



ETAP I

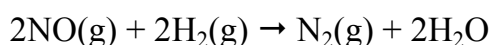
24.11.2018

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Wprowadzenie do kinetyki chemicznej

Reakcja tlenku azotu(II) z wodorem w temperaturze 1280°C zachodzi zgodnie z równaniem:



W podanej temperaturze przeprowadzono trzy niezależne doświadczenia, w których zastosowano różne początkowe stężenia substratów i zmierzono szybkość początkową reakcji (jako szybkość początkową zaniku NO). Wyniki tych doświadczeń przedstawione są w tabeli poniżej.

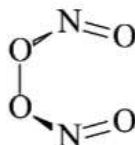
Numer doświadczenia	$[\text{NO}]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$[\text{H}_2]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$v[\text{NO}]_0$ ($\text{mol NO} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$
3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$

Polecenia:

- (6 m.) Na podstawie podanych danych, wyznacz (uzasadniając odpowiedzi) rzędy cząstkowe i całkowity rząd reakcji, wyprowadź i podaj równanie kinetyczne reakcji, oblicz stałą szybkości tej reakcji.
- (3 m.) Oblicz szybkość początkową reakcji (szybkość początkową zaniku NO) dla stężeń początkowych $[\text{NO}]_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $[\text{H}_2]_0 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Odpowiedz na pytanie (z uzasadnieniem), czy po czasie $t = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ szybkość tej reakcji będzie taka sama jak szybkość początkowa.
- (2 m.) Odpowiedz na pytanie, czy czas, po którym przereaguje połowa NO będzie w doświadczeniu 1 taki sam jak czas, po którym przereaguje połowa H_2 czy inny; odpowiedź uzasadnij.

Tlenek azotu(II) jest bardzo reaktywnym związkiem chemicznym i nawet w temperaturze pokojowej reaguje z tlenem, zarówno w środowisku bezwodnym jak i wodnym. Teoretyczne badania nad

mechanizmem reakcji w środowisku bezwodnym wykazały, że podczas tej reakcji tworzy się produkt przejściowy o strukturze podanej poniżej. Tworzenie się tego produktu przejściowego jest etapem decydującym o szybkości całej reakcji.

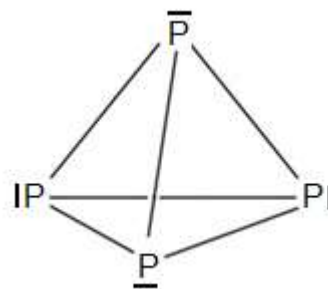


- d.** (1 m.) Na podstawie budowy elektronowej tlenku azotu(II) krótko wytłumacz, dlaczego jest on tak bardzo reaktywny. (Uwaga: wzór Lewisa ani żaden inny wzór strukturalny tlenku azotu(II) nie jest wymagany i nie będzie punktowany).
- e.** (4 m.) Zapisz równanie reakcji redoks pomiędzy tlenkiem azotu(II) i tlenem, w wyniku której powstaje inny, bardziej trwały tlenek azotu. Na podstawie struktury produktu przejściowego zaproponuj równanie kinetyczne reakcji podające zależność jej szybkości od stężeń NO i O₂, rzędy cząstkowe względem tych substancji i całkowity rząd tej reakcji. Odpowiedź uzasadnij odpowiednim rozumowaniem.
- f.** (1 m.) Zapisz równanie reakcji redoks pomiędzy tlenkiem azotu(II) i tlenem w wodzie, w wyniku której powstaje słaby kwas nieorganiczny.

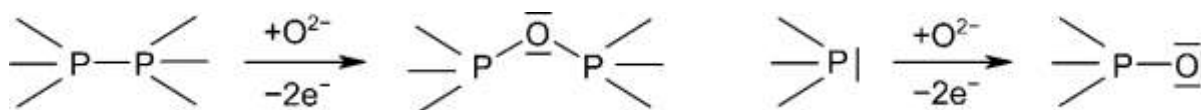
ZADANIE 2

Tlenki fosforu

Fosfor występuje w postaci kilku odmian alotropowych m.in. fosforu białego, czerwonego i czarnego. Najbardziej reaktywną odmianą alotropową fosforu jest fosfor biały zbudowany z cząsteczek P₄, w których atomy fosforu znajdują się w narożach tetraedru (czworościanu foremnego). Na rysunku przedstawiona została budowa przestrzenna cząsteczki P₄ z uwzględnieniem wszystkich par elektronów walencyjnych.



Fosfor tworzy szereg tlenków, niektóre z nich wykazują tendencję do tworzenia roztworów stałych. Tlenki fosforu są bezwodnikami kwasów fosforowych, a ich strukturę można wyprowadzić z cząsteczek P₄ przez zastępowanie par elektronowych przez aniony tlenkowe. Pary elektronowe wiązań kowalencyjnych zastępowane są przez mostkowe aniony tlenkowe, a wolne pary elektronowe przez zewnętrzne (terminalne) aniony tlenkowe, co zostało przedstawione na poniższym schemacie:



Próbkę tlenku fosforu(III) P_4O_6 o masie 15,0 g umieszczono w szklanej ampule w atmosferze argonu. Następnie ampulę zatopiono, umieszczono w piecu i ogrzewano przez 10 godzin w temperaturze 450°C . W wyniku reakcji otrzymano bezbarwne, przezroczyste kryształy fazy **A** oraz proszek czerwonego fosforu znajdujący się w innej części ampuly niż faza **A**. Nie stwierdzono wydzielania się jakichkolwiek gazów podczas zachodzącej reakcji. Wszystkie kryształy fazy **A** starannie wyciągnięto z ampuly i roztworzono w dużej ilości wody, a następnie utleniono za pomocą wody królewskiej. Na tak otrzymany roztwór podziałano roztworami chlorku magnezu i amoniaku, co doprowadziło do otrzymania 45,7 g uwodnionego fosforanu(V) magnezu i amonu $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$.

W toku dalszych badań stwierdzono, że faza krystaliczna **A** jest roztworem stałym złożonym z dwóch różnych tlenków fosforu o budowie cząsteczkowej, różniących się masą molową o mniej niż $20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. W wyniku rozpuszczania kryształów fazy **A** w 1,4-dioksanie otrzymano roztwór zawierający tlenek **B** i osad tlenku **C**. W wyniku reakcji tlenku **B** z dużym nadmiarem wody na zimno otrzymuje się kwasy **D** i **E** w stosunku molowym 1:1, a analogiczna reakcja tlenku **C** z wodą prowadzi do mieszaniny kwasów **D** i **E** w stosunku molowym 1:3. Kwas **D** powstaje w wyniku reakcji tlenku P_4O_6 z dużym nadmiarem wody, a kwas **E** w wyniku reakcji tlenku P_4O_{10} z dużym nadmiarem wody.

Polecenia:

- a. (4 m.)* Na podstawie podanych w zadaniu informacji, naszkicuj budowę przestrzenną cząsteczek tlenku fosforu(III) o wzorze P_4O_6 i tlenku fosforu(V) P_4O_{10} . Na rysunkach zaznacz wszystkie pary elektronów walencyjnych tlenu i fosforu.
- b. (2 m.)* Podaj wzory sumaryczne kwasów **D** i **E**.
- c. (2 m.)* Zapisz, w formie cząsteczkowej, równania reakcji chemicznych tlenków P_4O_6 i P_4O_{10} z dużym nadmiarem wody prowadzące do kwasów odpowiednio **D** i **E**.
- d. (3 m.)* Podaj wzory sumaryczne tlenków **B** i **C**. Przedstaw tok rozumowania.
- e. (4 m.)* Naszkicuj budowę przestrzenną tlenków **B** i **C**. Na rysunkach uwzględnij i zaznacz wszystkie pary elektronów walencyjnych tlenu i fosforu.
- f. (5 m.)* Podaj wzór empiryczny (sumaryczny) fazy krystalicznej **A**. Przedstaw tok rozumowania i stosowne obliczenia pozwalające w sposób jednoznaczny określić ten wzór.
- g. (2 m.)* Zapisz równanie reakcji, w postaci cząsteczkowej, tworzenia fazy krystalicznej **A** i czerwonego fosforu z tlenku fosforu(III).
- h. (2 m.)* Oblicz procent molowy i procent masowy tlenku **B** w fazie krystalicznej **A**.

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

H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00; Mg – 24,31; P – 30,97

ZADANIE 3

Ogniwa galwaniczne jako źródła danych termodynamicznych

Zbudowano ogniwo galwaniczne złożone z 2 półogniw połączonych kluczem elektrolitycznym. Jedno z nich zbudowane było z blaszki srebrowej zanurzonej w roztworze AgNO_3 , drugie z blaszki kadmowej zanurzonej w roztworze $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Potencjały standardowe półogniw (ε°) wynoszą odpowiednio: $\varepsilon_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}}^0 = 0,800 \text{ V}$ i $\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cd}}^0 = -0,400 \text{ V}$ w temp. 298 K.

Polecenia:

- a.** (1 m.) Oblicz standardową siłę elektromotoryczną ogniwa (ε°_1) (dla stężeń standardowych reagentów wynoszących $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).
- b.** (3 m.) Wskaż katodę i anodę oraz napisz równania reakcji półokowych.
- c.** (1 m.) Napisz sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w ogniwie.
- d.** (2 m.) Oblicz siłę elektromotoryczną ogniwa (ε_1) dla stężeń reagentów elektrodowych: AgNO_3 $c_1 = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $c_2 = 0,016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W zapisie wyrażenia na siłę elektromotoryczną oraz stałą równowagi nie uwzględnia się czystych reagentów stałych.
- e.** (2 m.) Napisz wyrażenie na bezwymiarową, stężeniową stałą równowagi K reakcji w ogniwie korzystając z równania sumarycznego otrzymanego w poleceniu c.
- f.** (2 m.) Ogniwo uległo rozładowaniu, co doprowadziło do ustalenia się stanu równowagi reakcji w nim przebiegającej. Oblicz wartość stałej równowagi tej reakcji wiedząc, że siła elektromotoryczna rozładowanego ogniwa wynosi 0 V.
- g.** (2 m.) Ogniwo wykorzystano jako źródło energii podłączając jako odbiornik żarówkę. Po pewnym czasie pracę ogniwa przerwano i stwierdzono, że masa anody zmieniła się o 0,50 g. Oblicz, jak zmieniła się masa katody.
- h.** (3 m.) Oblicz, ile wyniesie siła elektromotoryczna ogniwa (ε_2), jeśli zamiast roztworu AgNO_3 jako elektrolit zastosuje się nasycony roztwór Ag_2SO_4 , a stężenie $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ będzie wynosiło $c_3 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Iloczyn rozpuszczalności (I_r) $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 7 \cdot 10^{-5}$ ($T = 298 \text{ K}$). W rozwiązaniu podaj równanie wiążące iloczyn rozpuszczalności ze stężeniem odpowiednich jonów oraz oblicz stężenie jonów Ag^+ .

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

$\text{Ag} - 107,87$; $\text{Cd} - 112,41$

F (stała Faradaya) = 96485 C mol^{-1} , $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ZADANIE 4

Węglowodory i związki karbonylowe

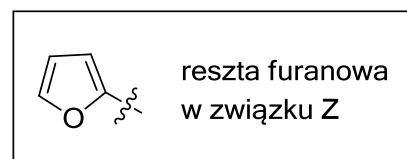
I

Węglowodory **A**, **B** i **C** mają ten sam skład pierwiastkowy, zawierają 90,0%_{mas.} węgla, ale różnią się masami molowymi, przy czym nie przekracza ona 150 g·mol⁻¹. W warunkach normalnych **A** jest gazem, natomiast **B** i **C** występują w stanie ciekłym. Jednym z produktów ozonolizy węglowodoru **A** jest kwas octowy. Związki **A** i **B** reagują z nadmiarem HBr w stosunku molowym 1:2, zaś **C** nie reaguje z tym odczynnikiem. Reakcja z bromem (Br₂) przebiega już ze wszystkimi trzema węglowodorami, przy czym tylko dla **C** obserwuje się wydzielanie HBr i powstaje wyłącznie jeden produkt **C1** (bez udziału światła), zawierający 40,2%_{mas.} bromu. Ogrzewanie **C** z nadmiarem KMnO₄ prowadzi do związku **C2** zawierającego 45,7%_{mas.} tlenu z zachowaniem wszystkich atomów węgla. Węglowodór **B** można łatwo zredukować wodorem na katalizatorze palladowym do związku **B1**, którego reakcja z bromem wobec światła lub nadtlenu prowadzi do jednego produktu **B2** zawierającego 49,1%_{mas.} bromu. Natomiast w reakcji **B** z nadmiarem OsO₄ otrzymuje się mieszaninę dwóch achiralnych produktów **B3** o takiej samej masie molowej równej 148 g·mol⁻¹.

Wskazówka: Reakcja *E*-but-2-enu z OsO₄ prowadzi do chiralnego diolu o masie molowej 90 g·mol⁻¹, natomiast w przypadku użycia *Z*-but-2-enu powstający produkt jest achiralny.

II

Cząsteczki związków **X**, **Y** i **Z** zawierają 28,6%_{mas.} tlenu i co najmniej jedną grupę karbonylową oraz tyle samo atomów węgla i wodoru co opisane w pierwszej części zadania węglowodory, odpowiednio **A**, **B** i **C**. Związek **X** powstaje w wyniku długotrwałego ogrzewania tłuszczów w wysokiej temperaturze, a pod wpływem kwasów i zasad polimeryzuje. Redukcja **Y** przy użyciu nadmiaru NaBH₄ prowadzi do mieszaniny dwóch diastereoizomerów **Y1** o masie molowej 116 g·mol⁻¹, które nie są chiralne. Ich odwodnienie i redukcja wodorem na palladzie daje węglowodór **B1**. Związek **Z** jest monopodstawioną pochodną furanu (rysunek) i wykazuje aktywność optyczną. Jego reakcja z roztworem NaOH prowadzi do powstania soli **Z1** oraz chiralnego związku **Z2** o masie molowej 74 g·mol⁻¹. W wyniku tej reakcji fragment furanowy (rysunek) zostaje zachowany.



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

H – 1; C – 12; O – 16, Br – 80.

Polecenia:

- a. (4 m.) Podaj wzory sumaryczne węglowodorów **A**, **B** i **C**.
- b. (4 m.) Narysuj wzór strukturalny związku **A** oraz produkt jego reakcji z dwoma molami HBr.

- c. (8 m.) Narysuj wzory strukturalne **B**, **B1**, **B2** i dwóch izomerów **B3**.
- d. (7 m.) Narysuj wzory strukturalne **C**, **C1** i **C2**.
- e. (3 m.) Podaj wzory sumaryczne związków **X**, **Y** i **Z**.
- f. (3 m.) Narysuj wzór strukturalny **X**.
- g. (5 m.) Narysuj wzory strukturalne **Y** oraz dwóch diastereoizomerów **Y1**.
- h. (6 m.) Narysuj wzory strukturalne **Z**, soli **Z1** oraz związku **Z2** przedstawiając go w konfiguracji absolutnej *R*.

ZADANIE 5

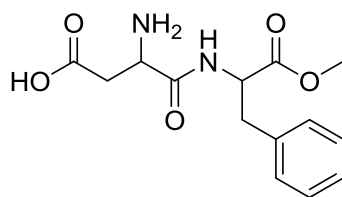
Chemia dodatków do żywności

Wiele substancji organicznych znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym jako konserwanty, barwniki i wzmacniacze smaku.

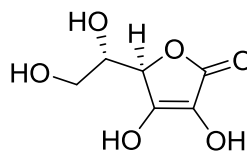
Zadanie dotyczy pięciu popularnych dodatków do żywności (**A**, **B**, **C**, **D** i **E**). Struktury związków **A** i **B** musisz określić samodzielnie. Dla pozostałych związków **C**, **D** i **E** należy wybrać, na podstawie przedstawionych poniżej informacji, odpowiadające im wzory strukturalne (jeden wzór pozostanie nieprzypisany).

- I. Masa molowa związku **A** jest mniejsza niż $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Związek ten zawiera 40,00%_{mas} węgla, 6,71%_{mas} wodoru oraz tlen. W przemyśle spożywczym stosowany jest w postaci roztworu wodnego. Temperatura wrzenia czystego związku **A** wynosi 118°C. W fazie gazowej stwierdzono obecność dimerów związku **A** utworzonych z udziałem dwóch wiązań wodorowych.
- II. Sól monosodowa związku **B**, zawierająca 58,34%_{mas} węgla, 3,50%_{mas} wodoru oraz 22,20%_{mas} tlenu jest często stosowana jako popularny konserwant. Związek **B** reaguje z mieszaniną stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) tworząc dipodstawioną pochodną benzenu o masie molowej $167,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ jako główny produkt.
- III. Związek **C** mimo, że nie posiada grupy karboksylowej, powszechnie znany jest jako kwas askorbinowy. Za jego właściwości kwasowe odpowiada jedna z grup hydroksylowych w ugrupowaniu endiolowym. Związek **C** stosowany jest m.in. jako przeciwutleniacz, co wynika z jego właściwości redukujących. Reakcje z odczynnikami utleniającymi prowadzą do przekształcenia endiolu w ugrupowanie dikarbonyłowe.
- IV. Związek **D** to środek słodzący, będący estrową pochodną dipeptydu. Dawniej podejrzewano, że może mieć właściwości toksyczne ze względu na fakt, że podczas procesów trawiennych wiązanie estrowe związku **D** ulega hydrolizie z uwolnieniem toksycznego alkoholu **X**. Dalsze badania nie dostarczyły jednak dowodów naukowych na jego toksyczność lub rakotwórczość i obecnie uważany jest za bezpieczny dla człowieka.

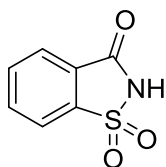
- V. Związek **E** to dodatek do żywności nazywany kwasem inozynowym. Jest on estrem kwasu fosforowego i pewnego nukleozydu. Jego sole disodowe oraz dipotasowe, otrzymywane w reakcjach z odpowiednimi zasadami, są powszechnie stosowane jako wzmacniacze smaku.



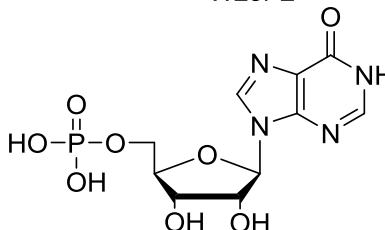
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4

Informacje dodatkowe: *endiol* – ugrupowanie złożone z dwóch grup hydroksylowych przyłączonych do atomów węgla tworzących wiązanie podwójne.

Polecenia:

- (2 m.) Narysuj wzór szkieletowy oraz podaj nazwę zwyczajową związku **A**.
- (1 m.) Narysuj prawdopodobną strukturę dimeru związku **A**. Wiązania wodorowe zaznacz linią przerywaną.
- (2 m.) Narysuj wzór szkieletowy oraz podaj nazwę zwyczajową związku **B**.
- (2 m.) Napisz schemat reakcji związku **B** z mieszaniną stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI).
- (3 m.) Przypisz struktury związkom **C**, **D**, **E** w karcie odpowiedzi wybierając je spośród wzorów 1-4.
- (1 m.) Napisz równanie dysocjacji kwasowej (pierwszego stopnia) związku **C** (nie musisz uwzględniać stereochemii).
- (2 m.) Narysuj schemat reakcji związku **C** ze słabym utleniaczem, który oznacz nad strzałką symbolem [O].
- (2 m.) Zaznacz wiązania peptydowe oraz wiązanie estrowe w związku **D**.
- (2 m.) Napisz równanie hydrolizy związku **D** do dipetydu z utworzeniem alkoholu **X**.
- (2 m.) Na wzorze związku **E** zaznacz wiązanie estrowe oraz wiązanie glikozydowe.
- (1 m.) Napisz równanie reakcji tworzenia soli disodowej związku **E** w reakcji z NaOH.

Uwaga: We wszystkich równaniach stosuj zapis z użyciem wzorów szkieletowych.

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

C – 12,01; H – 1,008; O – 16,00; Na – 22,99.

Ocenianie zadań:

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

$$\text{Liczba Punktów} = \frac{\text{liczba zdobytych "marek"}}{\text{liczba maksymalna "marek"}} \times 20 \text{ pkt.}$$

PUNKTACJA KOŃCOWA: wszystkie zadania po **20 pkt.**, łącznie **100 pkt.**

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP I

24.11.2018

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Równanie kinetyczne dla tej reakcji możemy zapisać ogólnie jako:

$v = k \cdot [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$, gdzie x i y są nieznanymi wykładnikami potęg (cząstkowymi rzędami reakcji).

Sprawdźmy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\text{H}_2]_0$ w zależności od tego stężenia:

- dla doświadczenia 2: $v/[\text{H}_2]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5} / 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,025$

- dla doświadczenia 3: $v/[\text{H}_2]_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} / 4,0 \cdot 10^{-3} = 0,025$

Ponieważ ułamki $v/[\text{H}_2]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[\text{H}_2]$.

Analogicznie sprawdźmy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\text{NO}]_0$ w zależności od tego stężenia:

- dla stężenia 1: $v/[\text{NO}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-5} / 5,0 \cdot 10^{-3} = 0,0025$

- dla stężenia 2: $v/[\text{NO}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-5} / 1,0 \cdot 10^{-2} = 0,0050$

Ponieważ ułamki $v/[\text{NO}]_0$ nie mają stałej wartości, nie jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[\text{NO}]$. Sprawdźmy więc, jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[\text{NO}]_0$ w zależności od kwadratu tego stężenia:

- dla stężenia 1: $v/([\text{NO}]_0)^2 = 1,25 \cdot 10^{-5} / (5,0 \cdot 10^{-3})^2 = 0,5$

- dla stężenia 2: $v/([\text{NO}]_0)^2 = 5,00 \cdot 10^{-5} / (1,0 \cdot 10^{-2})^2 = 0,5$

Ponieważ ułamki $v/[\text{H}_2]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja drugiego rzędu względem $[\text{NO}]$.

Ostateczne równanie kinetyczne dla tej reakcji ma postać: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$, a całkowity rząd reakcji jest równy 3. Obliczamy wartość stałej szybkości reakcji z tego wzoru:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

$$k = v/[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = 1,25 \cdot 10^{-5} / ((5,0 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3}) = 250 \text{ (dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

b. Szybkość początkowa reakcji (szybkość początkowa zaniku cząsteczek NO) dla stężeń początkowych $[\text{NO}]_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $[\text{H}_2]_0 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wynosi:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

$$v = 250 \cdot (1,2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 6,0 \cdot 10^{-3} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol NO} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Szybkość reakcji (czyli szybkość, z jaką zużywane są substraty) maleje w trakcie reakcji w wyniku zmniejszania się ich stężeń (w wyniku mniejszego prawdopodobieństwa zderzeń / mniejszej częstości zderzeń pomiędzy cząsteczkami substratów). Po czasie $t = 1 \cdot 10^{-2}$ s szybkość tej reakcji nie będzie więc taka sama jak jej szybkość początkowa.

- c. NO i H₂ reagują w stosunku 1:1. Jeśli po pewnym czasie ilość NO zmaleje o połowę to ilość H₂ również zmaleje o połowę tylko wtedy, jeśli ich ilości/stężenia początkowe były identyczne. Ponieważ w doświadczeniu 1 tak nie jest, czas po którym przereaguje połowa NO będzie inny niż czas, po którym przereaguje połowa H₂.

- d. Liczba atomów w cząsteczce NO = 2.

Liczba elektronów w cząsteczce NO = 15.

Wysoka reaktywność tlenku azotu(II) wynika z faktu, że związek ten jest rodnikiem (ma niesparowany elektron).

- e. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Struktura produktu przejściowego tej reakcji wskazuje na to, że jest to reakcja trzeciego rzędu, ponieważ elementarna reakcja zachodzi pomiędzy dwiema cząsteczkami NO oraz jedną O₂. Równanie kinetyczne dla tej reakcji ma postać: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. Reakcja jest drugiego rzędu względem [NO] oraz pierwszego względem [O₂].

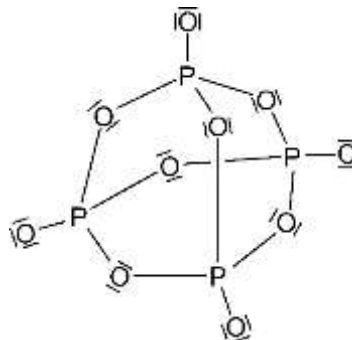
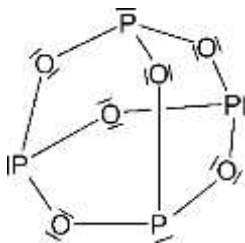
- f. $4\text{NO} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_2$

Punktacja:

a. Za ustalenie rzędowości reakcji względem NO.	2 – 1 – 0 m.
Za ustalenie rzędowości reakcji względem H ₂ .	2 – 1 – 0 m.
Za podanie równanie kinetycznego.	1 – 0 m.
Za obliczenie stałej szybkości reakcji.	1 – 0 m.
b. Za obliczenie v.	1 – 0 m.
Za poprawną odpowiedź z uzasadnieniem.	2 – 1 – 0 m.
c. Za poprawną odpowiedź z uzasadnieniem.	2 – 1 – 0 m.
d. Za wyjaśnienie z uzasadnieniem.	1 – 0 m.
e. Za poprawne równanie reakcji.	1 – 0 m.
Za poprawną odpowiedź z uzasadnieniem.	3 – 2,5 – 2 – 1,5 – 1 – 0 m.
f. Za poprawne równanie reakcji.	1 – 0 m.
RAZEM	17 m.

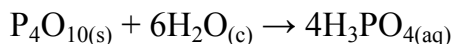
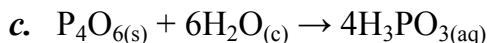
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. Budowa przestrzenna z uwzględnieniem wszystkich par elektronów walencyjnych tlenków P_4O_6 i P_4O_{10} :



Tok rozumowania: W przypadku tlenku fosforu(III) stopień utlenienia fosforu wynosi +III i dlatego przy każdym rdzeniu atomowym fosforu musi znajdować się jedna wolna para elektronowa. Aby wyprowadzić strukturę tlenku P_4O_6 z klatki P_4 tylko pary elektronowe wiązań P–P muszą zostać zamienione na mostkowe aniony tlenkowe. Prowadzi to do struktury przedstawionej na powyższym rysunku. W przypadku tlenku fosforu(V) dodatkowo wolne pary elektronowe przy atomach fosforu muszą zostać zastąpione przez terminalne aniony tlenkowe jak na rysunku powyżej.

- b. Kwasy **D** i **E** to:



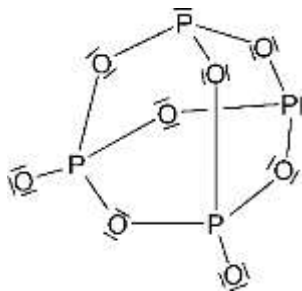
- d. Wzory sumaryczne tlenków **B** i **C** to:



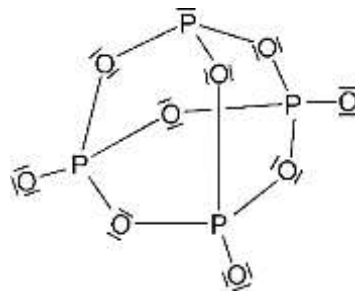
Uzasadnienie: W wyniku reakcji tlenku **B** z nadmiarem wody powstają kwasy **D** i **E**, czyli H_3PO_3 i H_3PO_4 , w stosunku molowym 1:1. Oznacza to, że w tlenku tym fosfor występuje zarówno na +III jak i na +V stopniu utlenienia oraz to, że proporcja atomów fosforu na tych stopniach utlenienia wynosi 1:1. Z treści zadania wynika również, że wszystkie tlenki fosforu mogą być wyprowadzone z cząsteczki P_4 . Zatem w cząsteczkach tlenku **B** występują po dwa atomy fosforu na +III i +V stopniu utlenienia, a wzór tego tlenku to P_4O_8 . Analogiczne rozumowanie pozwala stwierdzić, że w cząsteczkach tlenku **C** występuje jeden atom fosforu na +III stopniu utlenienia i trzy atomy na +V stopniu utlenienia. Zatem wzór tego tlenku to P_4O_9 .

e. Budowa przestrzenna i wzory elektronowe Lewisa tlenków P_4O_8 i P_4O_9 :

B



C



f. **A** – $(PO_{2,20})_n$ lub $PO_{2,20}$ lub $P_4O_{8,80}$

Z treści zadania wynika, że podczas analizy fazy krystalicznej **A** cały fosfor, który jest w niej zawarty, przechodzi do roztworu i jest utleniony do +V stopnia utlenienia, czyli tworzy jony ortofosforanowe(V), i ulega wytrąceniu w postaci $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$. Zatem substancja **A** zawiera $(30,97/245,418) \times 45,7 = 5,767$ g fosforu $((M_P/M_{Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O}) \times m_{Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O})$. Z opisu reakcji w treści zadania wynika także, że cały tlen zawarty w 15,0 g P_4O_6 przechodzi do substancji **A**. Taka ilość tlenku fosforu(III) zawiera $(96/219,88) \times 15,0 = 6,549$ g tlenu $((6 \cdot M_O/M_{P_4O_6}) \times m_{P_4O_6})$. Obliczone ilości fosforu i tlenu stanowią odpowiednio 0,1862 mol i 0,4093 mol. Zatem wzór empiryczny substancji **A** (otrzymany przez podzielenie liczby moli fosforu i tlenu przez mniejszą z nich tj. 0,1862 mol) to $(PO_{2,20})_n$.

*Niecałkowity współczynnik stechiometryczny przy tlenie we wzorze fazy krystalicznej **A** nie powinien budzić niepokoju, ponieważ w treści zadania podano informację, że faza krystaliczna **A** jest roztworem stałym dwóch tlenków fosforu. Z treści zadania wynika, że struktury cząsteczek wszystkich tlenków fosforu mogą być wyprowadzone z tetraedru P_4 . Można zatem przyjąć, że n w powyższym wzorze empirycznym wynosi 4 i wzór związku **A** będzie w dalszej części rozwiązania zapisywany jako $P_4O_{8,80}$. Odpowiedzi zapisane jako $PO_{2,20}$ lub inne równoważne również będą oceniane na maksymalną liczbę marek.*

g. $22 P_4O_{6(s)} \rightarrow 60 PO_{2,20(s)} + 28 P_{(s)}$ lub

$22 P_4O_{6(s)} \rightarrow 15 P_4O_{8,80(s)} + 28 P_{(s)}$ lub

$22 P_4O_{6(s)} \rightarrow 3 P_4O_{8(s)} + 12 P_4O_{9(s)} + 28 P_{(s)}$

Reakcje te są reakcjami dysproporcjonacji redoks tlenku fosforu(III).

h. Załóżmy, że mamy 1 mol substancji **A** o wzorze $P_4O_{8,80}$, który zawiera x mol tlenku **B** o wzorze P_4O_8 . Wobec tego w 1 mol substancji **A** znajduje się jeszcze $(1 - x)$ mol tlenku **C** o wzorze P_4O_9 . W takich ilościach tlenków **A**, **B** i **C** zawarte jest odpowiednio 8,80, $8x$ i $9(1 - x)$ mol tlenu, czyli:

$$8,80 = 8x + 9(1 - x)$$

$$0,20 = x$$

Zatem procent molowy tlenu **B** w substancji **A** wynosi $x_B = 0,20/1 = 20\%$.

1 mol substancji **A** ma masę 264,68 g, a 0,20 mol tlenu **B** ma masę $251,88 \text{ g/mol} \cdot 0,20 \text{ mol} = 50,38 \text{ g}$. Zatem procent masowy tlenu **B** w substancji **A** wynosi $w_B = 50,38/264,68 = 19\%$.

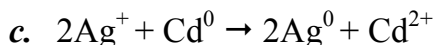
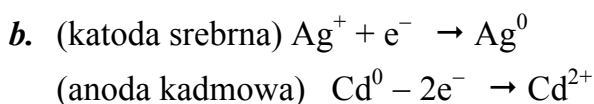
Podsumowując, substancja **A** zawiera $20\%_{\text{mol}}$ tlenu P_4O_8 , co stanowi $19\%_{\text{mas}}$.

Punktacja:

a. Za naszkicowanie poprawnej struktury przestrzennej tlenu P_4O_6 z uwzględnieniem wszystkich wolnych par elektronów walencyjnych. Za naszkicowanie poprawnej budowy przestrzennej tlenu P_4O_6 z uwzględnieniem wszystkich wolnych par elektronów walencyjnych.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
b. Za podanie poprawnych wzorów sumarycznych kwasów D i E .	$2 \times (1-0) \text{ m.}$
c. Za napisanie poprawnych równań reakcji z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.	$2 \times (1-0) \text{ m.}$
d. Za poprawne wzory sumaryczne tlenków B i C . Za poprawne uzasadnienie.	$2 \times (1-0) \text{ m.}$ 1–0 m.
e. Za naszkicowanie poprawnej budowy przestrzennej tlenków B i C z uwzględnieniem wszystkich wolnych par elektronów walencyjnych.	$2 \times (2 - 1 - 0) \text{ m.}$
f. Za poprawny wzór empiryczny (sumaryczny) substancji A . Za tok rozumowania.	1–0 m. $4 - 3 - 2 - 1 - 0 \text{ m.}$
g. Za zapisanie poprawnego równania reakcji z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.	2 – 1 – 0 m.
h. Za obliczenie procentu molowego tlenu B w substancji A . Za obliczenie procentu masowego tlenu B w substancji A .	1 – 0,5 – 0 m. 1 – 0,5 – 0 m.
RAZEM	24 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_{\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}}^0 - \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}(\text{aq})/\text{Cd}}^0 = 0,80 - (-0,40) = 1,20 \text{ V}$



d. $\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{(c_{\text{Ag}^+})^2} = 1,20 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{0,016}{0,02^2} = 1,15 \text{ V}$

e. $K = \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{c_{\text{Ag}^+}^2}$ lub $K = \frac{c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_0}{c_{\text{Ag}^+}^2}$, gdzie $c_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

f. $0 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln K = 1,20 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln K$
 $K = 3,88 \cdot 10^{40}$

g. Liczba moli kadmu, który przeszedł do roztworu $n = 0,50/112,41 = 0,0044 \text{ mola}$.

Zgodnie z równaniem reakcji przybyło 0,0088 mola Ag co powoduje wzrost masy katody o 0,95 g.

Odpowiedź: zmiana masy katody wyniosła 0,95 g.

$$h. I_r = c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (\text{przyjmujemy np. } c_{\text{SO}_4^{2-}} = x)$$

$$I_r = (2x)^2 x \quad x = 0,0260 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

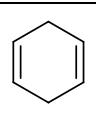
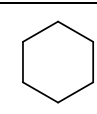
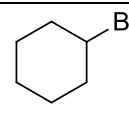
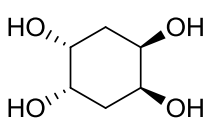
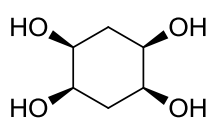
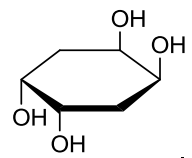
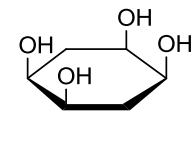
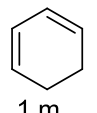
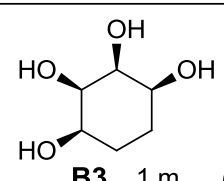
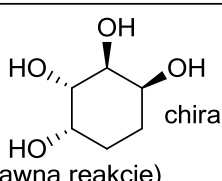
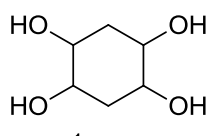
Stężenie jonów srebra wynosi $0,052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

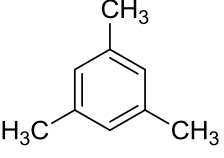
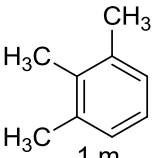
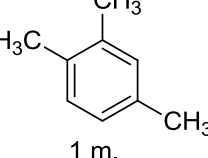
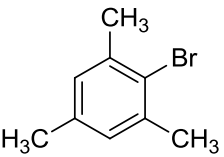
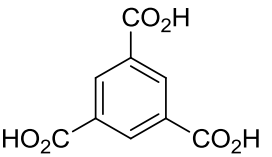
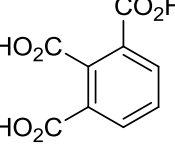
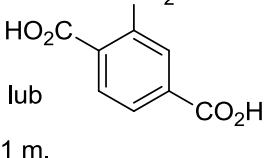
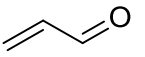
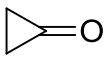
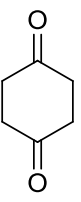
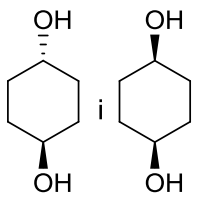
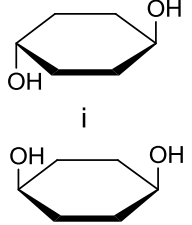
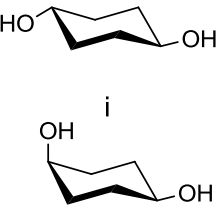
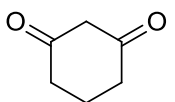
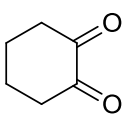
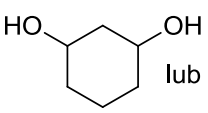
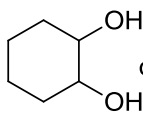
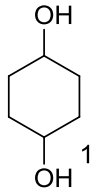
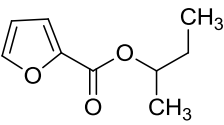
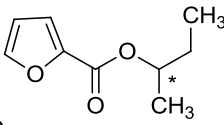
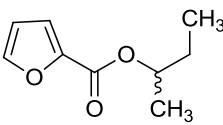
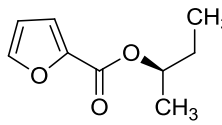
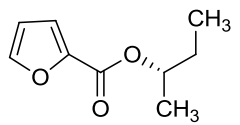
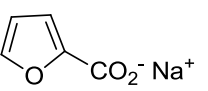
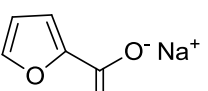
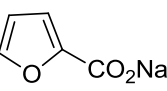
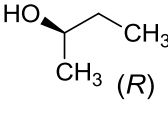
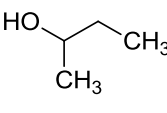
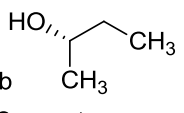
$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{c_{\text{Ag}^+}^2} = 1,20 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{0,001}{0,052^2} = 1,21 \text{ V}$$

Punktacja:

a. Za poprawnie obliczenie ε_1^0 .	1 – 0,5 – 0 m.
b. Za wskazanie anody i katody. Za podanie poprawnych równań półkowych.	1 – 0,5 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
c. Za podanie równania sumarycznego.	1 – 0 m.
d. Za poprawne obliczenie ε_1 .	2 – 1 – 0 m.
e. Za poprawną postać wyrażenia na K .	2 – 1 – 0 m.
f. Za poprawne obliczenie K .	2 – 1 – 0 m.
g. Za poprawne obliczenie zmiany masy katody.	2 – 1 – 0 m.
h. Za poprawne wyrażenie na I_r . Za obliczenie stężenia Ag^+ . Za obliczenie ε_2 .	1 m. 1 – 0,5 – 0 m. 1 – 0,5 – 0 m.
RAZEM	16 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

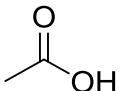
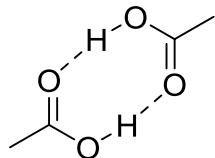
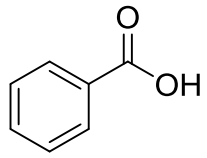
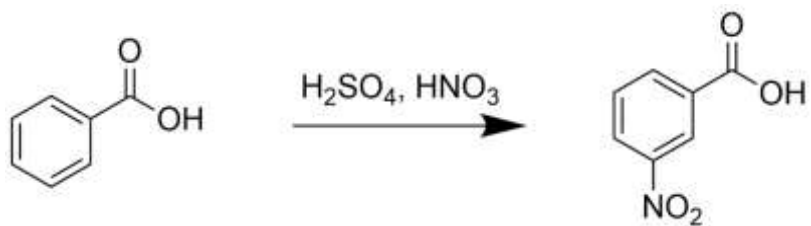
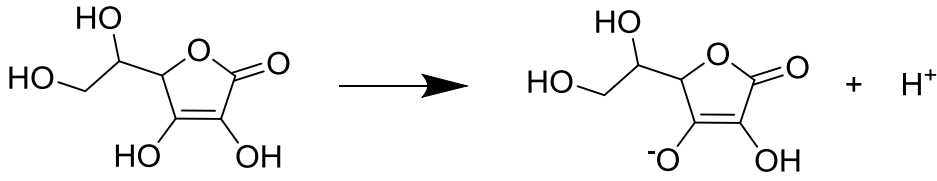
a.	A – C_3H_4, B – C_6H_8, C – C_9H_{12} (wyższe węglowodory, np. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ ($M = 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nie spełniają warunków zadania z uwagi na ograniczenie masy molowej.)
b.	 częściowo punktowane $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 1 m.
c.	 B  B1  B2  B3  B3  B3  B3  B 1 m. $\xrightarrow{\text{OsO}_4}$  B3 1 m. lub  chiralny lub  1 m. (za poprawną reakcję)

d.	 C (mezytylen) częściowo punktowane  1 m. lub  1 m.  C1  C2 częściowo punktowane  1 m. lub  1 m. (za poprawną reakcję)
e.	X – C₃H₄O, Y – C₆H₈O₂, Z – C₉H₁₂O₃
f.	 X częściowo punktowane  1 m.
g.	 Y  Y1 lub  Y1 lub  Y1 częściowo punktowane  Y 1 m. lub  1 m. $\xrightarrow{\text{NaBH}_4}$ chiralne <i>trans</i>-diol  Y1 1 m. (za poprawną reakcją) lub  lub oraz  1 m.
h.	 Z lub  lub  lub  lub   Z1 lub  lub   Z2 częściowo punktowane  1 m. lub  1 m. Z2

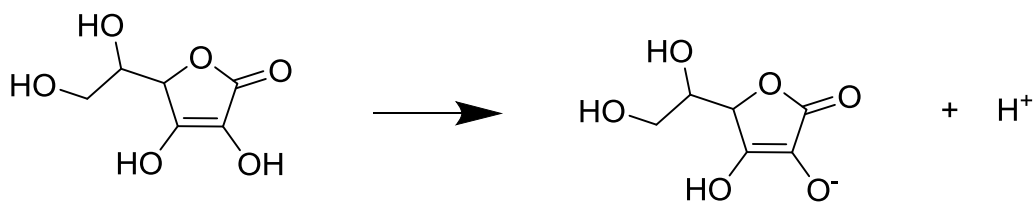
Punktacja:

a. Za podanie wzoru sumarycznego węglowodoru A . Za podanie wzorów sumarycznych węglowodorów B i C	2 – 0 m. 2×(1 – 0) m.
b. Za narysowanie wzoru strukturalnego związku A . Za narysowanie wzoru strukturalnego produktu reakcji A z HBr.	3 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
c. Za narysowanie wzoru strukturalnego związku B . Za narysowanie wzoru strukturalnego związku B1 . Za narysowanie wzoru strukturalnego związku B2 . Za narysowanie dwóch izomerów związku B3 .	3 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
d. Za narysowanie wzoru strukturalnego związku C . Za narysowanie wzoru strukturalnego związku C1 . Za narysowanie wzoru strukturalnego związku C2 .	3 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
e. Za podanie wzorów sumarycznych związków X , Y i Z .	3 – 2 – 1 – 0 m.
f. Za narysowanie wzoru strukturalnego związku X .	3 – 1 – 0 m.
g. Za narysowanie wzoru strukturalnego związku Y . Za narysowanie wzorów strukturalnych dwóch diastereoizomerów związku Y1 .	3 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
h. Za narysowanie wzoru strukturalnego związku Z . Za narysowanie wzoru strukturalnego soli związku Z1 . Za narysowanie wzoru strukturalnego związku Z2 o konfiguracji <i>R</i> .	3 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	40 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

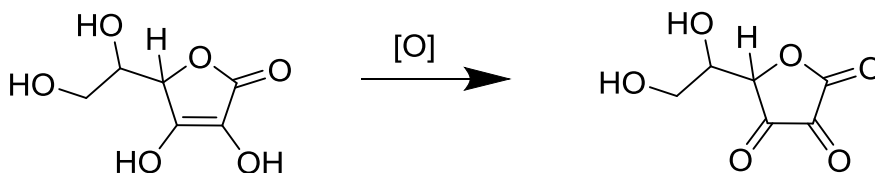
a. Związek A :  Kwas octowy	b. 	c. Związek B :  Kwas benzoesowy
d.		
e.	Związek C – wzór 2 Związek D – wzór 1 Związek E – wzór 4	
f.		

lub alternatywna poprawna odpowiedź

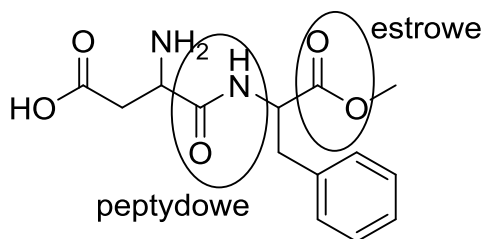


Komentarz dodatkowy: W rzeczywistości, grupa hydroksylowa endiolu w pozycji 3 (równanie wyżej) jest bardziej kwasowa od grupy hydroksylowej w pozycji 2 (równanie niżej), co wynika ze stabilizacji anionu w wyniku istnienia większej liczby struktur granicznych (rezonansowych). Jednak zagadnienie to wykracza poza zagadnienia wymagane od uczestników pierwszego etapu i punktacja za obie odpowiedzi nie została zróżnicowana.

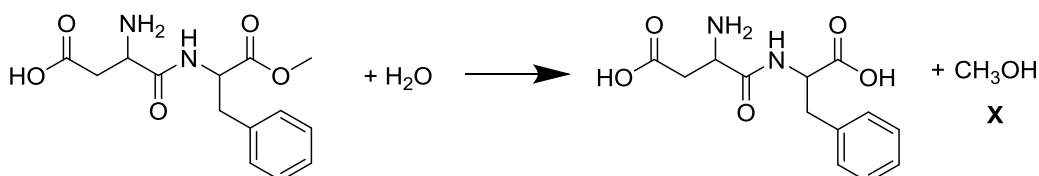
g.



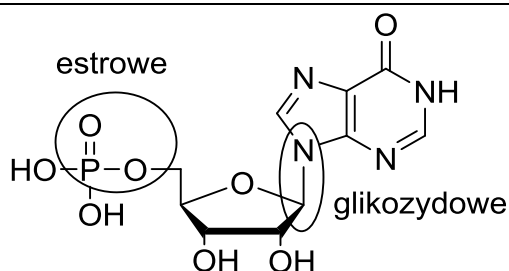
h.



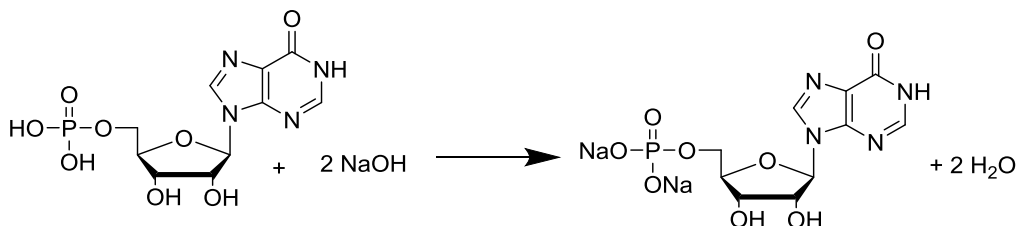
i.



j.



k.



Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawne narysowanie wzoru szkieletowego związku A . Za podanie nazwy zwyczajowej związku A .	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawne narysowanie struktury dimeru związku A i zaznaczenie wiązań wodorowych.	1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne narysowanie wzoru szkieletowego związku B . Za podanie nazwy zwyczajowej związku B .	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne napisanie reakcji związku B z mieszaniną kwasu siarkowego(VI) i azotowego(V)	2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawne przypisanie struktury związkom C , D , E .	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za napisanie równania dysocjacji kwasowej (pierwszego stopnia) związku C .	1 – 0 m.
<i>g.</i> Za napisanie schematu reakcji utlenienia związku C .	2 – 1 – 0 m.
<i>h.</i> Za zaznaczenie wiązania peptydowego w związku D . Za zaznaczenie wiązania estrowego w związku D .	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>i.</i> Za napisanie równania hydrolizy związku D .	2 – 1 – 0 m.
<i>j.</i> Za zaznaczenie w związku E wiązania estrowego. Za zaznaczenie w związku E wiązania glikozydowego.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>k.</i> Za napisanie w formie cząsteczkowej równania reakcji tworzenia soli disodowej związku E w reakcji z NaOH.	1 – 0 m.
RAZEM	20 m.