

Zadanie 1. Nawozy (10 pkt)

Nawozy NPK to wieloskładnikowe mieszaniny zawierające azot, fosfor i potas w postaci przyswajalnej przez rośliny. Przeważającymi związkami azotu są azotany lub sole amonowe, a ilość azotu podaje się w % wolnego azotu (N). Przeważającą postacią fosforu są fosforany, a ilość fosforu podaje się w % tlenku fosforu(V) (P_2O_5). Natomiast przeważającą postacią potasu jest zwykle chlorek potasu, a ilość potasu podaje się w % tlenku potasu (K_2O). Przykładowy nawóz NPK 8-24-24 zawiera: 8% N, 24% P_2O_5 , 24% K_2O oraz 44% innych domieszek. Zawartości wyrażane są w % masowych.

Do grupy nawozów azotowo-fosforowych (NP) należy **Amofos**, będący mieszaniną wodorosoli amonowych kwasu ortofosforowego(V). Otrzymuje się go w wyniku reakcji kwasu z amoniakiem. Nawóz ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Przez zmieszanie go z chlorkiem potasu otrzymuje się nawóz trójskładnikowy azotowo-fosforowo-potasowy (NPK) o nazwie **Polifoska**.

- Zapisz równania reakcji, w postaci cząsteczkowej, otrzymywania głównych składników nawozu Amofos.
- Oblicz zawartość % azotu i zawartość % fosforu w nawozie Amofos jeżeli wiadomo, że zawiera on 50% $(NH_4)_2HPO_4$ ($M=132$ g/mol), oraz 30% $NH_4H_2PO_4$ ($M=115$ g/mol). Pozostałe składniki nawozu nie zawierają azotu i fosforu. Wyniki końcowe podaj z dokładnością do liczb całkowitych.

W celu określenia składu nawozu Polifoska® 6 wykonano następujące oznaczenia:

- próbkę nawozu o masie 10 g rozpuszczono w wodzie i wytrącono zawarte w niej fosforany za pomocą mieszaniny magnezowej ($MgCl_2$, NH_4Cl , NH_3) w postaci hydratu $MgNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ (zawartość wody wynosi 44,08%). Odsączony osad wyprażono w temperaturze 1100°C, uzyskując substancję o wzorze $Mg_2P_2O_7$ i masie 3,126 g. Prażeniu towarzyszyło wydzielanie dwóch substancji gazowych.

- próbkę nawozu o masie 5 g rozpuszczono w wodzie i wytrącono zawarty w niej potas w postaci osadu $KClO_4$ ($M=138,5$ g/mol). Masa osadu po odsączeniu i wysuszeniu była równa 4,432 g. Z tej samej próbki wydzielono zawarty w niej azot w postaci amoniaku, którego objętość w warunkach normalnych wynosiła 479,36 cm^3 .

- Wykonaj obliczenia i ustal wzór hydratu $MgNH_4PO_4 \cdot xH_2O$.
- Zapisz równanie reakcji zachodzącej podczas prażenia hydratu.
- Wykonaj obliczenia i ustal zawartości procentowe fosforu, azotu i potasu w nawozie Polifoska® 6. Wyniki końcowe podaj z dokładnością do liczb całkowitych.
- Azotan(V) amonu będący głównym składnikiem nawozu Zaksan® w wyniku ogrzewania ulega rozkładowi do pewnego tlenku azotu oraz pary wodnej w stosunku molowym 1 : 2. Zapisz równanie reakcji rozkładu azotanu(V) amonu zachodzącej podczas jego ogrzewania. Narysuj wzór elektronowy kreskowy cząsteczki tlenku azotu powstającego w tej reakcji uwzględniając jej kształt oraz określ hybrydyzację orbitali walencyjnych atomu centralnego w tej cząsteczce.

Zadanie 2. Estry (12 pkt)

Estry – grupa organicznych związków chemicznych będących produktami kwasów i alkoholi lub fenoli. Komponentami kwasowymi mogą być zarówno kwasy karboksylowe, jak i kwasy nieorganiczne. Estry wyższych kwasów karboksylowych z wyższymi alkoholami alifatycznymi to woski. Z kolei estry wyższych kwasów tłuszczowych i gliceryny to tłuszcze. Estry kwasu azotowego(V) są często nietrwałe i mogą mieć właściwości wybuchowe, np. nitroceluloza, nitrogliceryna.

Szybkość reakcji chemicznych zwiększa się na ogół gwałtownie ze wzrostem temperatury, co wiąże się ze wzrostem wartości stałych szybkości reakcji (k). Współczynnik temperaturowy szybkości reakcji zdefiniowany jako $\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$ wynosi często 2-3 (tzw. reguła van't Hoffa). Spotyka się jednakże inne wartości tego współczynnika. Wzór Arrheniusa opisujący zależność stałej szybkości reakcji w funkcji temperatury reakcji ma postać $\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$, gdzie R – stała gazowa ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), E_a – energia aktywacji reakcji ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Zależność wiążącą stałe szybkości reakcji (k_1 , k_2) w różnych temperaturach (T_1 , T_2) przedstawia równanie $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right)$.

Etanian (octan) etylu to bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu. Bardzo dobry rozpuszczalnik organiczny, słabo rozpuszczalny w wodzie. Stosowany jest jako rozpuszczalnik farb i lakierów oraz składnik mieszanin zapachowych, a także w entomologii do zatruwania owadów. Stałe szybkości reakcji jego tworzenia w wybranych temperaturach zebrano w tabeli. Całkowity rząd reakcji jest równy 2.

Wartość k	Temperatura [°C]
$2,34 \cdot 10^{-7}$	50
$4,46 \cdot 10^{-7}$	60
$8,19 \cdot 10^{-7}$	70

- Zapisz równanie kinetyczne reakcji otrzymywania etanianu etylu.
- Wykonaj odpowiednie obliczenia, a następnie narysuj wykres zależności $\ln k = f(T^{-1})$.
- Na podstawie obliczeń w pkt. b oraz wykonanego wykresu, oblicz wartość energii aktywacji reakcji kwasu etanowego z etanolem. Wynik podaj w $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Na podstawie równania kinetycznego wyprowadź jednostkę stałej szybkości reakcji.
- Oblicz wartość temperaturowego współczynnika dla rozważanej reakcji estryfikacji. Otrzymany wynik odnieś do reguły van't Hoffa.
- Oblicz początkową szybkość reakcji otrzymywania etanianu etylu w temperaturze 50°C , jeżeli do reakcji użyto 10 cm^3 wodnego roztworu etanolu o stężeniu 80% i gęstości $0,845 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i 15 cm^3 wodnego roztworu kwasu etanowego o stężeniu 55% i gęstości $1,0611 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, oraz kilka kropeł stężonego H_2SO_4 .
- Oblicz wartość stałej równowagi rozważanej reakcji estryfikacji w temperaturze 25°C wiedząc, że stała szybkości reakcji hydrolizy kwasowej etanianu etylu w temperaturze 25°C ma wartość $1,06 \cdot 10^{-4}$.

Zadanie 3. Organiczne związki z azotem (8 pkt)

Numer E – kod chemicznego dodatku żywności, który został uznany przez wyspecjalizowane instytucje Unii Europejskiej za bezpieczny i dozwolony do użycia. Nazwa pochodzi od kontynentu – Europy. Lista tych numerów (zwana listą E) jest sporządzana przez Komitet Naukowy Technologii Żywności i następnie dołączana do dyrektywy Komisji Europejskiej, która podlega zaaprobowaniu przez Parlament Europejski. Dodatek do żywności może być dopisany do listy gdy istnieje technologiczna konieczność jego użycia, nie służy on do wprowadzania w błąd konsumentów, oraz udowodniono, że jego użycie nie stanowi ryzyka dla zdrowia konsumenta.

Związek X – organiczny związek chemiczny (E927b), jest końcowym produktem przemiany białek i innych związków azotowych w organizmach zwierząt ureotelicznych, powstaje w cyklu ornitynowym. Jest wydalany z moczem, a w niewielkich ilościach z potem. Związek ten został po raz pierwszy otrzymany syntetycznie przez Friedricha Wöhlera w 1828 r. w wyniku ogrzewania cyjanianu amonu. Obecnie na skalę przemysłową otrzymywany jest w bezpośredniej reakcji pomiędzy gazem A i gazem B. Gaz A otrzymuje się w reakcji wodoru z głównym składnikiem powietrza. Związek X tworzy bezbarwne kryształy bez zapachu, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Odczyn wodnego roztworu tego związku jest obojętny. Stosuje się go jako nawóz na wszystkich glebach z wyjątkiem tych o bardzo wysokim odczynie kwasowym, zasadowym lub gleb świeżo zwapnowanych. Dodawany jest do gumy do żucia, precli, wyrobów piekarniczych. W reakcji heteropolikondensacji związku X z formaldehydem (metanalem) w środowisku kwasowym powstaje tworzywo sztuczne (żywica) Y z grupy aminoplastów. W wyniku reakcji kondensacji dwie cząsteczki związku X tworzą cząsteczkę związku Z oraz cząsteczkę gazu A.

- Wykonaj odpowiednie obliczenia i ustal wzór elementarny związku X wiedząc, że zawiera masowo: 20,00% węgla, 46,67% azotu, 26,67% tlenu, resztę stanowi wodór, a następnie zapisz wzór grupowy związku X wiedząc, że wzór rzeczywisty jest wzorem elementarnym.
- Zapisz wzory sumaryczne związków kryjących się pod literami A i B.
- Zapisz równania reakcji, w postaci jonowej skróconej, zachodzących po wprowadzeniu związku X do gleby o wysokim odczynie kwasowym i wysokim odczynie zasadowym.
- Zapisz równanie reakcji związku X z metanalem stosując wzory grupowe reagentów organicznych.
- Zapisz równanie reakcji powstawania związku Z ze związku X stosując wzory grupowe związków organicznych.
- W cząsteczkach związków Y i Z występuje pewne charakterystyczne wiązanie chemiczne. Zaproponuj zestaw odczynników pozwalający wykonać doświadczenie potwierdzające obecność tego wiązania w cząsteczkach wskazanych związków. Zapisz obserwacje towarzyszące przeprowadzonemu doświadczeniu.

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut