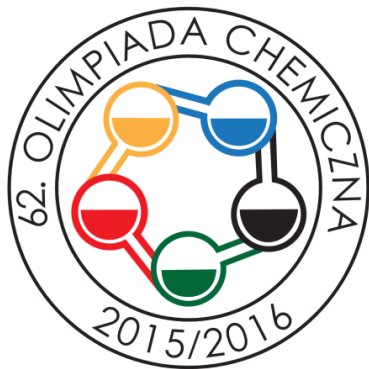




ETAP II

29.01.2016

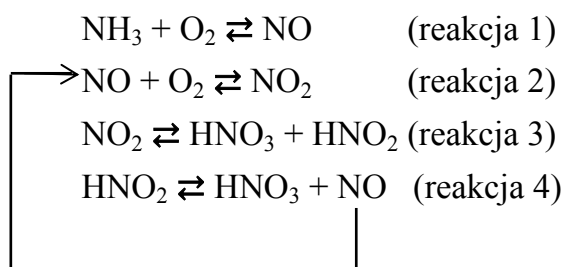
Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Otrzymywanie i dysocjacja kwasu azotowego(V)

Kwas azotowy(V) (HNO_3) to kwas tlenowy uznawany często za kwas mocny, dla którego ujemny logarytm ze stałej dysocjacji w temp. pokojowej jest równy $\text{p}K_a = -1,64$. Z powodu takiej wartości $\text{p}K_a$, uznawanie go za kwas całkowicie zdysocjowany w wodzie, może prowadzić, w zależności od stężenia tego kwasu, do poważnych błędów oszacowania pH jego roztworów.

Współcześnie, na skalę przemysłową, kwas ten otrzymuje się metodą Ostwalda. Pierwszym etapem jest reakcja katalitycznego utleniania amoniaku tlenem na siatce platynowej, po której następują trzy kolejne. Poniżej przedstawiono te reakcje w sposób schematyczny (bez współczynników stechiometrycznych oraz uwzględnienia wody / pary wodnej):



W celu wyznaczenia wartości stałej równowagi reakcji utleniania tlenku azotu(II) do tlenku azotu(IV) (reakcja 2) w temperaturze 470°C , wykonano pewne doświadczenie. Zmieszano obydwa reagenty w stosunku molowym 1:1 w reaktorze o stałej objętości, w którym ich sumaryczne ciśnienie wynosiło $2 \cdot 10^5$ Pa. Po ustaleniu się równowagi ciśnienie w zbiorniku spadło do $1,504 \cdot 10^5$ Pa.

Polecenia:

- (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji redoks katalitycznego utleniania amoniaku metodą Ostwalda (reakcja 1) (reakcja przebiega w fazie gazowej).
- (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji redoks utleniania tlenku azotu(II) do tlenku azotu(IV) (reakcja 2) (reakcja przebiega w fazie gazowej).
- (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji redoks oraz reakcje połówkowe dysproporcjonowania tlenku azotu(IV) (reakcja 3) w formie jonowej (reakcja przebiega w roztworze wodnym).

- d.* (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji redoks oraz reakcje połówkowe dysproporcjonowania kwasu azotowego(III) (reakcja 4) w formie jonowej (reakcja przebiega w roztworze wodnym).
- e.* (3 pkt.) Oblicz wartość bezwymiarowej ciśnieniowej stałej równowagi dla reakcji utleniania tlenku azotu(II) do tlenku azotu(IV) (reakcja 2).
- f.* (5 pkt.) Zapisz równanie dysocjacji kwasu azotowego(V). Oblicz stężenie jonów H^+ w roztworze zawierającym kwas azotowy(V) o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$:
1. stosując przybliżenie, w którym uznajemy że kwas azotowy(V) jest całkowicie zdysocjowany;
 2. nie stosując tego przybliżenia, czyli uwzględniając wartość $pK_a = -1,64$.
- Oblicz błąd procentowy δ_x (zdefiniowany jako $\delta_x = \frac{|x-x_0|}{|x_0|} \cdot 100\%$ gdzie x to wartość przybliżona a x_0 to wartość dokładna/nieprzybliżona) wyznaczenia stężenia jonów H^+ jaki popełniamy stosując przybliżenie z punktu 1.
- g.* (4 pkt.) Wyznacz graniczne stężenie kwasu azotowego(V), dla którego błąd procentowy wyznaczenia stężenia jonów H^+ przekracza 1%. W celu uproszczenia obliczeń, przyjmij, że w takim przypadku, stopień dysocjacji kwasu obliczony ze stałej dysocjacji wynosi 99%. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.

ZADANIE 2

Związki boru

Podczas powolnego ogrzewania mieszaniny **M1**, zawierającej bezpostaciowy tritlenek diboru oraz techniczny tlenek wapnia (zanieczyszczony węglanem wapnia oraz wodorotlenkiem wapnia), zaobserwowano dwa niewielkie ubytki masy. Pierwszy z ubytków miał miejsce w temperaturze około 450°C i wyniósł 0,7%, a drugi w temperaturze powyżej 850°C . Ogrzewanie mieszaniny kontynuowano do 1000°C , w której to temperaturze próbkę pozostawiono na kilkanaście godzin. Po ochłodzeniu próbkę zważono i stwierdzono, że całkowity ubytek masy wyniósł 2,9%. Produkty reakcji poddano badaniu metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i stwierdzono, że próbka zawiera tylko jedną fazę krystaliczną - związek **A**. Analiza elementarna wykazała, że związek ten zawiera około 32% Ca oraz około 17% B.

Polecenia:

- a.* (3 pkt.) Podaj wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- b.* (4 pkt.) Zaproponuj budowę przestrzenną anionu w soli **A**, wiedząc że liczba koordynacyjna dla centrum koordynacji wynosi 3. Odpowiedź przedstaw w formie rysunku oraz krótkiego opisu.
- c.* (3 pkt.) Podaj równania wszystkich reakcji zachodzących podczas ogrzewania mieszaniny **M1**.

- d.* (5 pkt.) Oblicz skład mieszaniny **M1** wyrażając go w %_{mas}. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- e.* (3 pkt.) W wyniku reakcji soli **A** z roztworem wodnym kwasu siarkowego powstaje kwas borowy. Napisz zbilansowane równanie tej reakcji w formie cząsteczkowej.
- f.* (2 pkt.) Kwas borowy w temperaturze pokojowej jest krystalicznym ciałem stałym o budowie warstwowej. Jakie oddziaływania międzycząsteczkowe występują w warstwach kwasu borowego?

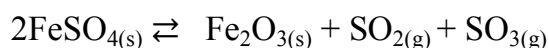
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Ca – 40,08 g/mol, B – 10,81 g/mol, O – 16,00 g/mol, C – 12,01 g/mol, H – 1,008 g/mol

ZADANIE 3

Analiza stanu równowagi reakcji rozkładu siarczanu żelaza(II)

Do naczynia stalowego o stałej pojemności $V = 10 \text{ dm}^3$, wprowadzono odważkę 33,00 g mieszaniny siarczanu żelaza(II) oraz tlenku żelaza(III), po czym usunięto powietrze tak, aby w układzie panowała próżnia. Następnie zawartość ogrzano i termostatowano w temperaturze $T = 656 \text{ }^\circ\text{C}$ do momentu ustalenia się równowagi reakcji:



Po ustaleniu się równowagi układ szybko ochłodzono, po czym zebrano stałe reagenty i zważono. Ich łączna masa wyniosła 24,61 g. Analiza wykazała, że zważone ciało stałe zawiera siarczan żelaza(II) oraz tlenek żelaza(III).

W drugiej części eksperymentu, odważkę mieszaniny siarczanu żelaza(II) oraz tlenku żelaza(III) o identycznej masie jak poprzednio i ułamku molowym tlenku żelaza(III) $x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,1249$, wprowadzono do takiego samego zbiornika zawierającego początkowo gazowy SO_3 w takiej ilości, że jego ciśnienie w temperaturze $T = 656 \text{ }^\circ\text{C}$ wynosiło $p = 6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Następnie doprowadzono układ do stanu równowagi w podanej temperaturze.

Uwaga: Gazy należy potraktować jako doskonałe. Objętość faz stałych należy pominąć.

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

O – 16,00 g/mol, S – 32,06 g/mol, Fe – 55,84 g/mol

Polecenia:

- a. (2 pkt.) Napisz wzór określający bezwymiarową stałą równowagi (K) dla zachodzącej reakcji wyrażony poprzez odpowiednie ciśnienia cząstkowe.
- b. (3 pkt.) Oblicz łączną liczbę moli gazu w reaktorze w stanie równowagi.
- c. (2 pkt.) Oblicz równowagowe ciśnienie (p) panujące w naczyniu.
- d. (2 pkt.) Oblicz wartość bezwymiarowej stałej równowagi reakcji (K) w temperaturze 656 °C.
- e. (7 pkt.) Oblicz równowagowe ciśnienie (p) w reaktorze w drugiej części eksperymentu.
- f. (4 pkt.) Oblicz równowagowe liczby moli wszystkich reagentów w drugiej części eksperymentu.

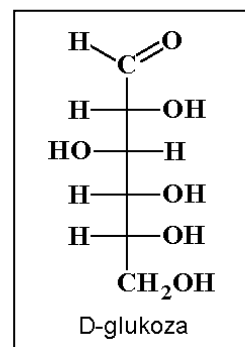
Odpowiedzi w punktach b – f potwierdź stosownymi obliczeniami.

ZADANIE 4

Słód i słodzik

Stewia to roślina pochodząca z Ameryki Płd. znana z tego, że jej liście są znacznie słodsze od sacharozy. Otrzymywany z niej słodzik jest zaliczany do słodzików naturalnych, w przeciwieństwie np. do aspartamu czy sacharyny, które są syntetycznymi produktami chemicznymi.

Głównym składnikiem stewii (8 – 10% masy) nadającym liściom słodki smak jest glikozyd nazwany stewiozydem. Zasadniczą zaletą dietetyczną stewiozydu jest to, że w organizmie człowieka nie hydrolizuje do cukrów prostych, a więc nie dostarcza tzw. pustych kalorii i nie przyczynia się do rozwoju próchnicy zębów.



Słód to wstępnie wykiełkowane ziarna zboża, najczęściej jęczmienia, wykorzystywany między innymi w browarnictwie. Głównym składnikiem słodu jest disacharyd maltoza, która jest łatwo przyswajalna w organizmie człowieka.

Zarówno stewiozyd jak i maltoza zawierają tylko węgiel, wodór i tlen, a ich wodne roztwory wykazują odczyn obojętny.

W warunkach całkowitej hydrolizy (w trakcie której jedynymi podatnymi na hydrolizę wiązaniami są wiązania glikozydowe), z maltozy tworzy się D-glukoza, natomiast ze stewiozydu oprócz D-glukozy powstaje jeszcze dwufunkcyjny związek terpenowy AXB o masie molowej 318 g/mol (jego szczegółowego wzoru strukturalnego nie będziemy ustalać).

W wyniku częściowej hydrolizy stewiozydu wykonanej w dwu różnych warunkach otrzymuje się następujące produkty:

1. D-glukozę i związek **Y** o wzorze $C_{26}H_{40}O_8$. Związek **Y** po wyodrębnieniu i reakcji całkowitego acetylowania tworzy produkt o wzorze $C_{36}H_{50}O_{13}$.

2. D-glukozę i związek **Z** o wzorze $C_{32}H_{50}O_{13}$. Związek **Z** w analitycznych próbach jakościowych odbarwia alkaliczny alkoholowy roztwór fenoloftaleiny oraz z bezwodnym etanolem tworzy ester.

Wykonano analizę metylacyjną – polegającą na przeprowadzeniu po kolei następujących reakcji chemicznych:

1. metylowania wszystkich wolnych grup hydroksylowych,
2. całkowitej hydrolizy otrzymanej pochodnej,
3. redukcji produktów hydrolizy,
4. acetylowania produktów redukcji.

Po rozdzieleniu produktów za pomocą chromatografii gazowej i analizie widm masowych każdego składnika mieszaniny, stwierdzono, że z maltozy powstaje 1,5-di-*O*-acetylo-2,3,4,6-tetra-*O*-metylo-D-glucitol i 1,4,5-tri-*O*-acetylo-2,3,6-tri-*O*-metylo-D-glucitol, a ze stewiozydu – 1,5-di-*O*-acetylo-2,3,4,6-tetra-*O*-metylo-D-glucitol i 1,2,5-tri-*O*-acetylo-3,4,6-tri-*O*-metylo-D-glucitol w stosunku molowym odpowiednio 2:1, oraz pochodna związku AXB.

W obliczeniach przyjmij wartości mas molowych: C – 12 g/mol; H – 1 g/mol; O – 16 g/mol.

Polecenia:

- a. (2 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego maltoza jest trawiona w organizmie człowieka, a stewiozyd nie jest trawiony.
- b. (3 pkt.) Narysuj wzory Fischera cukrowych produktów analizy metylacyjnej maltozy i stewiozydu.
- c. (2 pkt.) Jakie grupy funkcyjne występują w związku AXB? Podaj schematyczny wzór związku w zapisie: A—X—B, gdzie A jest znaną grupą funkcyjną w związku **Y**, a B grupą funkcyjną znaną w związku **Z**.
- d. (3 pkt.) Czy maltoza oraz stewiozyd reagują z odczynnikiem Tollensa? Odpowiedź krótko uzasadnij.
- e. (4 pkt.) Narysuj wzór strukturalny maltozy (Hawortha albo konfiguracyjny).
- f. (6 pkt.) Narysuj wzór stewiozydu (Hawortha albo konfiguracyjny), uzupełniając wzór schematyczny podany w pkt. c. o odpowiednie wzory strukturalne reszt cukrowych.

ZADANIE 5

Synteza barwników

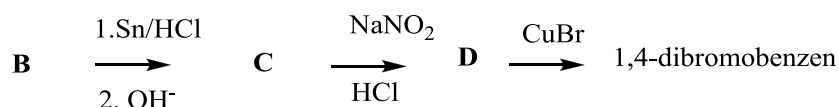
Związki **A** i **B** poddano niezależnie reakcji z kwasem azotowym(III), wytwarzanym *in situ* z azotanu(III) sodu i kwasu chlorowodorowego. W wyniku reakcji powstały nietrwałe produkty, odpowiednio **A'** i **B'**.

Związki **A'** i **B'** poddano natychmiast reakcji z 2-naftolem, zachowując temp. reakcji ok. 5 °C. Gdy do reakcji użyto związek **A'** powstał związek **X**. W wyniku spalenia 248 mg (1 mmol) tego związku powstało 358,4 cm³ CO₂ i 134,4 cm³ H₂O_(g) (w warunkach normalnych).

Gdy do reakcji użyto związek **B'** powstał związek **Y**. W wyniku spalenia 293 mg (1 mmol) tego związku powstało 358,4 cm³ CO₂ i 123,2 cm³ H₂O_(g) (w warunkach normalnych).

Związki **X** i **Y** zawierają wyłącznie atomy C, H, O i N. Określ ich budowę wiedząc, że są to pochodne 1,2 dipodstawionego naftalenu.

Informacja dodatkowa: związek **B** ulega poniższemu cyklowi reakcji:



Polecenia:

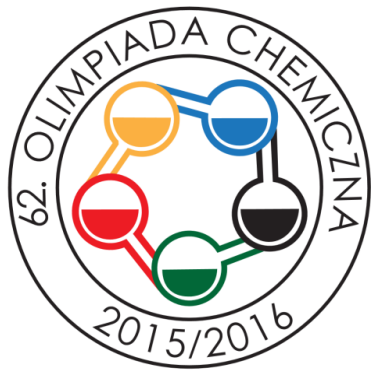
- (3 pkt.) Podaj wzory sumaryczne związków **X** i **Y**, zamieść stosowne obliczenia.
- (9 pkt.) Narysuj wzory półstrukturalne związków **A**, **A'**, **B**, **B'**, **C** i **D** z uwzględnieniem wiązań wielokrotnych i ładunków w związkach jonowych.
- (4 pkt.) Narysuj wzory półstrukturalne związków **X** i **Y**.
- (4 pkt.) Zaproponuj cykl reakcji (podaj zastosowane odczynniki i powstające produkty), w których ze związku **A'** można otrzymać kwas benzoesowy.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

C – 12 g/mol, H – 1 g/mol, O – 16 g/mol

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut

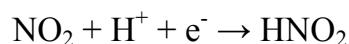
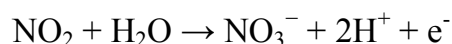
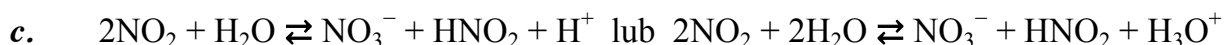
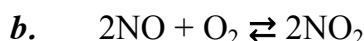


ETAP II

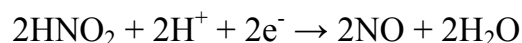
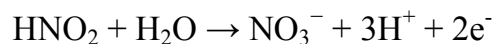
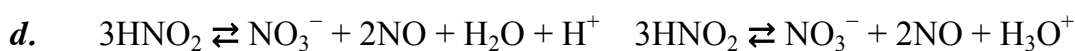
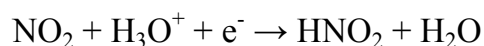
29.01.2016

Rozwiązania zadań teoretycznych

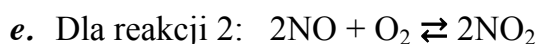
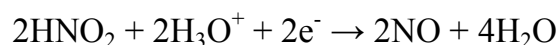
ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



lub



lub



wyrażenie na bezwymiarową ciśnieniową stałą równowagi ma postać:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{NO}}}{p^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)}$$

gdzie p^0 to ciśnienie standardowe.

Początkowy stosunek liczby moli reagentów wynosi 1:1, czyli $p_{\text{pocz}(\text{O}_2)} = p_{\text{pocz}(\text{NO})}$, a początkowe ciśnienie całkowite to $2 \cdot 10^5$ Pa, czyli $p_{\text{pocz}(\text{O}_2)} = 10^5$ Pa oraz $p_{\text{pocz}(\text{NO})} = 10^5$ Pa.

Założmy, że x jest liczbą moli NO, która przereagowała w reakcji podzieloną przez początkową liczbę moli NO. Oznacza to, że:

- ciśnienie cząstkowe NO po ustaleniu się równowagi jest równe $(1-x) \cdot 10^5$ Pa
- ciśnienie cząstkowe O₂ po ustaleniu się równowagi jest równe $(1-x/2) \cdot 10^5$ Pa
- ciśnienie cząstkowe NO₂ po ustaleniu się równowagi jest równe $(x) \cdot 10^5$ Pa

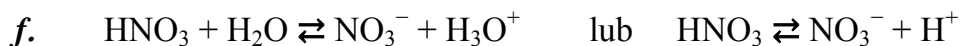
Sumaryczne ciśnienie po ustaleniu się równowagi jest równe sumie ciśnień cząstkowych, czyli $(1-x) \cdot 10^5 + (1-x/2) \cdot 10^5 + (x) \cdot 10^5 = (2-x/2) \cdot 10^5 = 1,504 \cdot 10^5$ Pa

Rozwiązując te równanie otrzymujemy $x = 0,992$ moli. Ciśnienia cząstkowe po ustaleniu się równowagi są więc równe:

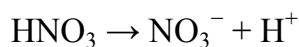
- $p_{\text{NO}} = 0,008 \cdot 10^5$ Pa
- $p_{\text{O}_2} = 0,504 \cdot 10^5$ Pa
- $p_{\text{NO}_2} = 0,992 \cdot 10^5$ Pa

Podstawiając do K_p otrzymujemy:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{NO}}}{p^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)} = \frac{\left(\frac{0,992 \cdot 10^5}{10^5}\right)^2}{\left(\frac{0,008 \cdot 10^5}{10^5}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,504 \cdot 10^5}{10^5}\right)} = 3 \cdot 10^4$$

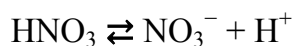


1. Zakładamy, że kwas azotowy(V) jest całkowicie zdysocjowany, czyli:



W takim razie stężenie analityczne kwasu jest równe stężeniu jonów $\text{H}^+ = 1 \text{ mol/dm}^3$.

2. Zakładamy, że podczas dysocjacji kwasu azotowego występuje równowaga:



opisana stałą równowagi K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HNO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}$$

gdzie c to stężenie analityczne kwasu azotowego $= 1 \text{ mol/dm}^3$. Przekształcając wyrażenie otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot c = 0$$

Podstawiamy $c = 1$, $K_a = 10^{1,64}$, otrzymujemy:

$$[\text{H}^+]^2 + 10^{1,64} \cdot [\text{H}^+] - 10^{1,64} = 0$$

Rozwiązując równanie kwadratowe otrzymujemy: $[\text{H}^+] = 0,98 \text{ mol/dm}^3$

Stosując przybliżenie 1. popełniamy błąd procentowy:

$$\delta_x = \frac{|x-x_0|}{|x_0|} \cdot 100\% = \frac{|1-0,98|}{|0,98|} \cdot 100\% = 2\%$$

g. Stopień dysocjacji α dla kwasu azotowego(V) jest z definicji równy:

$$\alpha = \frac{[\text{NO}_3^-]}{c} = \frac{[\text{H}^+]}{c} \quad \text{gdzie } c = [\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3].$$

Z tego wzoru i wzoru na K_a widać, że stopień dysocjacji α jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia kwasu, co oznacza, że im bardziej rozcieńczony roztwór, tym większy mamy stopień dysocjacji i tym mniejszy błąd popełniamy uznając kwas azotowy(V) za niecałkowicie zdysocjowany.

Zgodnie z założeniem, wartością graniczną, dla której błąd będzie wynosił 1%, jest stężenie, dla którego kwas azotowy(V) będzie zdysocjowany w 99%. Przekształcając wzór na stopień dysocjacji α otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = c \cdot \alpha$$

Podstawiając za $[\text{H}^+]$ tę wartość w równaniu na K_a otrzymujemy:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Przekształcając i podstawiając $\alpha = 0,99$:

$$c = \frac{K_a(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{10^{1,64}(1 - 0,99)}{0,99^2} = 0,445 \text{ mol/dm}^3$$

Graniczne stężenie kwasu azotowego(V), dla którego błąd wyznaczenia stężenia jonów H^+ jest równy 1% to $0,455 \text{ mol/dm}^3$. Dla wyższych stężeń kwasu, błąd związany z wykorzystaniem uproszczonego sposobu obliczeń jest większy od 1 %.

Punktacja:

a. Za podanie równania reakcji.	2 pkt.
b. Za podanie równania reakcji.	2 pkt.
c. Za podanie równania reakcji. Za podanie równań połówkowych.	1 pkt. 2×0,5 pkt = 1 pkt.
d. Za podanie równań połówkowych. Za podanie równań połówkowych.	1 pkt. 2×0,5 pkt = 1 pkt.
e. Za obliczenie stałej równowagi.	3 pkt.
f. Za podanie równania reakcji. Za obliczenie $[\text{H}^+]$ stosując przybliżenie. Za obliczenie $[\text{H}^+]$ bez przybliżenia. Za obliczenie błędu.	0,5 pkt. 0,5 pkt. 3 pkt. 1 pkt.
g. Za obliczenie stężenia c .	4 pkt.
RAZEM	20 pkt.

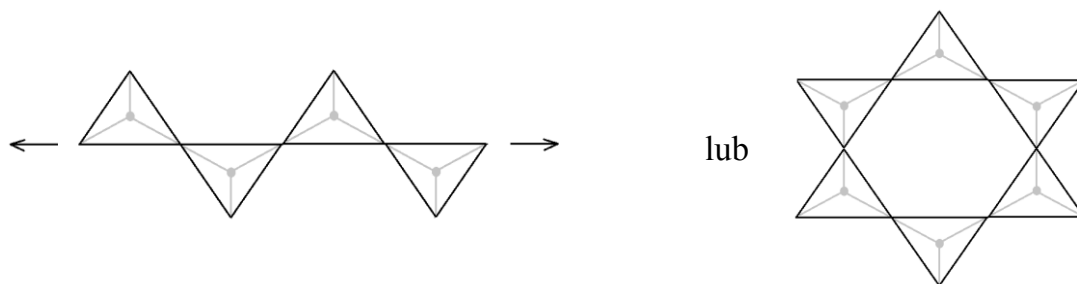
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. Na podstawie wyników analizy elementarnej soli **A** możemy oszacować stechiometrię tego związku:

$$n_{Ca} : n_B : n_O = \frac{32}{M_{Ca}} : \frac{17}{M_B} : \frac{51}{M_O} = 0,8 : 1,6 : 3,2 \approx 1 : 2 : 4$$

Związkiem **A** jest boran wapnia, o stechiometrii CaB_2O_4 .

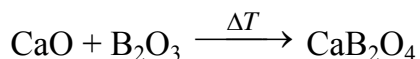
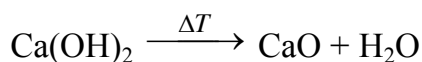
- b. Dla liczby koordynacyjnej wokół boru wynoszącej 3 (hybrydyzacja sp^2) podstawowa jednostka, z jakiej zbudowane są borany, ma stechiometrię BO_3^{3-} . Stechiometrię anionu BO_2^- (z soli **A**) można uzyskać w wyniku uwspólnienia w każdej jednostce BO_3 dwóch ligandów tlenkowych z innymi jednostkami BO_3 (mostkowe atomy tlenu). Zatem podsieć anionowa o stechiometrii BO_2^- ma postać płaskiego makrołańcucha lub płaskiego pierścienia:



Wystarczy, jeśli uczeń poda jedną propozycję budowy podsieci anionu BO_2^- .

Za odpowiedź, w której uczestnik poda, że anion zbudowany jest z dwóch jednostek BO_3 połączonych poprzez dwa atomy tlenu należy przyznać 2 punkty.

- c. Podczas ogrzewania mieszaniny **M1** od temperatury około $450^\circ C$ ma miejsce dehydratacja wodorotlenku wapnia, a w temperaturze powyżej $850^\circ C$ zachodzi rozkład węglanu z równoczesną reakcją z tritlenkiem diboru:



- d. Załóżmy, że masa mieszaniny **M1** wynosi 100 g. Pierwszy ubytek masy obserwowany podczas ogrzewania mieszaniny związany jest z dehydratacją $Ca(OH)_2$, czyli zawartość tej fazy w mieszaninie **M1** wynosi:

$$\frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{H_2O}} = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \Rightarrow m_{Ca(OH)_2} = \frac{0,7 \times 74,10}{18,02} = 2,9 g \Rightarrow x_{\%mas.} = 2,9\%$$

Ubytek masy obserwowany w wyższej temperaturze, wynoszący 2,2 g związany jest z rozkładem węglanu wapnia, czyli zawartość tej fazy w mieszaninie **M1** wynosi:

$$\frac{m_{CaCO_3}}{m_{CO_2}} = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \Rightarrow m_{CaCO_3} = 5,0 g \Rightarrow x_{\%mas.} = 5,0\%$$

Zawartość boru w produktach reakcji wygrzewania mieszaniny **M1** wynosi:

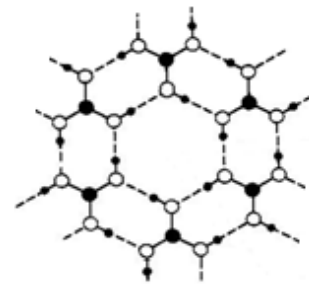
$97,1\text{g} \times 0,17 = 16,51\text{g}$. Zatem zawartość B_2O_3 w mieszaninie stanowiła:

$$\frac{m_{\text{B}_2\text{O}_3}}{m_{\text{B}}} = \frac{M_{\text{B}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{B}}} \Rightarrow m_{\text{B}_2\text{O}_3} = 53,2\text{g} \Rightarrow x_{\% \text{mas.}} = 53,2\%$$

Zawartość CaO wynosiła zatem: $38,9\%_{\text{mas.}}$



f. Budowa warstwowa kwasu borowego jest ściśle związana z występowaniem silnych oddziaływań wodorowych pomiędzy cząsteczkami H_3BO_3 . Rysunek obok przedstawia fragment warstwy.



Punktacja:

a. Za podanie wzoru związku A. Za uzasadnienie odpowiedzi.	1 pkt. 2 pkt.
b. Za zaproponowanie budowy przestrzennej anionu w soli A.	4 pkt.
c. Za podanie równań reakcji zachodzących podczas ogrzewania mieszaniny M1.	3×1 pkt. = 3 pkt.
d. Za obliczenie składu mieszaniny M1.	5 pkt.
e. Za podanie zbilansowanego równanie reakcji soli A z kwasem siarkowym.	3 pkt.
f. Za podanie typu oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w warstwach kwasu borowego w fazie stałej.	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. $K = \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0} \right) \cdot \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^0} \right)$

b. Ubytek masy $33,00 - 24,61 = 8,39\text{ g}$ odpowiada utworzeniu takiej samej masy produktów gazowych. Obliczenie liczby moli SO_2 oraz SO_3 :

$$8,39 = m_{\text{SO}_3} + m_{\text{SO}_2}$$

$$n_{\text{SO}_3} = n_{\text{SO}_2}$$

$$\frac{m_{\text{SO}_3}}{M_{\text{SO}_3}} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2}}$$

$$8,39 = m_{\text{SO}_3} + 0,80 \cdot m_{\text{SO}_3}$$

$$m_{\text{SO}_3} = 4,66\text{ g}$$

$$m_{\text{SO}_2} = 0,80 \cdot m_{\text{SO}_3} = 3,73\text{ g}$$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2}} = \frac{m_{\text{SO}_3}}{M_{\text{SO}_3}} = \frac{3,73}{64,06} = \frac{4,66}{80,06} = 0,058\text{ mola}$$

Stąd łączna liczba moli gazu wynosi $0,116\text{ mola}$

c. Ciśnienie równowagowe wyniosło $p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,116 \cdot 8,314 \cdot 929}{10 \cdot 10^{-3}} = 89,59\text{ kPa}$

$$d. K = \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^0}\right) = \frac{44795}{10^5} \cdot \frac{44795}{10^5} = 0,2007$$

$$e. \text{Spełniona musi być równość } p_{\text{SO}_3} = p_{\text{SO}_2} + 6 \cdot 10^4$$

$$\text{Z wyrażenia na } K \text{ wynika, że } 0,2007 = \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^0}\right) = \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{6 \cdot 10^4 + p_{\text{SO}_2}}{p^0}\right)$$

$$p_{\text{SO}_2}^2 + 6 \cdot 10^4 p_{\text{SO}_2} - 0,2007 \cdot 10^{10} = 0$$

$$\Delta = 1,163 \cdot 10^{10} \quad \sqrt{\Delta} = 107833 \quad (\text{ujemny pierwiastek równania } -83915 \text{ odrzucamy})$$

$$p_{\text{SO}_2} = 2,39 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{SO}_3} = p_{\text{SO}_2} + 6 \cdot 10^4 = 8,39 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{Ciśnienie równowagowe } p = 2,39 \cdot 10^4 + 8,39 \cdot 10^4 = 1,08 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

f. Przy znanej ilości początkowej substratu (n_i^0) ilości moli reagentów w stanie równowagi (n_i^r) mogą zostać powiązane poprzez niewiadomą „y” (patrz tabela poniżej).

wzór	n_i^0	n_i^r
FeSO ₄	0,1889	0,1889 – 2y
Fe ₂ O ₃	0,0270	0,0270 + y
SO ₂	0	y
SO ₃	0,0777	0,0777 + y

Początkowe liczby moli:

$$\text{SO}_3: \quad \frac{60000 \cdot 0,01}{8,314 \cdot 929} = 0,0777 \text{ mola}$$

$$\text{FeSO}_4 \text{ i Fe}_2\text{O}_3: \quad \frac{m_{\text{FeSO}_4}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{x_{\text{FeSO}_4}}{x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{M_{\text{FeSO}_4}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

$$n \text{ FeSO}_4 = 0,1889 \text{ mola}$$

$$n \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,0270 \text{ mola}$$

Z sumowania wyrażeń w trzeciej kolumnie wynika, że łączna liczba moli reagentów w stanie równowagi wynosi 0,0777 + 2y. Z równania stanu gazu doskonałego otrzymamy:

$$0,0777 + 2y = \frac{pV}{RT} = \frac{1,08 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 929}$$

$$y = 0,0311$$

stąd $n \text{ FeSO}_4 = 0,1267 \text{ mola}$; $n \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,0581 \text{ mola}$; $n \text{ SO}_2 = 0,0311 \text{ mola}$; $n \text{ SO}_3 = 0,1088 \text{ mola}$

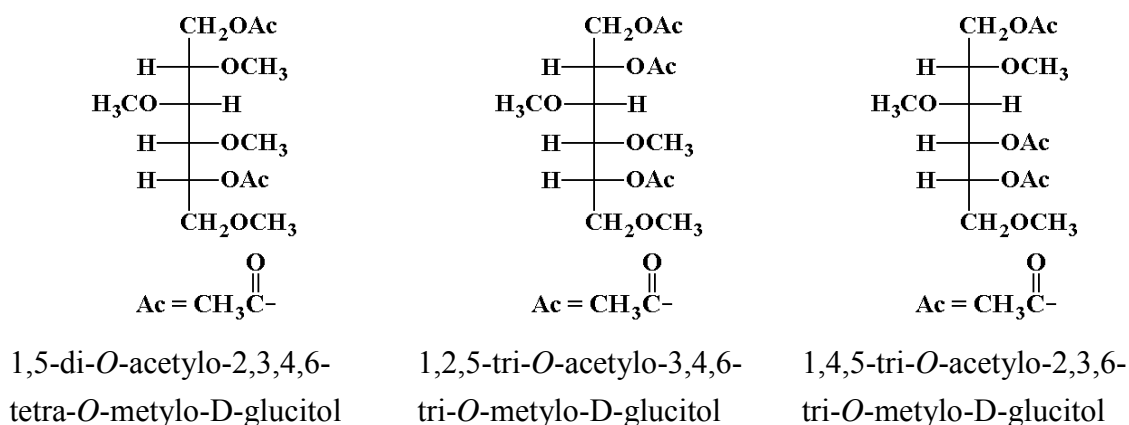
Punktacja:

a. Za poprawny zapis wyrażenia na K . W tym: Za uwzględnienie bezwymiarowości stałej (wstawienie p_0). Za wpisanie poprawnej formuły, jako iloczynu ciśnień cząstkowych.	2 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
b. Za obliczenie łącznej liczby moli gazu w reaktorze w stanie równowagi. W tym: Za wykorzystanie w obliczeniach faktu, że ubytek masy odpowiada przyrostowi masy gazowych produktów. Za wykorzystanie w obliczeniach faktu, że produkty gazowe utworzą się w ilościach równomolowych. Za obliczenie mas reagentów gazowych. Za obliczenie liczby moli reagentów gazowych.	3 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
c. Za obliczenie ciśnienia równowagowego. W tym: Za użycie prawidłowej postaci równania stanu gazu. Za prawidłowe dobranie jednostek. Za wykonanie obliczenia ciśnienia. Za podanie jednostki w wynikowym ciśnieniu.	2 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt.
d. Za obliczenie wartości K . W tym: Za dopasowanie jednostek p i p_0 . Za wykonanie obliczenia.	2 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
e. Za obliczenie ciśnienia równowagowego. W tym: Za wykorzystanie relacji pomiędzy ciśnieniem SO_2 i SO_3 . Za poprawne podstawienie do wzoru na K . Za poprawne rozwiązanie równania kwadratowego. Za podanie poprawnych wartości ciśnień SO_2 i SO_3 . Za obliczenie ciśnienia równowagowego jako sumy ciśnień SO_2 i SO_3 .	7 pkt. 1 pkt. 1 pkt. 3 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
f. Za obliczenie liczby moli. W tym: Za policzenie początkowej liczby moli każdego z reagentów. Za prawidłowe powiązanie początkowej liczby moli z liczbą moli w stanie równowagi. Za prawidłowe podstawienie do równania stanu wraz z dopasowaniem jednostek. Za wykonanie obliczenia i podanie równowagowej liczby moli każdego z reagentów.	4 pkt. 1 pkt. 1 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

- a.** Fakt, że stewiozyd nie jest przyswajalny w organizmie człowieka świadczy o obecności tylko wiązań glikozydowych o konfiguracji beta. Oligo- i polisacharydy zbudowane z D-glukozy o wiązaniach β -O-glikozydowych nie są hydrolizowane w przewodzie pokarmowym człowieka z powodu braku odpowiednich enzymów trawiennych. Natomiast fakt, że maltoza jest łatwo przyswajalna w organizmie człowieka świadczy o obecności wiązania α -glikozydowego, hydrolizowanego szybko przez enzymy (np. przez amylazę ze śliny).

b.



c. W związku AXB występuje grupa hydroksylowa oraz grupa karboksylowa: HO—X—COOH.

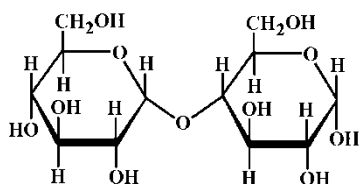
Uzasadnienie:

(1) Po obliczeniu masy molowej związku Y ($26 \times 12 + 40 \times 1 + 8 \times 16 = 480$ g/mol) stwierdzamy, że masa ta jest większa od masy molowej związku AXB o 162 g/mol ($480 - 318 = 162$). Masa molowa cząsteczki glukozy wynosi 180 g/mol ($6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180$), więc wartość 162 g/mol odpowiada obecności jednej reszty glukozy (w trakcie tworzenia się wiązania glikozydowego produkt traci względem składników jedną cząsteczkę wody). Oznacza to, że cząsteczka związku Y w swoim składzie zawiera jedną cząsteczkę D-glukozy związaną ze związkiem AXB. Produkt acetylowania związku Y zawiera pięć przyłączonych grup acetylowych, co wobec tylko czterech wolnych grup hydroksylowych w jednej reszcie glukozy doprowadza do wniosku, że w związku Y w reszcie pochodzącej od związku AXB znajduje się grupa hydroksylowa.

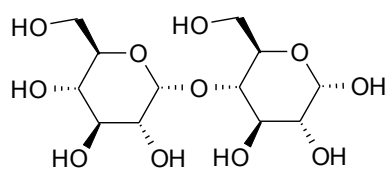
(2) Podobny tok rozumowania wskazuje, że związek Z zawiera dwie związane cząsteczki D-glukozy oraz uwolnioną w trakcie hydrolizy grupę karboksylową.

d. Maltoza jako disacharyd zawiera wiązanie 1→4 glikozydowe, co oznacza, że w jednej cząsteczce składowej glukozy jest wolna grupa hydroksylowa przy pierwszym atomie węgla, a to z kolei oznacza, że w roztworze ta cząsteczka może tworzyć formę łańcuchową z grupą aldehydową, zdolną do redukcji odczynnika Tollensa. Natomiast w stewiozydzie wszystkie cząsteczki glukozy związane są glikozydowo i nie mają wolnej grupy hydroksylowej przy pierwszym atomie węgla.

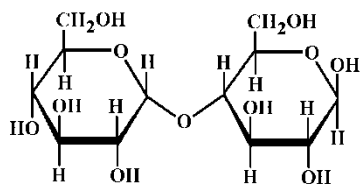
e. Wzór strukturalny maltozy:



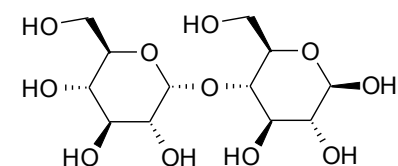
lub



lub

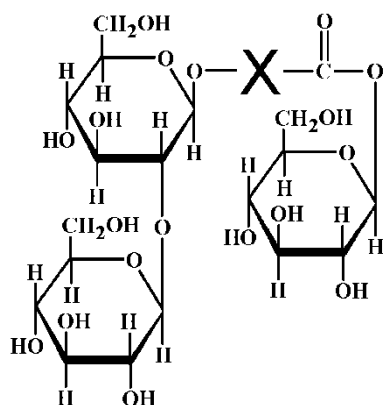


Wzór Hawortha maltozy

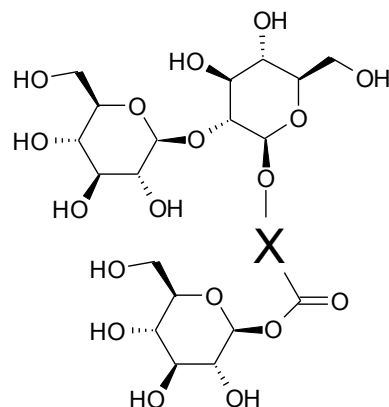


Wzór konfiguracyjny maltozy

f. Wzór stewiozydu:



Wzór stewiozydu w odwzorowaniu Hawortha



Wzór konfiguracyjny stewiozydu

Końcowe reszty glukozy po analizie metylacyjnej tworzą tetrametylowe pochodne, a drugi produkt analizy (1,2,5-tri-O-acetylo-3,4,6-tri-O-metyloglucitol) wskazuje na wiązanie 1→2 glikozydowe w reszcie disacharydowej.

Punktacja:

a. Za poprawne wyjaśnienie różnicy w trawieniu maltozy i stawiozydu.	2 pkt.
b. Za poprawne wzory produktów analizy metylacyjnej	3 pkt.
c. Za poprawne podanie obecności grupy hydroksylowej i karboksylowej w związku AXB.	2 pkt.
d. Za poprawne wskazanie właściwości redukujących maltozy i ich braku w stewiozydzie. Za uzasadnienie właściwości redukujących cukrów	2 pkt. 1 pkt.
e. Za poprawny wzór maltozy.	4 pkt.
f. Za poprawne przedstawienie wzoru stewiozydu.	6 pkt.
RAZEM	20 pkt.

Uwagi dla recenzentów:

Ad. c.

(1) Podanie wzoru w odwrotnej kolejności A i B = 0 pkt.

(2) Opisowe uzasadnienie (podane w Rozwiązaniu pochyłym drukiem) **nie** jest wymagane.

Ad. e. (1) W drodze wyjątku za poprawne uznajemy wiązanie glikozydowe oraz wiązanie O-C4 zapisane linią łamaną (w wielu podręcznikach tak są zapisywane wzory maltozy i wielu innych oligosacharydów).

(2) Za poprawny uznajemy także wzór z grupą OH przy C1 połączoną „wężykiem”.

(3) Wynik analizy metylacyjnej dla redukującej cząsteczki glukozy w maltozie nie przesądza o wielkości pierścienia (możliwa jest alternatywna interpretacja z pierścieniem furanowym i wiązaniem 1→5 glikozydowym). Jeżeli taki wzór się pojawi można przyznać połowę punktacji (2 pkt.), ujmując w ten sposób punkty za brak znajomości pochodzenia maltozy (ze skrobi).

Ad. f. W przypadku odwrotnego przypisania reszt cukrowych (disacharyd związany z grupą karboksylową), jeżeli jest to zgodne z odpowiedzią w sekcji **c.** (i oczywiście całkowicie poprawnych wzorów i konfiguracji cukrów) – przyznajemy maksimum punktów (6 pkt.).

Ad. e. i f. (1) We wzorach Hawortha atomy wodoru przy szkieletowych atomach węgla mogą być pominięte (nie są konieczne, podobnie jak we wzorach konfiguracyjnych).

(2) Za poprawne uznajemy też wzory konformacyjne (o ile ktoś takie narysuje).

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. W wyniku spalenia 1 mmola związku **X** powstaje CO_2 i H_2O

$$(358,4/22,4=16; 134,4 \times 2/22,4=12)$$

Częściowy wzór sumaryczny **X**: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$

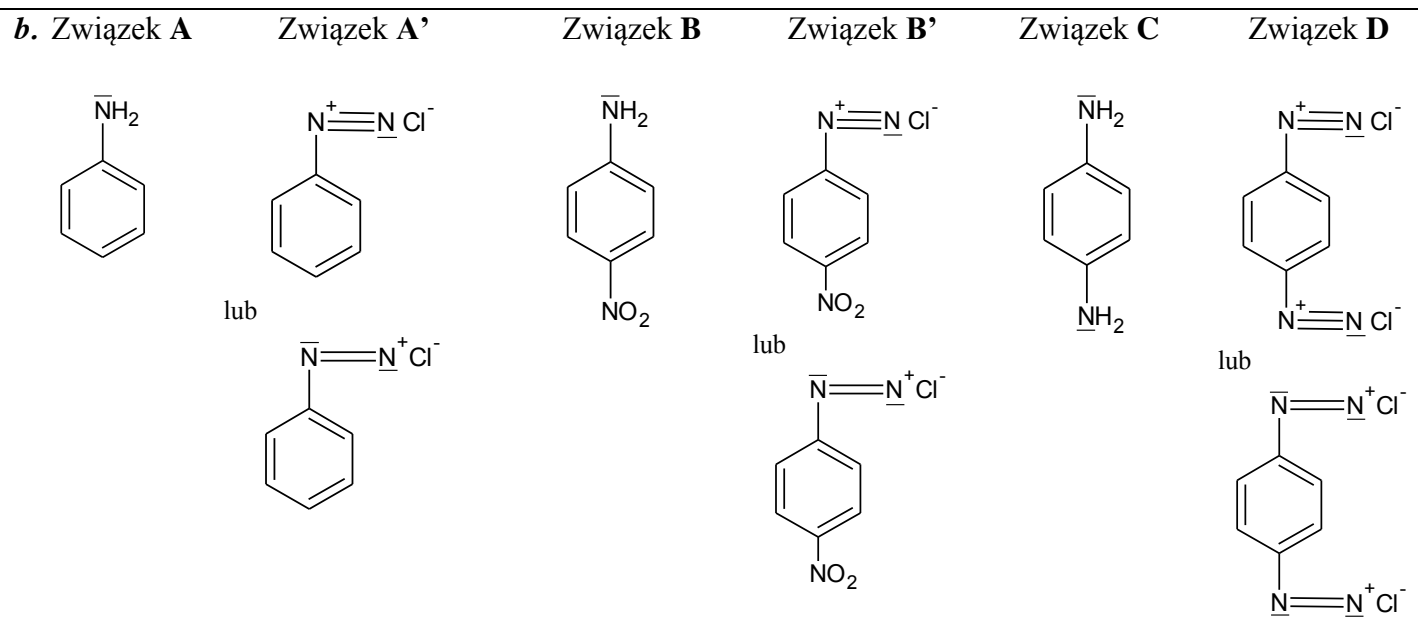
W wyniku spalenia 1 mmola związku **Y** powstaje CO_2 i H_2O ($358,4/22,4=16; 123,2 \times 2/22,4=11$)

Częściowy wzór sumaryczny **Y**: $\text{C}_{16}\text{H}_{11}$

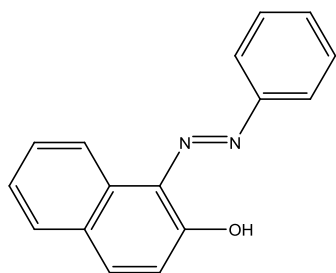
Liczba atomów tlenu i azotu w związkach **X** i **Y** można obliczyć dopiero po ustaleniu budowy związków **X** i **Y**

Wzór sumaryczny **X**: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_2$

Wzór sumaryczny **Y**: $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$

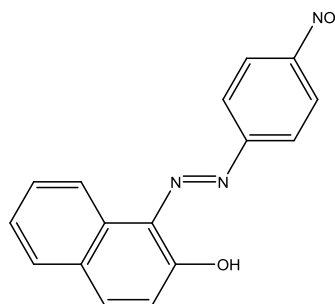


b. Związek X



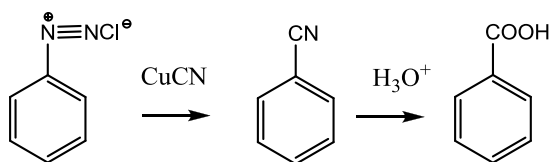
Sudan I (barwnik pomarańczowo-czerwony)

c. Związek Y



Czerwien para (barwnik czerwony)

d.



Punktacja:

a. Za podanie wzoru sumarycznego związku X i Y . (dla każdego związku: 0,5 pkt. za obliczenia, 0,5 pkt. za wzór sumaryczny częściowy (CH), 0,5 pkt. za wzór sumaryczny)	2×1,5 pkt.=3 pkt.
b. Za podanie wzorów półstrukturalnych A , A' , B , B' , C i D . (za zapis soli diazoniowych bez rozpisania wiązań pomiędzy atomami azotu lub/i bez zaznaczenia ładunków, 0,5pkt. za związek (związki A' , B' , D). Nie jest konieczne zaznaczenie wolnych par elektronowych.	6×1,5 pkt.=9 pkt.
c. Za podanie wzorów półstrukturalnych X i Y (nie jest konieczne wskazywanie stereochemii).	2×2 pkt.=4 pkt.
d. Za zastosowanie właściwego odczynnika w pierwszej reakcji (CuCN). Za narysowanie produktu pierwszej reakcji (nitrilu kwasu benzoowego). Za podanie warunków drugiej reakcji (warunki kwaśnej hydrolizy).	1,5 pkt. 1,0 pkt. 1,5 pkt.
RAZEM	20 pkt.