



ETAP I

23.11.2019

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Rozpuszczalność

Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków można opisać ilościowo za pomocą stężeniowego iloczynu rozpuszczalności K_{so} , który jest podstawową wielkością opisującą równowagi rozpuszczania w roztworach rozcieńczonych.

Na podstawie wartości iloczynu rozpuszczalności można obliczyć równowagową rozpuszczalność molową, S , która (w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) wyraża ilość moli rozpuszczonej substancji zawartej w jednym dm^3 jej nasyconego roztworu.

Danych jest siedem soli trudno rozpuszczalnych w wodzie: fosforan(V) wapnia, jodek srebra(I), jodan(V) ołowiu(II), arsenian(V) kobaltu(II), jodek rtęci(II), siarczan(VI) baru i fluorok magnezu. Ujemne logarytmy dziesiętne z ich iloczynów rozpuszczalności są następujące:

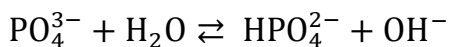
$$\begin{array}{llll} pK_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 32,7 & pK_{\text{AgI}} = 16,1 & pK_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = 12,4 & pK_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} = 28,2 \\ pK_{\text{HgI}_2} = 28,5 & pK_{\text{BaSO}_4} = 10,0 & pK_{\text{MgF}_2} = 10,3 & \end{array}$$

Uwaga: W rozwiązaniach należy pominąć reakcje uboczne (np. protolizy), o ile nie jest to podane w poleceniu. W rozpatrywanych przykładach należy pominąć współczynniki aktywności, czyli posługiwać się stężeniami.

Polecenia:

- (3,5 m.) Zapisz wyrażenia na iloczyny rozpuszczalności dla każdej z wymienionych soli.
- (8 m.) Oblicz rozpuszczalności molowe podanych soli w wodzie i uszereguj dane substancje zgodnie z rosnącą rozpuszczalnością.
- (6 m.) Porównaj iloczyny rozpuszczalności (K_{so}) i obliczone rozpuszczalności molowe (S) podanych soli. Czy szeregowi substancji ułożonych według rosnących rozpuszczalności molowych (S), obliczonych w pkt. **b**, odpowiada taka sama kolejność ich iloczynów rozpuszczalności? Jeśli nie, to wyjaśnij, w przypadku których soli i dlaczego można wprost z szeregu iloczynów rozpuszczalności wnioskować o szeregu rozpuszczalności molowych? Odpowiedź zilustruj przykładowymi rozważaniami dla dwóch par z podanego wyżej zestawu soli.

Na rozpuszczalność soli mogą mieć wpływ inne substancje obecne w roztworze, w tym także wywołujące reakcje uboczne. Przykładem jest **efekt wspólnego jonu**, który ma miejsce w przypadku wprowadzenia do roztworu substancji zawierającej przynajmniej jeden wspólny jon z solą trudno rozpuszczalną. Z kolei przykładem reakcji ubocznej wpływającej na rozpuszczalność soli jest reakcja hydrolizy. Dla fosforanów(V) przebiega ona zgodnie z równaniem:



- d.** (7,5 m.) Oblicz rozpuszczalność molową siarczanu(VI) baru w roztworze siarczanu(VI) sodu o stężeniu $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Porównaj otrzymane wyniki z rozpuszczalnością siarczanu(VI) baru w czystej wodzie.

Przedstaw dokładnie sposób prowadzenia obliczeń. Jeśli uznasz to w danym przypadku za uzasadnione, możesz skorzystać z przybliżenia upraszczającego obliczenia, tzn. równanie II stopnia uprościć do przybliżonego równania I stopnia.

- e.** (1 m.) Podaj, czy przytoczona reakcja hydrolizy fosforanu(V) zwiększa czy zmniejsza rozpuszczalność soli zawierającej dany anion.
- f.** (1 m.) Czy dodatek mocnego kwasu do roztworu wpłynie na rozpuszczalność molową soli fosforanowej? Jeżeli tak, to sprecyzuj czy zmaleje, czy wzrośnie. Odpowiedzi uzasadnij.

ZADANIE 2

Rozkład soli

Przeprowadzono badania dwóch soli zawierających w swoich składach takie same tlenowe aniony siarki. Związkiem **A** była bezwodna sól sodowa, natomiast związkiem **B** uwodniona sól cynkowa.

W kolbie miarowej o objętości $100,0 \text{ cm}^3$ umieszczono 2,52 g bezwodnej soli **A**, rozpuszczono w niewielkiej ilości wody destylowanej, uzupełniono kolbę wodą do kreski i wymieszano. Otrzymano roztwór **R1** o odczynie lekko zasadowym, odbarwiający roztwór nadmanganianu potasu. Na podstawie wykonanego oznaczenia stwierdzono, że do całkowitego przereagowania $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu **R1** zużyto $35,2 \text{ cm}^3$ roztworu KMnO_4 o stężeniu $0,1136 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w środowisku kwasu siarkowego(VI).

W tyglu umieszczono próbkę związku **A** i wyprażono go w temperaturze około 700°C w atmosferze beztlenowej. Masa tygla nie uległa zmianie, ale wśród produktów reakcji dysproporcjonacji *red-ox* zidentyfikowano dwie nowe sole **A1** oraz **A2**. Oba związki były dobrze rozpuszczalne w wodzie, a w reakcji mieszaniny z mocnym kwasem wydzielał się gaz o bardzo nieprzyjemnym zapachu. Stwierdzono także, że roztwór soli **A1** reaguje z azotanem(V) ołowiu(II) dając czarny osad, natomiast w reakcji roztworu związku **A2** z $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ powstaje biały osad, który występuje także w każdym akumulatorze kwasowo-ołowiowym.

W drugim tyglu umieszczono związek **B** i próbkę wyprażono w temperaturze 700°C w atmosferze beztlenowej. Masa próbki zmniejszyła się o $55,2\%_{\text{wag.}}$. W produktach rozkładu zidentyfikowano

tylko związek **B1** o barwie białej, zawierający proste aniony o budowie izoelektronowej z anionami soli **A1**. Ogrzewaniu soli **B** towarzyszyło wydzielanie się gazu **X** o intensywnym, drażniącym zapachu. Produkty gazowe powstające podczas ogrzewania przepuszczono przez roztwór NaOH o stężenie około $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Z zatężonego roztworu wykrystalizowano następnie kryształy związku **A**.

Polecenia:

- a.* (4 m.) Podaj wzory i nazwy soli **A1** oraz **A2**. Odpowiedź uzasadnij podając równania reakcji (w formie jonowo-cząsteczkowej) pomiędzy roztworami zawierającymi aniony tych soli z roztworem azotanu(V) ołowiu(II).
- b.* (2 m.) Podaj równanie reakcji rozkładu soli **A**.
- c.* (3 m.) Zapisz, w formie jonowej, równanie reakcji zachodzącej pomiędzy roztworem soli **A** z nadmanganianem potasu przebiegającej w środowisku kwasu siarkowego(VI).
- d.* (3 m.) Potwierdź wzór soli **A** obliczeniami.
- e.* (1 m.) Zidentyfikuj gaz **X** powstający w wyniku rozkładu soli **B**.
- f.* (3 m.) Podaj wzór soli **B**, a odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- g.* (4 m.) Porównaj budowę przestrzenną cząsteczki gazu **X** oraz anionu soli **B**. Narysuj ich wzory elektronowe z zaznaczeniem struktur rezonansowych (jeśli występują).
- h.* (4 m.) Oblicz skład mieszaniny (w % wagowych) składającej się ze związków **A** oraz **B** wiedząc, że ubytek masy towarzyszący jej rozkładowi termicznemu w temperaturze 700°C wynosi 36,4%.

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

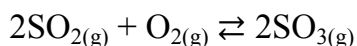
H – 1,008; O – 16,00; Na – 22,99; S – 32,07; Zn – 65,39

ZADANIE 3

Równowaga chemiczna tlenków siarki w fazie gazowej

Trójtlenek siarki (tlenek siarki (VI)) jest głównym substratem w reakcji otrzymywania kwasu siarkowego (VI). Tlenek ten otrzymuje się w reakcji utleniania dwutlenku siarki w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora, którym jest tlenek wanadu (ciało stałe).

W reaktorze o objętości $0,1 \text{ m}^3$ zmieszano $4,0 \text{ mole SO}_2$, $2,0 \text{ mol O}_2$ oraz tlenek wanadu (pomijalnie mała objętość). Po ustaleniu się równowagi reakcji:



w temperaturze $T = 1200 \text{ K}$ całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wyniosło $p_1 = 5,0 \text{ bar}$.

Polecenia:

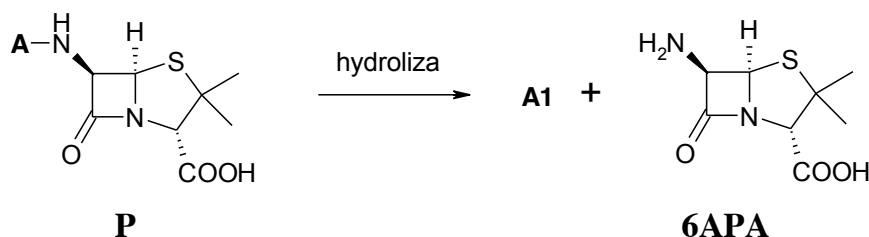
- a. (3 m.) Oblicz całkowite ciśnienie początkowe w reaktorze przed rozpoczęciem reakcji (w temperaturze $T = 1200\text{ K}$). Wynik zaokrąglaj do 0,1 bar.
- b. (2 m.) Podaj czy po ustaleniu się równowagi w reaktorze ciśnienie uległo zmianie (nie uległo zmianie/ wzrosło/zmalało)? Odpowiedź uzasadnij.
- c. (3 m.) Oblicz liczbę moli każdego z gazów w stanie równowagi. Wynik zaokrąglaj do 0,1 mola.
- d. (3 m.) Oblicz ciśnienia cząstkowe każdego z gazów w stanie równowagi. Wynik zaokrąglaj do 0,1 bar.
- e. (1 m.) Zapisz wyrażenie na bezwymiarową ciśnieniową stałą równowagi (K_p) dla reakcji otrzymywania trójtlenku siarki.
- f. (2 m.) Oblicz wartość K_p . Wynik zaokrąglaj do 0,1.
- g. (2 m.) Do reaktora wprowadzono dodatkowo 8,0 moli helu. Całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wyniosło $p_2 = 13,0\text{ bar}$. Oblicz liczbę moli SO_3 w stanie równowagi po wprowadzeniu helu. Wynik zaokrąglaj do 0,1 mola.
- h. (2 m.) Oblicz liczbę moli SO_3 w stanie równowagi, gdyby zamiast 8,0 moli helu wprowadzono 8,0 moli tlenu. W tym przypadku całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wynosi $p_3 \approx 12,5\text{ bar}$. Wynik zaokrąglaj do 0,1 mola.

Przyjmij, że gazy użyte w reakcji zachowują się jak gazy doskonałe i ciśnienie standardowe wynosi $p^\circ = 1\text{ bar}$. $R = 8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$

ZADANIE 4

Struktura antybiotyku

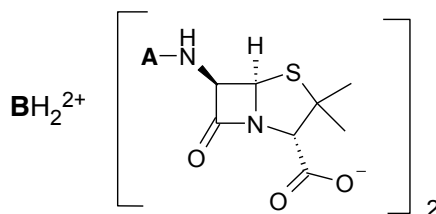
W wyniku enzymatycznej hydrolizy antybiotyku **P** powstał związek **A1** oraz kwas 6-amino-penicylanowy (**6APA**).



Polecenia:

- a. (4 m.) Przedstaw wzór sumaryczny związku **A1** zbudowanego z węgla, wodoru i tlenu wiedząc, że gdy próbkę 0,34 g tego związku poddano spalaniu, otrzymano 0,88 g CO_2 oraz 0,18 g H_2O , a jego masa cząsteczkowa jest mniejsza od $150\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wzór uzasadnij przedstawiając obliczenia.

- b.** (4 m.) Przedstaw wzory wszystkich izomerycznych związków o wzorze sumarycznym określonym w punkcie **a.** tego zadania, które:
- nie reagują z wodą bromową;
 - ulegają reakcji z HNO_3 w obecności H_2SO_4 ;
 - w obecności kwasu reagują z metanolem w stosunku równo molowym.
- c.** (2 m.) Przedstaw wzory produktów utlenienia (KMnO_4 , podwyższona temperatura) izomerów z punktu **b.** Produkt o najmniejszej masie cząsteczkowej powstaje w wyniku utleniania związku **A1**.
- d.** (2 m.) Znając wzór związku **A1** przedstaw pełny wzór antybiotyku **P**.
- e.** (2 m.) Ile centrów stereogenicznych jest w strukturze antybiotyku **P**? Zaznacz je gwiazdką na wzorze z punktu **d**.
- f.** (1 m.) Jakiego rodzaju wiązanie łączy resztę **A** z pozostałą częścią cząsteczki antybiotyku **P**?
- g.** (2 m.) Jakie jeszcze jedno wiązanie w cząsteczce antybiotyku **P** łatwo ulega hydrolizie?
- h.** (3 m.) Przedłużone działanie antybiotyku **P** uzyskuje się przez aplikowanie go w formie soli utworzonej z pochodną 1,2-diaminoetanu, o strukturze:



Przedstaw budowę związku **B** wiedząc, że jest związkiem symetrycznym o masie cząsteczkowej $240,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, zbudowanym z węgla, wodoru oraz azotu, stosunek liczby atomów węgla do liczby atomów wodoru wynosi 4:5. Związek **B** ulega reakcji z HNO_3 w obecności H_2SO_4 i można otrzymać go w wyniku alkirowania 1,2-diaminoetanu.

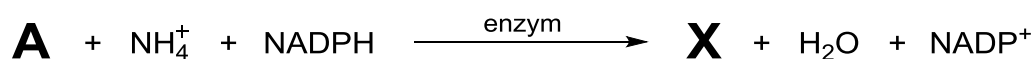
W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

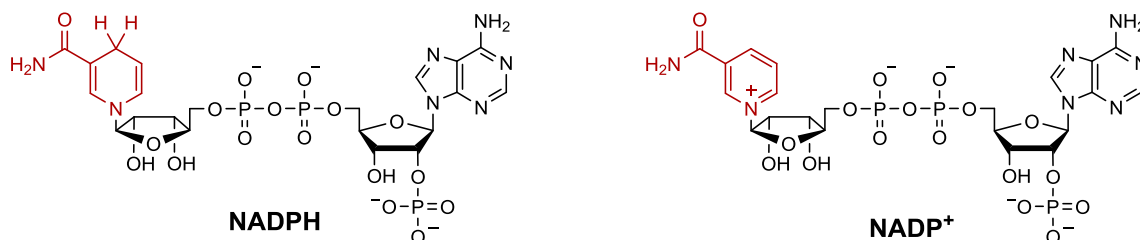
C – 12,01; H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00.

ZADANIE 5

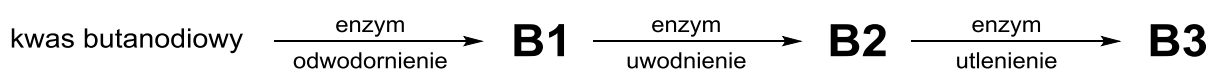
Biosynteza aminokwasów oczami chemika

Pewien naturalny aminokwas **X** jest głównym źródłem grupy aminowej do syntezy pozostałych aminokwasów w organizmach żywych. Aminokwas ten powstaje m.in. w wyniku reakcji związku **A** z jonem NH_4^+ , a następnie redukcji katalizowanej przez odpowiedni enzym (zwany aminotransferazą). W reakcji tej reduktorem jest cząsteczka NADPH, która utlenia się do NADP^+ (cząsteczki tego typu, wiążące się z enzymem i niezbędne do jego aktywności, nazywamy *koenzymami*).

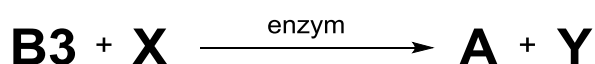




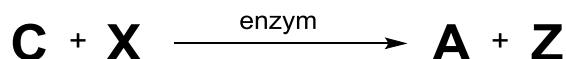
Związek **A** jest produktem pośrednim w cyklu kwasu cytrynowego (tzw. cykl Krebsa), złożonym w formie niejonizowanej z węgla (41,11%_{wag.}), tlenu (54,75%_{wag.}) oraz wodoru i jest homologiem innego ważnego prekursora aminokwasów – związku **B3**, który również bierze udział w cyklu Krebsa, gdzie powstaje w trzech etapach (odwodornienie, uwodnienie, utlenienie) z kwasu butanodiowego (butanodiowego). Związek **B3** można otrzymać w laboratorium chemicznym np. przez katalityczne uwodnienie kwasu acetylenodikarboksylowego. Związek **B1** odbarwia wodę bromową.



Związek **B3** w reakcji z aminokwasem **X** w obecności odpowiedniego enzymu daje związek **A** oraz aminokwas **Y**:



W analogicznej reakcji ze związku **C** powstaje aminokwas **Z** o następującym składzie pierwiastkowym: 40,44%_{wag.} C; 35,91%_{wag.} O; 15,72%_{wag.} N; 7,92%_{wag.} H.



Polecenia:

- a. (8 m.) Narysuj wzory związków **A**, **B1**, **B2**, **B3**, **C**, **X**, **Y** oraz **Z** (bez uwzględniania konfiguracji absolutnej asymetrycznych atomów; możesz przedstawić dowolny sensowny fizycznie stan protonacyjny).
- b. (7 m.) Przedstaw strukturę enancjomerów *D* oraz *L* aminokwasów **X**, **Y** i **Z** w projekcji Fischera i zaznacz symbolem **(N)**, które z nich występują w naturalnych białkach.
- c. (2 m.) Podaj, które z etapów enzymatycznego przekształcenia kwasu butanodiowego do związku **B3** są procesami redoks – która forma koenzymu (utleniona czy zredukowana) występuje po stronie substratów?
- d. (3 m.) Zapisz równania reakcji dysocjacji kwasowo-zasadowej aminokwasu **Z**, wychodząc z roztworu o odczynie kwasowym, przez obojętny, do zasadowego.

Uwaga: Jeśli nie potrafisz zidentyfikować aminokwasów **X**, **Y**, **Z**, wykonaj polecenia **b.** i **d.** dla dowolnych naturalnych aminokwasów (z wyjątkiem glicyny) – za poprawną odpowiedź otrzymasz połowę maksymalnej liczby punktów.

Ocenianie zadań:

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

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

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP I

23.11.2019

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Ścisły zapis iloczynu rozpuszczalności (na przykładzie pierwszej soli) ma następującą postać:

$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2}{c_0^5}$$

w której nawiasy kwadratowe oznaczają stężenie danego indywiduum w stanie równowagi między osadem i (nasyconym) roztworem. Ze względu na podzielenie każdego stężenia przez stężenie standardowe $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ jest to wielkość bezwymiarowa. Dopuszczalny jest także i uznawany za prawidłowy zapis pomijający c_0 :

$$\begin{aligned} K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 & K_{\text{AgI}} &= [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] & K_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 \\ K_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} &= [\text{Co}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2 & K_{\text{HgI}_2} &= [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2 & K_{\text{BaSO}_4} &= [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \\ K_{\text{MgF}_2} &= [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \end{aligned}$$

ponieważ wartość liczbową iloczynu rozpuszczalności nie ulegnie zmianie, jeśli stężenia wszystkich indywiduów będą wyrażone w mol dm^{-3} . Wtedy także obliczane rozpuszczalności molowe będą miały wymiar mol dm^{-3} .

b. Równanie reakcji dysocjacji soli o stechiometrii A_aB_b ma postać:



której odpowiada następujące uproszczone wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{\text{A}_a\text{B}_b} = [\text{A}^{b+}]^a [\text{B}^{a-}]^b$$

Jeżeli rozpuszczalność S oznacza liczbę moli zdysocjowanej soli trudno rozpuszczalnej na 1 dm^3 roztworu, to $[\text{A}^{b+}] = a \cdot S$ oraz $[\text{B}^{a-}] = b \cdot S$, tym samym $K_{\text{A}_a\text{B}_b} = (a \cdot S)^a \cdot (b \cdot S)^b$.

Na przykładzie fosforanu(V) wapnia:

$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3 \cdot S)^3 \cdot (2 \cdot S)^2 = 108 S^5$$

$$\text{Zatem } S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{108}} = 1,13 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Analogicznie, dla pozostałych soli:

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt{K_{\text{AgI}}} = 8,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad S_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2}}{4}} = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2}}{108}} = 8,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad S_{\text{HgI}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{HgI}_2}}{4}} = 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{K_{\text{BaSO}_4}} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad S_{\text{MgF}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{MgF}_2}}{4}} = 2,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{HgI}_2} < S_{\text{AgI}} < S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} < S_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2} < S_{\text{BaSO}_4} < S_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} < S_{\text{MgF}_2}$$

Tym samym szereg substancji wygląda następująco:



- c. W **ogólnym** przypadku sekwencja iloczynów rozpuszczalności **nie jest** tożsama z sekwencją rozpuszczalności molowych, ze względu na różne stechiometryczne składy różnych soli. Wynikają z tego różne zależności funkcyjne (pierwiastki różnych stopni i inne współczynniki liczbowe) między rozpuszczalnością molową i iloczynem rozpuszczalności.

Przykładowo można porównać iloczyny rozpuszczalności i rozpuszczalności molowe jodku srebra(I) i fosforanu(V) wapnia.

$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} < K_{\text{AgI}}$$

Rozpuszczalność molowa fosforanu(V) wapnia $S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{108}}$ jest opisana funkcją o innej postaci matematycznej niż rozpuszczalność molowa jodku srebra(I): $S_{\text{AgI}} = \sqrt{K_{\text{AgI}}}$.

W konsekwencji, w tym przypadku ma miejsce odwrócona, w stosunku do sekwencji iloczynów rozpuszczalności, kolejność molowych rozpuszczalności tych soli: $S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} > S_{\text{AgI}}$.

W przypadku soli o tej samej stechiometrii, kiedy matematyczna relacja między iloczynem rozpuszczalności i rozpuszczalnością molową ma analogiczną postać, sekwencja iloczynów rozpuszczalności jest tożsama z sekwencją rozpuszczalności molowych. Przykładem może być porównanie iloczynów rozpuszczalności i rozpuszczalności molowej jodku srebra(I) i siarczynu(VI) baru.

$$K_{\text{AgI}} < K_{\text{BaSO}_4}$$

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt{K_{\text{AgI}}} \quad S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{K_{\text{BaSO}_4}}$$

$$S_{\text{AgI}}^2 < S_{\text{BaSO}_4}^2 \quad S_{\text{AgI}} < S_{\text{BaSO}_4}$$

- d. W danej temperaturze iloczyn rozpuszczalności wiążący stężenia odpowiednich jonów jest dla danej substancji wartością stałą. Jeśli jednak zostaną wprowadzone dodatkowe jony wspólne z osadem, to ich całkowite stężenie będzie sumą stężenia pochodzącego z dysocjacji osadu i stężenia dodanego (x).

$$K_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot (S + x) = S^2 + S \cdot x$$

Ze względu na stałą wartość iloczynu rozpuszczalności oznacza to zmniejszenie rozpuszczalności osadu S . W ogólnym przypadku obliczenie nowej wartości S wymaga rozwiązania równania kwadratowego. Dotyczy to przypadku, gdy stężenie dodanych jonów siarczanowych(VI) jest porównywalne z rozpuszczalnością BaSO_4 w czystej wodzie. Tak więc, skoro rozpuszczalność siarczanu(VI) baru w czystej wodzie wynosi $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, to dla stężenia dodanego siarczanu(VI) sodu wynoszącego $x_1 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, należy rozwiązać równanie kwadratowe.

$$K_{\text{BaSO}_4} = S_1^2 + S_1 \cdot x_1$$

$$\Delta = \sqrt{b^2 - 4ac} = \sqrt{x_1^2 - 4 \cdot K_{\text{BaSO}_4}}$$

$$S_1 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-x_1 \pm \sqrt{x_1^2 - 4 \cdot K_{\text{BaSO}_4}}}{2}$$

Ostatecznie przyjmujemy rozwiązanie, które ma sens fizyczny, co w tym przypadku oznacza dodatnią wartość stężenia. Zatem, $S_1 = 6,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

W przypadku dodatku siarczanu(VI) sodu o stężeniu $x_2 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (znacznie większego od molowej rozpuszczalności BaSO_4) w pełni uzasadnione jest przybliżenie:

$$K_{\text{BaSO}_4} = S_2 \cdot (S_2 + x_2) \approx S_2 \cdot x_2$$

$$S_2 = \frac{K_{\text{BaSO}_4}}{0,01} = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Obie wartości $S_1 = 6,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz $S_2 = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ są mniejsze od molowej rozpuszczalności siarczanu(VI) baru w czystej wodzie ($1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), co jest zgodne z oczekiwaniami.

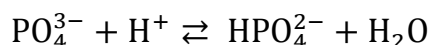
- e. Reakcja hydrolizy fosforanu(V) **zwiększa** rozpuszczalność fosforanów(V) co wynika z tego, iż ubywa w roztworze jonu fosforanowego(V) PO_4^{3-} (na rzecz jonów wodorofosforanowych HPO_4^{2-}) będącego w bezpośredniej równowadze z niezdisocjowaną solą.

Modelowo można przedstawić wpływ hydrolizy jako zjawiska odwrotnego do efektu wspólnego jonu, np. na przykładzie fosforanu(V) wapnia:

$$K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = (3 \cdot S)^3 \cdot (2 \cdot S - y)^2$$

gdzie y oznacza ubytek jonów fosforanowych na skutek hydrolizy prowadzący do większej rozpuszczalności soli w porównaniu do sytuacji bez uwzględnienia reakcji ubocznych.

- f. Dodatek mocnego kwasu przesunie równowagę reakcji hydrolizy w prawo (zmniejszając stężenie jonów hydroksylowych). Uzasadnienie można też oprzeć na reakcji protonowania jonu fosforanowego(V), powiązanej z reakcją hydrolizy poprzez iloczyn jonowy wody.



Zatem samym dodatek mocnego kwasu wpływa na rozpuszczalność soli zawierających jon fosforanowy(V) – dodatek kwasu zmniejsza stężenie jonów fosforanowych(V) w roztworze, a tym samym przesuną położenie równowagi reakcji rozpuszczania w prawo, zwiększając rozpuszczalność soli.

Punktacja:

a. Za podanie wyrażenia na stężeniowy iloczyn rozpuszczalności każdej z wymienionych soli.	7 × 0,5 m.
b. Za obliczenie rozpuszczalności molowej każdej z wymienionych soli wraz z jednostką. Za poprawne uszeregowanie substancji wraz z rosnącą rozpuszczalnością.	7 × (1 – 0,5 – 0) m. 1 – 0,5 – 0 m.
c. Za poprawną odpowiedź ogólną (porównywanie relacji niezależnie od stechiometrii), popartą poprawną parą soli i uzasadnieniem. Za poprawne wskazanie warunków, kiedy porównanie relacji jest możliwe wprost, poparte poprawną parą soli i uzasadnieniem.	3 – 2 – 1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
d. Za obliczenie rozpuszczalności siarczanu(VI) baru w pierwszym roztworze. Za obliczenie rozpuszczalności siarczanu(VI) baru w drugim roztworze. Za porównanie otrzymanych wartości z rozpuszczalnością siarczanu(VI) baru w wodzie.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m. 0,5 m.
e. Za poprawną odpowiedź popartą uzasadnieniem.	1 – 0,5 – 0 m.
f. Za poprawną odpowiedź popartą uzasadnieniem.	1 – 0,5 – 0 m.
RAZEM	27 m.

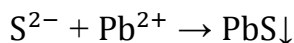
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. W wyniku reakcji rozkładu soli sodowej z tlenowym anionem siarki (związek **A**) powstają dwie inne sole sodowe. Ponieważ czarnym osadem powstającym w reakcji z $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ jest siarczek ołowiu(II), to solą **A1** jest siarczek sodu – Na_2S .

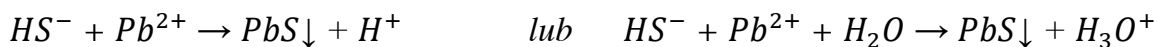
W wyniku reakcji roztworu soli **A2** z azotanem(V) ołowiu(II) powstaje biała sól – siarczan(VI) ołowiu(II), powstająca także na elektrodach w akumulatorach kwasowo-ołowiowych. Związek **A2** to siarczan(VI) sodu – Na_2SO_4 .

Dodatkowym potwierdzeniem jest wydzielanie się gazu o bardzo nieprzyjemnym zapachu (siarkowodoru) przy działaniu mocnym kwasem na mieszaninę produktów rozkładu związku **A**.

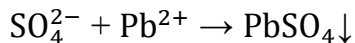
Reakcja pomiędzy roztworem soli **A1** oraz $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zachodzi zgodnie z równaniem reakcji:



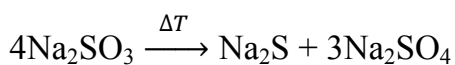
Ponieważ reakcja ta zachodzi w środowisku kwasowym, można również przedstawić zapis dla formy sprotonowanej jonu siarczkowego czyli:



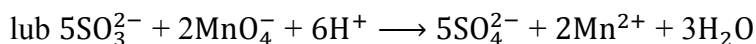
Reakcja pomiędzy roztworem soli **A2** oraz $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zachodzi zgodnie z równaniem:



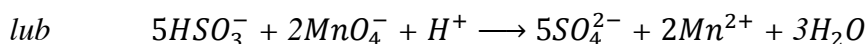
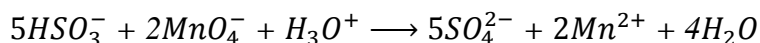
- b.** Sól **A** jest bezwodną solą zawierającą anion o właściwościach redukujących (reakcja z KMnO_4). Ulega ona dysproporcjonacji prowadząc do powstania siarczku oraz siarczanu(VI), zatem solą **A** jest siarczan(IV) sodu ulegający podczas ogrzewania rozkładowi zgodnie z równaniem reakcji:



- c.** $5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O}$



Ponieważ reakcja ta zachodzi w środowisku kwasowym można również przedstawić zapis dla formy sprotonowanej jonu siarczanowego(IV) czyli:



- d.** Masę molową związku **A** można wyznaczyć na podstawie wykonanego oznaczenia manganometrycznego. Ilość moli związku **A** w próbce pobranej do miareczkowania (50 cm^3) wynosi: $\frac{5}{2} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}$, natomiast całkowita ilość moli związku **A** w próbce o masie 2,52 g użytej do przygotowania roztworu wynosi: $n_{\text{A}} = 5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}$. Masa molowa związku wynosi zatem:

$$M_{\text{A}} = \frac{m_{\text{A}}}{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}} = \frac{2,52 \text{ g}}{5 \cdot 35,2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,1136 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ co potwierdza wzór związku A.}$$

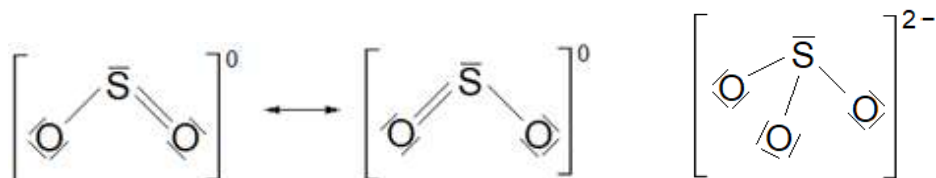
- e.** W wyniku reakcji gazu **X** z roztworem NaOH powstaje siarczan(IV) sodu, zatem gazem **X** jest tlenek siarki(IV) – SO_2 . Potwierdza to również informacja o drażniącym zapachu tego gazu.
- f.** Związkiem **B** jest uwodniony siarczan(IV) cynku – $\text{ZnSO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, zatem podczas jego ogrzewania w pierwszym etapie wydziela się woda. W wyższej temperaturze następuje rozkład anionów siarczanowych(IV) z utworzeniem SO_2 oraz stałego produktu **B1** – związku cynku. Aniony w tym związku są izoelektronowe z anionami siarczkowymi, czyli są to aniony tlenkowe, a związek **B1** to ZnO .

Stopień uwodnienia związku **B** można obliczyć na podstawie ubytku masy obserwowanego podczas prażenia:

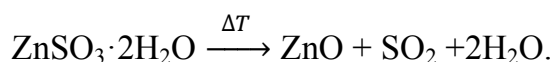
$$x = \frac{M_{\text{ZnO}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{(100 - \Delta m)} - \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{81,39 \text{ g/mol}}{18,02 \text{ g/mol}} \cdot \frac{55,2 \text{ g}}{44,8 \text{ g}} - \frac{64,06 \text{ g/mol}}{18,02 \text{ g/mol}} = 2,0$$

Związek **B** to dwuwodny siarczan(IV) cynku – $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- g. Gazowa cząsteczka SO_2 ma budowę kątową (hybrydyzacja walencyjnych orbitali siarki sp^2), natomiast anion SO_3^{2-} ma budowę przestrzenną (hybrydyzacja walencyjnych orbitali siarki sp^3).



- h. Skład mieszaniny związków **A** i **B** możemy obliczyć na podstawie obserwowanego ubytku masy, który związany jest z dehydratacją i rozkładem tylko soli **B** zgodnie z reakcją:



Zakładając, że masa mieszaniny związków **A** i **B** wynosi 100 g, to ubytek masy związany z dehydratacją oraz rozkładem soli **B** wynosi 36,4 g. Na podstawie stechiometrii powyższej reakcji możemy obliczyć zawartość soli **B** w mieszaninie:

$$\% \text{wag}_B = \frac{\frac{M_{\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta m}{M_{\text{SO}_2} + 2M_{\text{H}_2\text{O}}}}{m_A + m_B} \cdot 100\% = \frac{\frac{181,49 \text{ g/mol} \cdot 36,4 \text{ g}}{64,06 \text{ g/mol} + 2 \cdot 18,02 \text{ g/mol}}}{100 \text{ g}} \cdot 100\% = 66,0\%,$$

$$\text{a } \% \text{wag}_A = 34,0\%.$$

Punktacja:

a. Za podanie wzorów soli A1 i A2 . Za podanie równań reakcji między jonami soli A1 oraz jonami soli A2 a jonami Pb^{2+} .	2 × 1 m. 2 × 1 m.
b. Za podanie równania reakcji rozkładu soli A .	2 – 1 – 0 m.
c. Za podanie w formie jonowej, równania reakcji zachodzącej pomiędzy roztworem soli A z nadmanganianem potasu w środowisku kwasu siarkowego(VI). Za poprawne zbilansowanie powyższego równania reakcji.	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
d. Za potwierdzenie wzoru soli A obliczeniami.	3 – 2 – 1 – 0 m.
e. Za podanie nazwy/wzoru gazu X powstającego w wyniku rozkładu soli B .	1 – 0 m.
f. Za podanie wzoru soli B . Za obliczenia.	1 m. 2 – 1 – 0 m.
g. Za opisanie/porównanie budowy przestrzennej cząsteczki gazu X oraz anionu soli B . Za narysowanie wzoru elektronowego cząsteczki gazu X (z zaznaczeniem struktur rezonansowych) oraz anionu soli B .	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
h. Za obliczenie składu mieszaniny związków A i B .	4 – 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	24 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. $n_{\text{przed}} = 6 \text{ moli}$

$$p_{\text{przed}} = \frac{n_{\text{przed}} \cdot RT}{V}$$

$$p_{\text{przed}} = 6,0 \text{ bar}$$

- b. Po ustaleniu równowagi ciśnienie **zmalowało**. Uzasadnienie: (i) porównać ciśnienie z punktu a. i ciśnienie podane w zadaniu lub (ii) uzasadnić, że w wyniku reakcji tworzy się mniej moli gazu, co powoduje spadek ciśnienia.

c.

	SO ₂	O ₂	SO ₃
n_{przed}	4	2	0
Δn	-2x	-x	+2x
$n_{\text{równ}}$	4-2x	2-x	2x

$$n_{\text{crówn}} = 6-x$$

$$n_{\text{crówn}} = \frac{p_1 V}{RT}$$

$$n_{\text{crówn}} = 5 \text{ moli}$$

$$x = 1 \text{ mol}$$

SO ₂	O ₂	SO ₃
2,0 mole	1,0 mol	2,0 mole

d. $p_{\text{równ O}_2} = \frac{n_{\text{równ O}_2} RT}{V}$

Analogicznie dla SO₂ i SO₃.

SO ₂	O ₂	SO ₃
2,0 bar	1,0 bar	2,0 bar

e. $K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)}$, gdzie p° – ciśnienie standardowe

f. $K_p = 1,0$ (lub 0,9 w zależności od przyjętych zaokrągleń)

- g. Dodanie helu nie wpłynie na liczbę moli reagentów w stanie równowagi.

SO ₂	O ₂	SO ₃
2,0 mola	1,0 mola	2,0 mola

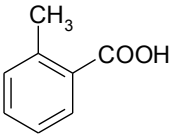
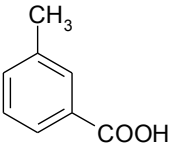
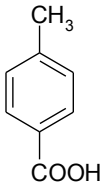
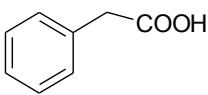
- h.** Po dodaniu 8 moli tlenu całkowita liczba moli w stanie równowagi (n_{crown}) będzie wynosić $13-x_3$.
Przy ciśnieniu 12,5 bar x_3 wynosi 0,5 mola, więc ilości moli gazów wynoszą:

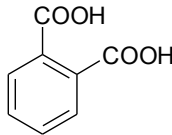
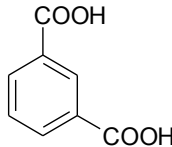
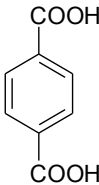
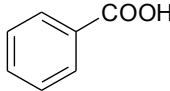
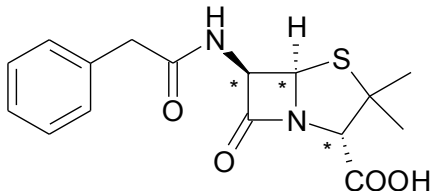
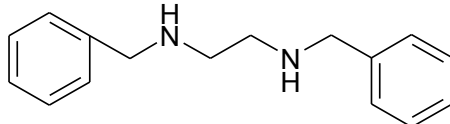
SO ₂	O ₂	SO ₃
$2 - 2x_3$	$9 - x_3$	$2 + 2x_3$
1,0 mola	8,5 mola	3,0 mola

Punktacja:

a. Za poprawny tok rozumowania, wynik prawidłowo zaokrąglony.	3 – 2 – 1 – 0 m.
b. Za poprawną odpowiedź i uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m.
c. Za każdy prawidłowy wynik (prawidłowo zaokrąglony).	3 × 1 m.
d. Za każdy prawidłowy wynik (prawidłowo zaokrąglony).	3 × 1 m.
e. Za poprawną postać wyrażenia na K .	1 – 0 m.
f. Za poprawne obliczenie K .	2 – 1 – 0 m.
g. Za poprawne obliczenia.	2 – 1 – 0 m.
h. Za poprawne obliczenia.	2 – 1 – 0 m.
RAZEM	18 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

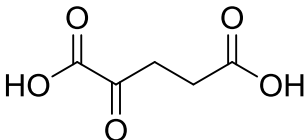
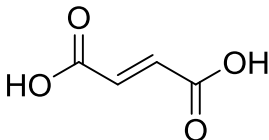
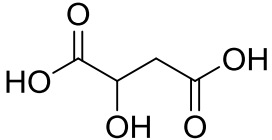
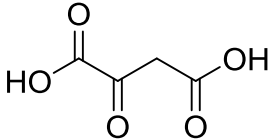
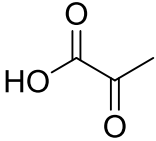
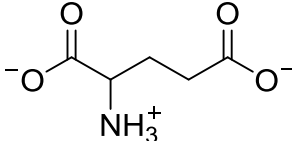
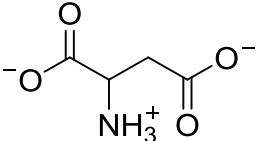
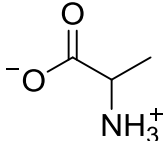
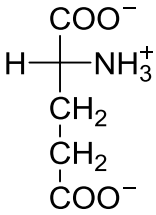
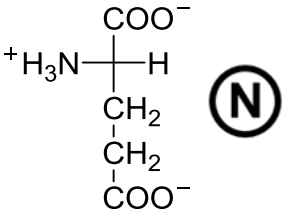
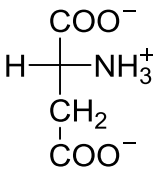
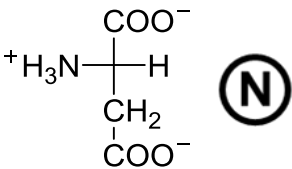
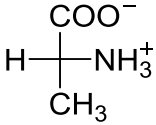
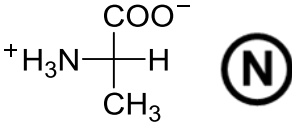
a.	Obliczenie stosunku wagowego pierwiastków w próbce : węgiel: 44,01 g CO₂ zawiera 12,01 g C stąd w próbce - $12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,88 \text{ g} / 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,24 \text{ g C}$; wodór: 18,016 g H₂O zawiera $2 \times 1,008 \text{ g H}$ stąd w próbce - $2 \times 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,18 \text{ g} / 18,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,02 \text{ g H}$; tlen: $0,34 \text{ g} - (0,24 \text{ g} + 0,02 \text{ g}) = 0,08 \text{ g O}$. Skład związku w molach: C – $0,24 \text{ g} / 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,02 \text{ mola}$; H – $0,02 \text{ g} / 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,02 \text{ mola}$; O – $0,08 \text{ g} / 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,005 \text{ mola}$. Stosunek C:H:O w związku A1 wynosi 0,02:0,02:0,005 czyli 4:4:1 lub wielokrotność. Warunki zadania spełnia związek o wzorze sumarycznym C₈H₈O₂.			
b.				

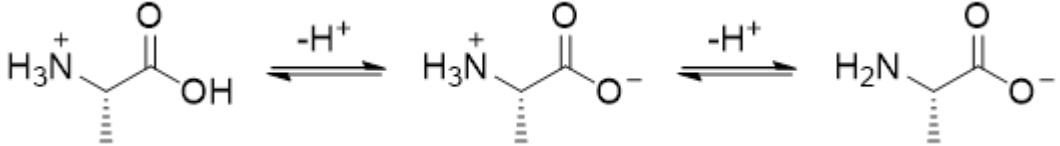
c.				
d.				e. Związek posiada 3 centra stereogeniczne, jak zaznaczono na rysunku w punkcie d .
f. Wiązanie amidowe (lub peptydowe)				g. Bardzo podatne na hydrolizę jest wiązanie amidowe (laktamowe) w czterocząłkowym pierścieniu antybiotyku P .
h.				

Punktacja:

a. Za przedstawienie prawidłowego wzoru sumarycznego związku A1 . Za przedstawienie obliczeń uzasadniających wzór sumaryczny związku A1 .	1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
b. Za przedstawienie wzorów wszystkich izomerycznych związków o wzorze sumarycznym $C_8H_8O_2$ spełniających warunki zadania	4×1 m.
c. Za narysowanie wzorów produktów utlenienia izomerycznych związków z punktu b .	$4 \times 0,5$ m.
d. Za przedstawienie pełnego wzoru antybiotyku P	2 – 0 m.
e. Za podanie prawidłowej liczby centrów stereogenicznych w antybiotyku P . Za zaznaczenie centrów stereogenicznych na wzorze w punkcie d .	0,5 m. $3 \times 0,5$ m.
f. Za podanie nazwy wiązania łączącego resztę A z pozostałą częścią cząsteczki antybiotyku P .	1 – 0 m.
g. Za prawidłowe wskazanie na wzorze lub słowne określenie innego wiązania podatnego na hydrolizę w cząsteczce antybiotyku P .	2 – 0 m.
h. Za narysowanie wzoru związku B .	3 – 0 m.
RAZEM	20 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.	A		B1	 <i>Izomer Z również jest punktowany</i>
	B2		B3	
	C		X	
	Y		Z	
b.	enancjomery <i>D</i>		enancjomery <i>L</i>	
X				
Y				
Z				

c.	Przekształcenie	Forma redoks koenzymu
	kwask butanodiowy → B1	Utleniona
	B2 → B3	Utleniona
d.		

Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów szkieletowych związków A , B1 , B2 , B3 , C , X , Y oraz Z .	8 × 1 m.
b. Za poprawne narysowanie wzorów enancjomerów <i>D</i> oraz <i>L</i> aminokwasów X , Y i Z w projekcji Fischera. Za wskazanie enancjomerów <i>L</i> .	6 × 1 m. 1 – 0 m.
c. Za wskazanie odpowiednich przekształceń. Za wskazanie form utlenionych.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
d. Za podanie równania reakcji dysocjacji kwasowo-zasadowej aminokwasu Z .	3 × 1 m.
RAZEM	20 m.