

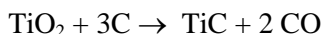
FINAŁ

10 marca 2017 r.

Zadanie A

Tytan występuje w przyrodzie w postaci minerałów, m.in. tytanitu, ilmenitu czy rutylu. Pod względem chemicznym rutyl to tlenek tytanu (IV). Ma on szerokie zastosowanie, m.in. jako pigment (biel tytanowa). Nanocząstki tlenku tytanu (IV) są bardzo dobrymi fotokatalizatorami. Z kolei chlorki tytanu są stosowane m.in. jako katalizatory w reakcjach polimeryzacji. Węglik tytanu jest twardszy niż karborund SiC i ma wiele zastosowań w przemyśle. Wytwarzane są z niego też np. skalpele chirurgiczne.

1. Tytan otrzymuje się w pirometalurgicznym procesie Krolla z minerałów, np. rutylu.
 - a) W pierwszym etapie tlenek tytanu (IV) przeprowadza się w chlorek tytanu A, który zawiera 25,24% wag. tytanu. Ustal wzór empiryczny tego związku.
 - b) A jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia 136°C. Substancja ta dymi w zetknięciu z wilgotnym powietrzem. Podaj wyjaśnienie powstawania białego dymu po otwarciu butelki z chlorem A i zapisz równanie zachodzącej wówczas reakcji.
 - c) W procesie Krolla związek A powstaje w reakcji TiO_2 z chlorem i koksem (węglem). Jako produkt uboczny powstaje tlenek węgla (IV). W drugim etapie A ulega reakcji z magnezem. Zapisz zbilansowane równania obu reakcji.
2. Węglik tytanu otrzymuje się z TiO_2 przez redukcję węglem. Na podstawie podanych entalpii oraz prawa Hessa oblicz entalpię reakcji:



$$\Delta H_{\text{tw}}(\text{TiO}_2) = -944,7 \text{ kJ/mol}$$

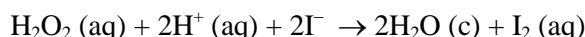
$$\Delta H_{\text{tw}}(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{r}}(\text{TiC} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{CO}) = -870,7 \text{ kJ/mol}$$

3. Chlorek tytanu A jest bezbarwną cieczą, a inny stabilny chlorek tego pierwiastka występuje jako ciało stałe, a jego roztwory wodne mają kolor fioletowy. Wyjaśnij, skąd różnica w stanie skupienia i zabarwieniu.
4. Rudę zawierającą ilmenit (FeTiO_3) rozpuszczono w gorącym kwasie siarkowym i po usunięciu związków żelaza otrzymano w wyniku hydrolizy i prażenia powstałego wodorotlenku tytanu tlenek tytanu (IV). Z 1 kg rudy otrzymano 400 g TiO_2 . Ile % wagowych ilmenitu zawierała ta ruda, zakładając, że ilmenit był jedynym źródłem tytanu w rudzie.
5. Tytanit to krzemian zawierający 24,42% Ti, 20,44% Ca i 14,33% Si. Ustal wzór elementarny tytanitu.

Zadanie B

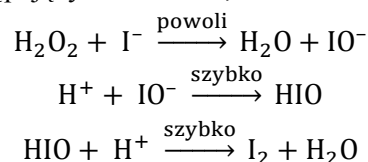
Jony jodkowe w środowisku kwaśnym ulegają utlenieniu przez ditlenek diwodoru zgodnie z równaniem reakcji:



Wyniki pomiarów szybkości reakcji przy różnych początkowych stężeniach reagentów znajdują się w tabeli poniżej.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mol dm^{-3}	$[\text{I}^-]$, mol dm^{-3}	$[\text{H}^+]$, mol dm^{-3}	Szybkość reakcji, mol $\text{dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,01	0,01	0,0005	$1,15 \cdot 10^{-6}$
0,02	0,01	0,0005	$2,30 \cdot 10^{-6}$
0,01	0,02	0,0005	$2,30 \cdot 10^{-6}$
0,01	0,01	0,0010	$1,15 \cdot 10^{-6}$

1. Określ cząstkowe rzędy reakcji względem pozostałych reagentów, korzystając z danych w tabeli, a następnie zapisz wyrażenie na szybkość reakcji, uwzględniając obliczone wartości.
2. Oblicz stałą szybkości (k) tej reakcji. Podaj jej jednostkę.
3. Dla tej reakcji zaproponowano następujący mechanizm;



- a) Wskaż etap/y determinujący/e szybkość reakcji.
 - b) Czy zaproponowany mechanizm jest możliwy? Uzasadnij na podstawie wniosków z p.1.
4. Kinetykę powyższej reakcji można oznaczyć wykorzystując barwną reakcję jodu ze skrobią. Oprócz skrobi do mieszaniny reakcyjnej dodaje się wówczas ściśle określoną ilość tiosiarczuanu sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, przy czym zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej obserwuje się po pewnym czasie od inicjacji reakcji, który jest zależny od początkowej ilości jodków w mieszaninie reakcyjnej. Wyjaśnij, w jakim celu stosuje się tiosiarczany i zapisz odpowiednie równanie reakcji.
 5. Zależność stałej szybkości reakcji (k) od temperatury (T) przedstawia równanie Arrheniusa:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

gdzie E_a - energia aktywacji, R - stała gazowa, A - stała charakterystyczna dla danej reakcji. Wyznaczając stałe szybkości reakcji w różnych temperaturach można obliczyć energię aktywacji. Wiedząc, że w temperaturze 30°C stała szybkości powyższej reakcji jest dwukrotnie większa niż w temperaturze 20°C , oblicz energię aktywacji tej reakcji.

Zadanie C

W jednorazowych kompresach chłodzących (Ice Pack, Cold Pack), stosowanych np. na urazy sportowe czy stłuczenia wykorzystuje się reakcje zachodzące z pobieraniem ciepła z otoczenia. Jedną z najczęściej stosowanych substancji jest azotan amonu. Po połączeniu z wodą (np. przez przebicie rozdzielających substraty opakowań) zachodzi endotermiczny proces rozpuszczania soli i zawartość torebki się ochładza. W tabeli poniżej podane są wartości entalpii tworzenia dla kilku soli i ich jonów.

Związek	NH_4^+ (aq)	NO_3^- (aq)	NH_4NO_3 (s)	Na^+ (aq)	Cl^- (aq)	NH_4Cl (s)	NaCl (s)
ΔH_{tw} [kJ/mol] (298K)	-132,5	-207,4	-365,6	-240,1	-167,2	-314,4	-411,0

1. Na podstawie danych z tabeli oblicz, która z soli: NaCl, NH_4Cl czy NH_4NO_3 będzie najefektywniejszym czynnikiem chłodzącym w procesie rozpuszczania, licząc na gram soli.
2. Chcąc zaprojektować puszkę z napojem z wbudowanym elementem samochłodzącym, oblicz, ile gramów chlorku amonu trzeba użyć, żeby schłodzić zawartość 200 ml puszkę o 5°C , zakładając, że napój w puszcze ma taką samą pojemność cieplną ($4,18 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{g})$) oraz gęstość ($1 \text{ g}/\text{cm}^3$) jak woda.
3. Reakcja zachodzi samorzutnie, gdy entalpia swobodna, ΔG , jest ujemna. Przy stałym ciśnieniu i temperaturze entalpia swobodna wyraża się wzorem $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. ΔH oznacza entalpię reakcji, T to temperatura, a ΔS - zmiana entropii układu. Entropia to funkcja termodynamiczna będąca miarą nieuporządkowania.
 - a) po połączeniu NH_4NO_3 z wodą proces rozpuszczania zachodzi samorzutnie. Jaki jest znak zmiany entropii w tym procesie? Jaka reakcja będzie samorzutna w każdej temperaturze (przy standardowym ciśnieniu i stężeniu):
 - a) endotermiczna połączona ze spadkiem entropii
 - b) endotermiczna połączona ze wzrostem entropii
 - c) egzotermiczna połączona ze spadkiem entropii
 - d) egzotermiczna połączona ze wzrostem entropii?

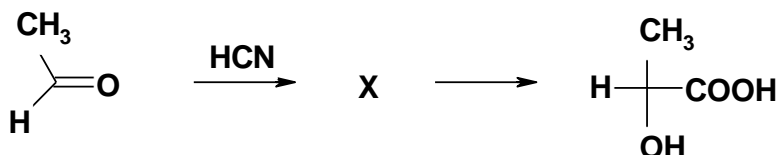
Uzasadnij odpowiedź.

Zadanie D

Poli(kwas mlekowy), PLA, to poliester należący do polimerów biodegradowalnych. Ma zastosowanie m.in. w medycynie i do produkcji biodegradowalnych opakowań czy kubków do napojów. Otrzymuje się go z kwasu mlekowego (kwasu 2-hydroksypropanowego) bezpośrednio lub poprzez etap związku cyklicznego (laktonu) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ powstałego w wyniku kondensacji kwasu mlekowego.

1. Zapisz przebieg dwuetapowej (poprzez lakton) reakcji syntezy poli(kwasu mlekowego). Używaj wzorów półstrukturalnych, zaznacz budowę meru PLA.
2. Popularnym tworzywem z grupy poliestrów, stosowanym do wyrobu m.in. plastikowych butelek jest poli(tereftalan etylenu), PET. Z jakich monomerów się go otrzymuje?
3. Kwas mlekowy jest związkem chiralnym, w naturze występuje jego L-izomer (kwas (S)-2-hydroksypropanowy). Narysuj wzory strukturalne obu izomerów optycznych w projekcji Fischera i odpowiednio je nazwij.

4. Syntetyczny, racemiczny kwas mlekowy można otrzymać np. w wyniku następującej sekwencji reakcji:



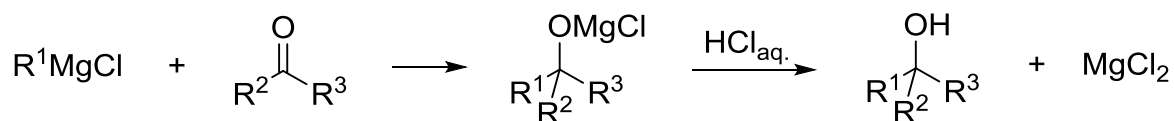
Zapisz mechanizm reakcji powstawania związku **X**. Nazwij ten typ reakcji oraz podaj nazwę systematyczną **X**.

5. Kwas mlekowy można uzyskać w sposób naturalny w wyniku fermentacji cukrów i skrobi zawartych np. w mące kukurydzianej. Proces ten wykorzystuje się w procesie kiszenia, produkcji jogurtów itp. Napisz równanie fermentacji mlekowej glukozy.
6. Kwas mlekowy jest też powszechnie stosowany jako regulator kwasowości w produktach spożywczych. pK_a tego kwasu wynosi 3,86. Oblicz pH roztworu tego kwasu o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$.

Zadanie E

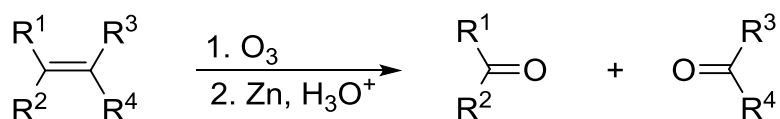
Związki Grignarda, o ogólnym wzorze RMgX , to związki magnezoorganiczne (otrzymywane w reakcji halogenku organicznego z magnezem w bezwodnym eterze) stosowane w syntezie organicznej do otrzymywania głównie alkoholi, jak również ketonów i kwasów karboksylowych. W reakcjach związków Grignarda ze związkami karbonyłowymi (aldehydy, ketony, chlorki kwasowe, estry) i epoksydami powstają alkohole I-, II- i III-rzędowe. Związki Grignarda w reakcjach z nityrami tworzą ketony, natomiast karboksylacja związków Grignarda prowadzi do powstawania kwasów karboksylowych.

Ogólny schemat reakcji związku Grignarda ze związkiem karbonylowym:



Ozonoliza to reakcja rozszczepienia podwójnego wiązania przy użyciu ozonu. Poddając ozonolizie alken z początkowo podstawionym wiązaniem podwójnym tworzą się dwa fragmenty ketonowe; alken z potrójnie podstawionym wiązaniem podwójnym tworzy keton i aldehyd itd.

Ogólny schemat reakcji ozonolizy alkeny:



Związek **A** to symetryczny, monocykliczny alkohol, którego analiza elementarna wykazała obecność 69,77% C i 11,63% H. Reakcja związku **A** z $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+$ prowadzi do związku **B**, który w reakcji z odpowiednim związkiem Grignarda **C** tworzy związek **D** (analiza elementarna **D**: 72,00% C i 12,00% H). Dehydratacja **D** prowadzi do powstania 2 produktów **E** i **F**, przy czym związek **E** powstaje w znacznej przewadze niż **F**. Ozonoliza związku **E** prowadzi do **G**, który daje pozytywny wynik próby Tollensa tworząc produkt **H**. Natomiast podczas ozonolizy **F** powstają 2 związki **B** i **I**. Związek **I** w reakcji z odpowiednim związkiem Grignarda **J** daje alkohol **K**, zwany benzylowym, stosowany w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym.

Dodatkowa informacja: związki **A-K** są związkami achiralnymi.

Część I: Korzystając z powyższych informacji:

1. Obliczyć wzory sumaryczne związków **A** i **D**.

2. Podać wzory strukturalne związków **A-K**.
3. Podać nazwy systematyczne związków **A, B, D, E, G, H, K**.
4. Zapisać równania reakcji związku **B** z **C**, oraz **I** z **J**.
5. Zapisać równanie reakcji **G** z odczynnikiem Tollensa.

Część II:

1. Zaproponować 2-etapową syntezę 1-fenylobutan-2-olu z heks-3-enu wykorzystując ozonolizę i reakcję z odpowiednim związkiem Grignarda. Stosować wzory strukturalne związków.
2. Narysować dwa enancjomery 1-fenylobutan-2-olu w projekcji Fischera.