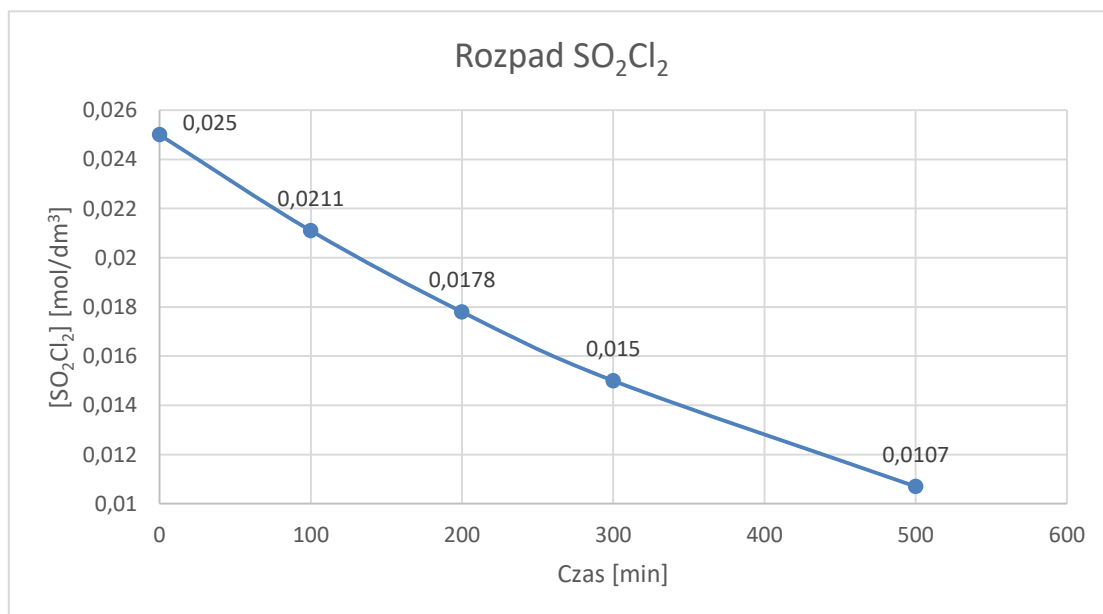
ZADANIE 1

Kinetyka rozpadu chlorku sulfurylu

Dla reakcji rozpadu SO_2Cl_2 w temperaturze 110°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, SO_2Cl_2 otrzymywano przez utlenianie chlorku tionylu (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 %_{mas.} 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 A^{2+} identyfikuje się na podstawie próby z roztworem dimetylogliksymu (diacetylodioksym) w etanolu, w środowisku zasadowym. Kationy metalu B^{2+} identyfikuje się na podstawie próby z roztworem rodanku potasu w środowisku obojętnym lub kwasowym oraz dodatku alkoholu amylogowego. Ponadto, kationy B^{2+} z jonami S^{2-} w środowisku obojętnym lub zasadowym strącają czarny siarczek **BS** zawierający 64,76 %_{mas.} 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 tiosiarcznanu 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 B^{2+} , poddano analizie kationów 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°C . Otrzymany stabilny karbonyłek $\text{A}(\text{CO})_4$, w temperaturze 200°C rozkłada się i otrzymuje się metal **A** o czystości od 99,90 do 99,99 %. W przypadku **B**, wychodząc z 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 **A²⁺** i **B²⁺**.
Narysuj strukturę kompleksu kationu **A²⁺** z dimetyloglioksymem.
- c. (7 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń określ skład domieszkowanego minerału.
Zapisz w formie jonowej równania reakcji wykorzystane do oznaczenia anionów **EO₄³⁻**.
- d. (2 m.) Wyjaśnij czym spowodowana jest trwałość karbonylku **A(CO)₄**. Potwierdź swoją koncepcję odpowiednimi obliczeniami.
- e. (2 m.) Zapisz równanie reakcji otrzymywania **B₂(CO)₈**.

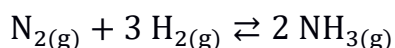
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

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 N₂ oraz 199,0 J/(K · mol N₂).

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 ΔH° 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°C) oraz $p = 1 \text{ bar}$ (10^5 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°C).

Dla reagentów gazowych, w wyrażeniu na termodynamiczną stałą równowagi, poszczególne aktywności gazów można przybliżyć poprzez ich ciśnienia cząstkowe podzielone przez p° (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 (ΔH°) i entropii (ΔS°) 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°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°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 ΔG° 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°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 ΔE_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

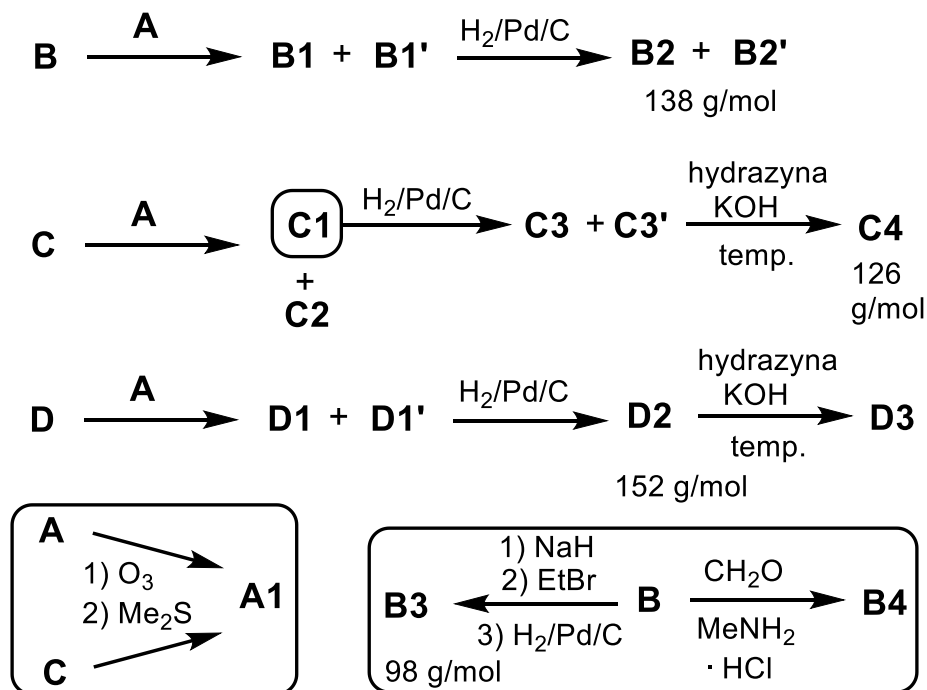
Związek **A** o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ reaguje z węglowodorami **B**, **C** i **D**, przy czym wymaga to najczęściej ogrzewania lub użycia kwasów Lewisa jako katalizatorów. Na widmie ^1H NMR związku **A** jeden z sygnałów (singlet) ma przesunięcie chemiczne 9,55 ppm. Wszystkie produkty reakcji związku **A** z węglowodorami **B**, **C** i **D** są chiralne. Natomiast węglowodory **B**, **C** i **D** reagują z dwiema cząsteczkami bromu (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}C NMR węglowodorów **B** i **D** widoczne są trzy sygnały. W wyniku ozonolizy (1. O_3 , 2. Me_2S) związków **A** i **C** otrzymano ten sam produkt **A1** zawierający 50,0 %_{mas} węgla.

W wyniku reakcji **A** z **B** powstaje mieszanina diastereoizomerów **B1** i **B1'**. Ich redukcja wodorem (1-2 atm., 20°C) na katalizatorze palladowym prowadzi do dwóch chiralnych produktów **B2** i **B2'**, o masie molowej $138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Węglowodór **B** reaguje z KOH lub 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 (NH_2NH_2) w obecności 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 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 CrO_3/H^+ . Natomiast tylko jeden z produktów utlenienia reaguje z jodem w obecności NaHCO_3 . W wyniku tej reakcji następuje cyklizacja z utworzeniem pierścienia pięciocząłowego 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 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

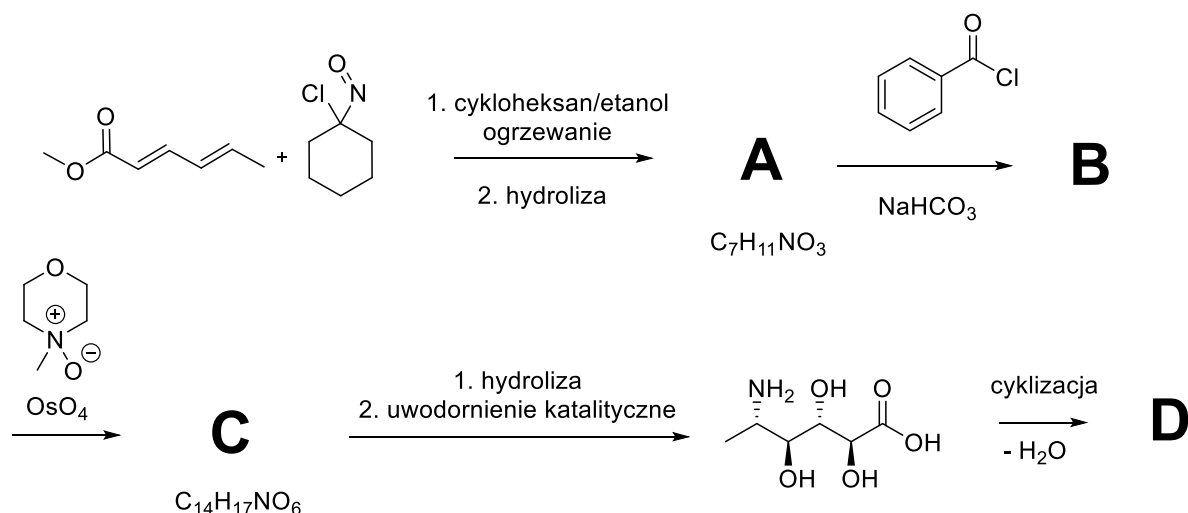
C – 12,0; **H** – 1,0; **O** – 16,0; **I** – 126,9.

ZADANIE 5

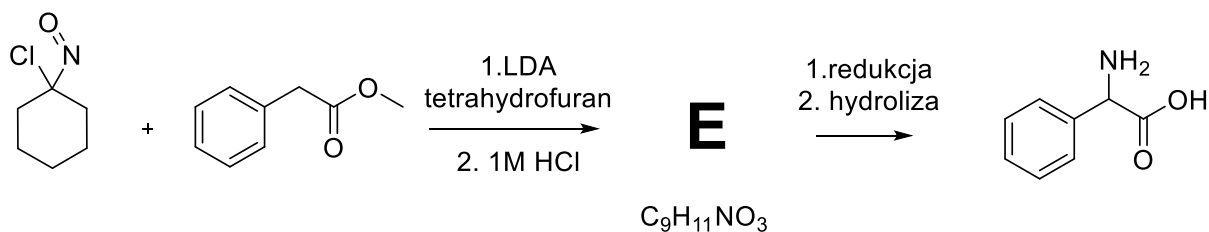
Reakcje 1-chloro-1-nitrozo cykloheksanu

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.

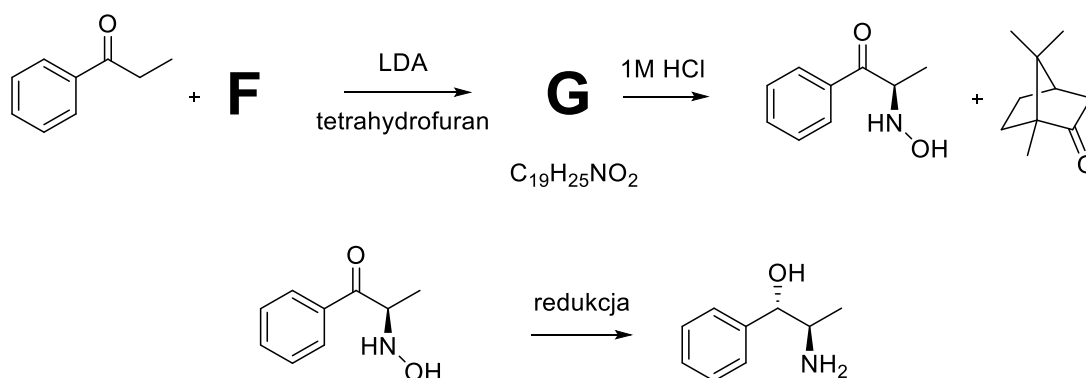
Na poniższych schematach znajdują się przykłady zastosowania 1-chloro-1-nitrozocykloheksanu i jego pochodnych w syntezie różnych związków organicznych.



Schemat 1

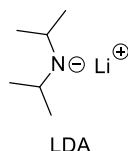


Schemat 2



Schemat 3

Informacje dodatkowe:

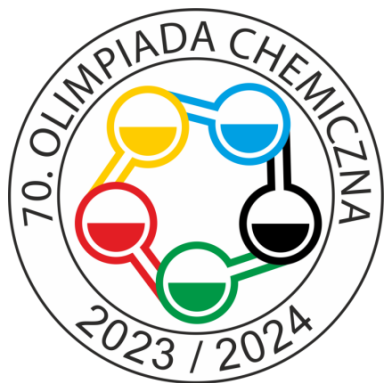


- Związki **A–D** są chiralne. Rysując ich struktury pamiętaj o stereochemii. Podanie poprawnego enancjomeru jest oddzielnie punktowane.
- W reakcji hydrolizy prowadzącej do **A**, ester zostaje zachowany.
- W reakcji **B** → **C** (Schemat 1) używana jest katalityczna ilość czterotlenku osmu oraz stechiometryczna 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.)



ETAP II

26.01.2024

Rozwiązania zadań teoretycznych

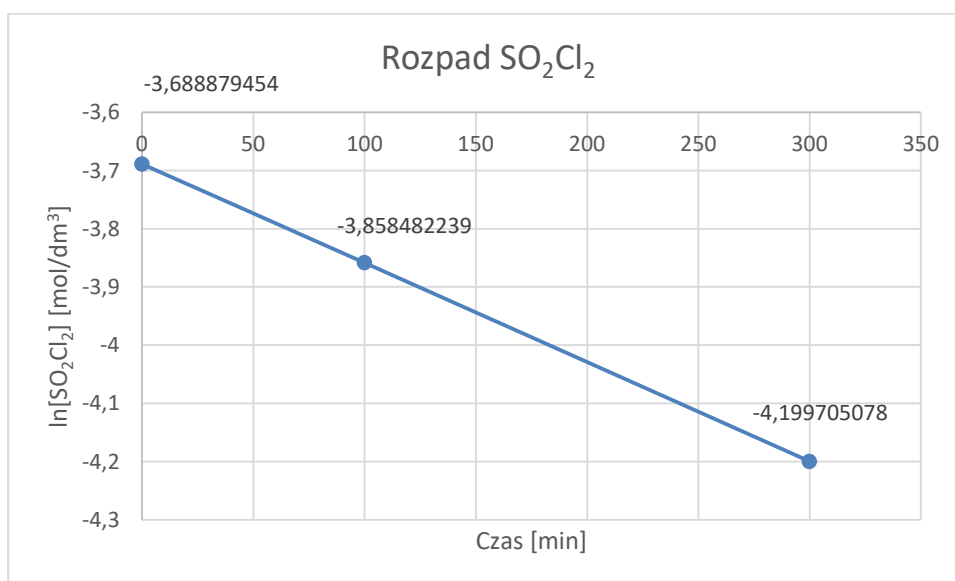
ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

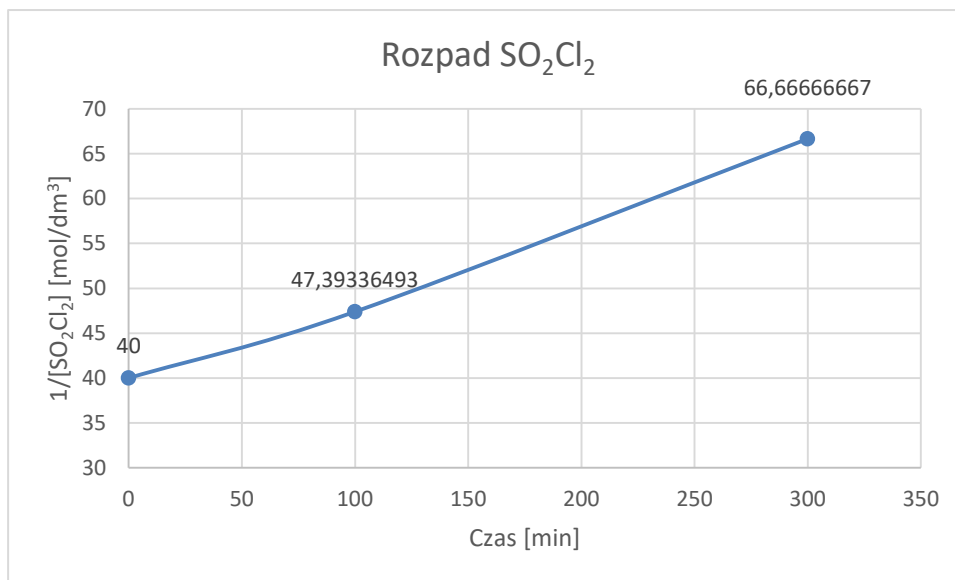
a. Przedstawiony wykres nie jest prostoliniowy i można odrzucić zerowy rząd reakcji.

Przygotujmy pomocniczą tabelę, gdzie uwzględnimy także $\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ oraz $1/[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ tylko dla trzech wybranych punktów:

czas (min)	$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$	$1/[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$
0	0,025	-3,69	40
100	0,0211	-3,86	47,4
300	0,015	-4,20	66,7

Naszkicujmy wykresy dla tych funkcji:





Wykres prostoliniowy otrzymujemy dla funkcji logarytmu naturalnego od stężenia substratu, tak więc **jest to reakcja I rzędu**.

b. Równanie kinetyczne:

$$v = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

c. Jest to reakcji I rzędu, więc równaniem, dzięki któremu możemy policzyć stężenie związku A w dowolnym momencie reakcji jest:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

gdzie $[A]_0$ to stężenie początkowe związku A, k to stała szybkości reakcji a t to czas.

Zastosujemy $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 = 0,025$ oraz $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_{300} = 0,015$ dla $t = 300$ min:

$$\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_{300}}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} = -k \cdot t$$

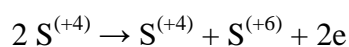
$$k = -\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_{300}}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} : t = -\ln \frac{0,015}{0,025} : 300 = \mathbf{0,0017 \text{ min}^{-1}}$$

d. Czas połowicznego rozpadu możemy obliczyć ze wzoru dla reakcji I rzędu:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 0,0017 = 407,7 \text{ min} = \mathbf{6,8 \text{ h}}$$

Z mniejszą dokładnością, przybliżoną wartość można również odczytać z wykresu, zauważając dla jakiej wartości czasu stężenie substratu spadło o połowę (ok. 400 minuty).

e.



f. Analogicznie jak w punkcie **c.** zastosujemy wzór:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Tym razem znamy już wartość k więc weźmy $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 = 0,025$ oraz nieznane $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = 0,01 \cdot 0,025 = 0,00025$ dla czasu t_{99} :

$$\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} = -k \cdot t_{99}$$

$$t_{99} = -\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} : k = -\ln \frac{0,00025}{0,025} : 0,0017 = 2708,9 \text{ min} = \mathbf{45,1 \text{ h}}$$

Biorąc wcześniej obliczoną wartość $t_{1/2} = 6,8 \text{ h}$ możemy zapisać:

$$t_{99} = 45,1/6,8 = \mathbf{6,6 \cdot t_{1/2}}$$

Ten sam problem można rozwiązać na wiele innych sposobów, np.:

$$\ln \frac{C_0}{\frac{1}{100} C_0} = k \cdot t_{99} = \ln(100)$$

$$t_{99} = \frac{\ln(100)}{k} = \frac{4,605}{0,0017} = 2708,9 \text{ min} = \mathbf{45,1 \text{ h}}$$

$$t_{99} = \frac{\ln(100)}{k} = t_{1/2} \cdot x = \frac{\ln(2)}{k} \cdot x$$

$$x = \frac{\ln(100)}{\ln(2)}$$

$$t_{99} = \frac{\ln(100)}{\ln(2)} \cdot t_{1/2} = \mathbf{6,6 \cdot t_{1/2}}$$

g. Dla reakcji zerowego rzędu: $t_{99} = 1,98 \cdot t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

$$t_{99} = \frac{99C_0}{100k}$$

$$t_{99} = t_{1/2} \cdot \frac{99}{50} = \mathbf{t_{1/2} \cdot 1,98}$$

Dla reakcji pierwszego rzędu zależność $t_{99} = 6,6 \cdot t_{1/2}$ jest spełniona dla dowolnego k , ponieważ zarówno t_{99} jak i $t_{1/2}$ zależą w taki sam sposób od k .

Tak samo jest dla reakcji zerowego oraz drugiego rzędu, tzn. wartość t_{99} w funkcji $t_{1/2}$ nie zależy od wartości k .

Dla reakcji drugiego rzędu zastosujemy wzór:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad \text{dla } n = -2$$

$$\frac{[A]^{-1}}{-1} - \frac{[A]_0^{-1}}{-1} = -kt$$

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -kt$$

Dla $[A] = 0,01 \cdot [A]_0$ otrzymujemy:

$$-\frac{1}{0,01[A]_0} + \frac{1}{[A]_0} = -kt_{99}$$

$$t_{99} = \left(-\frac{1}{0,01[A]_0} + \frac{1}{[A]_0} \right) / -k$$

$$t_{99} = \frac{99}{k[A]_0}$$

Natomiast czas połowicznej przemiany dla reakcji drugiego rzędu to:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Porównując te wartości otrzymujemy: $t_{99} = 99 \cdot t_{1/2}$

Punktacja:

<i>a.</i> Za podanie poprawnego rzędu reakcji. Za prawidłowe uzasadnienie.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za podanie poprawnego równania kinetycznego.	1 – 0 m.
<i>c.</i> Za obliczenie prawidłowej wartości k .	2 – 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za podanie poprawnej wartości połowicznego rozpadu.	1 – 0 m.
<i>e.</i> Za podanie poprawnego wzoru reakcji.	1 – 0 m.
<i>f.</i> Za podanie poprawnego wartości.	2 – 1 – 0 m.
<i>g.</i> Za podanie poprawnych wartości dla każdego przypadku.	3 – 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	12 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Na podstawie ubytku masy, obliczamy liczbę moli wody:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1205}{18,015} = 0,006688 \text{ mola}$$

Obliczamy liczbę moli minerału

$$n_{\text{min}} = \frac{0,006688}{8} = 0,0008361 \text{ mola}$$

i na tej podstawie masę molową minerału

$$M_{\text{min}} = \frac{0,5}{0,0008361} = 598,0146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Na podstawie M_{min} i zawartości masowej obliczamy masę molową pierwiastka **A**:

$$M_{(\text{A})} = \frac{0,2944 \times 598,0146}{3} = 58,685 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$M_{(\text{A})}$ odpowiada masie molowej niklu.

Na podstawie M_{min} i identyfikacji niklu, obliczamy masę molową pierwiastka **E**:

$$M_{(\text{E})} = \frac{598,0146 - (8 \times 18,015) - (3 \times 58,685) - (8 \times 15,9994)}{2} = 74,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

co odpowiada masie molowej arsenu.

Wzór minerału o nazwie annabergit: $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

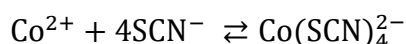
b. Na podstawie zawartości pierwiastka **B** obliczamy masę molową $M_{(\text{B})}$:

$$M_{(\text{B})} = \frac{0,6476 \times 32,066}{0,3524} = 58,927 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

co w wskazuje na kobalt.

Kationy Ni^{2+} w środowisku zasadowym z dimetylogliksymem (dmg) wytrącają czerwony osad $\text{Ni}(\text{dmg})_2$.

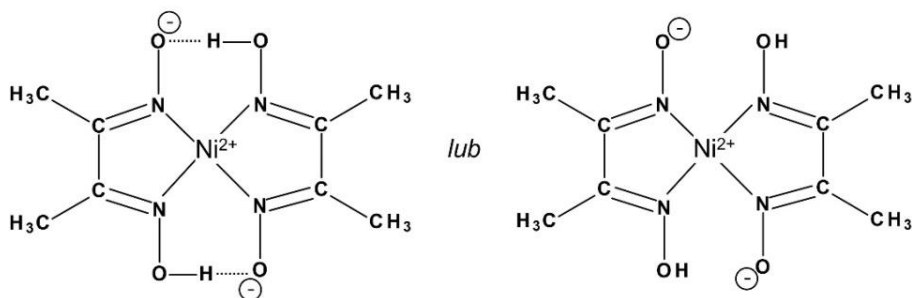
Kationy Co^{2+} w środowisku zasadowym lub kwasowym z jonami rodankowymi tworzą kompleks:



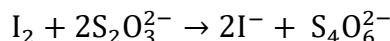
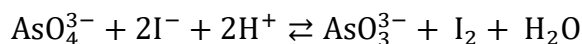
który można wyekstrahować alkoholem amyłowym, co prowadzi do barwy niebieskiej roztworu.

Kompleks jonów Ni^{2+} z dimetylogliksymem.

Struktura płaska kompleksu stabilizowana jest przez wiązania wodorowe. Dopuszczalna jest również struktura bez zaznaczonych wiązań wodorowych.



c. Równania reakcji zachodzących w trakcie przeprowadzonej analizy:



Obliczamy liczbę moli jodu, która jest równoważna liczbie moli jonów arsenowych(V) w próbce o objętości 50 ml:

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{AsO}_4^{3-}} = \frac{0,05 \times 0,0134}{2} = 0,000335 \text{ mola}$$

W całej próbce:

$$n_{\text{AsO}_4^{3-}} = 0,000335 \times 5 = 0,001675 \text{ mola}$$

Liczba moli domieszkowanego minerału:

$$n_{\text{min. domieszkowanego}} = \frac{0,00167}{2} = 0,0008375 \text{ mola}$$

W analizie kompleksometrycznej, na 1 mol A przypada jeden 1 mol EDTA.

Obliczamy liczbę moli w próbce o objętości 50 ml:

$$n_A = 0,0209 \times 0,02 = 0,000418 \text{ mola}$$

W całej próbce:

$$n_A = 0,000418 \times 5 = 0,00209 \text{ mola}$$

Całkowita liczba moli kationów A+B:

$$n_{A+B} = 0,0008374 \times 3 = 0,0025125 \text{ mola}$$

$$n_A = 0,00209 \text{ mola} \quad n_B = 0,0025125 - 0,00209 = 0,0004225 \text{ mola}$$

Stosunek molowy A:B:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{4,95}{1,00} = \frac{5}{1}$$

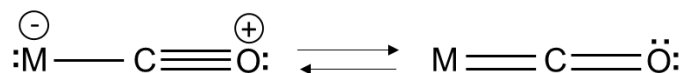
Ze względu na jednakową objętość (50 ml) obu badanych próbek nie jest wymagane obliczenie składu w odniesieniu do całej próbki o objętości 250 ml.

Wzór domieszkowanego minerału: $\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{0,5}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

d. Trwałe karbonylki spełniają regułę 18 elektronów.

Dla $\text{Ni}(\text{CO})_4$, liczba elektronów walencyjnych dla niklu to 10 elektronów + 4×2 elektrony pochodzące od CO, co daje w sumie 18 elektronów – trwałe karbonylek.

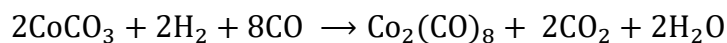
W karbonylkach wiązanie M-CO ma charakter wiązania wielokrotnego, zgodnie z poniższymi strukturami rezonansowymi:



Bardziej ścisły opis tego wiązania oparty jest na teorii orbitali molekularnych. Po pierwsze, powstaje wiązanie σ w wyniku nakładania się zapełnionego zhybrydyzowanego orbitalu sp atomu węgla z pustym orbitalem atomu metalu. Po drugie, powstaje wiązanie π w wyniku oddania pary elektronów z zapełnionego $d\pi$ lub zhybrydyzowanego $dp\pi$ orbitalu metalu do pustego antywiążącego orbitalu $p\pi$

tlenku węgla. Wiązanie π zwiększa własności σ -akceptorowe metalu i σ -donorowe cząsteczki tlenku węgla. Prowadzi to do synergicznego efektu: wzrost trwałości wiązania σ zwiększa siłę wiązania π i na odwrót. (Pełen opis wiązania M-CO nie jest wymogiem koniecznym, może stanowić uzupełnienie obliczeń)

e. Równanie reakcji otrzymywania $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:



Punktacja:

a. Za przedstawienie obliczeń prowadzących do identyfikacji pierwiastka A . Za identyfikację pierwiastka A . Za przedstawienie obliczeń prowadzących do identyfikacji pierwiastka E . Za identyfikację pierwiastka E .	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
b. Za przedstawienie obliczeń prowadzących do identyfikacji pierwiastka B . Za identyfikację pierwiastka B . Za omówienie próby charakterystycznej dla kationu A^{2+} . Za omówienie próby charakterystycznej dla kationu B^{2+} . Za narysowanie prawidłowej struktury kompleksu jonów A^{2+} .	1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
c. Za podanie prawidłowych i uzupełnionych równań reakcji. Za przedstawienie obliczeń zawartości arsenu w próbce. Za przedstawienie obliczeń zawartości kationów A^{2+} i B^{2+} . Za podanie prawidłowego wzoru domieszkowanego minerału.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
d. Za przedstawienie obliczeń wskazujących na spełnienie reguły 18 elektronów dla $\text{A}(\text{CO})_4$	2 – 1 – 0 m.
e. Za podanie poprawnego równania reakcji otrzymywania $\text{B}_2(\text{CO})_8$.	2 – 1 – 0 m.
RAZEM	23 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. $\Delta H^\circ = -92,3 \text{ kJ/mol N}_2$

Stała równowagi opisywanego procesu maleje wraz ze wzrostem temperatury, co oznacza iż rozważana reakcja jest *egzotermiczna* – wynika to wprost z równania van't Hoffa, które wiąże ze sobą temperaturową zmienność stałej równowagi reakcji chemicznej K z jej efektami energetycznymi. Tym samym znak zmiany entalpii reakcji syntezy amoniaku jest *ujemny*.

W uzasadnieniu można powołać się również na regułę przekory (regułę Le Chateliera), która w prosty sposób opisuje kierunek zmian w oparciu o zależności termodynamiczne.

Uzasadnienie jest akceptowalne w formie opisowej, jak i w matematycznej.

Ponieważ $RT^2 > 0$, otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p < 0 \Leftrightarrow \Delta H^\circ < 0.$$

Na scałkowanym równaniu, przy wzięciu pod uwagę, że $R > 0$:

dla $T_2 > T_1$ mamy $K_2 < K_1$, a więc

$$\ln \frac{K_2}{K_1} < 0 \text{ oraz } \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0.$$

Z tego wynika, że

$$\Delta H^\circ < 0.$$

Nie jest akceptowalnym uzasadnieniem matematycznym samo zapisanie wyjściowych wzorów bez opisu słownego.

b. $\Delta S^\circ = -199,0 \text{ J/(K} \cdot \text{mol N}_2)$

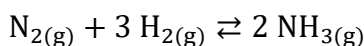
W toku reakcji *maleje* liczba moli reagentów gazowych (co można zaobserwować na podstawie współczynników stechiometrycznych). Entropia gazu doskonałego zależy od kilku czynników, ale entropia całego układu gazowego *zależy przede wszystkim* od ilości gazów. Tym samym przy znaczącym spadku liczby moli gazu w układzie obserwuje się spadek entropii tego układu. Stąd znak zmiany entropii w reakcji syntezy amoniaku jest *ujemny*.

c.

$T = 298,15 \text{ K}$ oraz $p = 1 \text{ bar}$			
	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$
$\Delta H_{tw} \text{ (kJ/mol)}$	0	0	-46,2

Entalpie tworzenia w warunkach $T = 298,15 \text{ K}$ oraz $p = 1 \text{ bar}$ pierwiastków w ich podstawowej postaci wynoszą 0. Entalpia tworzenia amoniaku może być obliczona z entalpii reakcji podanej w treści zadania z użyciem odpowiedniego znaku (co daje wartość $-46,2 \text{ kJ/mol}$ (w zaokrągleniu) lub też $-46,15 \text{ kJ/mol}$).

d. Dla reakcji



wyrażenie na stałą równowagi wygląda następująco:

$$K = \frac{(a_{\text{NH}_3})^2}{(a_{\text{N}_2})(a_{\text{H}_2})^3}$$

Dla gazów doskonałych można je zapisać również za pomocą ciśnień:

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^3}$$

Znając ΔH° oraz ΔS° reakcji, gdzie wszystkie reagenty rozważamy pod standardowym ciśnieniem i w temperaturze 298,15 K, można obliczyć ΔG° reakcji:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -92300 - 298,15 \cdot (-199,0) = -32968 \frac{\text{J}}{\text{mol N}_2} = -33,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol N}_2}.$$

Z zależności standardowej entalpii swobodnej reakcji od jej stałej równowagi, wynika zależność na stałą równowagi:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = 597125 \cong 5,97 \cdot 10^5$$

e. Korzystając z równania van't Hoffa:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\ln \frac{1}{597125} = \frac{-92300}{8,314} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow T_2 = 463,8 \text{ K } (190,7^\circ\text{C})$$

Temperaturę T_2 można wyznaczyć także na podstawie poniższej zależności. Do zastosowania jej należy mieć na uwadze, iż standardowa entalpia swobodna (ΔG°) jest funkcją temperatury.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = -RT_2 \ln K$$

$$\text{dla } K = 1 \quad \Delta G^\circ = 0$$

$$T_2 = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = 463,8 \text{ K}$$

f. W układzie złożonym gazów doskonałych (*i tylko w takim*) ciśnieniowa stała równowagi reakcji nie jest funkcją ciśnienia sumarycznego.

g. Zwiększenie całkowitego ciśnienia nie zmienia stałej równowagi rozważanej reakcji (przy założeniu, że rozważamy gazy doskonałe), ale prowadzi do zmiany wydajności reakcji. Rozważając wyrażenie na stałą równowagi reakcji syntezy amoniaku wyrażoną poprzez ciśnienia cząstkowe można zaobserwować, że zmiana sumarycznego ciśnienia spowoduje wzrost licznika (produkty), jak i mianownika (substraty), z czego z racji *stechiometrii reakcji* wzrost mianownika będzie istotniejszy i tak otrzymana wartość ilorazu

reakcji będzie mniejsza niż stała równowagi. Tym samym w celu osiągnięcia stanu równowagi, wydajność reakcji syntezy amoniaku po zwiększeniu sumarycznego ciśnienia wzrasta.

- h.** Należy rozpocząć od rozpisania bilansu reakcji. W ostatnim rzędzie tabeli umieszczono wartości otrzymane po skorzystaniu z informacji, iż w stanie równowagi stwierdzono, że przereagowało 63,2% azotu (molowo).

Liczba moli, n			
	$N_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$NH_{3(g)}$
Przed reakcją	x	$4x$	–
Po ustaleniu równowagi	$x - y$	$4x - 3y$	$2y$
Po ustaleniu równowagi	$0,368x$	$2,104x$	$1,264x$

Zawartość amoniaku w mieszaninie równowagowej w procentach molowych wyraża się następująco:

$$\%_{n,NH_3} = \frac{n_{NH_3} \cdot 100\%}{n_{NH_3} + n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{1,264x \cdot 100\%}{1,264x + 2,104x + 0,368x} = 33,83\%$$

Dla pozostałych reagentów:

$$\%_{n,H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot 100\%}{n_{NH_3} + n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{2,104x \cdot 100\%}{1,264x + 2,104x + 0,368x} = 56,32\%$$

$$\%_{n,N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot 100\%}{n_{NH_3} + n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{0,368x \cdot 100\%}{1,264x + 2,104x + 0,368x} = 9,85\%$$

- i.** Sumaryczne ciśnienie w układzie wynosi 300 barów. Znając stosunki molowe poszczególnych reagentów, możliwe jest obliczenie ich ciśnień cząstkowych w stanie równowagi:

$$p_{NH_3} = \frac{1,264 \cdot 300}{1,264 + 2,104 + 0,368} = 101,50 \text{ bar}$$

$$p_{H_2} = 168,95 \text{ bar}$$

$$p_{N_2} = 29,55 \text{ bar}$$

Otrzymane wartości należy podstawić do wyrażenia na ciśnieniową stałą równowagi, w celu obliczenia jej wartości:

$$K = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^3} = \frac{101,50^2}{29,55 \cdot 168,95^3} = 7,23 \cdot 10^{-5}$$

Tym samym dochodzimy do ostatniego etapu:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -8,314 \cdot 723,15 \cdot (-9,535) \cong 57325 \frac{\text{J}}{\text{mol } N_2} \cong 57,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } N_2}$$

j. Rozwiązanie 1

Ciśnienia cząstkowe reagentów *przed rozpoczęciem reakcji* można obliczyć z ich stosunku molowego.

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{1 \cdot 300}{1 + 1 + 1} = 100 \text{ bar} = p_{\text{H}_2} = p_{\text{N}_2}$$

Można zapisać więc wyrażenie na iloraz reakcji Q oraz obliczyć jego wartość przy tak zadanym składzie mieszaniny:

$$Q = \frac{100^2}{100 \cdot 100^3} = 10^{-4}$$

Iloraz reakcji Q w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury jest *większy* niż stała równowagi reakcji. Tym samym reakcja będzie zachodzić z rozkładem amoniaku na azot i wodór.

Rozwiązanie 2

W ramach uzasadnienia można obliczyć również wartość ΔG .

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = 57325 + 8,314 \cdot 723,15 \cdot (-9,210) \cong 1950 \frac{\text{J}}{\text{mol N}_2}$$

$$\Delta G > 0$$

Stąd reakcja będzie zachodzić w stronę substratów.

k. W stanie równowagi szybkości reakcji wprost i odwrotnej są sobie równe. Tym samym dla elementarnego etapu iloraz stałych szybkości k_w i k_o wyraża jego stałą równowagi.

$$K = \frac{k_w}{k_o}$$

Tym samym:

$$K = \frac{k_w}{k_o} = \frac{A_w \exp(-E_{a(w)}/RT)}{A_o \exp(-E_{a(o)}/RT)} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT}$$

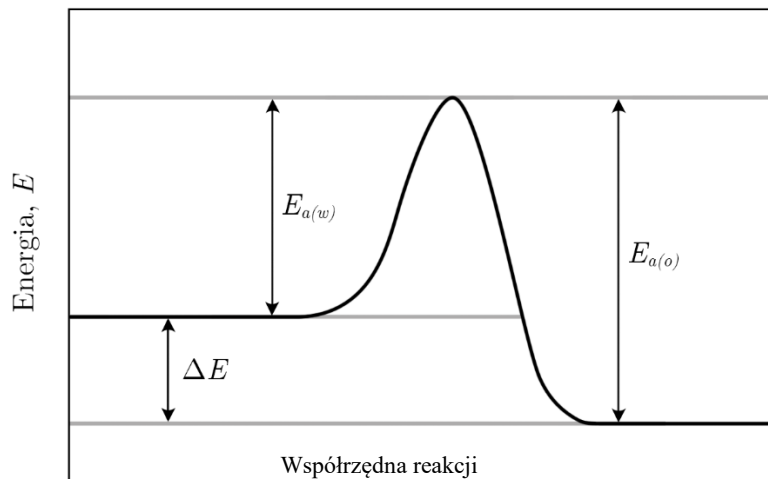
Biorąc pod uwagę, iż katalizator stwarza możliwość alternatywnej drogi, w której energii aktywacji pomniejszone są o czynnik ΔE_a , iloraz nowych stałych szybkości przedstawia się następująco:

$$\begin{aligned} K' = \frac{k_w'}{k_o'} &= \frac{A_w \exp\left(-\frac{E_{a(w)} - \Delta E_a}{RT}\right)}{A_o \exp\left(-\frac{E_{a(o)} - \Delta E_a}{RT}\right)} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{(E_{a(o)} - \Delta E_a) - (E_{a(w)} - \Delta E_a)}{RT} = \\ &= \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT} = \frac{k_w}{k_o} = K \end{aligned}$$

$$K = K'$$

Obecność katalizatora **nie** prowadzi do zmiany stałej równowagi.

l. Jeżeli reakcja $A \rightarrow B$ jest reakcją egzoenergetyczną, to reakcja $B \rightarrow A$ jest reakcją endoenergetyczną. Przykładowy wykres energii w funkcji współrzędnej reakcji przedstawiono poniżej (w konwencji przemiany $A \rightarrow B$ od lewej do prawej, $B \rightarrow A$ od prawej do lewej).



Najważniejszym spostrzeżeniem jest fakt, iż jeżeli przemiana $A \rightarrow B$ jest egzotermiczna, to energia aktywacji tej reakcji wprost $E_{a(w)}$ jest **mniejsza** niż energia aktywacji reakcji odwrotnej $E_{a(o)}$. Wielkość ΔE zdefiniujemy jako $E_{a(w)} - E_{a(o)}$. Można ją również utożsamiać ze zmianą entalpii rozważanej reakcji; bez szczegółowych rozważań panujących warunków najistotniejszą obserwacją jest jednak fakt, iż znak ΔE jest związany z egzo- lub endoenergetycznością reakcji.

Różne energie aktywacji reakcji wprost (w) i odwrotnej (o) oznaczają różne nachylenia zależności stałych szybkości od temperatury:

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

Zmiana temperatury wpływa w większym stopniu na stałą szybkości reakcji o wyższej energii aktywacji. Skoro $E_{a(o)} > E_{a(w)}$, to wzrost T o wartość ΔT zwiększy wartość k_o bardziej niż k_w . Zatem wartość ilorazu $k_w/k_o=K$ ulegnie zmniejszeniu, czyli stała równowagi maleje ze wzrostem temperatury.

Opcjonalne wyjaśnienie:

Rozważmy dwie temperatury, T_1 oraz T_2 , z czego $T_2 > T_1$. Załóżmy również, zgodnie z treścią zadania, że czynniki przedwykładnicze oraz energie aktywacji poszczególnych reakcji nie zależą od temperatury w zadanym zakresie. Otrzymujemy następujące wyrażenia na stałe równowagi reakcji $A \rightleftharpoons B$.

$$K_1 = \frac{k_{w1}}{k_{o1}} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT_1} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{-\Delta E}{RT_1}$$

$$K_2 = \frac{k_{w2}}{k_{o2}} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT_2} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{-\Delta E}{RT_2}$$

Otrzymujemy więc:

$$\frac{K_2}{K_1} = \exp \left(\frac{\Delta E}{RT_1} - \frac{\Delta E}{RT_2} \right) = \exp \left(\frac{\Delta E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$$

Z otrzymanej zależności wynika, że jeżeli $T_2 > T_1$, a $\Delta E < 0$ (zgodnie z wyżej przyjętą konwencją; reakcja wprost jest egzotermiczna) to $K_2 < K_1$. Tym samym, stała równowagi rozważanej reakcji *maleje* wraz ze wzrostem temperatury.

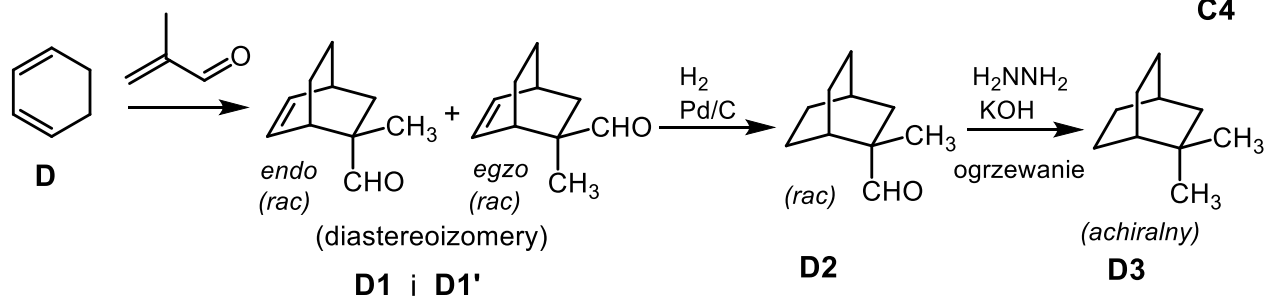
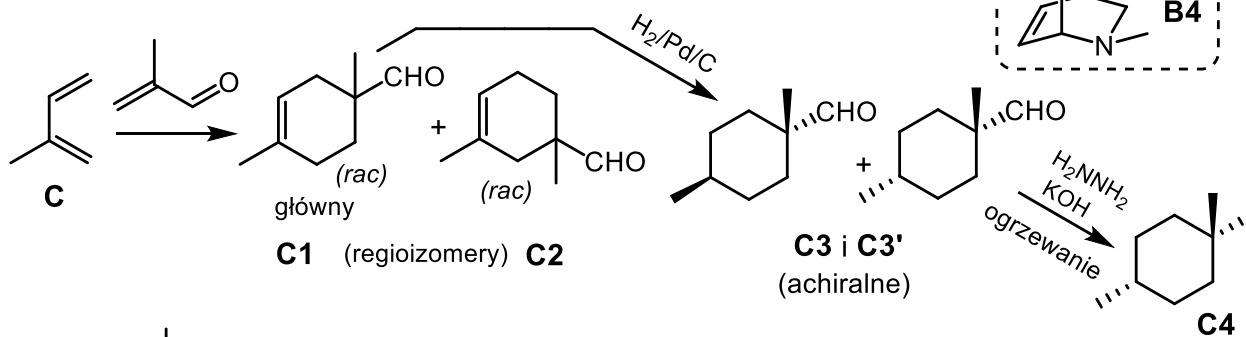
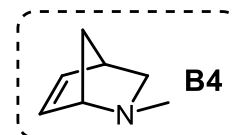
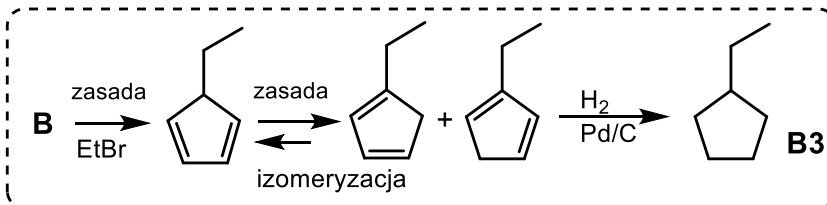
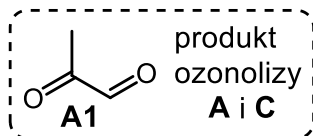
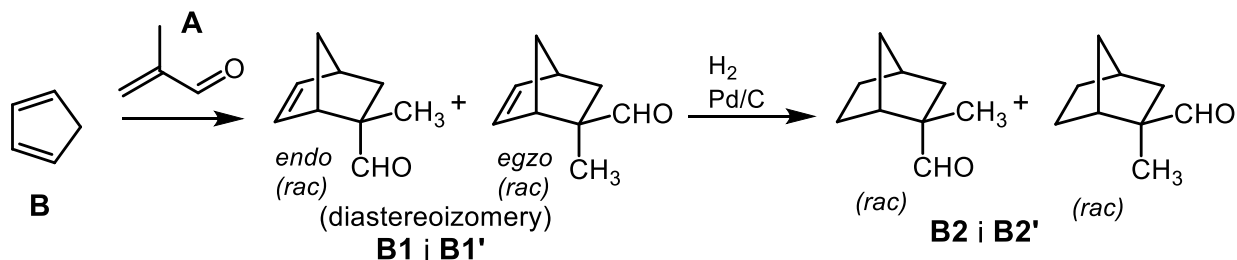
Rozważane równanie można też zlogarytmować – co sprawia, że otrzymuje się równanie odpowiadające równaniu van't Hoffa.

Punktacja:

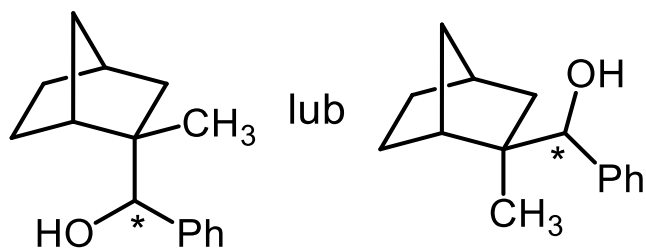
<i>a.</i> Za poprawny znak i uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawny znak i uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne uzupełnienie.	2 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne zapisanie wyrażenia na stałą równowagi. Za poprawne obliczenie wartości stałej równowagi. (W przypadku braku obliczenia stałej równowagi – 1 m. za zapisanie wyrażenia łączącego ΔH° i ΔS° z ΔG° i 1 m. za zapisanie wyrażenia łączącego ΔG° i K)	1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawne obliczenie temperatury lub przedstawienie wzoru z podstawionymi danymi liczbowymi.	1 – 0 m.
<i>f.</i> Za poprawną odpowiedź.	1 – 0 m.
<i>g.</i> Za poprawne wyjaśnienie.	1 – 0 m.
<i>h.</i> Za poprawne obliczenie równowagowego składu mieszaniny. (Odjęcie 1 m. w przypadku w pełni poprawnego postępowania, ale z błędem rachunkowym).	2 – 1 – 0 m.
<i>i.</i> Za poprawne obliczenie ΔG° reakcji. (Jeżeli obliczono tylko stałą równowagi, należy przyznać jedną markę.)	2 – 1 – 0 m.
<i>j.</i> Za poprawne kierunku i uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m.
<i>k.</i> Za poprawną odpowiedź. Za poprawne uzasadnienie na podstawie równania Arrheniusa.	1 – 0 m. 2 – 0 m.
<i>l.</i> Za poprawne uzasadnienie na podstawie równania Arrheniusa. (Za samo poprawne stwierdzenie marek nie przyznaje się)	3 – 0 m.
RAZEM	25 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

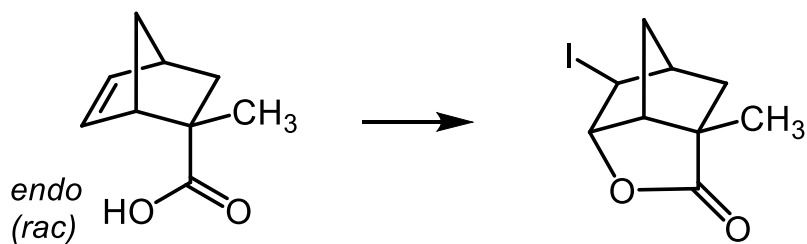
a.



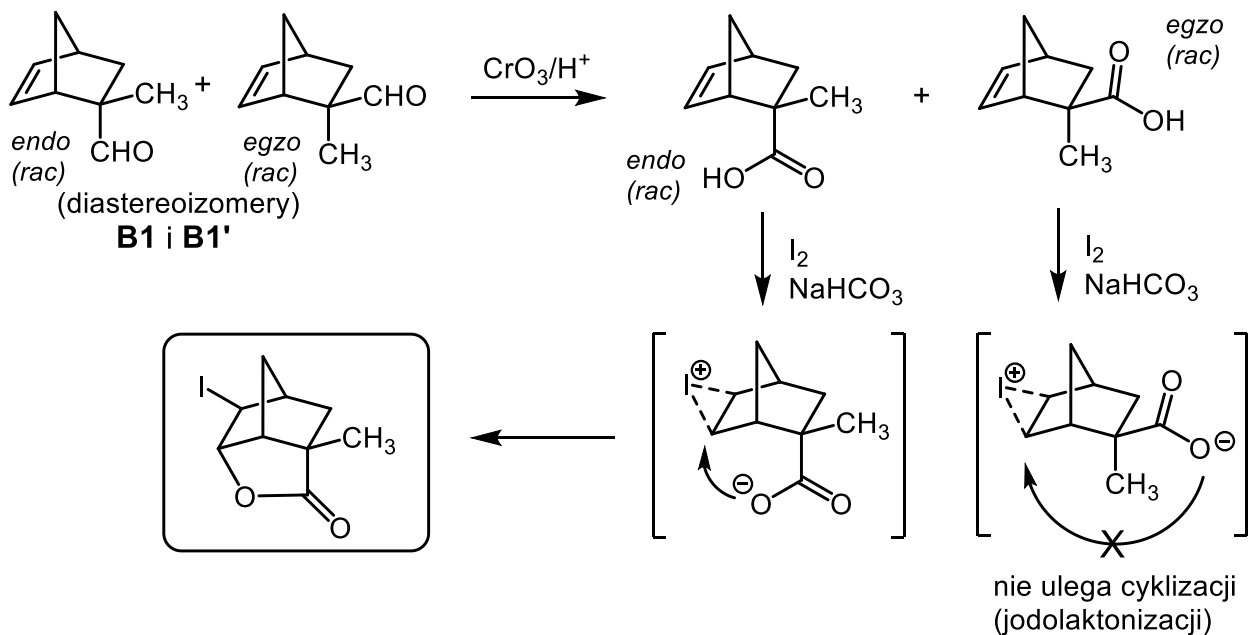
b.



c.



Dodatkowe wyjaśnienie:

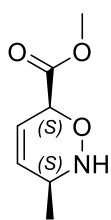


Punktacja:

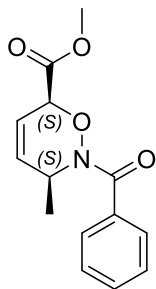
a. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków:	36 m.
A, B, C i D	4 × 3 m.
A1	2 m.
B1 i B1'	2+1 m.
B2 (lub B2')	1 m.
B3	2 m.
B4	1 m.
C1	2 m.
C2	1 m.
C3 i C3'	2+1 m.
C4	2 m.
D1 i D1'	2+1 m.
D2, D3	2 × 2 m.
b. Za poprawne narysowanie struktury produktu reakcji związku B2 lub B2' z odczynnikiem wygenerowanym z bromobenzenu i magnezu w suchym eterze dietylowym.	1 m.
c. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego produktu utleniania, który reaguje z jodem.	1 m.
Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego produktu cyklizacji z jodem.	2 m.
RAZEM	40 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

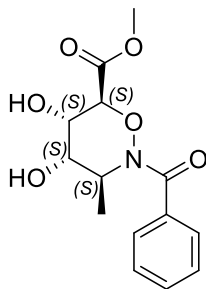
a.



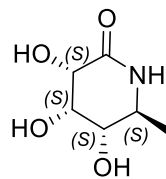
A



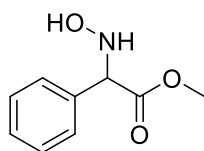
B



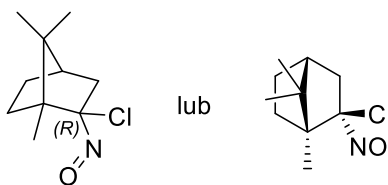
C



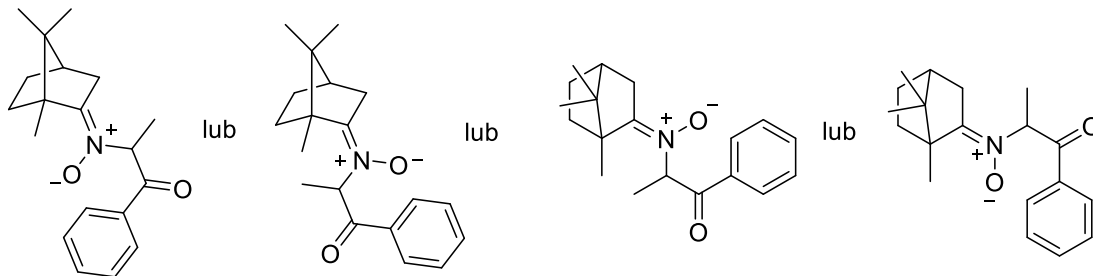
D



E



F



G

Punktacja:

<p>a. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A–D i F,G. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku E.</p> <p>A, B, C, D, F – 2 marki (1 marka za poprawną strukturę, 1 marka za poprawną stereochemię) G – 2 marki, ze względu na złożoność tej struktury i różne możliwości jej narysowania stereochemia nie podlega punktacji.</p>	<p>6 × 2 m. 1 m.</p>
RAZEM	13 m.