



---

# ETAP I

## 23.11.2013

### Zadania teoretyczne

---

#### ZADANIE 1

##### **Odczyn roztworów**

Określ odczyn podanych niżej roztworów wodnych: kwaśny, zasadowy, obojętny / bliski obojętnego (pH w zakresie  $6,5 \div 7,5$ ). Odpowiedzi krótko uzasadnij i tam, gdzie zachodzą reakcje chemiczne, podaj ich równania w formie jonowej.

Stężenia roztworów elektrolitów wynoszą  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (jeżeli nie podano inaczej).

|  |   |
|--|---|
| <b>a.</b> Roztwory $\text{NH}_3$ i $\text{HCl}$ zmieszane w stosunku objętościowym 2:1                               | $(K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \cdot 10^{-10})$   |
| <b>b.</b> Roztwory $\text{NH}_3$ i $\text{HCl}$ zmieszane w stosunku objętościowym 1:1                               | $(K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \cdot 10^{-10})$   |
| <b>c.</b> Roztwory $\text{NH}_4\text{Cl}$ i $\text{KCl}$ zmieszane w stosunku objętościowym 1:1                      | $(K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \cdot 10^{-10})$   |
| <b>d.</b> Roztwór octanu amonu   | $(K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,6 \cdot 10^{-5}, K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \cdot 10^{-10})$  |
| <b>e.</b> Nasycony roztwór $\text{Fe}(\text{OH})_3$  | $(K_{s0} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-39})$  |
| <b>f.</b> Roztwór powstały w wyniku reakcji fluoru z wodą  |   |
| <b>g.</b> Roztwór $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  | $(K_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 10^{-3}, K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6 \cdot 10^{-8}, K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-13})$ |
| <b>h.</b> Roztwór powstały przez zmieszanie 2 objętości roztworu $\text{H}_3\text{PO}_4$ i 3 objętości $\text{NaOH}$ | $(K_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 10^{-3}, K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6 \cdot 10^{-8}, K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-13})$ |
| <b>i.</b> Roztwór powstały w wyniku gwałtownej reakcji sodu z wodą   |   |
| <b>j.</b> Roztwór $\text{CuSO}_4$ , w którym przebiegała elektroliza   |   |

Za poprawną odpowiedź na każde polecenie, z uzasadnieniem – 2 pkt.

#### ZADANIE 2

##### **Baryt**

Podstawowym surowcem do produkcji baru oraz jego związków jest baryt, minerał zawierający siarczan(VI) baru.

Próbkę barytu o masie 4,77 g zmieszano ze sproszkowanym węglem i wygrzano w temperaturze około  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na podstawie badań dyfrakcyjnych stałych produktów reakcji stwierdzono obecność

tylko jednego związku baru (soli **A**) oraz niewielkich ilości zanieczyszczeń. Mieszaninę poreakcyjną rozpuszczono w wodzie i zadano kwasem solnym, czemu towarzyszyło wydzielanie się gazu **X** o intensywnym zapachu. Otrzymany roztwór przesączono, zateżono i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy soli barowej **B**, przemyto wodą z etanolem i osuszono. Masa uzyskanego produktu wyniosła 3,0g, co odpowiadało 61,4%<sub>mas.</sub> wydajności procesu krystalizacji. Stwierdzono także, że związek **B** ogrzewany w temperaturze ok. 120 °C zmniejsza swoją masę o 14,8 %<sub>mas.</sub>.

#### Polecenia:

- a. (2 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór soli **A** ma odczyn zasadowy. Odpowiedź uzasadnij na podstawie równań reakcji równowagowych ustalających się w tym roztworze, zapisanych w formie jonowej.
- b. (2 pkt.) Podaj wzory i nazwy związków **A** oraz **X**.
- c. (3 pkt.) Napisz równanie reakcji siarczanu(VI) baru z węglem. Wyjaśnij, o jakich właściwościach chemicznych węgla świadczy ta reakcja.
- d. (2 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego gaz **X** przepuszczany przez roztwór zawierający jony ołowiu(II) powoduje wytrącenie czarnego osadu. Podaj równanie zachodzącej reakcji w formie jonowej.
- e. (3 pkt.) Podaj wzór soli **B**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- f. (3 pkt.) Oblicz procentową zawartość siarczanu(VI) baru w barycie.
- g. (5 pkt.) Oblicz ile miligramów siarczanu(VI) baru można rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> wody. W obliczeniach pominięto protonowanie anionu siarczanowego(VI). Iloczyn rozpuszczalności tej soli w temperaturze 25 °C wynosi  $1,0 \cdot 10^{-10}$ .

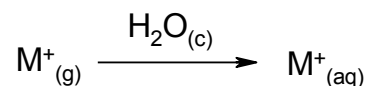
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Ba – 137,33 g/mol, Cl – 35,45 g/mol, O – 16,00 g/mol, S – 32,07 g/mol, C – 12,01 g/mol, H – 1,008 g/mol

### ZADANIE 3

#### **Entalpia hydratacji jonów**

Entalpia hydratacji jonu  $\Delta H_{\text{hydr}}$  jest zdefiniowana jako entalpia związana z procesem przeniesienia jonu (a ściślej 1 mola jonów) w fazie gazowej do wody ciekłej (rozpuszczalnika), tak aby powstał bardzo rozcieńczony roztwór. Można to wyrazić poniższym równaniem



Wartość entalpii hydratacji pozwala ocenić siłę oddziaływań między danym jonem a cząsteczkami wody. Ze względu na strukturę cząsteczki H<sub>2</sub>O oddziaływania te mają charakter wiązań koordynacyjnych i/lub wodorowych. Do obliczenia wartości  $\Delta H_{\text{hydr}}$  można wykorzystać prawo Hessa, dysponując charakterystyką energetyczną procesów, które można powiązać w odpowiedni cykl termochemiczny.

Dane termochemiczne do obliczeń ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ):

$\Delta H_{\text{tw}}^{\circ}$  - standardowa entalpia tworzenia;  $\Delta H_{\text{rozp}}$  - entalpia rozpuszczania związku;  $\Delta H_{\text{sub}}$  - entalpia sublimacji;  $\Delta H_{\text{dys}}$  - entalpia dysocjacji (homolitycznej) wiązania;  $\Delta H_{\text{par}}$  - entalpia parowania;  $\Delta H_{\text{pe}}$  - entalpia przyłączenia elektronu do atomu (lub jonu) w fazie gazowej;  $\Delta H_{\text{j}}$  - entalpia jonizacji.

| proces  | entalpia procesu                |
|---|---------------------------------|
| $\text{CaCl}_{2(\text{s})}$   | $\Delta H_{\text{tw}} = -796$   |
| $\text{CaCl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ | $\Delta H_{\text{rozp}} = -120$ |
| $\text{Ca}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{g})}$   | $\Delta H_{\text{sub}} = 178$   |
| $\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(\text{g})}$                                      | $\Delta H_{\text{dys}} = 242$   |
| $\text{Cl}_{(\text{g})} + \text{e} \rightarrow \text{Cl}_{(\text{g})}^{-}$                          | $\Delta H_{\text{pe}} = -349$   |
| $\text{Cl}^{-}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$                                | $\Delta H_{\text{hydr}} = -384$ |
| $\text{Ca}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Ca}^{+}_{(\text{g})} + \text{e}$                          | $\Delta H_{\text{j}1} = 590$    |
| $\text{Ca}^{+}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{g})} + \text{e}$                     | $\Delta H_{\text{j}2} = 1145$   |

| proces  | entalpia procesu                |
|---|---------------------------------|
| $\text{MgBr}_{2(\text{s})}$   | $\Delta H_{\text{tw}} = -524$   |
| $\text{MgBr}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$ | $\Delta H_{\text{rozp}} = -186$ |
| $\text{Mg}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{g})}$   | $\Delta H_{\text{sub}} = 167$   |
| $\text{Br}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Br}_{(\text{g})}$                                      | $\Delta H_{\text{dys}} = 193$   |
| $\text{Br}_{2(\text{c})} \rightarrow \text{Br}_{2(\text{g})}$                                       | $\Delta H_{\text{par}} = 31$    |
| $\text{Br}_{(\text{g})} + \text{e} \rightarrow \text{Br}_{(\text{g})}^{-}$                          | $\Delta H_{\text{pe}} = -325$   |
| $\text{Br}^{-}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$                                | $\Delta H_{\text{hydr}} = -337$ |
| $\text{Mg}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Mg}^{+}_{(\text{g})} + \text{e}$                          | $\Delta H_{\text{j}1} = 738$    |
| $\text{Mg}^{+}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(\text{g})} + \text{e}$                     | $\Delta H_{\text{j}2} = 1450$   |

Polecenia:

- (8 pkt.) Naskicuj cykl termochemiczny pozwalający na wyznaczenie wartości  $\Delta H_{\text{hydr}}$  dla kationu wapnia(II)  $\text{Ca}^{2+}$  i zapisz odpowiednie równanie wykorzystując prawo Hessa.
- (2 pkt.) Oblicz wartość  $\Delta H_{\text{hydr}}$  dla kationu  $\text{Ca}^{2+}$ .
- (4 pkt.) W analogiczny sposób zapisz równanie i wykonaj obliczenia  $\Delta H_{\text{hydr}}$  dla kationu  $\text{Mg}^{2+}$ .
- (4 pkt.) Porównaj obliczone wartości  $\Delta H_{\text{hydr}}$ . Wyjaśnij różnicę pomiędzy otrzymanymi wynikami. Oceń, jak powinna zmieniać się entalpia hydratacji w szeregu od kationu  $\text{Be}^{2+}$  do  $\text{Ba}^{2+}$ .
- (2 pkt.) Oceń, jak powinna zmieniać się entalpia hydratacji anionów halogenkowych w szeregu od  $\text{F}^{-}$  do  $\text{I}^{-}$ . Uzasadnij odpowiedź.

## ZADANIE 4

### *Analiza związku organicznego*

Związek **X**, poddano analizie spaleniuwej. W wyniku spalenia 70 g (1 mol) tego związku powstało 220 g CO<sub>2</sub> i 90 g H<sub>2</sub>O. Ustal budowę związku **X** wiedząc, że:

I) produkt reakcji związku **X** z wodą (związek **A**), poddany działaniu rozcieńczonego roztworu KMnO<sub>4</sub>, nie powoduje odbarwienia tego roztworu, ani wytrącania się osadu.

II) produkt reakcji związku **X** z HBr, poddany działaniu KOH w bezwodnym etanolu, daje mieszaninę związków, wśród których występuje związek **X**, ale nie jest on głównym produktem.

Polecenia:

- a. (2 pkt.)* Podaj wzór sumaryczny związku **X** i przedstaw stosowne obliczenia.
- b. (2,5 pkt.)* Narysuj wzory półstrukturalne wszystkich izomerów związku **X**, które mogą reagować z wodą.
- c. (4 pkt.)* Narysuj wzory półstrukturalne głównych produktów reakcji poszczególnych izomerów związku **X** z wodą (izomery **A**).
- d. (1,5 pkt.)* Narysuj wzory półstrukturalne produktów reakcji izomerów **A** z KMnO<sub>4</sub>.
- e. (3 pkt.)* Narysuj wzór półstrukturalny związku **A**, uzasadniając jego wybór i podaj nazwę.
- f. (2 pkt.)* Napisz pełny schemat reakcji wybranego izomeru związku **A** z KMnO<sub>4</sub>, w której będzie wydzieliał się osad (związki organiczne podaj w formie wzorów półstrukturalnych).
- g. (5 pkt.)* Narysuj wzór półstrukturalny związku **X** i podaj jego nazwę systematyczną. Odpowiedź uzasadnij.

## ZADANIE 5

### *Toksyny*

*Jesień to najlepszy okres dla miłośników zbierania i spożywania grzybów. Przy zbieraniu grzybów należy zawsze zachować dużą ostrożność, gdyż oprócz gatunków jadalnych możemy się natknąć również na łudząco podobne gatunki silnie trujące. Jedną z najczęstszych przyczyn ciężkich zatruc grzybami jest muchomor sromotnikowy, którego łatwo pomylić np. z kanią.*

Główną toksyną odpowiadającą za trujące właściwości tego muchomora jest amanityna – bicykliczny peptyd o masie molowej 919 g/mol. Niemal wszystkie podjednostki aminokwasowe w amanitynie połączone są wiązaniami peptydowymi, z wyjątkiem dwóch aminokwasów, które połączone są poprzez nietypowy dla peptydów mostek sulfotlenkowy.

*Amanityna nie ulega trawieniu w układzie pokarmowym człowieka oraz nie jest wrażliwa na działanie wysokiej temperatury. W związku z tym muchomor sromotnikowy nie traci swych toksycznych właściwości pod wpływem smażenia, pieczenia, czy nawet długotrwałego gotowania.*

Amanityna jest bardzo silną trucizną. Parametr LD<sub>50</sub> amanityny wynosi przeciętnie 0,1 mg/kg masy ciała. LD<sub>50</sub> oznacza taką ilość substancji, która wywołuje śmierć połowy populacji zwierząt doświadczalnych, którym tę substancję podano. Toksyczne działanie

amanityny polega na silnym wiązaniu się i hamowaniu aktywności enzymu zwanego polimerazą RNA. Polimeraza RNA jest enzymem katalizującym proces transkrypcji, polegający na przyłączaniu kolejnych trifosforanów nukleozydów do łańcucha kwasu rybonukleinowego syntetyzowanego na matrycy DNA. Kwasy rybonukleinowe są niezbędne w komórce, m.in. jako matryce do biosyntezy białek w procesie translacji.

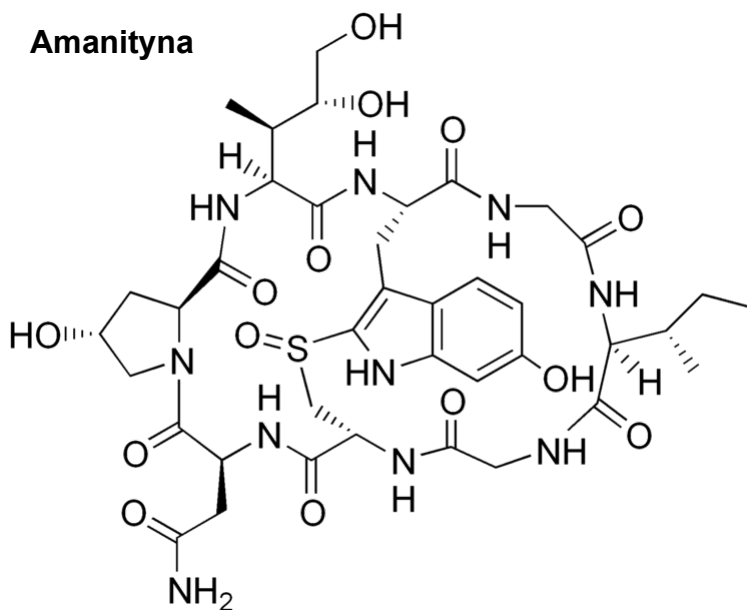
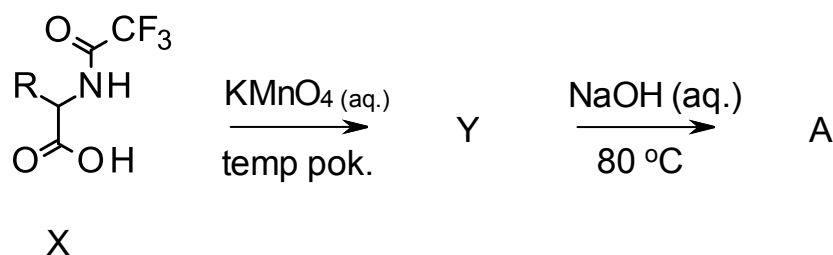
Stała dysocjacji kompleksu amanityny z polimerazą RNA wynosi  $K_d = 10$  nM.

$K_d$  definiuje się jako:

$$K_d = \frac{[Am][RNAPol]}{[kompleks]},$$

gdzie  $[Am]$ ,  $[RNAPol]$ ,  $[kompleks]$  to, odpowiednio, stężenia w wolnej amanityny, wolnej polimerazy RNA oraz kompleksu amanityny z polimerazą w roztworze.

Aminokwas A jest jednym z niebiałkowych aminokwasów występujących w strukturze amanityny. Aminokwas A można otrzymać w wyniku kilkietapowej syntezy, której dwa ostatnie etapy przedstawiono na poniższym schemacie (symbol R oznacza podstawnik złożony tylko z węgla i wodoru). Wiadomo, że związek X zawiera 42,67% węgla, 4,48% wodoru, 6,22% azotu, 21,32% tlenu i 25,31% fluoru.



Polecenia:

- a. (1 pkt)* Podaj liczbę podjednostek aminokwasowych, z których zbudowana jest amanityna.
- b. (1 pkt)* Wśród aminokwasów tworzących amanitynę wyszukaj te, które są chiralne i podaj ich liczbę.
- c. (2 pkt)* Wskaż poprawne dokończenie zdania: Z treści zadania można wywnioskować, że toksyczne działanie amanityny na organizm ludzki wynika z...
- I. degradacji istniejących w komórce kwasów rybonukleinowych;
  - II. nagromadzenia nadmiernej ilości toksycznych trifosforanów nukleozydów w komórce;
  - III. bezpośredniego hamowania procesu translacji;
  - IV. hamowania syntezy nowych matryc do syntezy białek w komórce;
  - V. hamowania syntezy nowych matryc do syntezy RNA w komórce.
- d. (2 pkt)* Przeciętna zawartość amanityny w muchomorze sromotnikowym wynosi około 5 milimoli na kilogram suchej masy grzybów. Oblicz, jaką masę suszonych muchomorów musiałby zjeść dorosły człowiek ważący 70 kg, a jaką dziecko ważące 10 kg, aby osiągnąć dawkę równą LD<sub>50</sub>.
- e. (2 pkt)* Oblicz, jakie musi być całkowite stężenie amanityny w komórce, aby związaniu w kompleksie z amanityną uległo 99% polimerazy RNA, zakładając, że przeciętne stężenie polimerazy RNA w komórce wynosi 1 μM.
- f. (2 pkt)* Przeprowadź odpowiednie obliczenia i ustal wzór sumaryczny związku X.
- g. (4 pkt)* Narysuj wzory strukturalne związków X oraz Y (bez uwzględnienia stereochemii).
- h. (2 pkt)* Narysuj strukturę nienaturalnego aminokwasu A (bez uwzględnienia stereochemii):
- I. w roztworze wodnym o pH = 7
  - II. w roztworze wodnym o pH = 1
- i. (4 pkt)* Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku X z manganianem(VII) potasu w środowisku obojętnym.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

C – 12 g/mol, H – 1 g/mol, N – 14 g/mol, O – 16 g/mol, F – 19 g/mol,

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

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut**



# ETAP I

23.11.2013

## Rozwiązania zadań teoretycznych

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

|  |
|--|
| <p><b>a.</b> <u>Zasadowy</u>, powstał roztwór buforowy zawierający równe liczby moli <math>\text{NH}_3</math> i <math>\text{NH}_4^+</math>, o <math>\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2</math></p>   |
| <p><b>b.</b> <u>Kwaśny</u>, powstał roztwór <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>: <math>\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+</math>; <math>\text{NH}_4^+</math> to słaby kwas Brønsteda, ulegający reakcji: <math>\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+</math> (lub: <math>\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+</math>)</p>   |
| <p><b>c.</b> <u>Kwaśny</u>, decydują właściwości jonów <math>\text{NH}_4^+</math> - słabego kwasu Brønsteda (reakcje dysocjacji jak w punkcie b)</p>   |
| <p><b>d.</b> <u>Obojętny / bliski obojętnego</u>, efekty dysocjacji <math>\text{NH}_4^+</math> i protonowania <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math> kompensują się (praktycznie te same wartości <math>K_a(\text{NH}_4^+)</math> i <math>K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)</math>):<br/><math>\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+</math> i <math>\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-</math></p> |
| <p><b>e.</b> <u>Obojętny / bliski obojętnego</u>, przyjmując że <math>[\text{Fe}^{3+}] = S</math> (rozpuszczalność molowa), a <math>[\text{OH}^-] = 3S</math> i <math>K_{s0} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3</math>, otrzymalibyśmy <math>S \ll 10^{-7} \text{ mol/dm}^3</math>, czyli o stężeniu jonów <math>\text{OH}^-</math> decyduje dysocjacja wody: <math>\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-</math></p>                                     |
| <p><b>f.</b> <u>Kwaśny</u>, w wyniku reakcji, w której powstaje kwas fluorowodorowy:<br/><math>\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HF} + \frac{1}{2} \text{O}_2</math></p>   |
| <p><b>g.</b> <u>Zasadowy</u>, biorąc pod uwagę podane stałe dysocjacji, jony <math>\text{HPO}_4^{2-}</math> w większym stopniu ulegają protonowaniu: <math>\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-</math> niż dysocjacji kwasowej: <math>\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+</math></p>   |
| <p><b>h.</b> <u>Obojętny / bliski obojętnego</u>, powstał roztwór buforowy zawierający równe liczby moli <math>\text{H}_2\text{PO}_4^-</math> i <math>\text{HPO}_4^{2-}</math> o <math>\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 7,2</math></p>   |
| <p><b>i.</b> <u>Zasadowy</u>, w wyniku reakcji: <math>\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2</math></p>   |
| <p><b>j.</b> <u>Kwaśny</u>, na katodzie przebiegła redukcja: <math>\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}</math>, a na anodzie utlenianie wody do tlenu z uwolnieniem jonów <math>\text{H}^+</math>: <math>\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-</math></p>   |

### Punktacja:

Polecenia od **a.** do **j.**

Za prawidłową odpowiedź

10 × 1 pkt. = 10 pkt.

Za uzasadnienie

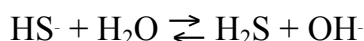
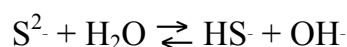
10 × 1 pkt. = 10 pkt.

**Razem**

**20 pkt.**

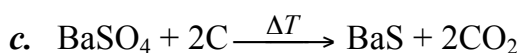
## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. Aniony siarczkowe w roztworze wodnym ulegają daleko posuniętej hydrolizie i w roztworze ustalają się następujące reakcje równowagowe:

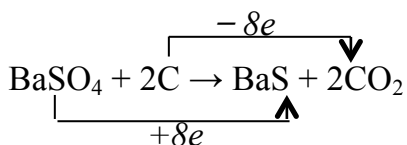


Powstające jony wodorotlenowe nadają alkaliczny odczyn roztworowi siarczkowi baru.

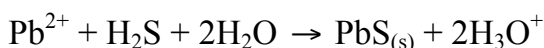
- b. Z zakwaszonego roztworu soli **A** wydziela się siarkowodór –  $\text{H}_2\text{S}$  (jest to gaz **X**), o czym świadczy zarówno jego charakterystyczny zapach, jak i reakcja z jonami  $\text{Pb}^{2+}$ . Skoro sól **A**, zawiera kationy baru  $\text{Ba}^{2+}$  oraz aniony siarczkowe  $\text{S}^{2-}$ , jest to zatem siarczek baru  $\text{BaS}$ .



W powyższej reakcji węgiel jest reduktorem. Jako donor elektronów, redukuje aniony siarczanowe(VI) do siarczkowych.



- d. W wyniku reakcji jonów ołowiu(II) z siarkowodorem strąca się trudnorozpuszczalny siarczek ołowiu(II), zgodnie z równaniem reakcji:



Dopuszczalny jest zapis:  $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS}_{(s)} + 2\text{H}^+$ .

- e. Z roztworu siarczku baru, po jego zakwaszeniu kwasem solnym, krystalizuje chlorek baru. Obserwowany podczas ogrzewania ubytek masy świadczy, że jest to związek uwodniony  $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Stopień uwodnienia można obliczyć następująco:

$$x = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{(100 - m_{\text{H}_2\text{O}}) / M_{\text{BaCl}_2}} = \frac{14,8 / 18,02}{85,2 / 208,23} = 2$$

Zatem związek **B** to:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



f. W procesie krystalizacji otrzymano  $3\text{g} \div 244,27\text{ g/mol} = 1,23 \cdot 10^{-2}\text{mola BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
Uwzględniając wydajność procesu, można obliczyć iż w barycie było  $1,23 \cdot 10^{-2}\text{mola} \div 0,614 = 2,0 \cdot 10^{-2}\text{mola BaSO}_4$ , czyli  $2,0 \cdot 10^{-2}\text{mola} \times 233,40\text{ g/mol} = 4,67\text{g BaSO}_4$ .

Procentowa zawartość  $\text{BaSO}_4$  w barycie wynosi zatem:  $\frac{4,67}{4,77} \times 100\% = 97,9\%$

g. Siarczan(VI) baru jest solą trudnorozpuszczalną i w nasyconym roztworze tej soli ustala się równowaga:  $\text{BaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   $K_{\text{SO}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

Oznaczając rozpuszczalność soli jako  $S$  (wyrażoną w  $\text{mol/dm}^3$ ) i zakładając:  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$ , otrzymujemy:  $K_{\text{SO}} = x^2$ , czyli  $x = (K_{\text{SO}})^{1/2}$ . Zatem rozpuszczalność molowa  $\text{BaSO}_4$  wynosi:  $(1,0 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$ . W  $100\text{cm}^3$  wody rozpuści się zatem  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mola  $\text{BaSO}_4$ , czyli  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mola  $\times 233,40\text{ g/mol} = 2,33 \cdot 10^{-4}\text{ g} = 0,23\text{ mg}$ .

### Punktacja:

- |   |  |
|---|--|
| a. Za wyjaśnienie, dlaczego wodny roztwór soli <b>A</b> ma odczyn zasadowy i równania reakcji | 2 pkt.                                     |
| b. Za wzory i nazwy związków <b>A</b> oraz <b>X</b> .   | $2 \times 1,0\text{ pkt.} = 2\text{ pkt.}$ |
| c. Za równanie reakcji $\text{BaSO}_4$ z węglem i odpowiednie wyjaśnienie                     | $2 \times 1,5\text{ pkt.} = 3\text{ pkt.}$ |
| d. Za równanie reakcji i poprawne wyjaśnienie jej przebiegu                                   | $2 \times 1,0\text{ pkt.} = 2\text{ pkt.}$ |
| e. Za wzór soli <b>B</b> i potwierdzenie go obliczeniami.                                     | 3 pkt.                                     |
| f. Za obliczenie procentowej zawartości siarczanu(VI) baru w barycie                          | 3 pkt.                                     |
| g. Za obliczenie masy siarczanu(VI) baru, którą można rozpuścić w $100\text{ cm}^3$ wody.     | 5 pkt.                                     |

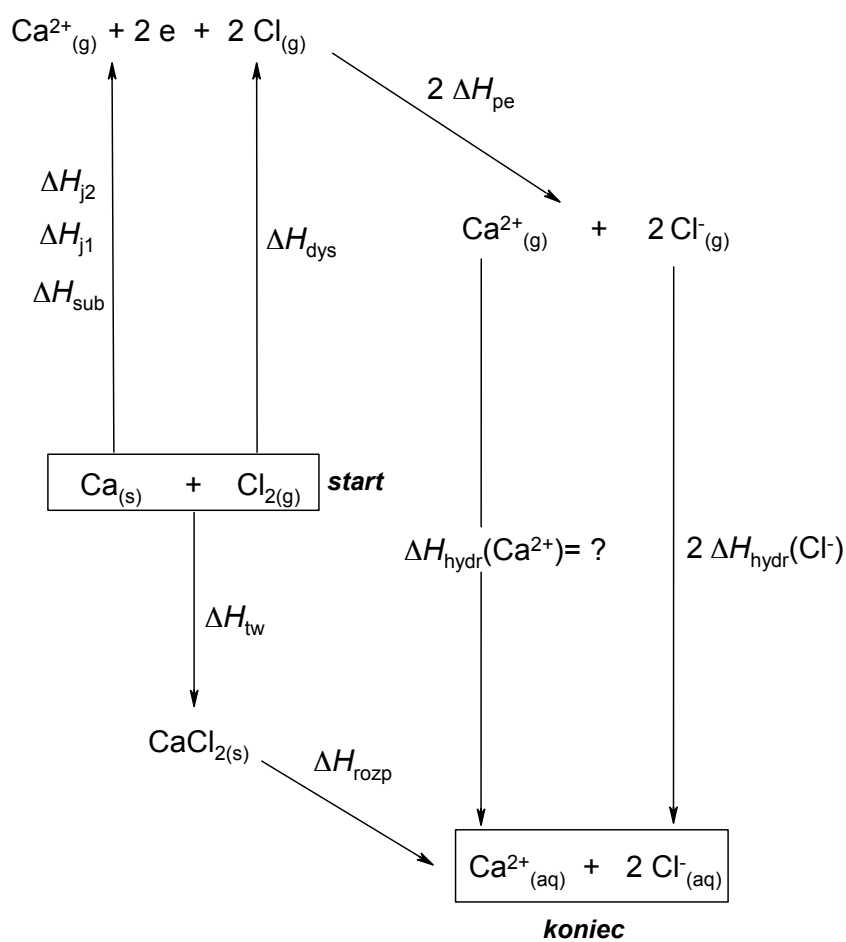
---

**Razem**

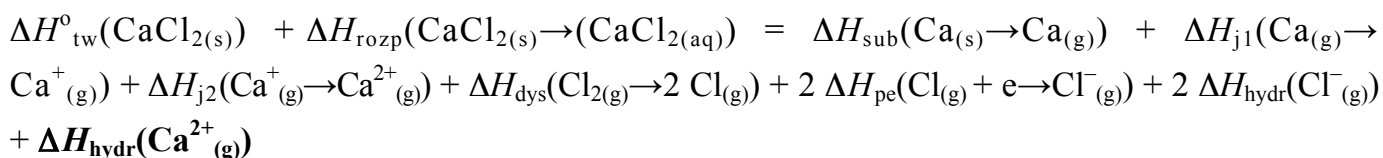
**20 pkt.**

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Można zaproponować cykl termochemiczny, w którym wychodzimy od pierwiastków w stanach standardowych ( $\text{Ca}_{(s)}$  i  $\text{Cl}_{2(g)}$ ) i dochodzimy do stanu o najniższej energii, czyli wodnego rozcieńczonego roztworu  $\text{CaCl}_2$  ( $T = 298\text{ K}$ ). Tworzenie takiego cyklu polega na przedstawieniu dwóch różnych dróg prowadzących od stanu początkowego do stanu końcowego. Pierwszą prostą drogą tej przemiany jest bezpośrednia syntezy stałego  $\text{CaCl}_2$  z pierwiastków i rozpuszczenie otrzymanej soli w wodzie. Druga droga jest bardziej złożona, lecz jej uwzględnienie pozwala na wyznaczenie nieznannej wartości entalpii hydratacji jonu  $\text{Ca}^{2+}$ .



Zgodnie z prawem Hessa suma efektów energetycznych wszystkich etapów wchodzących w skład drogi nr 1 jest równa sumie efektów energetycznych etapów wchodzących w skład drogi nr 2:

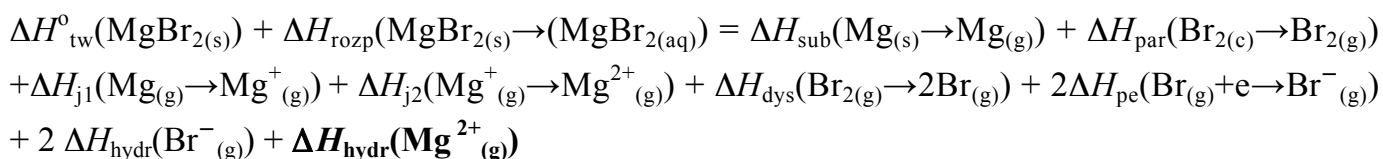


Otrzymujemy w ten sposób równanie z jedną niewiadomą  $\Delta H_{hydr}(\text{Ca}^{2+}_{(g)})$ .

**b.** Po przekształceniu równania wyprowadzonego w poleceniu **a.** i podstawieniu odpowiednich wartości liczbowych otrzymujemy szukaną wartość:

$$\Delta H_{hydr}(\text{Ca}^{2+}_{(g)}) = -1605 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

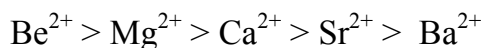
**c.** Zapisujemy równanie analogicznie jak w punkcie b), zwracając jednak uwagę na większą o jeden liczbę etapów, co wynika z uwzględnienia dodatkowego procesu parowania ciekłego bromu (jest to stan podstawowy tego pierwiastka):



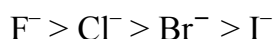
$$\Delta H_{\text{hydr}}(\text{Mg}^{2+}_{(\text{g})}) = -1965 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

d. Jon  $\text{Mg}^{2+}$  ma większą wartość bezwzględną entalpii hydratacji niż jon  $\text{Ca}^{2+}$ . Można to wyjaśnić mniejszym promieniem tego jonu, co powoduje jego silniejsze oddziaływanie z cząsteczkami wody. Porównanie to ma sens, ponieważ oba jony mają ten sam ładunek.

Bezwzględna wartość entalpii hydratacji w szeregu od kationu  $\text{Be}^{2+}$  do  $\text{Ba}^{2+}$  powinna zmieniać się następująco:



e. Jon  $\text{Cl}^-$  ma większą wartość entalpii hydratacji niż jon  $\text{Br}^-$ . Bezwzględna wartość entalpii hydratacji w szeregu od kationu  $\text{F}^-$  do  $\text{I}^-$  powinna zatem maleć w funkcji rosnącego promienia anionu następująco:



### Punktacja:

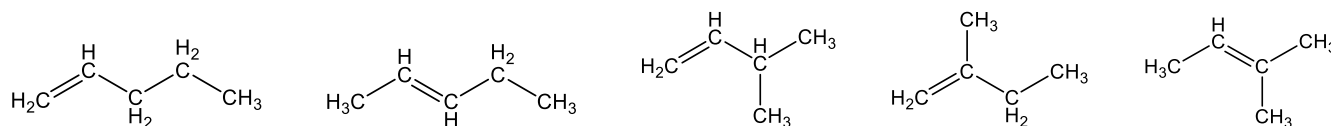
|   |                |
|---|----------------|
| a. Za poprawne narysowanie cyklu termochemicznego i zapisanie odpowiedniego równania                                  | 8 pkt.         |
| b. Za obliczenie prawidłowej wartości $\Delta H_{\text{hydr}}$ dla jonu $\text{Ca}^{2+}$                              | 2 pkt.         |
| c. Za zapisanie równania i obliczenie prawidłowej wartości $\Delta H_{\text{hydr}}$ dla jonu $\text{Mg}^{2+}$         | 4 pkt.         |
| d. Za porównanie obliczonych wartości $\Delta H_{\text{hydr}}$ i wyjaśnienie różnicy                                  | 2 pkt.         |
| Za odpowiedź dotyczącą zmiany $\Delta H_{\text{hydr}}$ w szeregu od kationu $\text{Be}^{2+}$ do $\text{Ba}^{2+}$      | 2 pkt.         |
| e. Za odpowiedź dotyczącą zmiany $\Delta H_{\text{hydr}}$ w szeregu od $\text{F}^-$ do $\text{I}^-$ (z uzasadnieniem) | 2 pkt.         |
| <b>Razem</b>  | <b>20 pkt.</b> |

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

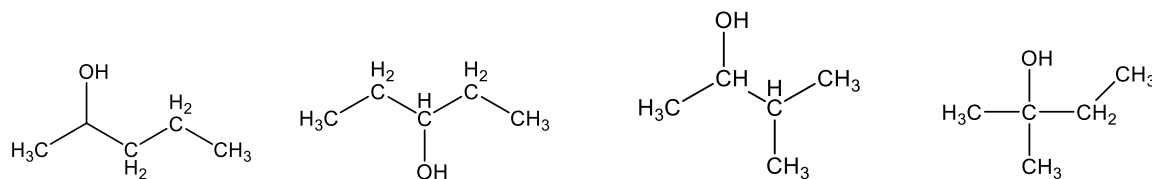
a. W wyniku spalenia 1 mola związku X powstaje  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$

Liczba moli  $\text{CO}_2$ :  $220 \text{ g}/44 \text{ g/mol}=5$ ; liczba moli  $\text{H}_2\text{O}$ :  $90 \text{ g}/18 \text{ g/mol}=5$ , co prowadzi do stosunku C:H jak 5:10, lub jego wielokrotności. Z masy molowej wynika, że C:H=5:10, a więc wzór sumaryczny związku X:  $\text{C}_5\text{H}_{10}$

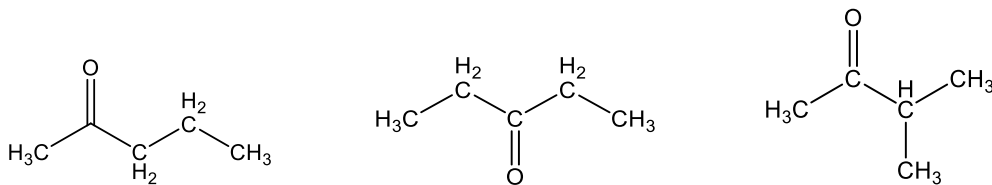
b.



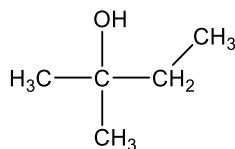
c.



d.

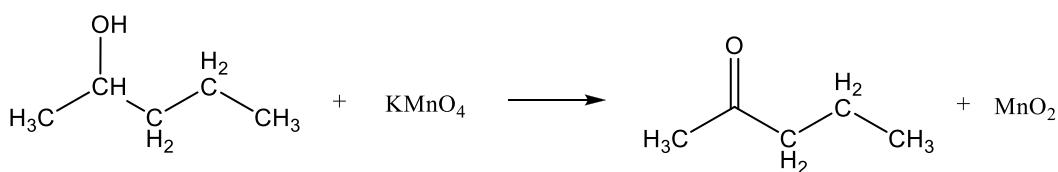


e. Tylko w przypadku alkoholu 3-rzędowego, który nie będzie ulegał utlenieniu, nie zaobserwuje się odbarwienia roztworu KMnO<sub>4</sub> ani wydzielania osadu MnO<sub>2</sub>.

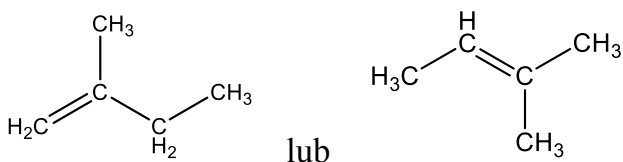


Jest to 2-metylobutan-2-ol

f. Z informacji podanej w podpunkcie I) wynika:

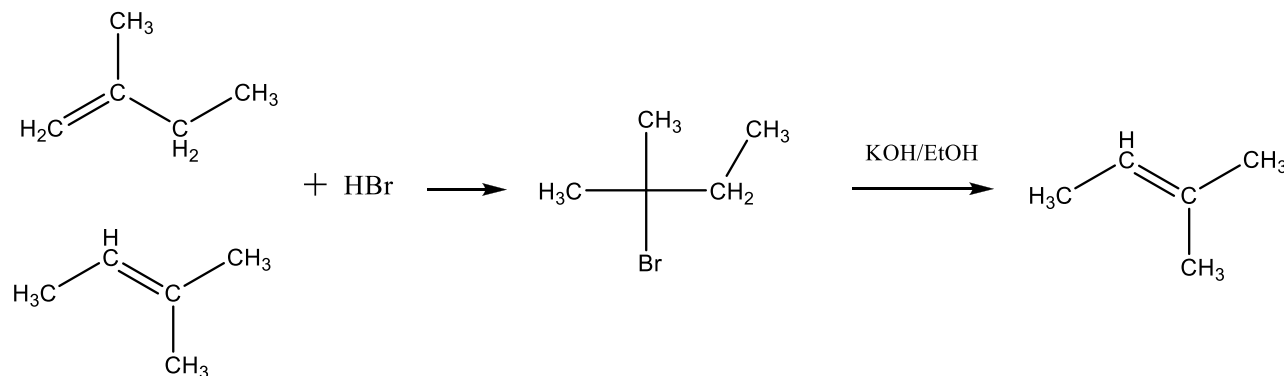


g. Alkohol 3-rzęd. może powstać po przyłączeniu wody do 2 alkenów:

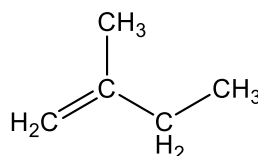


Związek X można określić na podstawie informacji podanej w treści zadania w punkcie II).

W przypadku obu powyższych alkenów w wyniku reakcji przyłączania HBr powstaje identyczny bromek (2-bromo-2-metylobutan), który w środowisku KOH/EtOH ulega dehydrohalogenacji do 2-metylobutenu-2.



Związkiem X jest więc 2-metylobut-1-en o wzorze:



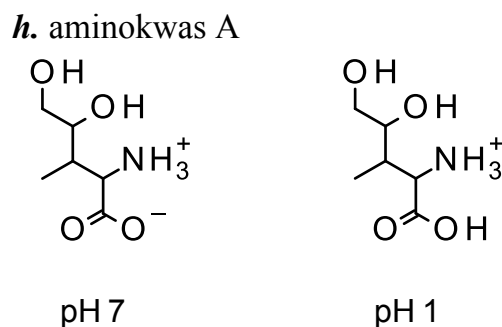
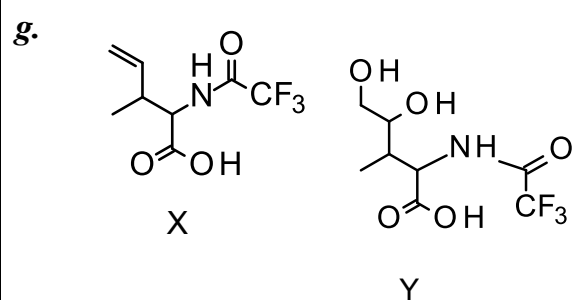
**Punktacja:**

|  |  |
|--|--|
| <i>a.</i> Za wzór sumaryczny związku X i stosowne obliczenia                 | 2,0 pkt.                                       |
| <i>b.</i> Za wzory wszystkich izomerów związku X, które mogą reagować z wodą | $5 \times 0,5 \text{ pkt.} = 2,5 \text{ pkt.}$ |
| <i>c.</i> Za wzory głównych produktów reakcji izomerów związku X z wodą      | $4 \times 1,0 \text{ pkt.} = 4,0 \text{ pkt.}$ |
| <i>d.</i> Za wzory produktów reakcji izomerów A z $\text{KMnO}_4$            | $3 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1,5 \text{ pkt.}$ |
| <i>e.</i> Za wzór związku A, uzasadnienie i nazwę                            | $3 \times 1,0 \text{ pkt.} = 3,0 \text{ pkt.}$ |
| <i>f.</i> Za schemat reakcji wybranego izomeru związku A z $\text{KMnO}_4$   | 2,0 pkt.                                       |
| <i>g.</i> Za wzór związku X i jego nazwę systematyczną                       | $2 \times 1,0 \text{ pkt.} = 2,0 \text{ pkt.}$ |
| Za uzasadnienie  | 3,0 pkt.                                       |

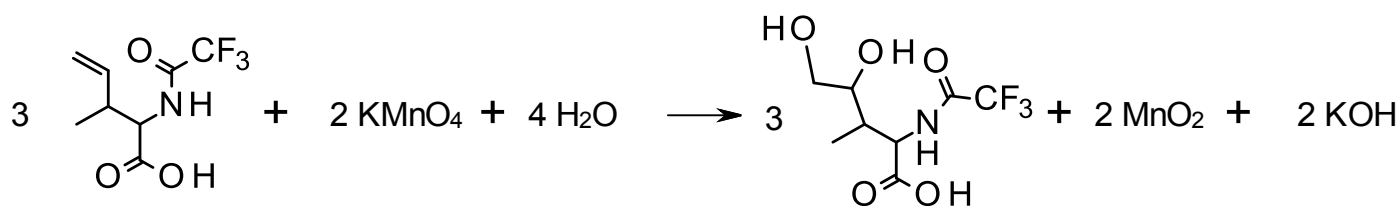
**Razem****20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

|   |                                    |                        |
|---|------------------------------------|------------------------|
| <i>a.</i> 8 podjednostek  | <i>b.</i> 6 aminokwasów chiralnych | <i>c.</i> odpowiedź IV |
| <p><i>d.</i> Dla dorosłego człowieka:</p> <p>Masa amanityny, która odpowiada dawce <math>\text{LD}_{50}</math></p> $m_{\text{am}} = 70 \text{ kg} \cdot 0,1 \text{ mg/kg} = 7,0 \text{ mg}$ $n = 7,0 \text{ mg} / 918,97 \text{ g/mol} = 0,0076 \text{ mmol}$ <p>Masa grzybów:</p> $m_{\text{grzyb}} = 0,0076 \text{ mmol} / 5 \text{ mmol/kg} = 0,0015 \text{ kg} = 1,5 \text{ g}$ <p>Dla dziecka o masie 7 razy mniejszej przeciętna śmiertelna dawka grzybów będzie wynosiła więc tylko 0,21 g.</p>  |                                    |                        |
| <p><i>e.</i> Gdy 99% polimerazy RNA ulegnie związaniu wyrażenie na stałą dysocjacji przyjmuje postać:</p> $K_d = [Am] \cdot 1\% / 99\%,$ <p>stąd <math>[Am] = 10 \text{ nM} \cdot 99 = 990 \text{ nM}</math></p> $[\text{kompleks}] = 1 \text{ }\mu\text{M} \cdot 99\% = 990 \text{ nM}$ <p>Całkowite stężenie amanityny w komórce jest sumą stężeń wolnej amanityny i amanityny w kompleksie z polimerazą, powinno więc wynosić:</p> $c_{\text{Am}} = [Am] + [\text{kompleks}] = 990 \text{ nM} + 990 \text{ nM} = 1980 \text{ nM} = 1,98 \text{ }\mu\text{M}$ |                                    |                        |

**f.** Wiadomo, że związek X zawiera trzy atomy fluoru tak więc jego masa molowa wynosi  
 $M = (3 \cdot 19 \text{ g/mol} / 25,31\%) \cdot 100\% = 225,2 \text{ g/mol}$   
 Liczba atomów C w cząsteczce to:  $(225,2 \text{ g/mol} \cdot 42,67\% / 12 \text{ g/mol}) / 100\% = 8$   
 Liczba atomów H w cząsteczce to:  $(225,2 \text{ g/mol} \cdot 4,48\% / 1 \text{ g/mol}) / 100\% = 10$   
 Liczba atomów N w cząsteczce to:  $(225,2 \text{ g/mol} \cdot 6,22\% / 14 \text{ g/mol}) / 100\% = 1$   
 Liczba atomów O w cząsteczce to:  $(225,2 \text{ g/mol} \cdot 21,32\% / 16 \text{ g/mol}) / 100\% = 3$   
 Wzór sumaryczny:  $C_8H_{10}NO_3F_3$



**i.**  
 Jest to reakcja redoks. W środowisku obojętnym  $KMnO_4$  redukuje się do  $MnO_2$ :



**Punktacja:**

- a.** Za podanie poprawnej liczby aminokwasów 1 pkt.  
**b.** Za podanie poprawnej liczby aminokwasów chiralnych 1 pkt.  
**c.** Za poprawną odpowiedź 2 pkt.  
**d.** Za poprawne obliczenie dawki  $LD_{50}$  dla dorosłego człowieka i dla dziecka  $2 \times 1 \text{ pkt.} = 2 \text{ pkt.}$   
**e.** Za poprawne obliczenie stężenia wolnej amanityny, amanityny w kompleksie oraz całkowitego stężenia amanityny  $0,5 \text{ pkt.} + 0,5 \text{ pkt.} + 1 \text{ pkt.} = 2 \text{ pkt.}$   
**f.** Za poprawne obliczenie wzoru sumarycznego związku X 2 pkt.  
**g.** Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków X oraz Y  $2 \times 2 \text{ pkt.} = 4 \text{ pkt.}$   
**h.** Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych przy pH 1 i 7  $2 \times 1 \text{ pkt.} = 2 \text{ pkt.}$   
**i.** Za poprawne napisanie pełnego, zbilansowanego równania reakcji 4 pkt.

**Razem**

**20 pkt.**