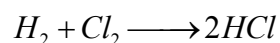


Zadanie 1

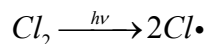
Reakcja chloru z wodorem jest silnie egzotermiczna.

Sumaryczny zapis reakcji:

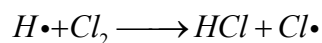
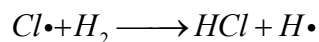


Proces ten ma charakter rodnikowy. Jest to reakcja łańcuchowa. Składa się z trzech etapów:

- a. Inicjacja łańcucha – zachodzi po adsorpcji kwantu promieniowania przez cząsteczkę Cl_2 .

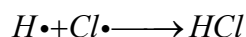
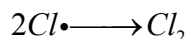
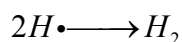


- b. Elongacja łańcucha – rodniki $Cl\cdot$ reagują z cząsteczkami wodoru. Powstają cząsteczki HCl i rodniki $H\cdot$. Rodniki $H\cdot$ reagują z cząsteczkami Cl_2 , powstają kolejne cząsteczki HCl i rodniki $Cl\cdot$. Proces powtarza się – ilość cykli zależy od warunków reakcji.



etc.

- c. Terminacja łańcucha – rodniki rekombinują między sobą, wchodzi w reakcje z zanieczyszczeniami bądź materiałem, z którego zbudowana jest aparatura.



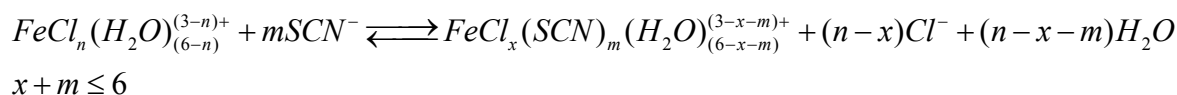
Warunkiem zajścia reakcji jest absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego. Spełnione muszą być dwa warunki. Po pierwsze długość fali światła musi pokrywać się z pasmem absorpcji gazowego chloru. Po drugie, energia kwantu promieniowania musi być równa lub wyższa niż energia aktywacji reakcji rozerwania wiązania Cl-Cl.

W eksperymencie użyto światła czerwonego, zielonego i niebieskiego. Energia fotonów zależy od długości fali światła, wzrasta w szeregu światło czerwone, zielone, niebieskie. Tylko fotony światła niebieskiego mają energię, umożliwiającą dysocjację cząsteczki chloru.

Zadanie 2

W wodnym roztworze chlorku żelaza(III) obecne są kompleksy żelaza, zawierające cząsteczki wody i jony chlorkowe w sferze koordynacyjnej: $FeCl_n(H_2O)_{6-n}^{(3-n)+}$. Kompleksy te mają barwę żółtobrunatną.

Dodanie do roztworu $FeCl_3$ tiocyjanianu amonu prowadzi do substytucji ligandów Cl^- lub H_2O jonami SCN^- . Tiocyjanianowe kompleksy żelaza(III) mają krwistoczerwone zabarwienie.



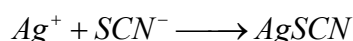
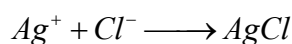
W warunkach eksperymentu dominującą formą są jony $Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}$.

Dodanie wody (rozcieńczenie roztworu) nieznacznie wpływa na barwę. Związane jest ze zmniejszeniem stężenia roztworu oraz przesunięciem powyższej równowagi w lewo.

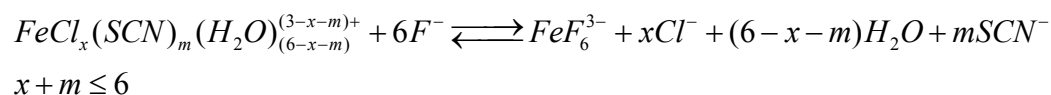
Dodanie roztworu NH_4SCN powoduje, zgodnie z regułą przekory, przesunięcie równowagi w stronę produktów i, w konsekwencji, wzrost intensywności barwy roztworu. Ponadto, przy wzroście stężenia jonów SCN^- , zwiększa się w roztworze udział kompleksów zawierających 2 (lub więcej) ligandy tiocyjanianowe w sferze koordynacyjnej, $Fe(SCN)_n(H_2O)_{6-n}^{(3-n)+}$. Połączenia te cechuje intensywniejsza barwa, niż w przypadku jonu $Fe(SCN)(H_2O)_5^{2+}$.

Dodanie roztworu NH_4Cl przesuną równowagę w stronę substratów i wzrost udziału kompleksów chlorkowych. Powoduje to spadek intensywności barwy.

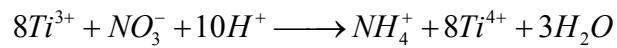
Dodanie azotanu srebra powoduje reakcję jonów Ag^+ wolnymi z jonami Cl^- i SCN^- . Konsekwencją jest spadek ich stężenia w roztworze i przesunięcie równowagi w lewo. Po całkowitym związaniu jonów Cl^- i SCN^- w roztworze obecne są tylko jasnożółte akwakompleksy żelaza(III) – $Fe(H_2O)_6^{3+}$.



Jony fluorkowe cechuje duże powinowactwo do jonów Fe^{3+} . Fluorkowe kompleksy żelaza(III) są bezbarwne i charakteryzują się stałymi trwałości większymi niż kompleksy z jonami Cl^- , SCN^- lub cząsteczkami wody. Dodanie roztworu NaF prowadzi do rozpadu kompleksów tiocyjanianowych i odbarwienia roztworu.



Zadanie 3



$$M(Ti_2(SO_4)_3) = 383,9 \text{ g/mol}$$

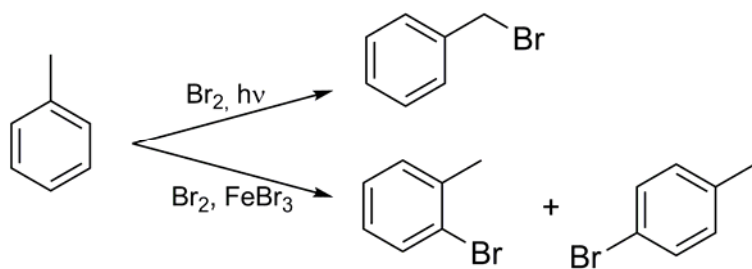
W $42,8 \text{ cm}^3$ zawartych jest $42,8 \times 67,2 = 2827,16 \text{ mg}$, co stanowi $0,007364$ mola $Ti_2(SO_4)_3$.

$0,007364$ mola $Ti_2(SO_4)_3$ reaguje z $0,007364/4 = 0,001841$ mola NO_3^- , czyli $114,1 \text{ mg}$ jonów azotanowych(V).

Azotany nieorganiczne stosuje się do produkcji materiałów pirotechnicznych, np.: KNO_3 – czarny proch, $Ba(NO_3)_2$ – „zimne ognie”, fajerwerki, proch fotobłyskowy, NH_4NO_3 – materiały wybuchowe (ANFO). Azotan(V) sodu lub potasu używany jest jako konserwant żywności, do peklowania mięsa. Azotan(V) srebra znajduje zastosowanie w medycynie, do usuwania brodawek (tzw. lapis).

Zadanie 4

a. Związek A to toluen.

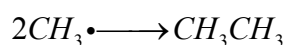
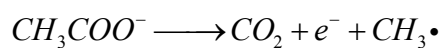


b. Obliczamy masę molową węglowodoru B:

$$\begin{array}{rcl} 0,001 \text{ dm}^3 & - & 0,0013393 \text{ g} \\ 22,4 \text{ dm}^3 & - & x \text{ g} \end{array}$$

$$x = 30 \text{ g/mol}$$

Warunki zadania spełnia etan.



Obliczamy ilość atomów węgla w cząsteczce węglowodoru C.

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ dm}^3 & - & x \text{ mol} \\ 22,4 \text{ dm}^3 & - & 1 \text{ mol} \end{array}$$

$$x = 0,044615 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = 3,61, \text{ zatem } [\text{H}^+] = 10^{-3,61} = 0,000245 \text{ mol}$$

$$K = 10^{-6,35} = 4,4668 \times 10^{-7}$$

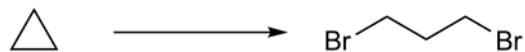
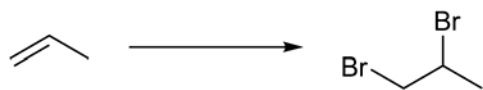
$$K = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{H}^+]^2/[\text{CO}_2(\text{aq})]$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{H}^+]^2/K = 0,134379 \text{ mol}$$

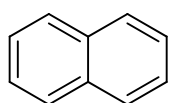
$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_0 = 0,134379 + 0,000245 = 0,134624 \text{ mol CO}_2$$

Zatem cząsteczka węglowodoru zawiera $0,134624/0,044615 = 3$ atomy węgla.

Cząsteczki **C** i **D** nie mogą być alkinami lub polienami, bo przyłączałyby więcej niż jedną cząsteczkę Br_2 . Warunki zadania spełnia propen. Jego izomerem jest cyklopropan, który ze względu na duże naprężenia cząsteczki ulega reakcji addycji (z zerwaniem wiązania C-C).



c. Związek **D** to naftalen.



Punktacja: po 5 pkt. za każdy zidentyfikowany węglowodór.

Zadanie 5.

Obliczamy ilość moli gazu w stanie równowagi:

$$n = pV/RT = (89440 \times 0,000002507)/(8,314 \times 1073) = 2,5135 \text{ mmol}$$

$$n_0(I_2) = 2,380 \text{ mmol}$$

$$n(I_2) + n(I) = 2,5138 \text{ mmol}$$

ponieważ $I_2 \rightleftharpoons 2I$, to:

$$n(I_2) + n(I)/2 = 2,380 \text{ mmol}$$

obliczamy $[I]$ i $[I_2]$

$$n(I) = 0,2676 \text{ mmol}$$

$$n(I_2) = 2,2462 \text{ mmol}$$

$$[I] = 0,0002676/0,2507 = 1,0674 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$[I_2] = 0,0022462/0,2507 = 8,9597 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$K = (1,0674 \times 10^{-3})^2/(8,9597 \times 10^{-3}) = 0,000127$$

Zadanie 6.

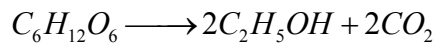
$$M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ g/mol}$$

Początkowo w 100 L moszczu znajdowało się 9740 g glukozy i 9870 g fruktozy.

Po fermentacji pozostało w sumie 3000 g heksoz. Stosunek [glukoza]/[fruktoza] = 0,1. Zawartość glukozy po fermentacji wynosi 272,7 g, natomiast fruktozy 2727,3 g.

Fermentacji uległo $9740 - 272,7 = 9467,3$ g, czyli 52,6 mol glukozy, oraz 7142,7 g (39,7 mol) fruktozy.

Równanie fermentacji alkoholowej:



Obliczamy ciepło powyższej reakcji:

$$\Delta H = \Delta_c H(\text{glukoza}) - 2 \times \Delta_c H(\text{etanol}) = -145 \text{ kJ/mol}$$

Ponieważ ciepło izomeryzacji glukozy do fruktozy wynosi -5 kJ/mol, dla reakcji odwrotnej wartość ta wynosi 5 kJ/mol.

Korzystając z prawa Hessa obliczamy ciepło spalania fruktozy:

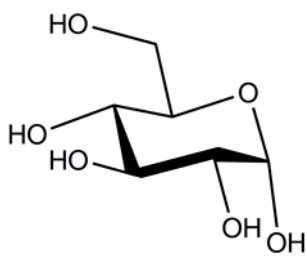
$$\Delta_c H(\text{fruktoza}) = \Delta_c H(\text{glukoza}) + \Delta H(\text{izomeryzacja fruktozy do glukozy}) = -2800 \text{ kJ/mol}$$

zatem ciepło reakcji fermentacji fruktozy to -140 kJ/mol

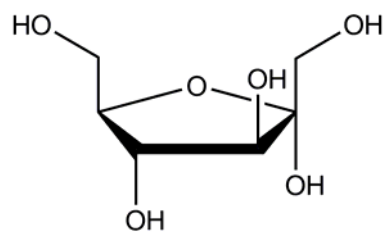
Obliczamy ciepło wydzielone podczas fermentacji:

$$52,6 \times -145 + 39,7 \times -140 = -13185 \text{ kJ}$$

Wzory:



α -D-glukopiranoza



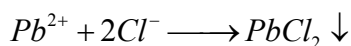
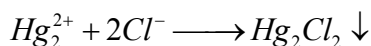
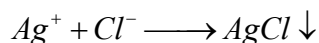
α -D-fruktofuranosa

Punktacja: 16 pkt za obliczenia, po 2 pkt za wzory strukturalne.

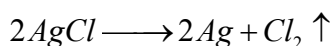
Zadanie 7

Rozpuszczamy próbki badanych substancji w wodzie.

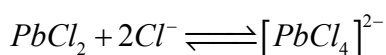
Do roztworów dodajemy kwas solny (niewielką ilość). W probówkach zawierających jony Ag^+ , Pb^{2+} i Hg_2^{2+} wytrącają się osady. Jony Hg_2^{2+} nie wytrącają się po dodaniu tego odczynnika.



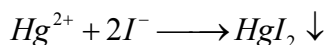
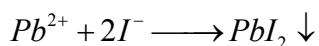
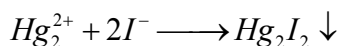
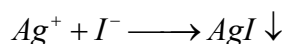
osad w probówce z jonami Ag^+ ciemnieje na świetle



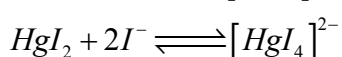
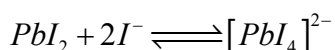
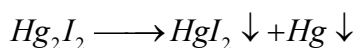
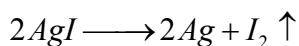
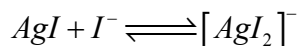
osad $PbCl_2$ rozpuszcza się w gorącej wodzie i w nadmiarze HCl . Osady $AgCl$ i Hg_2Cl_2 nie rozpuszczają się w tych warunkach w widoczny sposób.



Identyfikację potwierdzamy za pomocą reakcji z jonami I^- (np.: roztworem KI). Osad wytrąca się we wszystkich probówkach:



Osady różnią się barwą i właściwościami. AgI jest jasnożółty i ciemnieje na świetle, rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, nie rozpuszcza się w gorącej wodzie. Hg_2I_2 jest zielonkawożółty, rozkłada się (czernieje) w czasie na skutek dysproporcjonowania. Nie rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika i w gorącej wodzie. PbI_2 dobrze rozpuszcza się w gorącej wodzie i nadmiarze odczynnika, jest intensywnie żółty. HgI_2 jest ceglastoczerwony, rozpuszcza się w nadmiarze KI , nie rozpuszcza się w gorącej wodzie.



Oczywiście identyfikację można przeprowadzić w oparciu o inne reakcje.

Zadanie 8

- a. Ponieważ molibdenit nie zawiera tlenu, a w wyniku reakcji molibdenitu z O_2 powstają tylko dwa produkty (tlenek molibdenu i tlenek niemetalu) wnioskujemy, że w skład molibdenitu wchodzi dwa pierwiastki.

Identyfikujemy gaz **B**. Gęstość pozwala obliczyć masę molową $M = 2,8616 \times 22,414 = 64$ g/mol. Właściwości gazu pozwalają na jednoznaczną identyfikację – jest to SO_2 .

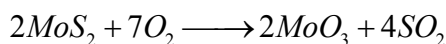
Molibdenit to siarczek molibdenu – MoS_x . Obliczamy x .

95,9 g	-	59,94%
y g	-	100%

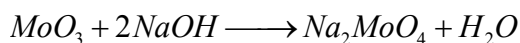
$y = 160$ g, zatem na siarkę przypada $160 - 95,9 = 64$ g (2 mole S).

Wzór molibdenitu to MoS_2 .

Tlenek **A** zawiera Mo na maksymalnym możliwym stopniu utlenienia, zatem **A** to MoO_3 .



- b. W reakcji powstaje molibdenian(VI) sodu:



$M(Na_2MoO_4) = 206$ g/mol

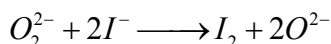
$M(H_2O) = 18$ g/mol

Wzór hydratu to $Na_2MoO_4 \times nH_2O$

$$0,149 = 18n / (206 + 18n)$$

$$n = 2$$

- c. Reakcja jonów O_2^{2-} , wchodzących (formalnie) w skład nadtlenu z jonami I^- ma postać:



0,1426 g I_2 to $0,1426 / 254 = 0,0005614$ mola, zatem w 100 mg nadtlenu znajduje się 0,0005614 mola ugrupowań $-O-O-$.

$$M(H_2MoO_n) = 98 + 16n$$

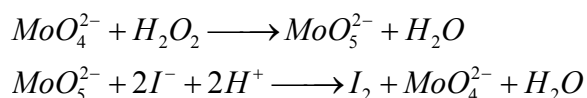
Ilość ugrupowań $-O-O-$ (x) z wartością n wiąże zależność: $x = n - 4$ (4 – ilość atomów tlenu w cząsteczce kwasu molibdenowego).

Zatem:

$$xM(H_2MoO_n) = x(0,1 / (98 + 16n)) = 0,0005614$$

$$x = n - 4$$

$$n = 5; \text{ wzór } H_2MoO_5.$$

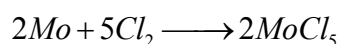


d. Przy wydajności 100% powstało by:

$$\begin{array}{rcl} 64,08 \text{ g} & - & 90\% \\ x \text{ g} & - & 100\% \end{array}$$

$$x = 71,2 \text{ g}$$

W skład związku wchodzi 25 g Mo i $71,2 - 25 = 46,2$ g Cl, czyli 0,26 mol Mo i 1,30 mol Cl; Mo:Cl wynosi 1:5, wzór związku **E** to MoCl_5 .



e. Na podstawie opisu identyfikujemy gaz **H** jako chlorowódór.



$$M(\text{AgCl}) = 143,4 \text{ g/mol}$$

$$n = 0,2644/143,4 = 0,00184 \text{ mol AgCl}$$

$$M(\text{MoCl}_5) = 273,5 \text{ g/mol}$$

$$m = 1/273,5 = 0,003656 \text{ mol MoCl}_5$$

Z 1 mol MoCl_5 powstaje 0,5 mol HCl i, zgodnie z równaniem reakcji, 0,5 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, zatem związek **F** to MoCl_4 .



f. Przez elektrolizer przepłynęło $(5 \times 250)/96500 = 0,01295 \text{ mol e}^-$.

Przy wydajności 100% powstałoby 1,84 g związku **G**.

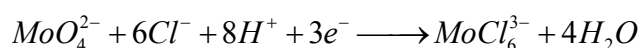
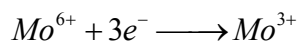
Stopień utlenienia atomu Mo w jonie MoCl_6^{y-} wynosi $n = 6 - y$. W tlenku **A** stopień utlenienia wynosi +6, zatem powstanie 1 mola **G** wiąże się z pobraniem y moli elektronów

$$M(\text{K}_y\text{MoCl}_6) = (309 + 39y) \text{ g/mol}$$

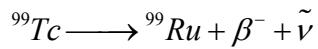
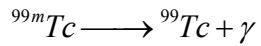
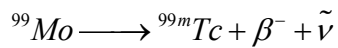
$$y(1,84/(309 + 39y)) = 0,01295$$

y wynosi 3, zatem wzór **G** to K_3MoCl_6 .

Reakcja katodowa:



g. Równania reakcji jądrowych:



Ponieważ $T_{1/2}$ dla ${}^{99m}\text{Tc}$ wynosi 6 h, w ciągu doby ($4 \times T_{1/2}$) aktywność spadnie do $1100/2^4 = 68,75$ MBq.

Aby znaleźć przelicznik, obliczamy ilość rozpadów zachodzących w czasie 1 s w 1 g ${}^{226}\text{Ra}$.

1 g ${}^{226}\text{Ra}$ to 0,0044248 mola, czyli $2,66535 \times 10^{21}$ atomów. Obliczamy stałą szybkości rozpadu promieniotwórczego:

$$T_{1/2} = 1600 \text{ lat} = 5,049216 \times 10^{10} \text{ s}$$

$$k = \ln 2 / T_{1/2} = 1,372781 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

aktywność 1 g ${}^{226}\text{Ra}$:

$$A = dN/dt = kN_0 = 1,372781 \times 10^{-11} \times 2,66535 \times 10^{21} = 3,66 \times 10^{10}$$

zatem 1 Ci to $3,66 \times 10^{10}$ Bq.

68,75 MBq to 0,00188 Ci.

Jony technetanowe(VII) mają wzór TcO_4^- , natomiast molibdenianowe(VI) – MoO_4^{2-} . Różnica w sile adsorpcji wynika z różnicy ładunku – dwuujemny jon molibdenianowy(VI) silniej wiąże się z nośnikiem niż jednowjemny jon TcO_4^- .

Punktacja: a – 8 pkt; b – 4 pkt; c – 6 pkt; d – 4 pkt; e – 6 pkt; f – 8 pkt; g – 20 pkt.