



ETAP I

18.12.2020

Zadania teoretyczne (I)

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 10:00 – 12:00

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

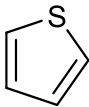
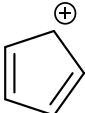
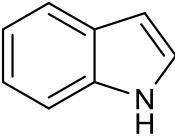
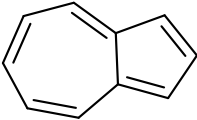
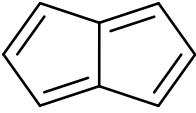
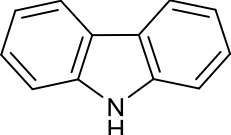
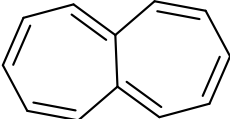
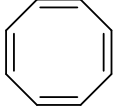
PUNKTACJA KOŃCOWA: wszystkie zadania po **25 pkt.**, łącznie **100 pkt.**

ZADANIE 1

Aromatyczność

Polecenia:

- a.* (16 m.) Na podstawie tabeli sprawdzania aromatyczności, określ czy podane poniżej związki są aromatyczne.

 tiofen	 kation cyklopentadienylowy	 indol	 azulen
 pentalen	 karbazol	 heptalen	 cyklooktatetraen

- b.* (1 m. za dodatkową strukturę rezonansową dla każdego związku aromatycznego) Dla związków aromatycznych z punktu *a.* narysuj co najmniej jedną dodatkową strukturę rezonansową (o ile jest to możliwe).
- c.* (3 m.) Wymień te związki z powyższych, które według Ciebie nie będą miały płaskiej geometrii i wyjaśnij w 1-2 zdaniach dlaczego.

- d.* (2 m.) Stabilizujący efekt delokalizacji wiązań chemicznych (rezonans chemiczny) może zostać przedstawiony ilościowo jako różnica energii pomiędzy układem aromatycznym a teoretycznym układem zawierającym tego samego typu wiązania, który nie ma delokalizacji elektronów. Wartość takiej energii stabilizacji może zostać wyznaczona eksperymentalnie np. na podstawie różnic w ciepłach kolejnych reakcji uwodornienia benzenu. Dla benzenu tak wyznaczona energia stabilizacji względem teoretycznego cykloheksatrienu wynosi 152 kJ/mol, natomiast analogicznie wyznaczona energia stabilizacji dla furanu (analogu tiofenu, zawierającego atom O zamiast S) wynosi ok. 88 kJ/mol. Na podstawie różnic w strukturach benzenu i furanu wyjaśnij krótko skąd może się brać taka różnica.

ZADANIE 2

Azotany(V)

Azotany(V) występują w przyrodzie w postaci minerałów takich jak nitrokalit (KNO_3) czy nitronatryt (NaNO_3). Są również syntetyzowane na skalę przemysłową, gdyż znajdują szereg zastosowań np. w rolnictwie są stosowane jako nawozy dostarczające azot, w przemyśle spożywczym są używane do konserwowania mięsa, a w pirotechnice wykorzystywane są jako utleniacze.

Sól **A** jest azotanem(V) pewnego litowca i potocznie jest nazywana saletrą chilijską. Roztwór tej soli wprowadzony do płomienia palnika gazowego barwi go na intensywnie żółtopomarańczowo. Sól **B** będąca składnikiem wielu materiałów wybuchowych jest na tyle wybuchowa, że niejednokrotnie powodowała tragiczne w skutkach katastrofy. 4 sierpnia 2020 roku doszło do wybuchu 2750 ton soli **B** w porcie morskim w Bejrucie, co doprowadziło do śmierci około 200 osób i pozbawiło dachu nad głową około 300 000 osób. Po rozpuszczeniu soli **B** zbudowanej również z anionów azotanowych(V) w wodzie, po dodaniu do roztworu wodorotlenku sodu i ogrzaniu, wydziela się gaz **C** o charakterystycznym drażniącym zapachu, który powoduje zabarwienie zwilżonego papierka uniwersalnego na niebiesko.

Sól **A** ogrzewana do temperatury około 650°C rozkłada się z utworzeniem gazu **E** oraz soli **D**, która odbarwia roztwór KMnO_4 o odczynie kwasowym. Rozkład termiczny soli **B** prowadzi do różnych produktów w zależności od temperatury. W temperaturze 180°C powstają jedynie dwa gazy **F** i **G**, zaś w temperaturze 260°C powstają gazy **E**, **G** i **H**. Gaz **G** wykrapla się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 100°C , a gaz **H** jest składnikiem powietrza o najwyższej zawartości molowej. Gaz **F**, zwany gazem rozweselającym, nie reaguje z wodą, a jego cząsteczka jest izoelektronowa z cząsteczką dwutlenku węgla.

Polecenia:

- a.* (2 m.) Podaj wzory sumaryczne soli **A** i **B**.
- b.* (2 m.) Zapisz w postaci jonowej skróconej równanie reakcji chemicznej powodującej zabarwienie wilgotnego papierka uniwersalnego przez gaz **C**.
- c.* (3 m.) Zapisz wzory elektronowe Lewisa jonów, z których zbudowana jest sól **B**. Jeśli to konieczne uwzględnij wszystkie struktury rezonansowe.
- d.* (3 m.) Naszkicuj i omów budowę przestrzenną jonów tworzących sól **B**. Porównaj ze sobą długości wiązań występujących w anionie.
- e.* (5 m.) Podaj nazwy i wzory sumaryczne substancji **D-H**.
- f.* (4 m.) Zapisz wzory elektronowe Lewisa substancji **E-H**.
- g.* (3 m.) Naszkicuj i omów budowę przestrzenną związków **F** i **G**.
- h.* (3 m.) Zapisz w formie jonowej skróconej równanie reakcji chemicznej soli **D** z roztworem nadmanganianu potasu o odczynie kwasowym. Wskaż utleniacz i reduktor.
- i.* (3 m.) Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji rozkładów termicznych soli **A** oraz soli **B** zachodzące w różnych temperaturach.
- j.* (6 m.) Oblicz gęstość mieszaniny gazowych produktów, która powstaje po rozkładzie soli **B** w temperaturze 260°C, umieszczonej w pewnym naczyniu z tłokiem w temperaturze 260°C i pod ciśnieniem 1,00 bar. Oblicz również, ile wynosi gęstość mieszaniny gazowych produktów tej reakcji po ochłodzeniu do temperatury 25,0°C i po takiej korekcie położenia tłoka, że ciśnienie w naczyniu znowu wynosi 1,00 bar.

Stała gazowa $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 1 bar = 10^5 Pa. 0°C = 273,15 K.

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

H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00; Na – 22,99; K – 39,10; Rb – 85,47; Cs – 132,90; Fr – 223,02.



ETAP I

18.12.2020

Zadania teoretyczne (II)

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 12:30 – 14:30

ZADANIE 3

Ocena trwałości związku chemicznego jako problem termodynamiczno-kinetyczny

Jednym z kryteriów oceny stabilności związku chemicznego jest określenie znaku i wartości standardowej molowej entalpii swobodnej jego tworzenia

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T \Delta_f S^\ominus$$

gdzie $\Delta_f H^\ominus$ i $\Delta_f S^\ominus$ to odpowiednio standardowa molowa entalpia i entropia tworzenia związku w temperaturze T . Związek chemiczny jest tym trwalszy termodynamicznie, im wartość standardowej molowej entalpii swobodnej jego tworzenia jest bardziej ujemna. Entalpia tworzenia NaH z pierwiastków jest trudna do wyznaczenia w sposób bezpośredni, dlatego, aby określić jego trwałość, przeprowadzono serię eksperymentów:

- I. stały sól przeprowadzono w postać pary,
- II. parę sodu zjonizowano otrzymując jony Na^+ ,
- III. z gazowego wodoru utworzono jony wodorkowe,
- IV. z jonów Na^+ i H^- utworzono kryształ wodoru sodu.

Dla każdego eksperymentu określono efekt energetyczny przebiegającego procesu. Analogiczne eksperymenty przeprowadzono dla neonu cezu i azotku sodu. Uzyskane wyniki przedstawione są w Tabeli 1.

Tabela 1. Wartości standardowych entalpii otrzymane w eksperymentach I, II, III i IV dla CsNe, NaH i NaN_3 . Wyniki podano w kJ na 1 mol substratu, $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$ ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)

badany układ eksperyment	CsNe	NaH	NaN_3
I	78	108	
II	376	496	
III	110	290	95
IV	-483	-802	-725

Polecenia:

- a.** (6 m.) Zapisz równania procesów zachodzących w serii eksperymentów I, II, III i IV dla NaH oraz NaN_3 . Uwzględnij stany skupienia reagentów.
- b.** (4 m.) Zapisz równania procesów zachodzących w serii eksperymentów I, II, III i IV dla CsNe. Uwzględnij stany skupienia reagentów.
- c.** (9 m.) Korzystając z danych z Tabeli 1 oblicz standardowe entalpie tworzenia 1 mola stałego CsNe, NaH i NaN_3 . Wynik podaj w kilodżulach z dokładnością do 1 kJ.

Tabela 2. Wartości standardowych entropii tworzenia CsNe, NaH i NaN_3 .

$$T = 298 \text{ K}, p = 1 \text{ bar}$$

związek chemiczny	$\Delta_f S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
CsNe	-135
NaH	-76
NaN_3	-263

- d.** (6 m.) Korzystając z danych z Tabeli 2, oblicz standardową entalpię swobodną tworzenia 1 mola stałego CsNe, NaH i NaN_3 z pierwiastków w temperaturze $T = 298 \text{ K}$. Wynik podaj w kilodżulach z dokładności do 1 kJ.
- e.** (5 m.) Na podstawie wyników uzyskanych w podpunkcie **d.** oceń względną trwałość termodynamiczną neonku cezu, wodoru sodu i azydki sodu. Następnie, porównując wyniki dla NaH i NaN_3 wyjaśnij, czy na podstawie znaku $\Delta_f G^\ominus$ można jednoznacznie ocenić, czy dana substancja będzie trwała w danych warunkach. Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE 4

Izomeria i sześcioczłonowe związki organiczne

Struktury cykliczne, a w szczególności pierścienie sześcioczłonowe występują powszechnie w wielu związkach organicznych. Są wśród nich pochodne cykloheksanu, benzenu oraz wiele związków heterocyklicznych.

I. Węglowodory **A**, **B**, **C** i **D** zawierają pierścień sześcioczłonowy a ich masa molowa wynosi $106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wszystkie cząsteczki są achiralne i tylko **D** reaguje z HBr. Natomiast związki **A**, **B** i **C** reagują z mieszaniną stężonych kwasów azotowego i siarkowego. W przypadku nitrowania **A** powstaje tylko jeden produkt zawierający 9,27%_{mas} azotu, z **B** tworzą się dwa związki z taką samą zawartością azotu, natomiast dla **C** możliwe są trzy izomery, ale jeden powstaje w niewielkich ilościach.

Wyczerpująca redukcja związków **A**, **B**, **C** i **D** wodorem na katalizatorze platynowym (PtO_2) prowadzi do produktów zawierających 85,71%_{mas} węgla, przy czym w przypadku uwodornienia **C** i **D** powstaje ten sam produkt **E**, którego cząsteczki są achiralne. Spośród wymienionych związków najłatwiej zdeprotonować **D**, jednak wymaga to użycia mocnej zasady (np. amidku sodu). Dodanie jodku metylu do tak wygenerowanego odczynnika prowadzi do produktu **F** o masie molowej $120 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II. Związki **G**, **H**, **I** i **J** to węglowodory pochodne cykloheksanu o masie molowej $110 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, które zawierają jedną grupę metylową (CH_3) i tylko związek **J** jest chiralny. Wszystkie reagują z bromem (Br_2) ale tylko z **G** powstają achiralne produkty **K**. W wyniku ozonolizy tych węglowodorów, produkty o takiej samej masie molowej uzyskano z **G** i **J**, natomiast produkt o najwyższej masie molowej **L**, wynoszącej $142 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, powstał z **I**. Wiadomo również że uwodornienie związku **J** daje ten sam produkt/produkty, który uzyskano w wyniku redukcji (H_2 , PtO_2) węglowodoru **B**.

III. Związek **M** jest pochodną cykloheksanu o masie molowej $98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Analiza elementarna wykazała że zawiera 73,47%_{mas} węgla, a jedyne produkty spalania są CO_2 i H_2O . Związek **M** reaguje z OsO_4 (reakcja *syn*-dihydroksylacji) w wyniku czego powstaje mieszanina dwóch diastereoizomerów **N** i **O** o masie molowej $132 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, z których tylko **N** jest chiralny.

Informacje pomocnicze: W wyniku ozonolizy but-2-enu w typowych warunkach (np. reakcja zakończona dodatkiem cynku lub siarczku dimetylu) powstaje aldehyd octowy. Natomiast w reakcji (*E*)-but-2-enu z OsO_4 powstaje wyłącznie chiralny (racemiczny) produkt o masie molowej $90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zawierający dwie grupy hydroksylowe.

Polecenia:

- a.** (10 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **F**.
- b.** (11 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **G** – **L**. W przypadku **K** podaj wszystkie możliwe izomery.
- c.** (7 m.) Podaj wzór sumaryczny związku **M** oraz narysuj odpowiadające mu wszystkie możliwe wzory strukturalne zawierające sześcioczłonowy pierścień zbudowany z atomów węgla (bez uwzględniania stereoizomerów oraz niezależnie od tego czy reagują z OsO_4).
- d.** (5 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **M**, **N** i **O** uwzględniając również wszystkie możliwe enancjomery.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 12,0, H: 1,0, O: 16,0.



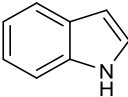
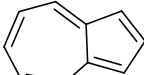
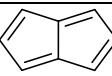
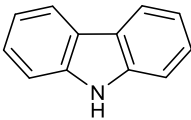
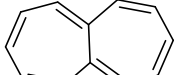
ETAP I

18.12.2020

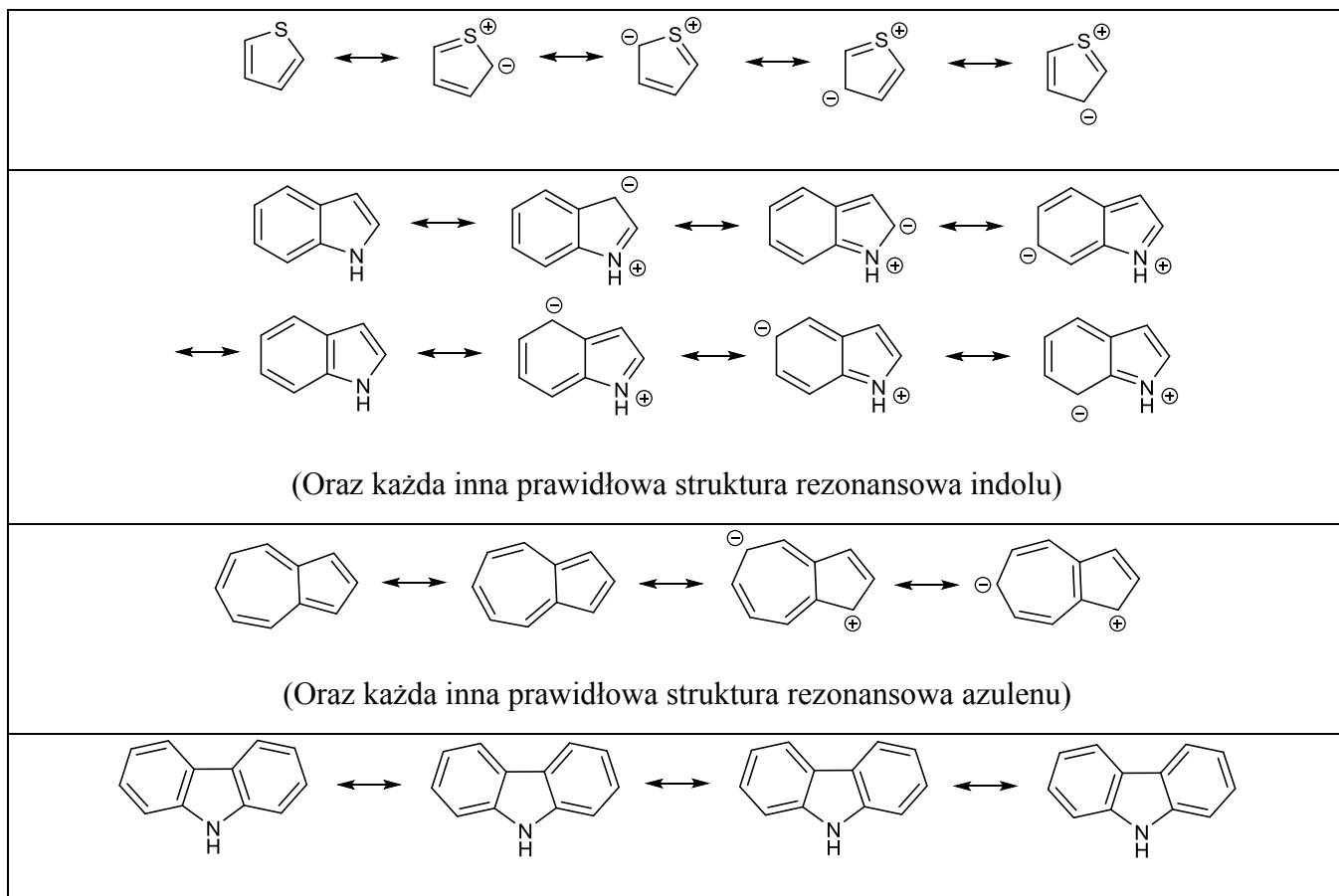
Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

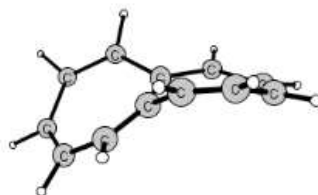
a.

struktura	cykliczny	sprężone wiązania wielokrotne	wiązania π	wolne pary elektronów π	elektrony π	$4n+2$	aromatyczny
 tiofen	tak	tak	2	1	6	tak ($n=1$)	tak
 kation cyklopentadienylowy	tak	tak	2	0	4	nie	nie
 indol	tak	tak	4	1	10	tak ($n=2$)	tak
 azulen	tak	tak	5	0	10	tak ($n=2$)	tak
 pentalen	tak	tak	4	0	8	nie	nie
 karbazol	tak	tak	6	1	14	tak ($n=3$)	tak
 heptalen	tak	tak	6	0	12	nie	nie
 cyklooktatetraen	tak	tak	4	0	8	nie	nie

b.



- c. O brak płaskiej struktury można podejrzewać cząsteczki / układy chemiczne, które są antyaromatyczne oraz niearomatyczne. W tym pierwszym przypadku antyaromatyczność destabilizuje cząsteczkę, która często, aby uniknąć destabilizacji, zmienia kształt i przyjmuje wygiętą konformację, co powoduje zerwanie układu oddziałujących ze sobą elektronów/wiązań. W przypadku rozważanych układów można sądzić, że płaskiej struktury nie będą miały kation cyklopentadienylowy, pentalen, heptalen oraz cyklooktatetraen. W rzeczywistości płaskiej geometrii nie będą miały tylko heptalen i cyklooktatetraen, ponieważ kation cyklopentadienylowy oraz pentalen są zbyt sztywne, aby się odkształcić od płaskiej struktury (sztywność wynika z rozmiarów pierścienia – im mniejszy pierścień tym bardziej sztywny).



Rys. Trójwymiarowa struktura heptalenu.

- d.* Różnica w energiach stabilizacji pomiędzy benzenem a furanem wynika z różnej „chęci” oddawania elektronów π do układu sprzężonych wiązań podwójnych, którego miarą może być elektroujemność. Ponieważ atom O jest **bardziej elektroujemny** od C, silniej przyciąga elektrony (czyli mniej chętnie oddaje swoje elektrony), co powoduje mniejszą stabilność takiego układu i w efekcie niższą energię stabilizacji furanu. Innym wyjaśnieniem może być **różnica energii orbitali C oraz O** lub **różnica w rozmiarach atomów C oraz O**.

Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawne wypełnienie tabeli dla każdego związku.	$8 \times 2 - 1 - 0$ m.
<i>b.</i> Za narysowanie dodatkowej struktury rezonansowej.	4×1 m.
<i>c.</i> Za podanie dwóch związków. Za poprawne uzasadnienie.	2×1 m. 1 m.
<i>d.</i> Za poprawne uzasadnienie.	2 m.
RAZEM	25 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

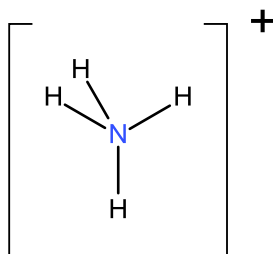
- a.* Wzory sumaryczne soli **A** i **B**:

sól	wzór sumaryczny
A	NaNO_3
B	NH_4NO_3

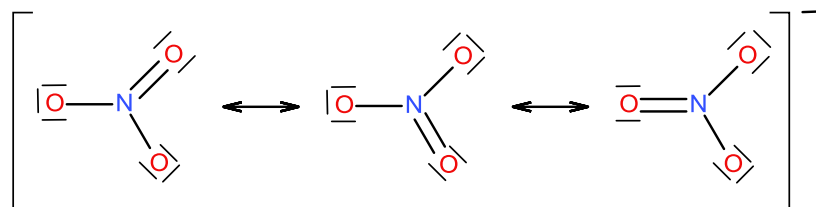
Kationem w soli A jest Na^+ , ponieważ barwi on płomień palnika na intensywnie żółtopomarańczową barwę, natomiast obserwacje przedstawione w treści zadania pozwalają zidentyfikować gaz C jako amoniak i stąd kation występujący w soli B jako kation amonowy.

- b.* $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

- c.* Wzór elektronowy kationów amonowych:



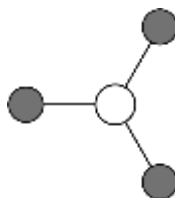
Wzór elektronowy anionów azotanowych(V):



d. Kationy amonowe mają budowę tetraedryczną (biała kula oznacza atom azotu a czarne kule atomy wodoru):



natomiast aniony azotanowe(V) mają budowę płaską trójkątną i wszystkie wiązania N–O są takiej samej długości (biała kula oznacza atom azotu a szare kule atomy tlenu):



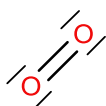
e. Wzory i nazwy substancji **D-H**:

substancja	wzór sumaryczny	nazwa
D	NaNO_2	azotan(III) sodu (lub azotyn sodu)
E	O_2	tlen (lub ditlen)
F	N_2O	tlenek azotu(I) (lub podtlenek azotu)
G	H_2O	woda
H	N_2	azot

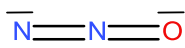
Tok rozumowania: Z treści zadania (reakcja z nadmanganianem potasu w środowisku kwasowym) wynika, że solą **D** jest azotan(III) sodu NaNO_2 . Wobec tego gazem **E** musi być tlen O_2 . Substancją **G** jest para wodna o temperaturze skraplania równej 100°C , a gaz rozwesalający **F** to tlenek azotu(I) N_2O . Gazem **H** o najwyższej zawartości molowej w powietrzu jest azot N_2 .

f. Wzory elektronowe Lewisa substancji **E-H**:

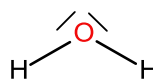
E



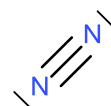
F



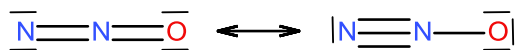
G



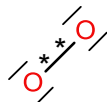
H



W przypadku tlenku azotu(I) można zapisać dwie struktury rezonansowe, z których pierwsza jest zdecydowanie bardziej istotna niż druga:



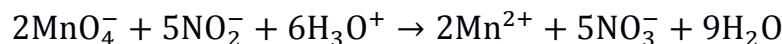
Powyższy wzór Lewisa cząsteczki ditlenku nie oddaje faktu, iż w stanie podstawowym cząsteczka ta jest dirodnikiem. Dopiero zastosowanie teorii orbitali molekularnych pozwala to wyjaśnić. Oceniany na maksymalną liczbę marek będzie także wzór Lewisa uwzględniający ten fakt:



g. Cząsteczka tlenku azotu(I) jest liniowa, a cząsteczka wody ma budowę kątową

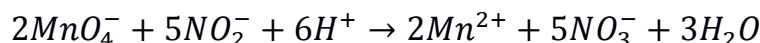


h. Reakcja azotanu(III) sodu z roztworem KMnO_4 o odczynie kwasowym:

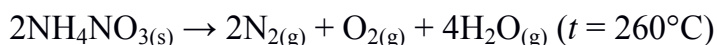
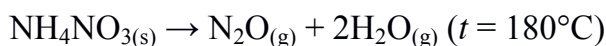


utleniacz: MnO_4^- ; reduktor: NO_2^- .

Na maksymalną liczbę punktów będzie oceniany również następujący zapis:



i. $2\text{NaNO}_{3(s)} \rightarrow 2\text{NaNO}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)}$



Punkty należy przyznawać jedynie za reakcje z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.

j. W celu obliczenia gęstości gazu można przekształcić równanie Clapeyrona:

$$pV = nRT$$

$$pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow \frac{pM}{RT} = \frac{m}{V} = \rho$$

Z przekształconego równania Clapeyrona wynika zatem, że w danych warunkach temperatury i ciśnienia gęstość gazu doskonałego zależy jedynie od jego masy molowej. Policzmy masę jednego mola mieszaniny gazów powstającej w wyniku rozkładu azotanu(V) amonu w temperaturze 260°C . Mieszanina ta składa się z azotu, tlenu i pary wodnej w stosunku molowym odpowiednio 2:1:4. Masa molowa (czyli masa 1 mola) tej mieszaniny wynosi:

$$M = \frac{2M_{N_2} + M_{O_2} + 4M_{H_2O}}{2 + 1 + 4}$$

$$M = \frac{2 \cdot 14,00 + 32,00 + 4 \cdot 18,016}{7} = 22,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stąd gęstość tej mieszaniny w 260°C, czyli 533,15 K wynosi:

$$\rho = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 22,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 533,15 \text{ K}} = 516 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 0,516 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Po ochłodzeniu do temperatury 25,0°C, czyli 298,15 K, i korekcie objętości naczynia tak, żeby ciśnienie mieszaniny wynosiło 1,00 bar, para wodna ulegnie wykropleniu i mieszanina gazowa składać się będzie jedynie z azotu i tlenu w stosunku molowym 2:1. Masa molowa takiej mieszaniny wynosi:

$$M = \frac{2 \cdot 14,00 + 32,00}{3} = 29,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

i jej gęstość:

$$\rho = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 29,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 1183 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 1,18 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Punktacja:

a. Za poprawne wzory sumarycznych soli A i B .	2 – 1 – 0 m.
b. Za poprawną reakcję w formie jonowej skróconej.	2 – 1 – 0 m.
c. Za poprawny wzór Lewisa kationu amonowego. Za poprawny wzór Lewisa anionu azotanowego(V) z uwzględnieniem wzorów mezomerycznych.	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
d. Za poprawny rysunek i omówienie budowy przestrzennej jonów. Za poprawne porównanie długości wiązań w anionie.	2 × (1 – 0,5 – 0) m. 1 – 0 m.
e. Za poprawne wzory sumarycznych i nazwy substancji D-H .	5 × (1 – 0,5 – 0) m.
f. Za poprawne wzory Lewisa substancji E-H .	4 × (1 – 0) m.
g. Za poprawny rysunek i opis budowy przestrzennej substancji F . Za poprawny rysunek i opis budowy przestrzennej substancji G .	2 – 1 – 0 m. 1 – 0,5 – 0 m.
h. Za poprawne równanie reakcji w formie jonowej skróconej. Za poprawne wskazanie utleniacza i reduktora.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0,5 – 0 m.
i. Za poprawne równania reakcji rozkładu (tylko z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi).	3 × (1 – 0) m.
j. Za poprawne obliczenie gęstości mieszaniny w temperaturze 260°C. Za spostrzeżenie o wykropleniu pary wodnej. Za poprawne obliczenie gęstości mieszaniny w temperaturze 25°C.	3 – 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	34 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

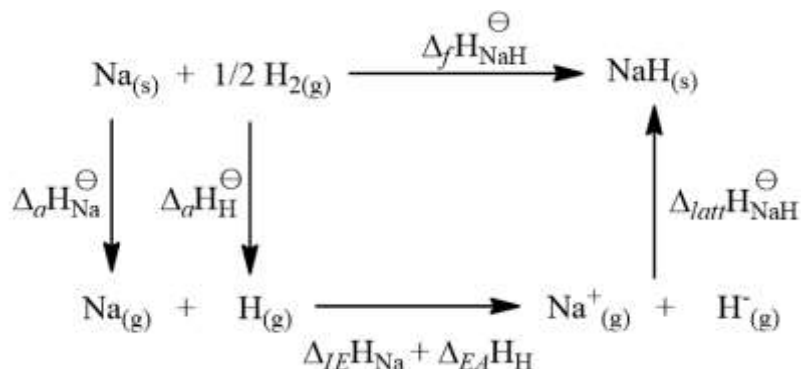
a.

eksperyment	reakcja
I	$\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$
II	$\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$
III (NaH)	$\text{H}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}^-_{(g)}$
III (NaN_3)	$3\text{N}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{N}_3^-_{(g)}$
IV (NaH)	$\text{Na}^+_{(g)} + \text{H}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaH}_{(s)}$
IV (NaN_3)	$\text{Na}^+_{(g)} + \text{N}_3^-_{(g)} \rightarrow \text{NaN}_{3(s)}$

b.

eksperyment	Reakcja
I	$\text{Cs}_{(s)} \rightarrow \text{Cs}_{(g)}$
II	$\text{Cs}_{(g)} \rightarrow \text{Cs}^+_{(g)} + e^-$
III	$\text{Ne}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Ne}^-_{(g)}$
IV	$\text{Cs}^+_{(g)} + \text{Ne}^-_{(g)} \rightarrow \text{CsNe}_{(s)}$

c. Efekty energetyczne procesów opisanych z zadaniu można przedstawić na przykładzie wodorku sodu w postaci poniższego cyklu termodynamicznego,



gdzie:

$\Delta_f H_{\text{NaH}}^\ominus$ – standardowa molowa entalpia tworzenia NaH,

$\Delta_a H_{\text{Na}}^\ominus / \Delta_a H_{\text{H}}^\ominus$ – entalpie przeprowadzenia pierwiastków w stan jednoatomowych gazów,

$\Delta_{IE} H_{\text{Na}} / \Delta_{EA} H_{\text{H}}$ – molowe entalpie utworzenia jonów Na^+ i H^- ,

$\Delta_{latt} H_{\text{NaH}}^\ominus$ – standardowa molowa entalpia tworzenia stałego NaH z jonów.

Korzystając z powyższego diagramu otrzymujemy, że:

standardowa entalpia tworzenia 1 mola stałego neonku cezu wynosi +81 kJ,

($78 + 376 + 110 - 483 = 81$ [kJ/mol])

standardowa entalpia tworzenia 1 mola stałego wodorku sodu wynosi –53 kJ,

$$(108 + 496 + \frac{1}{2} \cdot 290 - 802 = -53 \text{ [kJ/mol]})$$

standardowa entalpia tworzenia 1 mola stałego azydku sodu wynosi +22 kJ.

$$(108 + 496 + \frac{3}{2} \cdot 95 - 725 = 22 \text{ [kJ/mol]}).$$

d.

związek chemiczny	$\Delta_f G^\ominus$ / kJ
CsNe	+121
NaH	-30
NaN ₃	+100

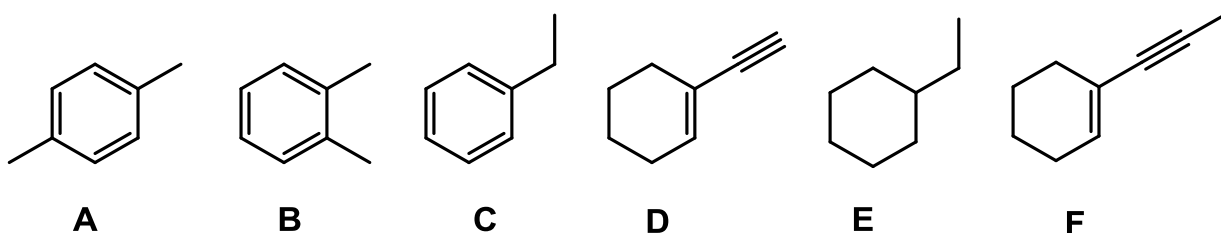
e. Jeśli $\Delta_f G^\ominus < 0$, to związek jest termodynamicznie trwały, czego przykładem jest wodorek sodu. Jeśli $\Delta_f G^\ominus > 0$, związek jest termodynamicznie nietrwały i z tego punktu widzenia nie powinien istnieć, ale może być trwały kinetycznie, tzn. do jego termodynamicznie uzasadnionego rozpadu konieczne jest dostarczenie energii dla pokonania energii aktywacji tego procesu. Neonek cezu i azydek sodu są termodynamicznie nietrwałe, ale azydek sodu jest stabilny w warunkach laboratoryjnych ze względu na kinetyczne zahamowanie jego rozpadu (z powodu wysokiej energii aktywacji).

Punktacja:

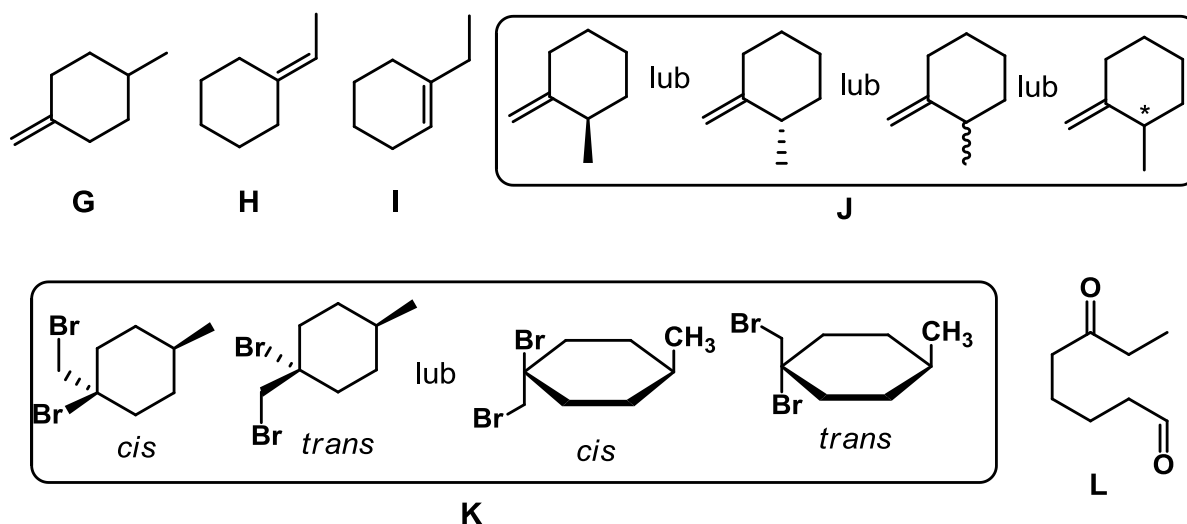
a. Za poprawne reakcje dla NaH i NaN ₃ .	6 × (1 – 0) m.
b. Za poprawne reakcje dla CsNe.	4 × (1 – 0) m.
c. Za poprawne obliczenie standardowej entalpii tworzenia CsNe, NaH i NaN ₃ .	3 × (3 – 2 – 1 – 0)m.
d. Za poprawne obliczenie standardowej entalpii swobodnej tworzenia CsNe, NaH i NaN ₃ .	3 × (2 – 1 – 0) m.
e. Za poprawną ocenę trwałości CsNe, NaH i NaN ₃ . Za poprawne określenie warunku stabilności związku chemicznego wraz z uzasadnieniem.	3 × (1 – 0) m. 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	30 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.



b.

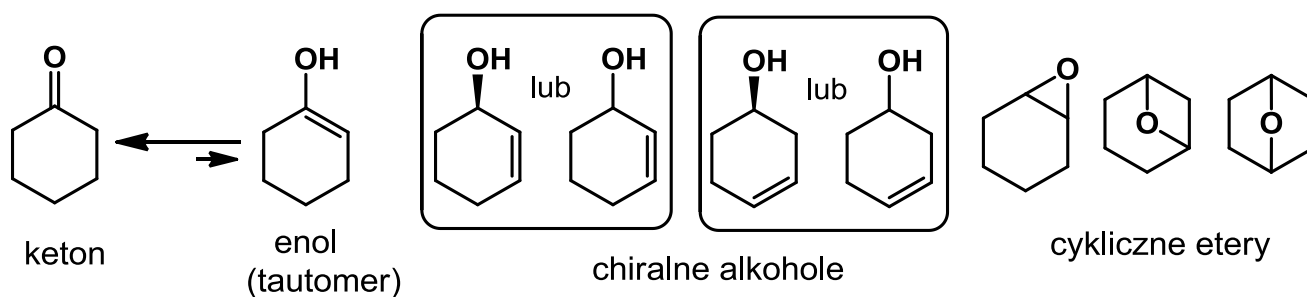


W wyniku bromowania związku **G** powstaje **K** jako mieszanina dwóch izomerów *cis* i *trans*.

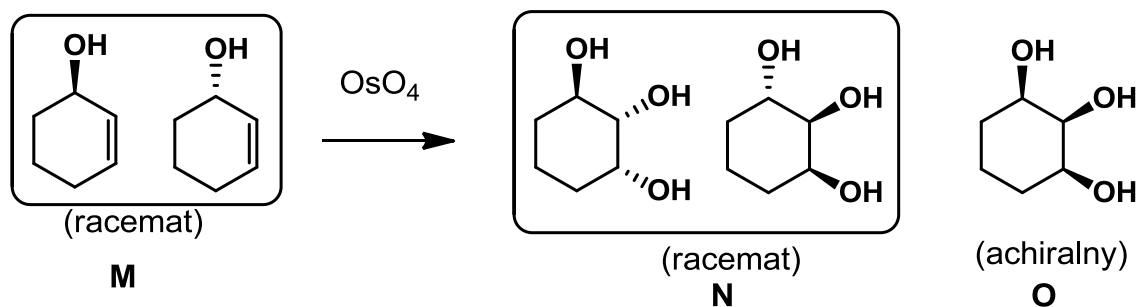
Ustalenie budowy związku **D**: Reakcja z silną zasadą i jodkiem metylu wskazuje, że jest on terminalnym alkinem ($R-C\equiv CH$). Aby związek był achiralny fragment acetylenowy musi być bezpośrednio przyłączony do podwójnego wiązania w pierścieniu.

c. Wzór sumaryczny **M**: $C_6H_{10}O$

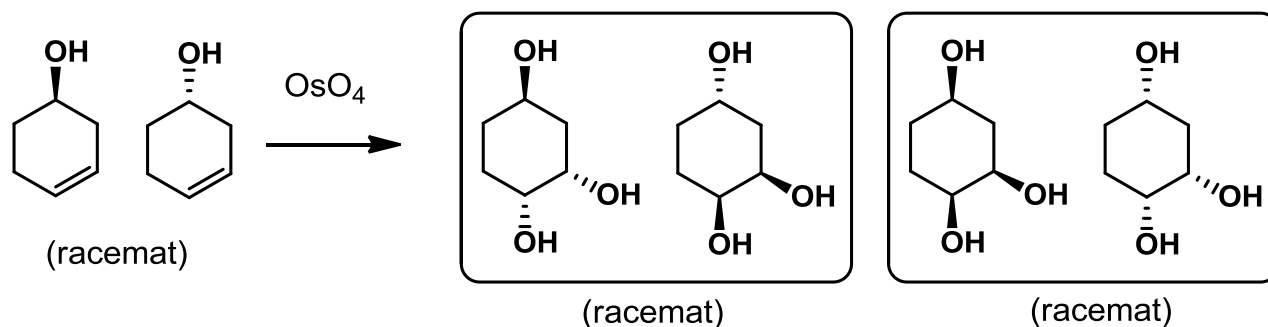
Pochodne cykloheksanu o wzorze sumarycznym $C_6H_{10}O$ - możliwych jest siedem struktur bez uwzględniania enancjomerów:



d.



Dodatkowe wyjaśnienie: Reakcji z OsO_4 ulega również przedstawiony poniżej alkohol homoallilowy, jednak w tym przypadku wszystkie powstałe produkty dihydroksylacji będą chiralne:



Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów związków A – D . Za poprawne narysowanie wzorów związków E i F .	4×2 m. 2×1 m.
b. Za poprawne narysowanie wzorów związków G – J . Za poprawne narysowanie wzorów związku K . Za poprawne narysowanie wzoru związku L .	4×2 m. 2×1 m. 1 m.
c. Za poprawne podanie wzoru sumarycznego związku M . Za poprawne narysowanie co najmniej sześciu pochodnych cykloheksanu o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$.	1 m. 6 m.
d. Za poprawne narysowanie enancjomerów związku M . Za poprawne narysowanie enancjomerów związku N . Za poprawne narysowanie wzoru związku O .	2 m. 2 m. 1 m.
RAZEM	33 m.