



Etap II

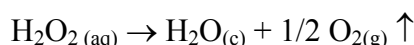
02.02.2001

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Badanie szybkości reakcji

Reakcja rozkładu nadtlenu wodoru w środowisku wodnym:



jest ważnym procesem, przebiegającym m. in. w organizmach żywych. W warunkach, gdy reakcja ta nie jest bardzo szybka, można badać jej kinetykę w opisany niżej, prosty sposób.

W termostатовanym naczyniu przygotowano 200 cm³ roztworu H₂O₂ i natychmiast pobrano z niego 2,0 cm³ próbki, którą szybko schłodzono i zmiareczkowano w kwaśnym środowisku, używając 23,6 cm³ mianowanego roztworu KMnO₄ o stężeniu 0,0015 mol/dm³. Z pozostałej części roztworu pobierano co pewien czas kolejne próbki o objętości 2,0 cm³, które także schładzano i miareczkowano tym samym roztworem KMnO₄, otrzymując dane zestawione w poniższej Tabeli:

t [min]	5	10	15	20	30	40
V_{KMnO_4} [cm ³]	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

1. Wytlumacz, dlaczego próbki roztworu H₂O₂ pobierane do miareczkowań były chłodzone bezpośrednio po pobraniu.
2. Napisz **równanie reakcji** przebiegającej w czasie miareczkowania manganometrycznego.
3. Oblicz stężenia H₂O₂ w wyjściowym roztworze i w kolejnych próbkach pobieranych do analizy miareczkowej.
4. Na podstawie wyników z p. 3 wyznacz kinetyczny rząd reakcji nieodwracalnego rozkładu H₂O₂ i jej stałą szybkości (podaj miano !).
5. Rozważ następujący problem. Załóż, że w treści analogicznego zadania podany jest rząd reakcji rozkładu H₂O₂, taki sam jak uzyskany przez Ciebie w p. 4. Czy wtedy do obliczenia stałej szybkości reakcji konieczne byłoby wyznaczanie stężeń H₂O₂, czy też można byłoby tę wartość obliczyć bezpośrednio z danych zadania? Czy Twój wniosek jest prawdziwy dla reakcji dowolnego rzędu? Uzasadnij odpowiedź!

ZADANIE 2

Analiza związków naturalnych

Analiza chemiczna związku **A**, charakteryzującego się zapachem ananasów dostarcza następujących danych. Substancja zawiera węgiel, wodór i tlen, przy czym zawartość węgla i wodoru razem wynosi 77,8%. W wyniku hydrolizy w środowisku kwaśnym ze związku **A** tworzą się dwa produkty organiczne **B** i **C**, przy czym przyjemny zapach zanika, a pojawia się odrażająca woń pochodząca głównie od związku **B**. Stwierdzono, że związek **B** można otrzymać

utleniając związek **C**. Masa molowa związku **A** ustalona na podstawie położenia piku macierzystego (o bardzo małej intensywności) w widmie spektroskopii mas (MS) wynosi 144. W widmie absorpcyjnym w podczerwieni (IR) związku **B** charakterystyczne są dwa pasma, jedno przy 1725 cm^{-1} o bardzo dużej intensywności i drugie szerokie w zakresie $2500 - 3300\text{ cm}^{-1}$, również intensywne. Z kolei widmo $^1\text{H NMR}$ związku **B** wykazuje cztery grupy sygnałów o względnej intensywności 3:2:2:1, przy czym ten najmniejszy sygnał o przesunięciu chemicznym $\delta = 10,6\text{ ppm}$ jest singletem i zanika po dodaniu D_2O (ciężkiej wody) do rozpuszczalnika, w którym wykonuje się widmo.

Podaj: (i) wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C**; (ii) uzasadnienie budowy związku **B** na podstawie danych widmowych; (iii) zapis stechiometryczny równania hydrolizy związku **A**; (iv) zapis stechiometryczny równania reakcji utleniania związku **C** do związku **B** za pomocą $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w obecności kwasu siarkowego.

Masy molowe [g/mol] : C - 12, H - 1, O - 16

ZADANIE 3

Akumulator ołowiowy

Akumulator ołowiowy wynaleziony w 1859 r. przez Plante'go, mimo swych oczywistych wad (duży ciężar, toksyczność, mała pojemność) w dalszym ciągu znajduje szerokie zastosowania praktyczne. Jedną z elektrod tego akumulatora jest metaliczny ołów, a drugą ołów pokryty ditlenkiem ołowiu (PbO_2). W czasie rozładowania akumulatora na elektrodach wytwarza się trudno rozpuszczalny PbSO_4 . Elektrolitem jest roztwór kwasu siarkowego(VI).

1. Zapisz jonowo równania reakcji połówkowych przebiegających w czasie rozładowania akumulatora i wskaż anodę oraz katodę. Zapisz jonowo równanie sumarycznej reakcji rozładowania i ładowania. Załóż, że H_2SO_4 ulega całkowitej dysocjacji na jony H^+ i SO_4^{2-} .
2. Zakładając, że elektrolitem jest kwas siarkowy(VI) o stężeniu 40 % wag., o gęstości $1,30\text{ g/cm}^3$, oblicz różnicę potencjałów obu elektrod ogniwa (załóż, że aktywności są równe stężeniom).
3. Oblicz końcowe stężenie kwasu siarkowego(VI) po rozładowaniu akumulatora o pojemności 40 Ah, jeżeli elektrolit stanowi 1 dm^3 tego kwasu, a jego stężenie przed rozpoczęciem rozładowania wynosiło 40 % wag. (gęstość wynosiła wówczas $1,30\text{ g/cm}^3$).
4. Istotnym problemem związanym z utylizacją zużytych akumulatorów jest niebezpieczeństwo przedostania się do środowiska toksycznych związków ołowiu. Oblicz, ile razy może zostać przekroczona dopuszczalna zawartość ołowiu, jeżeli PbSO_4 z akumulatora przedostanie się do zbiornika wodnego, gdzie ulegnie częściowemu rozpuszczeniu. W obliczeniach możesz zaniedbać korozję metalicznego ołowiu. Dopuszczalna zawartość ołowiu w wodzie pitnej wynosi $0,05\text{ mg/dm}^3$.

Potencjały standardowe, E^0 : dla układu Pb^{2+}/Pb : $-0,126\text{ V}$
dla układu $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$: $1,45\text{ V}$

Iloczyn rozpuszczalności PbSO_4 : $K_{\text{so}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Stała Faradaya: $F = 96500\text{ C/mol}$

Masy atomowe (g/mol): H: 1, O: 16, S: 32, Pb: 207.

ZADANIE 4

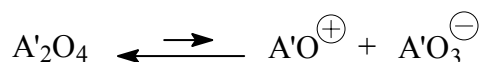
Dwa podobne ditlenki

Dwa paramagnetyczne tlenki AO_2 i $\text{A}'\text{O}_2$ reagują z wodnym roztworem NaOH wg następującego schematu:



Sole I i II są solami kwasów tlenowych pierwiastka X. Sól I zawiera pierwiastek X na niższym stopniu utlenienia.. Ponadto wiadomo, że:

- Związek AO_2 jest żółtym, silnie wybuchowym gazem. Dytlenek ten w reakcji z alkalicznym roztworem nadtlenu wodoru tworzy wyłącznie sól I przy czym wydziela się gazowy tlen. Sól II pierwiastka A utlenia ditlenek siarki do soli C redukując się do ditlenku AO_2 , przy czym objętość uzyskanego ditlenku AO_2 jest dwukrotnie większa od objętości przereagowanego SO_2 . Sól C i ditlenek AO_2 są jedynymi produktami tej reakcji. Sól C zawiera w swoim składzie jedynie sód, siarkę i tlen.
- Związek $A'O_2$ jest gazem, który ulega łatwo dimeryzacji. W stanie ciekłym związek A'_2O_4 ulega w niewielkim stopniu dysocjacji:



Kation $A'O^+$ tworzy trwały heptaoksodisiarczan(VI) (pirosiarczan), który można otrzymać w reakcji ditlenku $A'O_2$ z ditlenkiem siarki, przy czym w reakcji tej tworzy się inny paramagnetyczny tlenek D, w którym pierwiastek A' występuje na niższym stopniu utlenienia. W reakcji tej tworzą się tylko dwa produkty.

Kation $A'O^+$ reaguje również z aniliną tworząc kation benzenodiazoniowy.

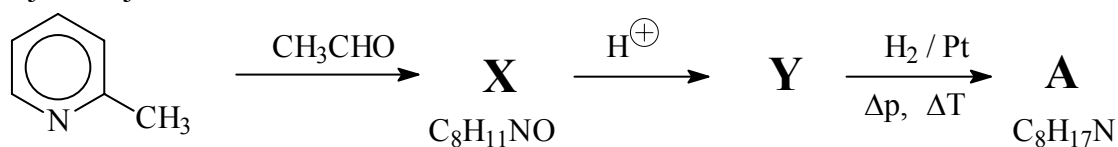
Podać:

- Nazwy i symbole pierwiastków A i A'. Odpowiedź uzasadnić.
- Wzory soli I i soli II (przy użyciu symbolu X, jako ogólnego oznaczenia pierwiastków A i A').
- Równania reakcji (cząsteczkowe lub jonowe):
 - związku AO_2 z alkalicznym roztworem nadtlenu wodoru.
 - soli II pierwiastka A z ditlenkiem siarki.
 - kationu $A'O^+$ z aniliną.
 - związku $A'O_2$ z ditlenkiem siarki.
- Budowę przestrzenną anionów XO_3^- dla obu pierwiastków: A i A'.
- Uzasadnienie paramagnetycznych własności obu ditlenków.
- Przykłady dwu cząsteczek izoelektronowych z cząsteczką $A'O^+$.

ZADANIE 5

Alkaloidy korzenia granatu

Z kory korzenia *punica granatum* można wyodrębnić dwa izomeryczne, racemiczne alkaloidy: **pelletierynę** i **izopelletierynę**, które w wyniku redukcji metodą Wolffa – Kiznera przechodzą w inny alkaloid A o wzorze sumarycznym: $C_8H_{17}N$, występujący w nasionach pietrasznika (*conium maculatum*). Alkaloid A można otrzymać z α -pikoliny (2-metylopirydyny) w następującej sekwencji reakcji:



α -pikolina

Pierwszy etap tej syntezy jest reakcją addycji katalizowanej zasadą (zasadą jest tu sama pikolina) przebiegającej w łańcuchu bocznym pikoliny. Związek X nie odbarwia wody bromowej, reaguje natomiast z sodem z wydzieleniem wodoru. Związek Y nie zawiera tlenu i odbarwia wodę bromową. W wyniku wyczerpującej redukcji związku X wodorem w podwyższonej temperaturze i

pod wysokim ciśnieniem otrzymuje się ten sam produkt, który powstaje w wyniku redukcji izopelletieryny za pomocą NaBH_4 .

- Podać budowę związków **X** i **Y**. Jaki rodzaj izomerii występuje w tych związkach?
- Podać budowę alkaloidu **A**. Wiedząc, że naturalny alkaloid ma konfigurację **S**, podać jego budowę przestrzenną.
- Podać budowę pelletieryny i izopelletieryny wiedząc, że pelletieryna redukuje odczynnik Tollensa. (odpowiedź uzasadnić podając równania reakcji).

PUNKTACJA: Wszystkie zadania po **12 pkt**, **ŁĄCZNIE: 60 pkt**

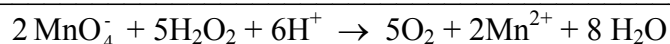
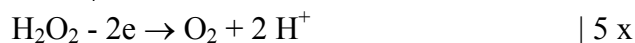
CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 240 minut



ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Jak wynika z Tabeli w treści zadania, istotny rozkład H_2O_2 obserwuje się w badanej próbce już w ciągu kilku minut, a typowe miareczkowanie zajmuje co najmniej tyle samo czasu. Część H_2O_2 zdążyłaby ulec samorzutnemu rozkładowi, równoległe z reakcją redoks z KMnO_4 , a zatem oznaczone stężenie H_2O_2 byłoby poważnie zaniżone. Schłodzenie miareczkowanej próbki obniża szybkość rozkładu H_2O_2 i wyniki oznaczania tej substancji są wtedy obarczone znacznie mniejszym błędem.

2. W środowisku kwaśnym jony MnO_4^- utleniają H_2O_2 do tlenu:



3. Z równania reakcji z p. 2 wynika stechiometria (5/2) między MnO_4^- i H_2O_2 :

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \times C(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \quad [\text{mmol}]$$

Każda pobierana próbka miała objętość 2 cm^3 , zatem aktualne stężenie H_2O_2 w roztworze poddanym analizie kinetycznej wynosiło:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,25 \times C(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \quad [\text{mol/dm}^3]$$

Wyniki obliczeń:

t [min]	0	5	10	15	20	30	40
$C(\text{H}_2\text{O}_2)$ [mol/dm ³]	0,0442	0,0339	0,0278	0,0227	0,0176	0,0109	0,0069

4. Na podstawie obliczonej w p. 3 zależności stężenia substratu reakcji od czasu można wyznaczyć rząd reakcji. Sprawdzanie można zacząć od dowolnego (np. pierwszego) rzędu. Można zastosować metody graficzne (liniowość odpowiedniej funkcji stężenia względem czasu) lub czysto rachunkowe, z których najprostsza polega na sprawdzeniu, dla jakiej założonej rzędowości reakcji stała szybkości k , obliczana dla kolejnych czasów pozostaje stała (z uwzględnieniem ewentualnego niewielkiego błędu eksperymentalnego).

Dla reakcji I rzędu prawdziwa jest liniowa zależność między logarytmem aktualnego stężenia substratu a czasem: $\ln C(t) = \ln C_0 - kt$, gdzie C_0 jest początkowym stężeniem substratu. Stąd wyrażenie na stałą szybkości ma postać:

$$k = \frac{\ln[C_0 / C(t)]}{t}$$

Dla kolejnych czasów pomiaru otrzymuje się wtedy wartości:

$$\begin{aligned} k(5 \text{ min}) &= 0,053 \text{ min}^{-1}, & k(10 \text{ min}) &= 0,047 \text{ min}^{-1}, & k(15 \text{ min}) &= 0,044 \text{ min}^{-1}, \\ k(20 \text{ min}) &= 0,046 \text{ min}^{-1}, & k(30 \text{ min}) &= 0,047 \text{ min}^{-1}, & k(40 \text{ min}) &= 0,046 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Są one zbliżone (obarczone tylko naturalnym błędem eksperymentalnym), można więc uważać, że założenie o rozkładzie H_2O_2 jako reakcji I rzędu zostało potwierdzone. Dla innych rzędów reakcji nie otrzymuje się takiej zgodności stałych szybkości.

Ostatecznie za stałą szybkości przyjmuje się średnią arytmetyczną powyższych wartości k dla różnych czasów pomiaru: $k = \mathbf{0,047 \text{ min}^{-1}}$.

W przypadku wyznaczania rzędu reakcji metodą graficzną stałą szybkości otrzymuje się jako ujemne nachylenie liniowej zależności $\ln C = f(t)$ lub dodatnie nachylenie zależności $\ln(C_0/C) = f(t)$. W takim przypadku równanie tej linii prostej najlepiej jest wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów. Wtedy nachylenie prostej wynosi $\mathbf{0,046 \text{ min}^{-1}}$. Oznacza to, że dokładność wyznaczenia stałej szybkości jest rzędu ok. 2 %.

5. W tym przypadku obliczenie stałej szybkości nie wymaga znajomości bezwzględnych wartości stężeń H_2O_2 , lecz stosunku stężeń, który jest równy stosunkowi stężeń objętości KMnO_4 , ze względu na proporcjonalność między aktualnym stężeniem H_2O_2 i objętością KMnO_4 :

$$k = \frac{\ln[C_0 / C(t)]}{t} = \frac{\ln[V_0 / V(t)]}{t}$$

Relacja ta jest jednak ważna tylko dla reakcji pierwszego rzędu. Dla innych rzędów bezpośrednie obliczenie stałej szybkości z objętości titranta prowadzi do nieprawdziwych wartości (wyznaczenie samego rzędu reakcji pozostaje jednak możliwe).

Punktacja

- | | |
|---|--------|
| 1. za wyjaśnienie celowości schładzania próbek | 1 pkt. |
| 2. za sumaryczne równanie reakcji redoks
(nie jest punktowane pisanie reakcji połówkowych) | 2 pkt. |
| 3. Za wyznaczenie stężeń H_2O_2 | 2 pkt. |
| 4. za przyjęcie I rzędu reakcji (<i>nawet bez uzasadnienia !</i>) | 1 pkt |
| za dowód I rzędu reakcji (dowolną metodą !) | 2 pkt. |

- za wartość stałej szybkości reakcji $k = 0,046 \text{ min}^{-1}$
(przy czym dopuszcza się błąd $\pm 3 \%$) 1 pkt.
(uwaga: za 4 - 6 % błędu wartości k zawodnik otrzymuje 0,5 pkt, za więcej niż 6 % - 0 pkt)
za miano stałej szybkości reakcji ($[\text{czas}]^{-1}$, czyli min^{-1} , s^{-1} , ...) 1 pkt.
5. za uznanie (z uzasadnieniem), że dla reakcji I rzędu nie są konieczne stężenia H_2O_2 1 pkt.
za uznanie, że dla reakcji innych rzędów nie jest to możliwe 1 pkt.
(uwaga: jeśli zawodnik wyznaczył niepoprawnie rząd reakcji, np. równy 2, ale słusznie uznał, że dla takiego rzędu trzeba obliczyć stężenia H_2O_2 , przeciwnie niż dla rzędu I, otrzymuje 1 pkt za p. 5.)

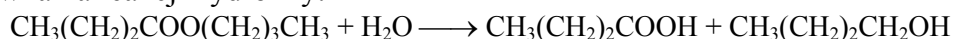
RAZEM ZA ZADANIE

12 punktów

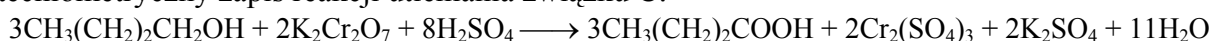
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Ustalamy wzór sumaryczny związku A. Z zawartości węgla i wodoru wyliczamy $[144 \times (1 - 0,778) \cong 32]$, że w skład cząsteczki zw. A wchodzi 2 atomy tlenu. Masa 112 odpowiada reszcie węglowodorowej C_8H_{16} . Szukanym wzorem związku A jest $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Dane widmowe związku B wyraźnie wskazują, że jest to kwas karboksylowy. Dane treści zadania wskazują również, że związek A to ester, a dokładniej związek zawierający jedno ugrupowanie estrowe $-\text{COO}-$. Wnioskujemy dalej, że związkiem C musi być alkohol pierwszorzędowy. Kwas B i postulowany alkohol C powinny wykazywać podobieństwo strukturalne w pierścieniu bądź łańcuchu węglowym. Liczymy masę (molową) tej wspólnej reszty: $[144 - (2 \times 16 + 2 \times 12 + 2 \times 1)] : 2 = 43$. Formalnie poprawne wzory dla takiej reszty to: C_3H_7- oraz $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$. Warunki zadania spełnia tylko reszta C_3H_7- . Dla tej reszty przypisujemy strukturę nierozgałęzioną. ^1H NMR związku B wskazuje na strukturę kwasu butanowego (masłowego). Izomeryczny kwas izomasłowy (2-metylopropanowy) wykazywałby na widmie ^1H NMR trzy grupy sygnałów o stosunku intensywności 6:1:1. I konsekwentnie, związkiem C jest butan-1-ol. Reasumując, wyciągamy wniosek, że związkiem A jest maślan *n*-butylu (butanian but-1-ylu) o wzorze $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$.

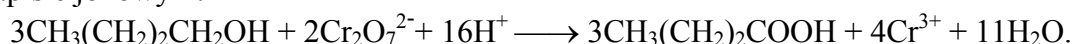
Zapis równania reakcji hydrolizy:



Stechiometryczny zapis reakcji utleniania związku C:



lub w zapisie jonowym:

**Punktacja:**

- wzory strukturalne maślanu *n*-butylu, kwasu masłowego i alkoholu *n*-butylowego 6 pkt.
- poprawne wnioskowanie o budowie związku B na podstawie widm 2 pkt
- zapis równania reakcji hydrolizy 2 pkt.
- zapis równania reakcji utleniania alkoholu 2 pkt.

RAZEM ZA ZADANIE

12 punktów

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- Anoda: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
Katoda: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Reakcja sumaryczna rozładowania:



Sumaryczna reakcja ładowania będzie reakcją odwrotną do wyżej zapisanej

2. Można dla każdej z elektrod zapisać równanie Nernsta i obliczyć potencjały każdej z elektrod.

$$\begin{aligned} \text{Dla anody: } E_a &= E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + (0,059/2) \log [\text{Pb}^{2+}] = E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + (0,059/2) \log(K_{so}/[\text{SO}_4^{2-}]) = \\ &= E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + (0,059/2) \log K_{so} - (0,059/2) \log [\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dla katody: } E_k &= E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + (0,059/2) \log ([\text{H}^+]^4/[\text{Pb}^{2+}]) = \\ &= E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + (0,059/2) \log ([\text{H}^+]^4[\text{SO}_4^{2-}]/K_{so}) = \\ &= E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) - (0,059/2) \log K_{so} + (0,059/2) \log ([\text{H}^+]^4[\text{SO}_4^{2-}]) \end{aligned}$$

$$\text{Stężenie H}_2\text{SO}_4 \text{ wynosi } (1300 \text{ g/dm}^3) \cdot 0,4 / (98 \text{ g/mol}) = 5,31 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{Wówczas } [\text{SO}_4^{2-}] = 5,31 \text{ mol/dm}^3, [\text{H}^+] = 2 \cdot 5,31 \text{ mol/dm}^3 = 10,62 \text{ mol/dm}^3$$

Po podstawieniu do równań otrzymujemy:

$$E_a = -0,38 \text{ V} \quad E_k = 1,82 \text{ V}$$

$$\text{Różnica potencjałów: } 1,82 \text{ V} + 0,38 \text{ V} = 2,2 \text{ V}$$

Gdy uwzględnimy sumaryczne równanie reakcji rozładowania:

$$E_k - E_a = E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) - E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - 0,059 \log K_{so} + 0,059 \log ([\text{H}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]) = 2,2 \text{ V}$$

Zapisanie wyniku z dokładnością do 0,1 V ma związek z przybliżonym charakterem obliczeń (uwzględnianie stężeń zamiast aktywności w warunkach dużej mocy jonowej).

3. Sumaryczne równanie reakcji rozładowania pokazuje, że na 1 mol elektronów przepływających w czasie rozładowania następuje zużycie 1 mola H_2SO_4 .

W rezultacie:

$$\text{ilość moli zużytego H}_2\text{SO}_4 = (40 \text{ Ah} \cdot 3600 \text{ s/h}) / 96500 \text{ C/mol} = 1,49 \text{ mola}$$

$$\text{Początkowa ilość moli H}_2\text{SO}_4: \quad 5,31 \text{ mola (obliczone wcześniej)}$$

$$\text{Początkowa masa wody: } 1300 \text{ g} \cdot 0,6 = 780 \text{ g}$$

$$\text{Końcowa ilość moli H}_2\text{SO}_4: 5,31 \text{ mola} - 1,49 \text{ mola} = 3,82 \text{ mola}$$

$$\text{Końcowa masa H}_2\text{SO}_4: 3,82 \text{ mola} \cdot 98 \text{ g/mol} = 374 \text{ g}$$

$$\text{Ilość moli wody wytworzonej w czasie rozładowania: } 1,49 \text{ mola}$$

$$\text{Końcowa masa wody: } 780 \text{ g} + 1,49 \text{ mola} \cdot 18 \text{ g/mol} = 807 \text{ g}$$

$$\text{Końcowa zawartość \% H}_2\text{SO}_4: \{374 \text{ g} / (374 \text{ g} + 807 \text{ g})\} 100 \% = 32 \%$$

4. Maksymalna zawartość PbSO_4 odpowiada roztworowi nasyconemu.

$$\text{Rozpuszczalność molowa PbSO}_4, S = (K_{so})^{1/2} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

W 1 dm^3 wody zawarte jest $1,26 \cdot 10^{-4}$ mola PbSO_4 , czyli $1,26 \cdot 10^{-4}$ mola $\cdot 207 \text{ g/mol} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ ołowiu = 26 mg Pb.

Przekroczenie dopuszczalnego stężenia wynosi: $26 \text{ mg} / 0,05 \text{ mg} = 520$ razy.

Punktacja:

Zapisanie równań reakcji półwkowych (po 0,5 p.)	1 punkt
Wskazanie katody i anody	1 punkt
Zapisanie sumarycznej reakcji ładowania i rozładowania (po 0,5 p.)	1 punkt
Podanie dowolnego równania pozwalającego obliczyć różnicę potencjałów elektrod	3 punkty
Obliczenie różnicy potencjałów elektrod	1 punkt
Obliczenie końcowego stężenia kwasu	3 punkty
Obliczenia, ile razy może zostać przekroczona dopuszczalna zawartość Pb	2 punkty

RAZEM ZA ZADANIE

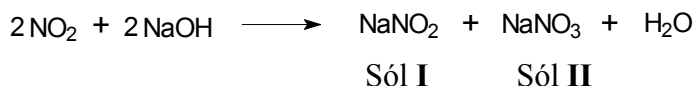
12 punktów

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

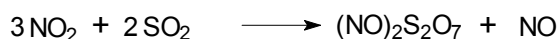
Informacja o tworzeniu kationu benzenodiazoniowego przez kation $\text{A}'\text{O}^+$ pozwala natychmiast stwierdzić, że pierwiastkiem A' jest azot (przy tworzeniu soli diazoniowej niezbędny jest drugi atom azotu, a czynnikiem atakującym cząsteczkę aminy w procesie tworzenia soli diazoniowej może być kation nitrozoniowy: NO^+). Reakcja przebiega następująco:



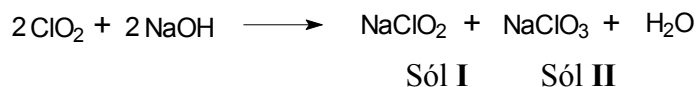
Dlenek azotu łatwo ulega dimeryzacji i reaguje z wodnym roztworem NaOH wg następującego równania:



Produktem reakcji ditlenku azotu z ditlenkiem siarki jest pirosiarczan dinitrozyłu: $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ oraz paramagnetyczny tlenek azotu **D** zawierający azot na niższym stopniu utlenienia niż +4. Ponieważ tritlenek diazotu (N_2O_3) i tlenek diazotu (N_2O) nie mają własności paramagnetycznych, gdyż nie posiadają niesparowanego elektronu, zatem pozostaje jedynie tlenek azotu (NO). Równanie reakcji musi mieć zatem następującą postać:



Drugim z pierwiastków, który tworzy gazowy ditlenek mógłby być: węgiel, siarka, chlor. Wśród ditlenków wymienionych pierwiastków tylko ditlenek chloru jest paramagnetyczny i w reakcji z NaOH tworzy mieszaninę dwu soli.



Zatem pierwiastkiem **A** jest chlor.

Reakcja ditlenku chloru z alkalicznym roztworem nadtlenu wodoru przebiega następująco:



Za poprawne należy uznać również równanie:



Aby napisać równanie reakcji chloranu sodu z ditlenkiem siarki, należy ustalić wzór soli **C**. Należy rozważyć możliwość utlenienia SO_2 do siarczanu disodu, ew. do soli nadtlenokwasów lub soli kwasu di- lub politionowego. Ostatnie ewentualności należy odrzucić, jeżeli uwzględni się stosunek tworzącego się ClO_2 do SO_2 użytego do reakcji. Sól **C** jest zatem siarczanem disodu, zaś reakcja ma następujący przebieg:



Budowa anionów:



Anion NO_3^- ma budowę płaską zaś anion ClO_3^- - piramidalną (piramida trygonalna) ze względu na obecność wolnej pary elektronów na atomie chloru.

Paramagnetyczne własności ditlenków: azotu i chloru związane są z występowaniem w ich cząsteczkach niesparowanych elektronów.

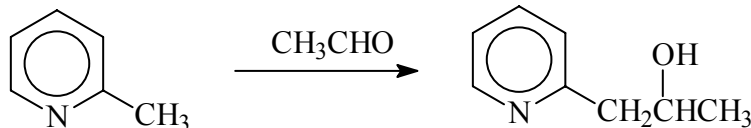
Cząsteczkami izoelektronowymi z kationem NO^+ są np. N_2 , CO , CN^- , C_2^{2-} , O_2^{2+} .

Punktacja:

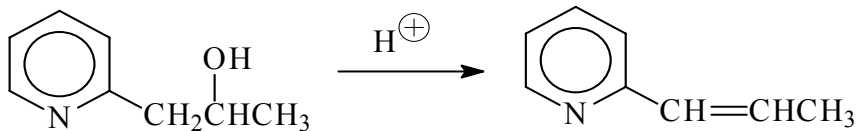
- | | |
|--|---------------|
| 1. Za identyfikację pierwiastków A i A' po 0,5 pkt | 1 pkt |
| 2. Za uzasadnienie identyfikacji po 0,5 pkt | 1 pkt |
| 3. Za ogólne wzory soli I i II po 0,5 pkt | 1 pkt |
| 4. Za równanie reakcji ditlenku chloru z nadtlenkiem sodu | 1 pkt |
| 5. Za równanie reakcji chloranu sodu z ditlenkiem siarki | 2 pkt |
| 6. Za równanie reakcji kationu nitrozonowego z aniliną | 1 pkt |
| 7. Za równanie reakcji ditlenku azotu z ditlenkiem siarki | 2 pkt |
| 8. Za budowę anionów po 0,5 pkt | 1 pkt |
| 9. Za prawidłowe uzasadnienie paramagnetycznych własności ditlenków | 1 pkt |
| 10. Za dwa przykłady cząsteczek izoelektronowych z kationem NO^+ po 0,5 pkt | 1 pkt |
| RAZEM za zadanie | 12 pkt |

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

Związek X jest alkoholem tworzącym się w wyniku kondensacji z etanalem.

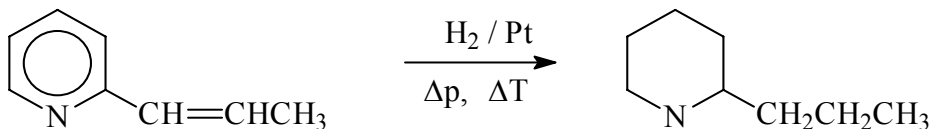
**X**

Ponieważ związek Y nie zawiera tlenu, odbarwia zaś wodę bromową, można przypuszczać, że jest on produktem dehydratacji alkoholu X.

**X****Y**

eliminacja zgodna z regułą Zajcewa

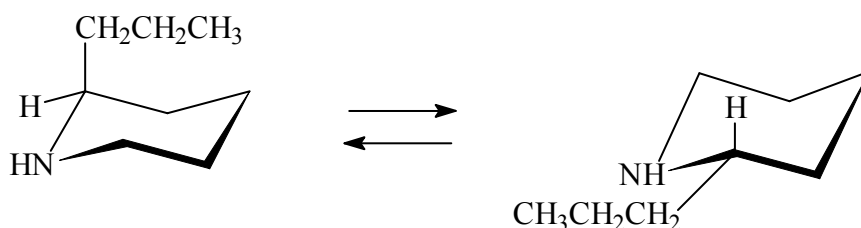
Wyczerpująca redukcja pod wysokim ciśnieniem powoduje redukcję zarówno podwójnego wiązania, jak i pierścienia pirydyny.

**Y****A**

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$

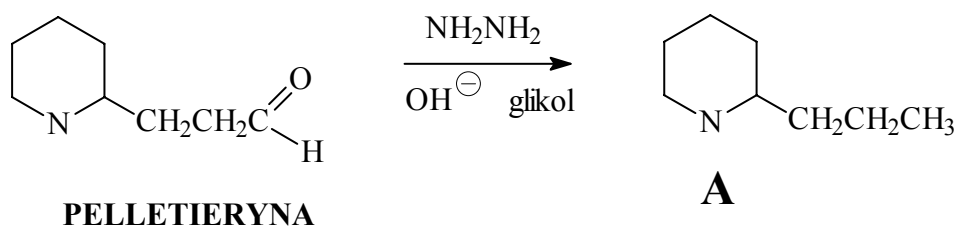
Związek X zawiera węgiel asymetryczny, może więc występować w postaci izomerów optycznych (enancjomerów). Związek Y występuje w postaci izomerów geometrycznych (cis – trans)

Budowa przestrzenna koniiny:

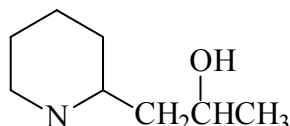


Pelletieryna redukuje odczynnik Tollensa jest więc aldehydem; ponieważ zaś w wyniku redukcji Wolffa – Kiznera (redukcja grupy karbonylowej do grupy metylenowej) daje alkaloid A więc musi posiadać taki sam jak ten alkaloid szkielet węglowy. Jedyna możliwość usytuowania w tym szkie-

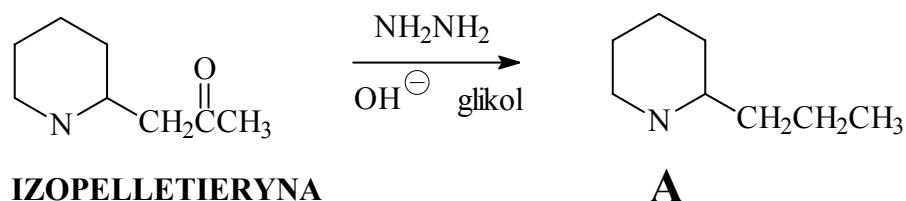
lecie węglowym grupy aldehydowej istnieje tylko na końcu łańcucha bocznego.



W wyniku wyczerpującej redukcji związku X tworzy się następujący związek:



Ponieważ jest to także produkt redukcji izopelletieryny, więc musi być ona metyloketonem o wzorze:



Punktacja:

- | | |
|---|--------------|
| 1. za poprawny wzór związków: X, Y i A po 1,5 pkt | 6 pkt. |
| 2. za podanie rodzaju rodzaju izomerii w związkach X i Y po 0,5 pkt | 1 pkt. |
| 3. za wzór przestrzenny związku A | 2 pkt. |
| 4. za poprawne wzory pelletieryny i izopelletieryny po 1 pkt | 2 pkt |
| 5. za uzasadnienie budowy pelletieryny i izopelletieryny | <u>1 pkt</u> |

RAZEM ZA ZADANIE

12 punktów