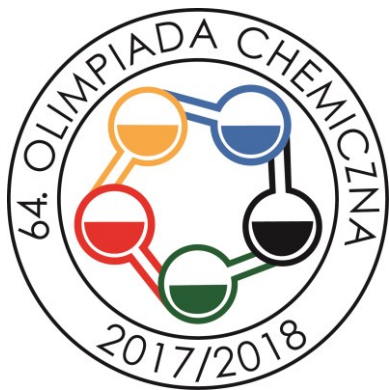




ETAP I

25.11.2017

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Równowagi kwasowo-zasadowe oraz reakcji strąceniowych

Związki zawierające fosfor są niezbędne w naszej diecie, jednak zbyt duży poziom jonów fosforanowych(V) – PO_4^{3-} we krwi może być niekorzystny dla naszego zdrowia. Jednym z leków, którym można kontrolować poziom fosforanów we krwi jest Fosrenol. Związkiem aktywnym tego leku jest węglan lantanu(III). Po połyknięciu tabletki Fosrenolu, węglan lantanu reaguje w żołądku najpierw z kwasem solnym, a następnie jony lantanu(III) reagują z jonami fosforanowymi, tworząc praktycznie nierozpuszczalny fosforan(V) lantanu(III) ($K_{\text{so}} = 3,7 \cdot 10^{-23}$).

Uwaga: W rozwiązaniach punktów a-f, dla uproszczenia załóż, że jedyną formą fosforanów(V) reagującą z lantanem(III) są jony PO_4^{3-} .

Polecenia:

- a.** (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji (cząsteczkowo lub jonowo) pomiędzy węglanem lantanu(III) a kwasem solnym.
- b.** (3 pkt.) Zapisz równanie reakcji strącania fosforanu(V) lantanu(III) w formie jonowej. Oblicz rozpuszczalność molową tej soli przy założeniu, że jony nie ulegają reakcjom chemicznym ze składnikami roztworu. Bez przeprowadzania obliczeń odpowiedz, czy rzeczywista rozpuszczalność molowa fosforanu(V) lantanu(III) w środowisku obojętnym jest większa czy mniejsza od obliczonej przy przyjętym uproszczeniu i jednym zdaniem wyjaśnij dlaczego.
- c.** (2 pkt.) Węglan lantanu(III) może zostać przygotowany przez zmieszanie roztworów azotanu(V) lantanu(III) oraz węglanu sodu. Zapisz równanie tej reakcji w formie cząsteczkowej lub jonowej.
- d.** (4 pkt.) Otrzymany węglan lantanu(III) (polecenie c.) występuje zwykle w postaci hydratu. Pierwszą syntezę bezwodnego węglanu lantanu przeprowadzono poprzez rozpuszczenie tlenku lantanu(III) w wodnym roztworze kwasu trichloroetanowego z wytworzeniem odpowiedniej soli. W wyniku sześciogodzinnego ogrzewania roztworu otrzymano węglan lantanu(III), trichlorometan oraz dwutlenek węgla. Zapisz równania (w formie cząsteczkowej) wyżej

wymienionych reakcji: i) pomiędzy tlenkiem lantanu(III) i kwasem trichloroetanowym oraz ii) reakcji zachodzącej podczas ogrzewania roztworu.

- e.* (2 pkt.) Węglan lantanu(III) zawarty w Fosrenolu jest otrzymywany w reakcji wodnego roztworu chlorku lantanu(III) z wodorowęglanem amonu. Zapisz równanie tej reakcji (w formie cząsteczkowej lub jonowej).
- f.* (4 pkt.) Fosrenol jest sprzedawany w postaci preparatów zawierających: 1000 mg, 750 mg lub 500 mg jonów lantanu(III) w jednej tabletkie. Oblicz, ile miligramów jonów fosforanowych można maksymalnie usunąć z organizmu po zastosowaniu jednej tabletki zawierającej 750 mg jonów La(III) i ile miligramów hydratu węglanu lantanu(III) ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) znajduje się w tej tabletkie.
- g.* (3 pkt.) Poziom jonów fosforanowych(V) we krwi jest także kontrolowany przez naturalnie występujące we krwi jony Mg^{2+} oraz Ca^{2+} . Znając wartości iloczynu rozpuszczalności fosforanu(V) wapnia ($K_{\text{so}}=2,1 \cdot 10^{-33}$) oraz fosforanu(V) magnezu ($K_{\text{so}}=1,0 \cdot 10^{-24}$) oblicz rozpuszczalności molowe tych soli (przy założeniu, że jony nie ulegają reakcjom ze składnikami roztworu). Jaka będzie kolejność strącania soli z roztworu zawierającego jony lantanu(III), wapnia oraz magnezu, wszystkie trzy o takim samym stężeniu molowym, po dodaniu roztworu zawierającego fosforany(V)? Odpowiedź uzasadnij.

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

La – 138,9; H – 1,008; O – 16,00; P – 30,97 ; Ca – 40,08; C – 12,01.

ZADANIE 2

Jonowy związek baru

W latach 50. XX wieku podjęto liczne próby otrzymania związków metali II grupy układu okresowego (metale ziem alkalicznych) na +I stopniu utlenienia. Prace te zakończyły się niepowodzeniem. Jedną z prób polegało na przeprowadzeniu reakcji metalicznego baru z bezwodnym halogenkiem baru w atmosferze wodoru. Oczyszczony na drodze destylacji bar, umieszczony w naczyniu żelaznym wraz ze stechiometryczną ilością starannie osuszonego bezwodnego halogenku baru(II), ogrzewano powoli w strumieniu suchego wodoru. Mieszanina reakcyjna została ogrzana do temperatury 900°C i była utrzymywana w tej temperaturze przez około 1,5 godziny. W wyniku reakcji zachodzącej ze 100% wydajnością, jako jedyny produkt otrzymano związek **X** zawierający trzy pierwiastki.

Szczegółowe badania pozwoliły na stwierdzenie, że związek **X** jest solą topiącą się w temperaturze 850°C i że wykazuje on właściwości diamagnetyczne, co oznacza, że, nie występują w nim niesparowane elektrony. Pobrano próbkę soli **X** o masie 1,587 g i rozpuszczono ją ostrożnie w wodzie destylowanej (roztwór **R1**). Powstający bezbarwny i bezwonny gaz **A** zebrano w szklanym naczyniu

nad wodą. Jego objętość zmierzona w temperaturze 22°C i pod ciśnieniem 1013 hPa wyniosła 221,2 cm³. Gaz **A** jest lżejszy od powietrza i umieszczony w probówce, spala się po przyłożeniu zapalki do wylotu probówki z charakterystycznym świstem.

Do roztworu **R1** dodawano rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego(VI) do momentu, gdy przestał się wytrącać biały krystaliczny osad soli **B**. Osad ten został odsączony, osuszony i wyprażony do stałej masy. Masa osadu **B** wyniosła 2,131 g. Do przesączu dodano następnie roztwór azotanu(V) srebra o stężeniu 0,10 mol/dm³ i otrzymano 1,309 g osadu. Analiza rentgenowska tego osadu pozwoliła na stwierdzenie, że jest to czysta fazowo sól **C**.

Polecenia:

- a. (2 pkt.)* Podaj wzory sumaryczne i nazwy gazu **A** oraz soli **B**.
- b. (2 pkt.)* Oblicz liczbę moli oraz masę gazu **A** otrzymanego w wyniku roztwarzania związku **X** w wodzie.
- c. (3 pkt.)* Zidentyfikuj sól **C**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- d. (3 pkt.)* Podaj wzór sumaryczny soli **X**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- e. (3 pkt.)* Podaj jakie jony wchodzą w skład soli **X**.
- f. (4 pkt.)* Zapisz równanie reakcji otrzymywania soli **X** w formie niejonowej (cząsteczkowej). Podaj również równania połówkowe *redoks* (równania jonowo-elektronowe) oraz wskaż utleniacz i reduktor w tej reakcji.
- g. (2 pkt.)* Zapisz równanie reakcji soli **X** z wodą w formie niejonowej (cząsteczkowej).
- h. (1 pkt.)* Zapisz równanie reakcji soli **X** z gazowym chlorowodorem w formie niejonowej (cząsteczkowej).

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

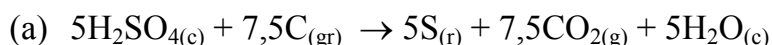
H – 1,008; O – 16,00; F – 19,00; S – 32,07; Cl – 35,45; Br – 79,90; Ag – 107,87; I – 126,90; Ba – 137,33.

Stała gazowa $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 0°C = 273,15 K.

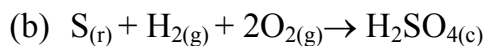
ZADANIE 3

Efekty cieplne reakcji chemicznych

Celem zadania jest obliczenie standardowej entalpii w $T = 298 \text{ K}$ dla poniższej reakcji (a):



Standardowe entalpie tworzenia $\Delta H^\circ_{\text{tw}}$ należą do podstawowych danych termodynamicznych, które umożliwiają obliczenie efektu cieplnego reakcji chemicznych. Dla reakcji tworzenia czystego, ciekłego kwasu siarkowego $\Delta H^\circ_{\text{tw}}$ zgodnie z definicją odpowiada równaniu reakcji „b”:



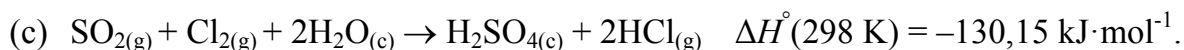
(S_(r) – siarka rombowa, C_(gr) – grafit)

Z uwagi na to, że reakcja powyższa nie zachodzi w rzeczywistości, wyznaczenie $\Delta H^\circ_{\text{tw}}$ nie jest możliwe eksperymentalnie, lecz oparte jest na bilansie wykorzystującym np. standardowe entalpie tworzenia odpowiednich reagentów (patrz Tabela 1.):

Tabela 1.

wzór sumaryczny	$\Delta H^\circ_{\text{tw}} (298 \text{ K})$ [kJ·mol ⁻¹]	wzór sumaryczny	$\Delta H^\circ_{\text{tw}} (298 \text{ K})$ [kJ·mol ⁻¹]
SO _{2(g)}	-296,81	HCl _(g)	-92,31
CO _{2(g)}	-393,52	H ₂ O _(c)	-285,93

Dodatkowo znana jest standardowa entalpia poniższej reakcji:



Polecenia:

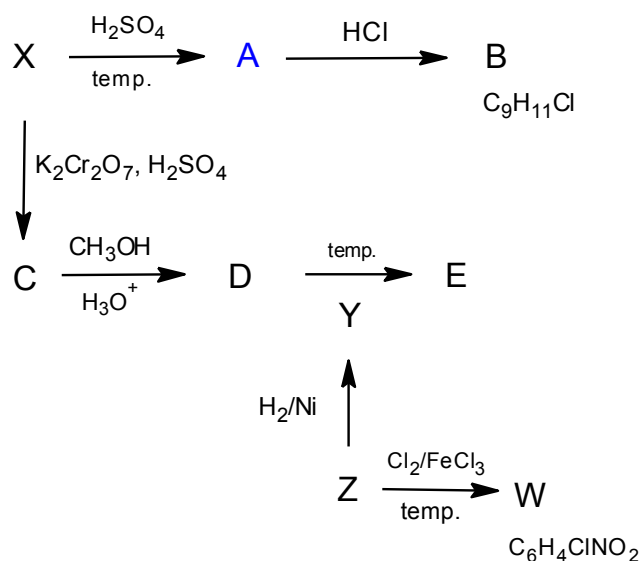
- (4 pkt.) Podaj równania reakcji tworzenia (zgodne z definicją standardowej entalpii tworzenia) reagentów zawartych w Tabeli 1.
- (6 pkt.) Na podstawie prawa Hessa narysuj cykl termodynamiczny pozwalający na obliczenie standardowej entalpii reakcji (b). Wykorzystaj dane z Tabeli 1 oraz efekt cieplny reakcji (c).
- (5 pkt.) Napisz równanie służące do obliczenia entalpii reakcji i oblicz standardową entalpię tworzenia kwasu siarkowego(VI) (reakcja (b)).
- (3 pkt.) Wyprowadź odpowiednie równanie pozwalające na obliczenie standardowej entalpii reakcji (a).
- (2 pkt.) Oblicz standardową entalpię reakcji (a) w temperaturze $T = 298 \text{ K}$, wykorzystując wartość entalpii tworzenia kwasu siarkowego(VI), obliczoną w poleceniu c. (**Uwaga:** Jeśli nie udało ci się rozwiązać polecenia c., przyjmij wartość entalpii tworzenia kwasu siarkowego(VI) równą $-800,00 \text{ kJ/mol}$).

ZADANIE 4

Zapach kwiatów bzu

Związek **X** jest stosowany w przemyśle perfumeryjnym jako dodatek o zapachu kwiatów bzu. Na podstawie poniższych informacji ustal budowę związku **X**:

- związek **X** jest związkiem chiralnym,
- w reakcji związku **X** z jodem i wodorotlenkiem sodu nie wydziela się żółty osad,
- w wyniku ogrzewania związku **X** ze stęż. H_2SO_4 powstaje związek **A**, z którego w reakcji z chlorowodorem powstaje związek **B** o wzorze sumarycznym $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$,
- w wyniku działania $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w środowisku kwaśnym na związek **X** powstaje chiralny związek **C**,
- związek **C** reaguje z metanolem w środowisku kwaśnym przekształcając się w związek **D**,
- działając nadmiarem związku **Y** na związek **D** w podwyższonej temperaturze otrzymuje się związek **E**,
- związek **Y** powstaje ze związku **Z** pod działaniem H_2/Ni ,
- ze związku **Z** w reakcji z Cl_2 w obecności FeCl_3 i w podwyższonej temperaturze powstaje związek **W** o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$.



Polecenia:

- a. (12 pkt.) Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **Y**, **Z** i **W** (1,5 pkt. za wzór).
- b. (3 pkt.) Narysuj wzory strukturalne stereoizomerów związku **X** i podaj jego nazwę systematyczną.
- c. (3 pkt.) Uzasadnij wzór związku **X**.
- d. (2 pkt.) Napisz równanie reakcji przekształcania związku **X** w związek **C** pod wpływem dichromianu(VI) potasu w środowisku kwaśnym.

ZADANIE 5

Antybiotyki glikozydowe

Antybiotyki uzyskiwane z zastosowaniem bakterii *Streptomyces* zawierają w swojej budowie jeden z rzadko występujących w przyrodzie monosacharydów – aldozę **A**. Metyloglikozyd **B** otrzymany z monosacharydu **A** ma następujący skład pierwiastkowy: C 43,90 %; H 7,37 %; O 48,73 % (% mas). Produkt redukcji monosacharydu **A**, alkohol wielowodorotlenowy (alditol) **C** jest związkiem czynnym optycznie. W wyniku degradacji Ruffa albo Wohla (skrócenie łańcucha cukru o jeden atom węgla w taki sposób, że drugi atom węgla w łańcuchu substratu staje się pierwszym, aldehydowym atomem węgla w produkcie), ze związku **A** otrzymuje się krótszy o jeden atom węgla monosacharyd **D**. Produkt redukcji monosacharydu **D**, alditol **E** jest związkiem czynnym optycznie. Przedostatni atom węgla w łańcuchu monosacharydu **A** (jak też w monosacharydzie **D**) wykazuje konfigurację L.

Polecenia:

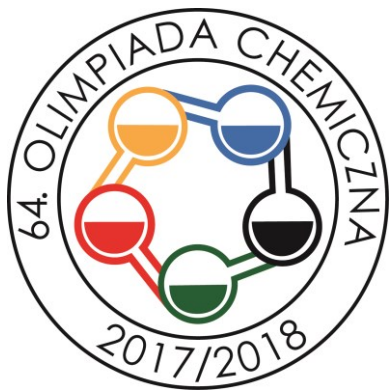
- a. (4 pkt.)* Podaj wzór sumaryczny metyloglikozydu **B**. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- b. (8 pkt.)* Narysuj wzory łańcuchowe (rzutowe Fischera) związków **A**, **C**, **D** i **E**.
- c. (2 pkt.)* Narysuj wzór Fischera związku **F** – nieczynnego optycznie diastereoizomeru związku **E**.
- d. (4 pkt.)* Narysuj pierścieniowe wzory Hawortha anomerów α -monosacharydu **A** w formie furanozowej (pięcioczłonowej) i piranozowej (sześcioczłonowej).
- e. (2 pkt.)* Narysuj wzór Hawortha α -metyloglikozydu **B** (pierścień piranozowy).

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

C – 12,01, H – 1,008, O – 16,00.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut

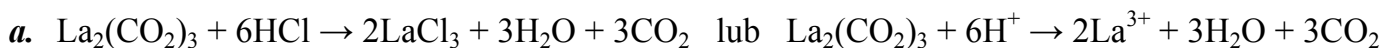


ETAP I

25.11.2017

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



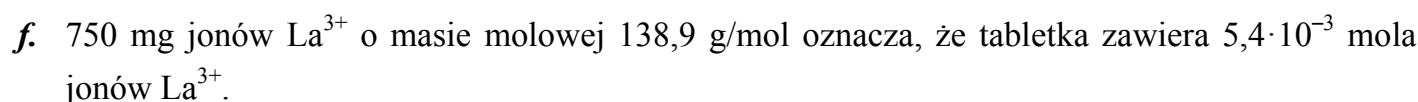
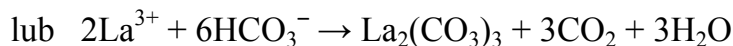
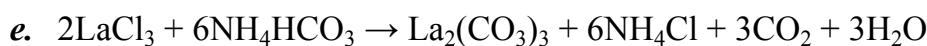
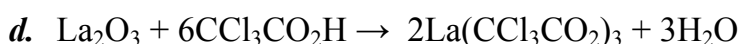
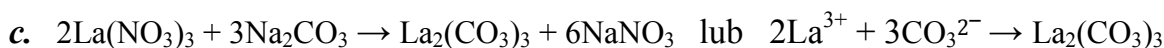
$$K_{\text{so}} = [\text{La}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}]$$

Oznaczając rozpuszczalność molową jako S można zapisać $[\text{La}^{3+}] = [\text{PO}_4^{3-}] = S$.

Po podstawieniu do wyrażenia na K_{so} otrzymujemy:

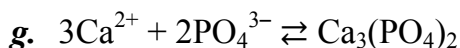
$$K_{\text{so}} = S^2, \text{ czyli } S = 6,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3.$$

W rzeczywistości rozpuszczalność LaPO_4 w obojętnym roztworze będzie większa ze względu na protonowanie jonów fosforanowych w tym środowisku.



Reakcja pomiędzy jonami La^{3+} a PO_4^{3-} zachodzi w stosunku molowym 1:1, tak więc liczba związanych moli jonów fosforanowych jest równa $5,4 \cdot 10^{-3}$. Ponieważ masa molowa jonów PO_4^{3-} wynosi 94,97 g/mol, tabletka 750 mg zwiąże i usunie z organizmu 512,8 mg tych jonów.

Masa molowa dwuhydratu węglanu lantanu III ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) to 493,9 g/mol, a liczba moli tego związku w tabletkie to $2,7 \cdot 10^{-3}$ mola. Tabletkę zawiera 1334 miligramy dwuhydratu.



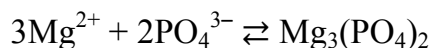
$$K_{\text{so}} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Oznaczając rozpuszczalność molową jako S można zapisać:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3S, [\text{PO}_4^{3-}] = 2S, \text{ czyli:}$$

$$K_{\text{so}} = (3S)^3(2S)^2 = 108S^5 \quad S = (K_{\text{so}}/108)^{1/5} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Oraz analogicznie:



$$K_{so} = [\text{Mg}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \quad K_{so} = (3S)^3 (2S)^2 = 108S^5$$

$$S = (K_{so}/108)^{1/5} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

Dla LaPO_4 $S = 6,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$ (punkt **b.**).

Kolejność strącania: LaPO_4 , następnie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i na końcu $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ponieważ w takiej kolejności rosną rozpuszczalności molowe tych soli.

Punktacja:

a. Za podanie poprawnego równania w formie cząsteczkowej lub jonowej.	2 pkt.
b. Za podanie poprawnego równania. Za obliczenie poprawnej wartości S . Za podanie prawidłowego wyjaśnienia.	0,5 pkt. 2 pkt. 0,5 pkt.
c. Za podanie równania w formie cząsteczkowej lub jonowej.	2 pkt.
d. Za podanie każdego z równań.	2×2 pkt. = 4 pkt.
e. Za podanie równania w formie cząsteczkowej lub jonowej.	2 pkt.
f. Za obliczenie ilości jonów fosforanowych. Za obliczenie ilości dwuhydratu węglanu lantanu(III).	2 pkt. 2 pkt.
g. Z obliczenie poprawnej wartości S . Za podanie kolejności strącania. Za podanie wytłumaczenia kolejności strącania.	2×1 pkt. = 2 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. **A** – H_2 , wodór (*diwodór*); **B** – BaSO_4 , siarczan(VI) baru.

b. Liczbę moli wodoru można obliczyć korzystając z równania Clapeyrona:

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = \frac{101300 \text{ Pa} \cdot 221,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 295,15 \text{ K}} = 9,1309 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa wodoru wynosi $m = 9,1309 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0184 \text{ g} = 18,4 \text{ mg}$

c. Z treści zadania wynika, że sól **C** jest halogenkiem srebra – AgX , gdzie X oznacza anion halogenkowy. Załóżmy, że stosunek molowy jonów baru do jonów halogenkowych w soli **X** wynosi $1 : m$. Na podstawie masy siarczanu(VI) baru można policzyć, jaką liczbę moli Ba^{2+} zawiera próbka soli **X** o masie 1,587 g:

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = n_{\text{BaSO}_4} = \frac{2,131 \text{ g}}{233,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9,1302 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Wobec tego próbka soli **X** zawiera $9,1302m \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ jonów halogenkowych i 1,309 g soli **C** stanowi tyle samo moli AgX . Stąd masa molowa AgX wynosi:

$$M_{\text{AgX}} = \frac{1,309 \text{ g}}{9,1302m \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = \frac{143,37}{m} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Masę molową halogenu X można wyznaczyć z różnicy masy molowej halogenku srebra i srebra:

$$M_{\text{X}} = M_{\text{AgX}} - M_{\text{Ag}} = \frac{143,37}{m} - 107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Wartość dodatnią otrzymuje się jedynie dla $m = 1$. Masa molowa halogenu wynosi wtedy $35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, co pozwala jednoznacznie zidentyfikować halogen jako chlor, a sól **C** jako chlorek srebra AgCl.

- d.** Z treści zadania i obliczeń wykonanych w punkcie **c.** wynika, że sól **X** zawiera jony baru i jony chlorkowe w stosunku molowym 1:1. Ponadto wiemy, że w skład soli **X** wchodzi trzy pierwiastki. Obliczmy zatem masę wodoru, który jest jedynym pierwiastkiem mogącym wchodzić jeszcze w skład soli **X**, zawartą w $1,587 \text{ g}$ soli **X**:

$$1,587 \text{ g} - 9,1302 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot (137,33 + 35,45) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,484 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

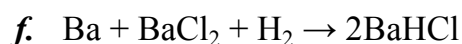
Następnie obliczamy liczbę moli:

$$\frac{9,484 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9,409 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Stosunek molowy Ba : H : Cl wynosi więc $1,0 : 1,0 : 1,0$ i wzór sumaryczny soli **X** to BaHCl.

- e.** W skład soli **X** wchodzi jony Ba^{2+} , H^- oraz Cl^- .

*Obecność jonów Ba^{2+} wynika z faktu strącania z roztworu po rozтворzeniu soli **X** w wodzie siarczanu(VI) baru po dodaniu kwasu siarkowego(VI) i jest dodatkowo potwierdzona przez informację o diamagnetyczności soli **X**. Obecność jonów wodorokowych wynika z tego, że sól **X** reaguje z wodą z wytworzeniem wodoru – zachodzi reakcja synproporcjonacji redoks między anionami wodorokowymi i kationami wodorowymi zawartymi w wodzie. Uzasadnienie obecności jonów chlorkowych zostało przedstawione w punkcie **c**.*



Równania połówkowe:

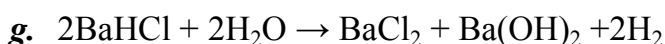
Typy reagentów

utleniania: $\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$

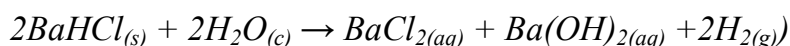
reduktor: Ba

redukcji: $\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^-$

utleniacz: H_2



(lub z zaznaczeniem faz, w których znajdują się reagenty:



(lub z zaznaczeniem faz, w których znajdują się reagenty: $\text{BaHCl}_{(s)} + \text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{BaCl}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$)

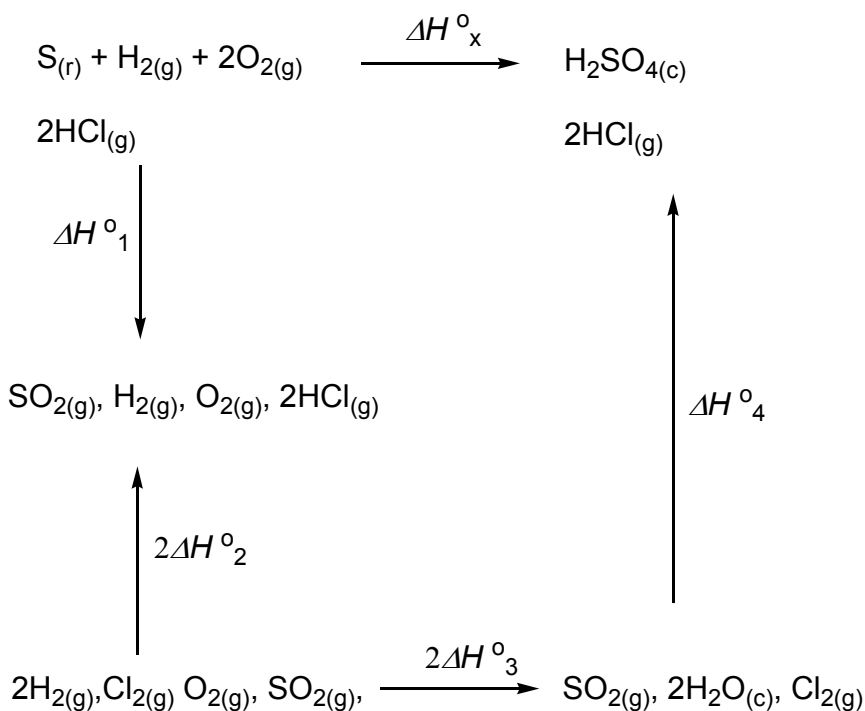
Punktacja:

a. Za podanie poprawnych wzorów substancji A i B . Za podanie poprawnych nazw substancji A i B .	2×0,5 pkt. = 1 pkt. 2×0,5 pkt. = 1 pkt.
b. Za poprawne obliczenie liczby moli gazu A . Za poprawne obliczenie masy gazu A .	1 pkt. 1 pkt.
c. Za identyfikację soli C . Za poprawne uzasadnienie identyfikacji potwierdzone obliczeniami.	1 pkt. 2 pkt.
d. Za podanie wzoru sumarycznego soli X . Za poprawne uzasadnienie identyfikacji potwierdzone obliczeniami.	1 pkt. 2 pkt.
e. Za poprawne podanie jonów wchodzących w skład soli X .	3×1 pkt = 3 pkt.
f. Za zapisanie poprawnej reakcji (z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi) w formie niejonowej (cząsteczkowej). Za poprawne równania połówkowe <i>redoks</i> . Za poprawne wskazanie utleniacza i reduktora.	2×0,5 pkt. = 1 pkt. 2×1 pkt = 2 pkt. 2×0,5 pkt. = 1 pkt.
g. Za zapisanie poprawnej reakcji (z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi) w formie niejonowej (cząsteczkowej).	2×1 pkt. = 2 pkt.
h. Za zapisanie poprawnej reakcji (z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi) w formie niejonowej (cząsteczkowej).	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

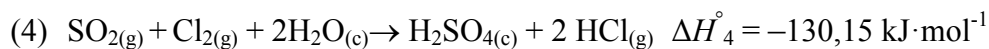
ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.**
- $$\text{S}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{SO}_{2(\text{g})}$$
- $$0,5\text{H}_{2(\text{g})} + 0,5\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HCl}_{(\text{g})}$$
- $$\text{H}_{2(\text{g})} + 0,5\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$$
- $$\text{C}_{(\text{gr})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$$

- b.** Cykl termodynamiczny:



c. Równania reakcji 1 – 4:



Równanie (prawo Hessa):

$$\Delta H^\circ_x - \Delta H^\circ_1 + 2\Delta H^\circ_2 - 2\Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 = 0$$

$$\text{Ostatecznie: } \Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_1 + 2\Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 - 2\Delta H^\circ_2$$

$$\text{Obliczenie: } \Delta H^\circ_x(298 \text{ K}) = -296,81 + 2 \cdot (-285,93) - 130,15 - 2 \cdot (-92,31) = -814,20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d. Równanie (prawo Hessa):

$$\Delta H^\circ = 7,5\Delta H^\circ_{\text{tw CO}_2} + 5\Delta H^\circ_{\text{tw H}_2\text{O}} - 5\Delta H^\circ_{\text{tw H}_2\text{SO}_4}$$

$$e. \Delta H^\circ = 7,5(-393,52) + 5(-285,93) - 5(-814,20) = -310,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

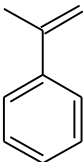
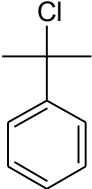
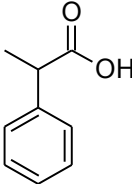
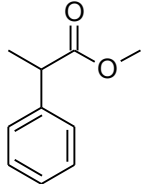
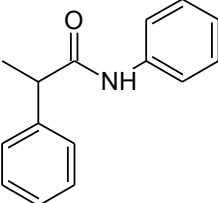
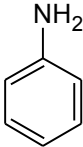
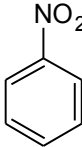
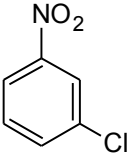
$$\text{lub dla } \Delta H^\circ_{\text{tw H}_2\text{SO}_4} = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

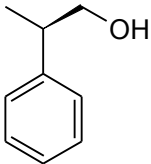
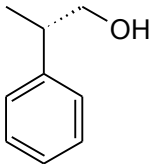
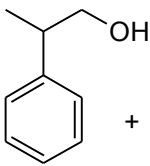
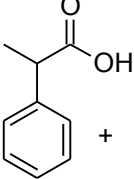
$$\Delta H^\circ = 7,5(-393,52) + 5(-285,93) - 5(-800,00) = -381,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Punktacja:

a. Za poprawnie napisanie równań.	4×1 pkt. = 4 pkt.
b. Za narysowanie cyklu termodynamicznego.	6 pkt.
c. Za podanie ostatecznego równania.	3 pkt.
Za poprawne obliczenia.	2 pkt.
d. Za podanie poprawnego równania.	3 pkt.
e. Za obliczenie entalpii.	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

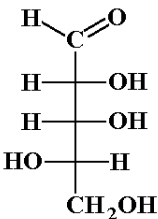
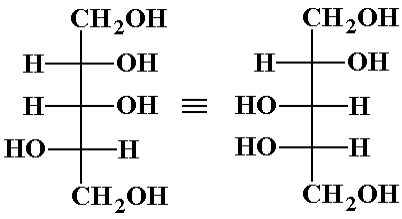
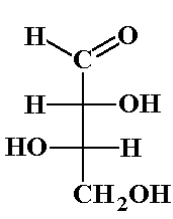
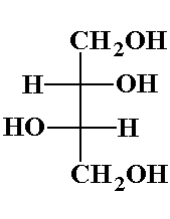
a.	A		B		C		D	
	E		Y		Z		W	

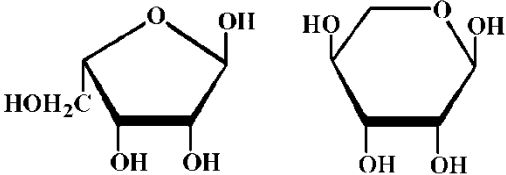
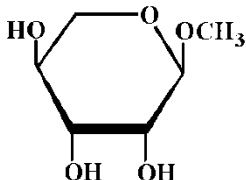
b.	Stereoizomery związku X:   2-fenylpropanol, 2-fenylpropan-1-ol Alkohol 2-fenylpropylowy
c.	Uzasadnienie struktury związku X: 1. Ze wzoru sumarycznego oraz z reakcji związku A z HCl można wnosić, że B jest związkiem aromatycznym (pochodną benzenu). 2. Jeżeli związek X jest pochodną benzenu to możliwe jest istnienie kilku chiralnych alkoholi, z których tylko jeden utlenia się do chiralnego produktu C i jednocześnie związek ten nie daje pozytywnego wyniku próby jodoformowej ($I_2 + NaOH$).
d.	 $+ 2 K_2Cr_2O_7 + 8 H_2SO_4 \longrightarrow$  $+ 2 Cr_2(SO_4)_3 + 2 K_2SO_4 + 11 H_2O$

Punktacja:

a. Za narysowanie wzorów strukturalnych A, B, C, D, E, Y, Z i W .	8×1,5 pkt. = 12 pkt.
b. Za narysowanie wzorów strukturalnych stereoizomerów związku X . Za podanie poprawnej nazwy.	2×1 pkt. = 2 pkt. 1 pkt.
c. Za podanie uzasadnienia wzoru związku X .	3 pkt.
d. Za napisanie równania reakcji.	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. Na podstawie odpowiednich obliczeń wyznaczamy wzór empiryczny związku A: $43,90 : 12,01 = 3,655$ $7,37 : 1,008 = 7,312$ $48,73 : 16,00 = 3,046$ i dalej: $3,655 : 3,046 = 1,2$ $7,312 : 3,046 = 2,4$ a zatem: $1,2 : 2,4 : 1 = 6 : 12 : 5$, wzór elementarny metyloglikozydu: C₆H₁₂O₅. <i>Należy wnioskować, że ten wzór jest jednocześnie wzorem sumarycznym glikozydu oraz że monosacharyd A jest pentozą.</i>			
b. A	C	D	E
			

Na podstawie informacji, że alditol powstający po redukcji cukru A jest czynny optycznie ograniczamy nasze rozwiązanie do arabinozy i liksozy (rybitol i ksylitol są związkami optycznie nieczynnymi). Po degradacji (Ruffa bądź Wohla) z arabinozy powstaje erytroza, która po redukcji tworzy erytrytol nieczynny optycznie (związek F), a więc szukany monosacharydem A jest liksoza. Konfiguracja <i>S</i> na przedostatnim atomie węgla w cukrze A wskazuje na <i>L</i>-liksozę.	
c.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \equiv \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
d.	e.
	

Punktacja:

a. Za poprawne obliczenia w wyprowadzaniu wzoru elementarnego związku B .	3 pkt.
Za podanie właściwego wzoru elementarnego związku B .	1 pkt.
b. Za poprawne narysowanie wzorów Fischera związków A , C , D i E .	4×2 pkt. = 8 pkt.
c. Za poprawne narysowanie wzoru Fischera związku F (erytrytolu).	2 pkt.
d. Za poprawne narysowanie wzorów Hawortha α- <i>L</i> -liksofuranozy i -piranozy.	2×2 pkt. = 4 pkt.
e. Za poprawny wzór Hawortha α-metylo- <i>L</i> -liksopiranozydu.	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

Uwagi:

- a. 3 punkty należy przyznać za każdy poprawny sposób wyprowadzania wzoru (mogą pojawić się obliczenia wykonane według innego schematu niż podany w kluczu).
- b. Wystarczy jeden z podanych w kluczu wzorów Związku **C**.
- c. Wystarczy jeden z podanych w kluczu wzorów Związku **F**.
- d. Jeżeli w odpowiedzi zawodnika podane w tym punkcie wzory są niezgodne z kluczem, ale są zgodne z błędnym wzorem Fischera związku **A** i są to anomery alfa, to należy przyznać 2×2 = 4 pkt.
W przypadku wzoru (np. furanozy) z jednym błędem konfiguracyjnym (np. anomer β zamiast α) i konsekwentnym błędem (w tym przypadku pokazaniu również anomeru β w formie piranozowej) należy przyznać 1 + 2 pkt.
- e. W przypadku jednego błędu konfiguracyjnego można przyznać 1 pkt., ale jeżeli błąd jest powieleniem błędu z punktu **d**. – należy przyznać 2 pkt.

Generalnie, zgodnie z naszą praktyką należy unikać podwójnego (wielokrotnego) „karania” za błędy systematyczne.