



ETAP II 30.01.2021

Zadania (część I)

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 11:00 – 14:00

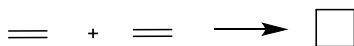
Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

PUNKTACJA KOŃCOWA: Zadania 1-4 po **25 pkt.**, zadanie 5 „laboratoryjne” **30 pkt.**
łącznie **130 pkt.**

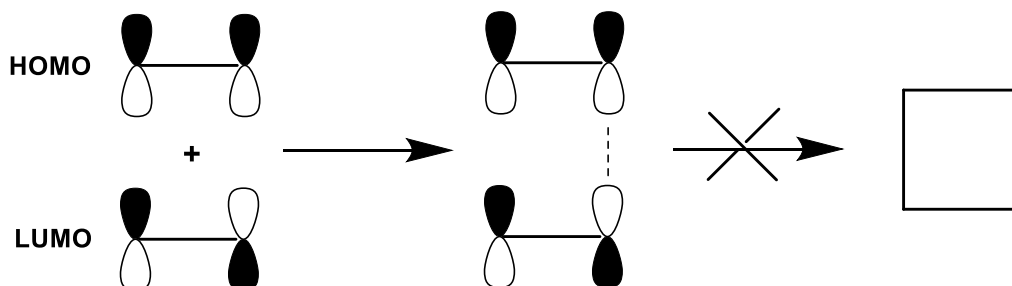
ZADANIE 1

Teoria orbitali molekularnych

Teorię orbitali molekularnych można zastosować m.in. do przewidywania przebiegu reakcji chemicznych. Jednym z najbardziej znanych przykładów jest zastosowanie tej metody do reakcji cykloaddycji, co można wyjaśnić dla hipotetycznej reakcji dwóch cząsteczek etylenu:



Mechanizm reakcji cykloaddycji zakłada, że aby mogła ona zajść, orbital 2p, z którego powstaje LUMO jednej z cząsteczek musi „pasować” do orbitalu 2p tworzącego HOMO drugiej cząsteczki, tzn. orbitale 2p muszą być skierowane do siebie częściami o tym samym znaku funkcji falowej (dodatnim lub ujemnym). Dla powyższego przykładu mamy następującą sytuację:



(gdzie czarny kolor odpowiada np. znakowi dodatniemu, a biały – ujemnemu) i reakcja ta nie zachodzi w warunkach termicznych (tzn. gdy substraty są aktywowane termicznie).

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla innych układów z podwójnymi wiązaniami.

Polecenia:

Dla cząsteczki 1,3-butadienu:

- a. (4 m.) Narysuj schematyczny wykres zawierający cztery ułożenia orbitali 2p w orbitale molekularne o najniższej energii i zaznacz obsadzenie elektronów na tych orbitalach (konfigurację elektronową).
- b. (1 m.) Narysuj dwie struktury rezonansowe.
- c. (1 m.) Podaj, czy elektrony na orbitalach p w tym układzie są zdelokalizowane i czy oczekujesz że 1,3-butadien jest aromatyczny lub antyaromatyczny.
- d. (4 m.) Narysuj schemat (analogiczny do podanego w zadaniu) reakcji cykloaddycji pomiędzy cząsteczką 1,3-butadienu a cząsteczką etylenu (reakcja Dielsa-Aldera), której produktem jest cycloheksen.
Na podstawie tego schematu ustal i skomentuj, czy jest prawdopodobne, aby reakcja ta zachodziła w warunkach termicznych.
- e. (4 m.) Narysuj schemat (analogiczny do podanego w zadaniu) reakcji cykloaddycji pomiędzy dwoma cząsteczkami 1,3-butadienu prowadzącej do 1,5-cyklooktadienu (przez cykloaddycję [4+4]).
Na podstawie tego schematu odpowiedz, czy jest możliwe, aby reakcja ta zachodziła w warunkach termicznych
- f. (4 m.) Czy w reakcji cykloaddycji pomiędzy dwoma cząsteczkami 1,3-butadienu możliwy jest inny rodzaj cykloaddycji, prowadzący do innego produktu? Odpowiedź uzasadnij za pomocą schematów reakcji analogicznych do reakcji cykloaddycji dwóch cząsteczek etylenu.
- g. (1m.) Wyjaśnij czy cząsteczka 1,2-butadienu będzie miała podobny układ orbitali molekularnych i podobną reaktywność w reakcji cykloaddycji?

Rozważ dodatkowo możliwość zajścia podobnej reakcji w specyficznych warunkach, tzn.:

- h. (6 m) Załóż, że w jednej z cząsteczek etylenu nastąpiło wzbudzenie elektronu, tzn. po naświetleniu promieniami UV jeden z elektronów z podwójnie obsadzonego orbitalu o najwyższej energii „przeskoczył” na orbital o wyższej energii. Czy w takim przypadku (tzw. cykloaddycja fotochemiczna, w której substraty są aktywowane fotochemicznie, zamiast drogi termicznej) reakcja pomiędzy dwoma cząsteczkami etylenu, w której powstaje cyclobutan jest możliwa do przeprowadzenia?
Uzasadnij swoją odpowiedź za pomocą odpowiedniego schematu reakcji z orbitalami molekularnymi.

Uwaga: Na każdym schemacie reakcji z orbitalami molekularnymi pamiętaj o narysowaniu również wzoru strukturalnego produktu (schemat podany w zadaniu).

ZADANIE 2

Proste związki węgla – budowa elektronowa i właściwości

W zamkniętej ampule umieszczono stechiometryczną ilość wapnia oraz grafitu i ogrzewano w temperaturze powyżej 2000 °C w atmosferze argonu. W wyniku reakcji otrzymano krystaliczną sól **A** o strukturze wywodzącej się z chlorku sodu. W odróżnieniu od NaCl związek ten krystalizuje w układzie tetragonalnym ze względu na wydłużenie jednej z krawędzi komórki elementarnej, spowodowane niesferyczną budową anionu w soli **A**.

Na skalę przemysłową związek **A** wytwarzany jest w piecach elektrycznych z koksu i wapna palonego w temperaturze powyżej 2200 °C. Produkt techniczny ma barwę szarą i jest zanieczyszczony, m.in. fosforem wapnia oraz węglikiem krzemu (związek **B**). Techniczny związek **A** ulega reakcji z azotem, w wyniku której powstaje sól **C**, zawierająca w swoim składzie aniony izoelektronowe z ditlenkiem węgla(IV). Związek **C** obecnie jest używany jako nawóz sztuczny o nazwie azotniak, dostarczający do gleby azot i wapń, ale ze względu na wysoką cenę i ograniczone zastosowanie jego zużycie maleje. W przeszłości związek ten był substratem do otrzymywania amoniaku. Związek **B** jest półprzewodnikiem i jest stosowany m.in. jako materiał do wyrobu elementów grzejnych w piecach elektrycznych (tzw. sylity). Związek ten wykazuje bardzo dużą twardość zbliżoną do diamentu, dlatego stosowany jest także jako materiał szlifierski. Związek **B** występuje w kilku odmianach polimorficznych. Odmiana β , krystalizująca w układzie regularnym, ma sieć przestrzenną o strukturze blendy cynkowej (ZnS). Strukturę tę można wyprowadzić ze struktury diamentu – zastępując co drugi atom węgla atomem krzemu. Substancja **B** charakteryzuje się bardzo dużą odpornością na czynniki chemiczne i nie ulega hydrolizie.

W reakcji pomiędzy metalicznym potasem i grafitem, prowadzonej w atmosferze argonu w temperaturze około 300 °C powstaje jonowy związek **D** o barwie brązowej. Struktura związku **D** wywodzi się z heksagonalnej odmiany grafitu, w którym jony potasu rozdzielają płaskie warstwy podsieci anionowej (dlatego też nazywany jest interkalatem grafitu). Kationy potasu zlokalizowane są w warstwach równoległych do płaszczyzny sieciowej (0 0 1) i umieszczone są na wysokości 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oraz $\frac{3}{4}$ komórki elementarnej. Związek **D** krystalizuje w układzie rombowym, a na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) w zakresie kątów 2θ do 30° refleksy pochodzące od tej fazy występują dla kątów 16.56°, 21.25°, 22.47°, 24.32° i 29.56°. Na podstawie wykonanego wskaźnikowania dyfraktogramu refleksom przypisano następujące wartości (h k l): (0 0 4), (1 1 1), (0 2 2), (1 1 3) i (1 1 5). Interkalat **D** jest bardzo reaktywny, m.in. ulega bardzo gwałtownej reakcji z wodą, w wyniku czego powstaje bezbarwny, bezwonny gaz. Z powodu bardzo dużej reaktywności związek **D** jest wykorzystywany m.in. w syntezie organicznej. Przewodność właściwa związku **D**, podobnie jak grafitu, wykazuje znaczną anizotropię. W warstwach podsieci anionowej jest bardzo wysoka (wyższa niż w warstwach czystego grafitu) i wynosi $1,1 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 25 °C. Próbkę interkalatu **D** o masie

1,243 g poddano bardzo ostrożnej reakcji z nadmiarem wody. W wyniku zachodzącej reakcji powstały gaz zajął objętość 103 cm^3 w przeliczeniu na warunki normalne.

Polecenia:

- a.* (2 m) Podaj wzory sumaryczne związków **A** oraz **C**.
- b.* (2 m) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji hydrolizy związku **A**. Wyjaśnij jakim reagentem w tej reakcji jest woda w myśl definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry'ego.
- c.* (4 m) Narysuj molekularną budowę elektronową oraz budowę przestrzenną anionów obecnych w strukturze związków **A** i **C**. Zaznacz wszystkie elektrony walencyjne we wzorach elektronowych.
- d.* (4 m) Podaj jaką hybrydyzację można przypisać atomom krzemu oraz węgla w związku **B** i omów wiązania występujące w tym związku. Wymień czynniki odpowiedzialne za dużą twardość tej substancji.
- e.* (2 m) Zapisz zbilansowane równanie reakcji umożliwiającej otrzymanie amoniaku ze związku **C**.
- f.* (6 m) Omów wiązania i budowę przestrzenną heksagonalnej odmiany grafitu. Na podstawie budowy elektronowej wyjaśnij przyczyny dużej anizotropii przewodnictwa elektrycznego w graficie.
- g.* (3 m) Określ stechiometrię związku **D**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- h.* (2 m) Podaj zbilansowane równanie reakcji hydrolizy związku **D** zapisane w formie cząsteczkowej oraz określ jakim reagentem w tej reakcji jest ten związek.
- i.* (3 m) Wyjaśnij przyczynę większego przewodnictwa właściwego związku **D** w porównaniu do przewodnictwa grafitu.
- j.* (4 m) Wyznacz odległości pomiędzy warstwami anionów w strukturze związku **D** (wynik podaj w pikometrach).

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

C – 12,01; H – 1,008; O – 16,00; K – 39,10; Si – 28,09

oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

ZADANIE 3

Związki organiczne o właściwościach kwasowych

Tytułowe związki najbardziej kojarzą się z kwasami karboksylowymi, jednak właściwości kwasowe wykazuje także wiele innych klas związków organicznych, które nie zawierają grupy karboksylowej. Niektóre z nich odgrywają ważną rolę zarówno w układach biologicznych jak i syntezie organicznej.

Związki organiczne **A – F** wykazują właściwości kwasowe w szerokim zakresie mocy (pK_a od około 10 do -3), przy czym ich kwasowość rośnie od **A** do **F**, ale niekiedy różnice są niewielkie, tak jak pomiędzy **D** i **E**. Masa molowa najlżejszego z nich wynosi $122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Związki **A – F** mają kilka istotnych cech wspólnych:

- Reagują z roztworem NaOH tworząc odpowiednie sole.
- Wszystkie są pochodnymi benzenu i zawierają tyle samo atomów węgla w cząsteczce.
- Z widm ^{13}C NMR wynika, że we wszystkich związkach występuje po pięć nierównocennych grup atomów węgla.
- W skład ich cząsteczek wchodzi również wodór i tlen, ten ostatni w ilości od dwóch do trzech atomów, przy czym nie występują w nich mostki tlenowe.

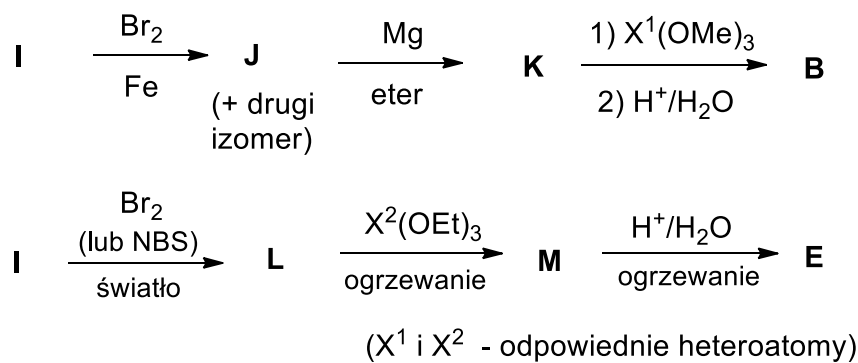
Na podstawie widm protonowych można stwierdzić, że grupy metylowe (CH_3) występują tylko w związkach **A**, **B**, **D** i **F**.

Tylko związki **A** i **C** zbudowane są z trzech pierwiastków. Pozostałe natomiast zawierają jeden atom dodatkowego pierwiastka (tzw. heteroatom), który tworzy wiązania z atomami węgla oraz tlenu. Tymi dodatkowymi pierwiastkami mogą być bor, azot, fosfor i siarka.

Związek z heteroatomem	B	D	E	F
Zawartość (% masowy) czwartego pierwiastka (heteroatomu)	7,95%	20,56%	18,02%	18,65%

W wyniku ogrzewania kwasu **C** z czynnikami odwadniającymi (np. P_2O_5) powstaje związek **G**, który następnie w obecności zasady (np. Et_3N) reaguje z **A** tworząc produkt **H** o masie molowej $228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, zawierający 10 pików w widmie ^{13}C NMR.

Syntezę kwasów **B - F** można przeprowadzić wychodząc z pewnego popularnego węglowodoru **I** zawierającego 91,30%_{mas} węgla. Do otrzymania związków **B** i **E** (schemat 1) użyto pochodnych typu X(OR)_3 gdzie X oznacza odpowiednie heteroatomy. Ponadto wiadomo, że działając na kwas **F** np. PCl_5 , a następnie cynkiem można otrzymać związek **D**.



Schemat 1.

Polecenia:

- a.* (11 m.) Podaj wzory sumaryczne związków **A – F** oraz **I**.
- b.* (18 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A – F**.
- c.* (9 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **G – M**.
- d.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny głównego produktu monobromowania (+ Br₂) związku **H**.
- e.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny produktu powstałego w wyniku ogrzewania związku **H** w obecności kwasu Lewisa np. TiCl₄.
- f.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny głównego produktu nitrowania (stęż. HNO₃/H₂SO₄) estru metylowego kwasu **C**, wiedząc że produkt tej reakcji zawiera 7,73%_{mas} azotu.
- g.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny produktu reakcji związku **B** z **J** wobec katalizatora palladowego i zasady (np. K₂CO₃).
- h.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny produktu reakcji soli sodowej kwasu **D** ze związkiem **L**. Powstaje tam również NaBr. Produkt organiczny tej reakcji jest achiralny i nie ulega hydrolizie.
- i.* (2 m.) Podaj wzór strukturalny produktu reakcji związku **M**, do którego dodano wodorek sodu (1 mol), a następnie aldehyd benzoesowy.

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

C – 12,0, H – 1,0, O – 16,0 oraz B – 10,8; N – 14,0; P – 31,0, S – 32,1 i Br – 79,9.



ETAP II 30.01.2021

Zadania (część II)

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 14:30 – 16:30

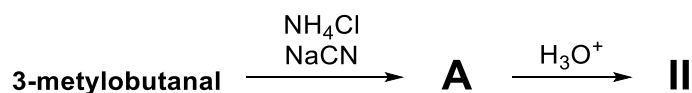
ZADANIE 4

Chemiczna zagadka – co koduje mRNA w szczepionkach na koronawirusa

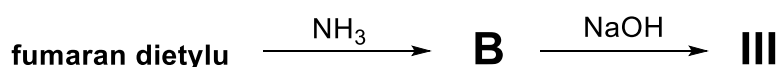
Pierwsza dopuszczona do użytku szczepionka przeciwko wirusowi SARS-CoV-2 zawiera cząsteczki informacyjnego RNA (mRNA), kodujące zmutowane białko S (ang. *spike*) wirusa (1259 aminokwasów). Mutacja polega na wymianie dwóch kolejnych aminokwasów **IV–V** w obrębie jednej 5-aminokwasowej pętli (**I–II–III–IV–V**) na aminokwasy **X–X**. Zapewnia to stabilizację białka w konformacji charakterystycznej dla stanu przed wnikięciem wirusa do komórki, co stymuluje produkcję odpowiednich przeciwciał.

Aminokwas **I** o składzie masowym 41,37% C, 8,10% H, 32,16% N oraz 18,37% O, zawiera łańcuch boczny o silnie zasadowych właściwościach, wynikających z obecności fragmentu guanidynowego ($-\text{CH}_2\text{N}_3$).

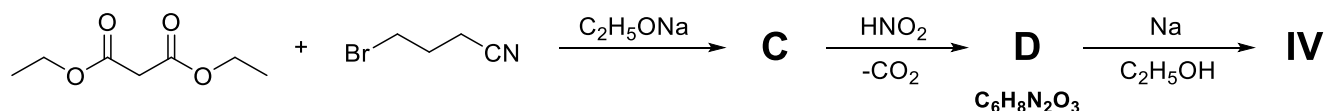
W laboratorium chemicznym aminokwas **II** można otrzymać w wyniku reakcji aldehydu izowalerianowego (3-metylobutanalu) z chlorkiem amonu i cyjankiem sodu oraz następczej hydrolizy w środowisku kwasowym.



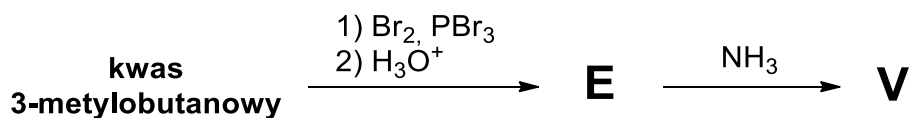
Aminokwas **III** można otrzymać poprzez katalizowaną enzymatycznie addycję Michaela amoniaku do kwasu fumarowego [(2E)-but-2-eno-1,4-dioxy – $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$]. Bez udziału odpowiedniego enzymu reakcja ta przebiega z niewielką wydajnością, dlatego lepszą metodą jest reakcja gazowego amoniaku z fumaranem dietylu w temperaturze 100°C , prowadząca do cyklicznego związku **B** ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$), który po hydrolizie zasadowej (6M NaOH) tworzy sól aminokwasu **III**.



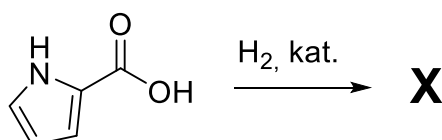
Strukturę chemiczną aminokwasu **IV** odkrył Emil Fischer na początku XX wieku wykonując jego syntezę w następującym ciągu reakcji (*uwaga: metaliczny sód w etanolu jest silnym czynnikiem redukującym*):



Jedną z pierwszych metod syntezy laboratoryjnej aminokwasu **V**, opracowaną ponad 150 lat temu, jest reakcja amoniaku z kwasem **E**, otrzymywanym przez bromowanie kwasu izowalerianowego (3-metylobutanowego) w obecności tribromku fosforu.



Aminokwas **X** powstaje m.in. w wyniku katalitycznego uwodornienia kwasu pirolo-2-karboksylowego.



Polecenia:

- (11 m.) Narysuj wzory strukturalne aminokwasów **I–V**, aminokwasu **X** oraz związków pośrednich **A–E**. Pomiń stereochemię asymetrycznych atomów węgla.
- (1 m.) Narysuj strukturę rezonansową wiązania peptydowego, która tłumaczy jego płaską geometrię.
- (2 m.) Narysuj wzór strukturalny dipeptydu **X-X** w dwóch różnych konfiguracjach wiązania peptydowego.
Jeśli nie zidentyfikowałeś struktury aminokwasu X, możesz narysować wzór dowolnego dipeptydu (np. z podstawnikiem R jako łańcuch boczny) – za poprawne rozwiązanie otrzymasz połowę maksymalnej liczby punktów.
- (2 m.) Wyjaśnij krótko, dlaczego wybrano aminokwas **X** do wywołania zmiany konformacji (kształtu) pętli białka S.
- (4 m.) Zapisz (za pomocą wzorów strukturalnych) równanie równowagi kwasowo-zasadowej guanidyny oraz narysuj struktury rezonansowe kationu guanidyniowego (protonowanej guanidyny).

ZADANIE 5 „LABORATORYJNE”

Analiza mieszanin gazowych

Mieszaniny gazów **M1–M3** poddano analizie. W skład mieszanin wchodzi takie gazy jak tlenek węgla(IV), tlenek węgla(II), etylen, para wodna, amoniak, metyloamina, azot, tlen, tlenek azotu(II) i tlenek azotu(IV). Każdy gaz występuje w mieszaninach tylko raz. Liczba składników w mieszaninie to trzy lub cztery.

Wiadomo, że:

- tlen i azot są w różnych mieszaninach,
- woda (para wodna) nie występuje w mieszaninie zawierającej amoniak,
- tlenki azotu nie występują z tlenkami węgla,
- składniki mieszanin nie reagują ze sobą.

Najpierw każdą z mieszanin przepuszczono przez wodę zawierającą błękit tymolowy (roztwór o barwie żółtozielonej). Po przepuszczeniu gazów, roztwór nie zmienił zabarwienia dla mieszaniny **M1**, stał się niebieski dla mieszaniny **M2**, a dla mieszaniny **M3** przybrał barwę żółtą.

Z każdą z mieszanin przeprowadzono szereg następujących prób:

- A. Przepuszczenie mieszanin **M1** i **M3** nad białym, bezwodnym siarczanem(VI) miedzi(II).
- B. Wytrząsanie 100 cm³ (po próbie A) mieszanin **M1** i **M3** z 10 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm³, otrzymano roztwory **R1** i **R3** do dalszych badań oraz pozostałe mieszaniny gazów **G1** i **G3**.
- C. Wytrząsanie 100 cm³ mieszaniny **M2** z 10 cm³ roztworu H₂SO₄ o stężeniu 0,5 mol/dm³, otrzymano roztwór **R2** do dalszych badań oraz pozostały gaz **G2**.

Wyniki tych badań podano w tabeli:

Mieszanina	A	B	C
M1	nieb	G1 50 cm ³	-
M2	-	-	G2 40 cm ³
M3	bz	G3 70 cm ³	-

bz – bez zmian

Wykonano dalsze próby:

- D. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z alkalicznym roztworem pirogalolu.
- E. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z amoniakalnym roztworem chlorku miedzi(I).
- F. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z roztworem siarczanu(VI) żelaza(II) w kwasie siarkowym(VI).
- G. Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z roztworem bromu w CCl₄.

Wyniki prób podano w tabeli:

Mieszanina	D	E	F	G
G1	bz	czerw osad	bz	odb
G2	brun	bz	bz	bz
G3	bz	bz	ziel-brun	bz

bz – bez zmian

Wykonano także eksperymenty w celu potwierdzenia składu mieszanin, poddając analizie roztwory **R1**, **R2** i **R3**. Dysponowano roztworami, umieszczonymi w sposób przypadkowy w probówkach **1 – 6**, takich substancji jak odczynnik Nesslera (alkaliczny roztwór tetrajodortęcianu potasu), jodek potasu, wodorotlenek baru, kwas sulfanilowy, kwas azotowy(V), azotan(V) srebra. Poza tym, stosowano roztwory α -naftyloaminy oraz kleiku skrobiowego.

Dokonano następujących obserwacji:

Obs 1. Próba z roztworem błękitu tymolowego–następuje zmiana zabarwienia na niebieskie dla probówki **2** i **3**, na czerwone dla probówki **4**, dla pozostałych probówek nie nastąpiła zmiana barwy.

Obs 2. W reakcjach krzyżowych pomiędzy probówkami **1, 2, 3, 5** i **6** otrzymano następujące rezultaty:

Nr probówki	1	2	3	5	6
1	X	bz	bz	bz	↓bia-żół
2	bz	X	bz	bz	↓żół-pom
3	bz	bz	X	bz	↓czarn-brun
5	bz	bz	bz	X	bz
6	↓bia-żół	↓żół-pom	↓czarn-brun	bz	X

bz – bez zmian

Obs 3. Po zmieszaniu **R2** i **R3** i zakwaszeniu (probówka **4**) wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz.

Obs 4. Dodanie roztworu z probówki **2** do **R2** powoduje wytrącenie pomarańczowego osadu.

Obs 5. Wprowadzenie roztworu z probówki **3** do **R1** wydziela biały osad rozpuszczalny w zawartości probówki **4** z wydzieleniem bezbarwnego gazu.

Obs 6. Wprowadzenie roztworu z probówki **6** do **R1** wydziela brunatny osad, po dodaniu zawartości probówki **4** wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz.

Obs 7. Po zmieszaniu **R3** z zawartością probówki **5** i zakwaszeniu roztworem z probówki **4**, a następnie dodaniu roztworu α -naftyloaminy powstaje czerwone zabarwienie.

Obs 8. Zmieszanie **R3** i zawartości probówki **1** oraz dodanie zawartości probówki **4** powoduje powstanie żółtobrunatnego zabarwienia. Zabarwienie zmienia się na granatowe po dodaniu kleiku skrobiowego.

Polecenia:

- a.** (5 m.) Wyjaśnij zmiany barwy roztworu błękitu tymolowego. Na podstawie próby z roztworem błękitu tymolowego zaproponuj, jakie gazy mogą wchodzić w skład poszczególnych mieszanin (pomiń gazy obojętne).
- b.** (2 m.) Wyjaśnij o czym świadczy zmiana barwy siarczanu(VI) miedzi(II) w próbie A.
- c.** (8 m.) Podaj, które składniki mieszanin ulegają pochłanianiu w odpowiednich roztworach w próbach B i C.

Podaj równania reakcji (zapis jonowy lub cząsteczkowy) zachodzących podczas pochłaniania gazów. Jaki będzie końcowy odczyn roztworów pochłaniających?

- d.** (8 m.) Które składniki w mieszaninach gazowych wykrywa się w próbach D, E, F i G? Napisz równania zachodzących reakcji.

Podaj, który gaz może uzupełniać liczbę składników w mieszaninie **M3**?

- e.** (29 m.) Zidentyfikuj substancje w probówkach **1 - 6** posługując się odczynnikami podanymi w treści zadania oraz roztworami **R1 – R3**. Które składniki mieszanin gazowych potwierdza się w tych badaniach? Identyfikację skojarz z odpowiednimi obserwacjami.

Napisz równania zachodzących reakcji (zapis jonowy lub cząsteczkowy).



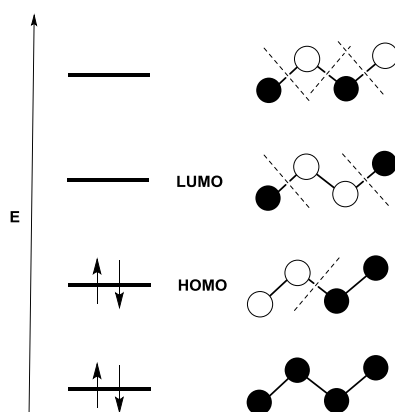
ETAP II

30.01.2021

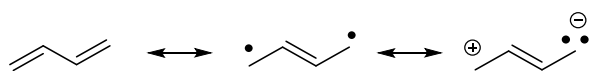
Rozwiązania zadań

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.

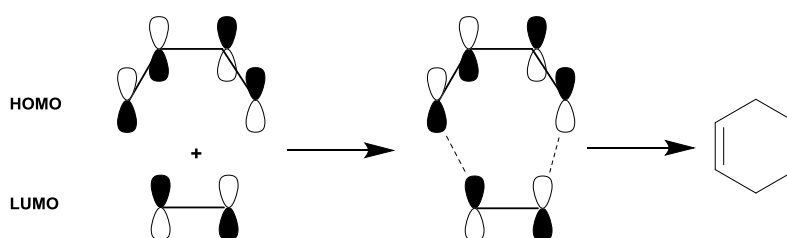


b.

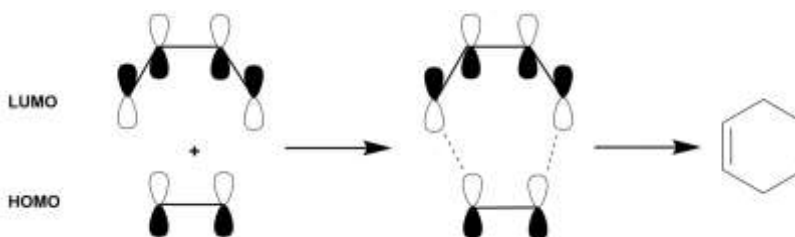


c. 1,3-butadien ma zdelokalizowane elektrony, ale nie jest aromatyczny, ponieważ nie jest układem cyklicznym.

d.

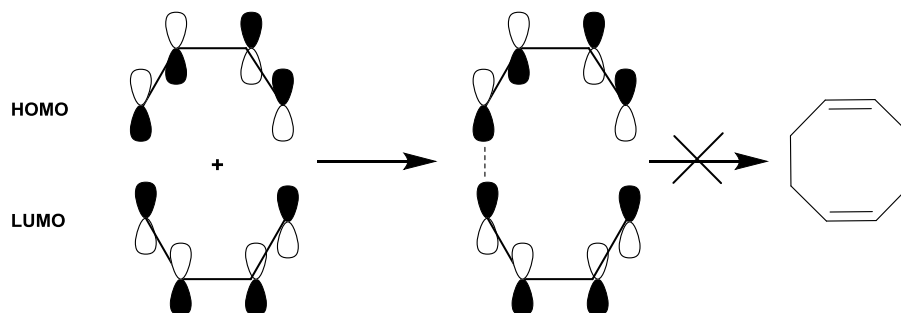


lub



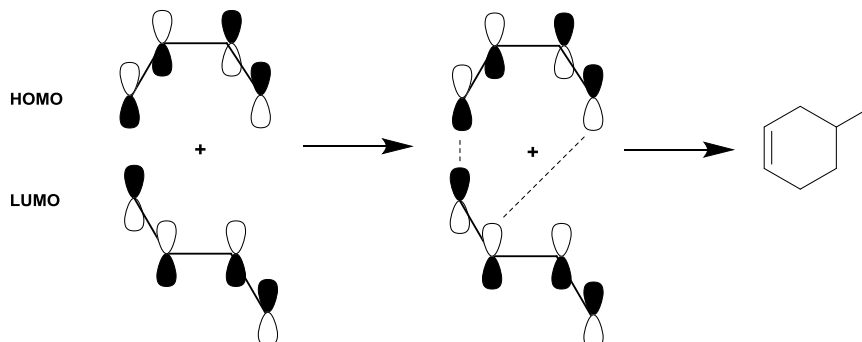
Orbitale atomowe p, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję i powoduje, że zachodzi ona w warunkach termicznych.

e.



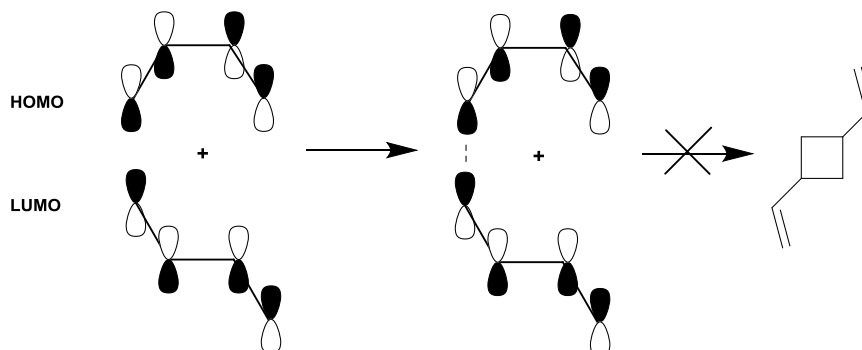
Orbitale atomowe p, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który nie promuje tej reakcji i powoduje, że nie zachodzi ona w warunkach termicznych.

f. Pozostałe dwie możliwości cykloaddycji to addycja [4+2] oraz [2+2]. W cykloaddycji [4+2] mamy następującą sytuację:



co oznacza, że możliwe jest przeprowadzenie reakcji w warunkach termicznych.

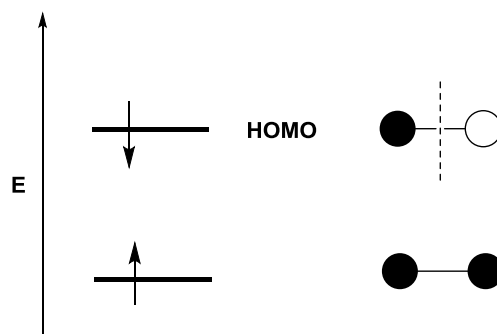
W cykloaddycji [2+2]:



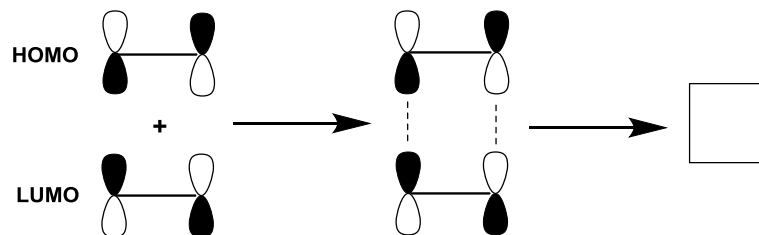
i nie jest możliwe przeprowadzenie tej reakcji w warunkach termicznych.

g. Częsteczka 1,2-butadienu nie ma podobnego układu orbitali molekularnych jak częsteczka 1,3-butadienu, ponieważ jeden z jej atomów węgla ma hybrydyzację sp^3 i nie bierze udziału w delokalizacji elektronów. W związku z tym ma też inną reaktywność w reakcji cykloaddycji. Można również zauważyć, że częsteczka 1,2-butadienu nie jest układem ze sprzężonymi wiązaniami podwójnymi, co prowadzi do takich samych wniosków. Kolejnym dobrym argumentem jest zauważenie, że węgiel C2 1,2-butadienu ma hybrydyzację sp , w związku z czym orbitale 2p tworzące wiązania π pomiędzy atomami C1-C2 oraz C2-C3 nie mogą leżeć w jednej płaszczyźnie (w rzeczywistości leżą do siebie prostopadle)

- h.** Po wzbudzeniu elektronu, dla jednej cząsteczki etylenu, obsadzenie elektronami jej orbitali można przedstawić schematycznie jako:



W związku z tym schemat reakcji wygląda następująco:

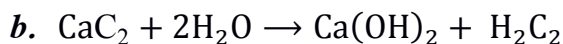


Orbitale p są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję co oznacza, że może ona zajść.

Punktacja:

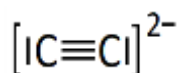
a. Za poprawne narysowanie orbitali.	2 – 1 – 0 m.
Za poprawne umieszczenie elektronów.	2 – 1 – 0 m.
b. Za narysowanie dwóch struktur rezonansowych	1 m.
c. Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m.
d. Za narysowanie prawidłowego schematu orbitali.	2 – 1 – 0 m.
Za narysowanie prawidłowego schematu produktu.	1 – 0 m.
Za poprawny komentarz.	1 – 0 m.
e. Za narysowanie prawidłowego schematu orbitali.	2 – 0 m.
Za narysowanie prawidłowego schematu produktu.	1 – 0 m.
Za poprawny komentarz.	1 – 0 m.
f. Za narysowanie prawidłowego schematu orbitali.	2 – 1 – 0 m.
Za narysowanie prawidłowego schematu produktu.	1 – 0 m.
Za poprawny komentarz.	1 – 0 m.
g. Za prawidłową odpowiedź z uzasadnieniem.	1 – 0 m.
h. Za poprawne narysowanie orbitali.	2 – 1 – 0 m.
Za poprawne umieszczenie elektronów.	2 – 1 – 0 m.
Za prawidłowy schemat orbitali podczas reakcji.	1 – 0 m.
Za poprawny komentarz.	1 – 0 m.
RAZEM	25 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

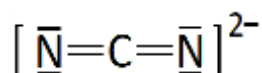


W myśl definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry'ego kwasem jest reagent będący donorem jonu wodorowego, natomiast zasadą reagent będący akceptorem tego jonu.

W powyższej reakcji cząsteczka wody pełni rolę kwasu Brønsteda, a jony węglkowe C_2^{2-} są zasadą Brønsteda.



Anion związku A

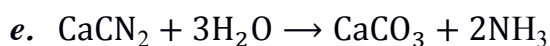


Anion związku C

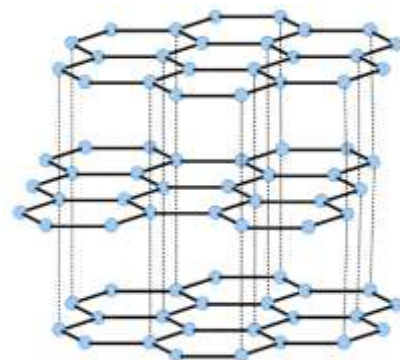
Anion CN_2^{2-} ma budowę liniową, a dla atomu węgla można przypisać hybrydyzację sp (analog CO_2), co przedstawia poniższy rysunek:



d. W węgliku krzemu (związek B – SiC) każdy atom węgla otoczony jest tetraedrycznie przez cztery atomy krzemu, zatem należy mu przypisać hybrydyzację sp^3 (taką samą koordynację hybrydyzację będzie posiadał każdy atom krzemu). Wiązanie między C a Si tworzy się w wyniku utworzenia orbitali molekularnych typu σ powstających z nałożeniem się zhybrydyzowanych orbitali sp^3 węgla i krzemu. Duża energia wiązania Si–C oraz utworzona przez nie sieć przestrzenna (3D) determinuje dużą energię sieci krystalicznej, co przyczynia się do dużej twardości węglika krzemu.



f. Grafit heksagonalny składa się z płaskich warstw, w których atomy węgla tworzą regularne sześciokąty. Odległości pomiędzy atomami węgla w warstwie są krótkie (wynoszą 142 pm), natomiast odległości pomiędzy warstwami są znacznie dłuższe (wynoszą 335 pm).



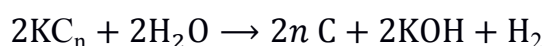
W odmianie heksagonalnej grafitu warstwy ułożone są zgodnie ze schematem ABAB, natomiast w odmianie romboedrycznej warstwy ułożone są w sekwencji ABCABC.

Wiązania między atomami węgla w warstwie powstają w wyniku nałożenia się dwóch zhybrydyzowanych orbitali atomowych sp^2 i utworzenia wiążącego orbitalu molekularnego typu σ , który obsadzają elektrony pochodzące od dwóch atomów węgla. Natomiast niezhybrydyzowane orbitale atomowe p (skierowane prostopadle do warstwy) tworzą orbitale molekularne typu π .

Elektrony obsadzające te orbitale tworzą układ elektronów zdelokalizowanych, nadający półmetaliczne właściwości grafitowi. Przewodność elektryczna w kierunku równoległym do płaszczyzn jest bardzo duża, *ale spada wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na przewodnictwo zbliżone do metalicznego (w tym kierunku)*. Przewodnictwo prostopadłe do płaszczyzn jest niskie *i rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co oznacza, że grafit jest półprzewodnikiem w tym kierunku*. Obserwowana bardzo duża anizotropia przewodnictwa jest związana z obecnością ruchliwych elektronów jedynie w obsadzonym połowicznie paśmie przewodnictwa utworzonym z orbitali π .

Między warstwami działają jedynie słabe siły van der Waalsa, co przyczynia się do dużej łupliwości grafitu w kierunku równoległym do warstw oraz jego małej twardości.

- g.** Grafit ze względu na niezapełnione całkowicie orbitale π wykazuje właściwości utleniające i w wyniku reakcji z silnymi reduktorami (np. metalicznym potasem) ulega redukcji do anionu o wzorze ogólnym C_n^- . W wyniku reakcji grafitu z metalicznym potasem powstaje sól **D** o wzorze ogólnym KC_n , która ulega gwałtownej hydrolizie z wydzielaniem wodoru zgodnie z równaniem reakcji:



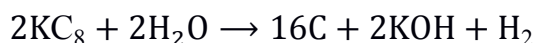
Na podstawie objętości wydzielonego wodoru (w warunkach normalnych) i uwzględniając stechiometrię reakcji możemy obliczyć ile moli związku **D** użyto do reakcji:

$$n_D = \frac{2 \cdot V_{H_2}}{V_m} = \frac{2 \cdot 103}{22,41 \cdot 10^3} = 9,19 \text{ mmol}.$$

$$\text{Zatem masa molowa związku } \mathbf{D} \text{ wynosi: } M_D = \frac{m_D}{n_D} = \frac{1,243}{9,19 \cdot 10^{-3}} \approx 135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

co odpowiada wzorowi KC_8 – związek **D**.

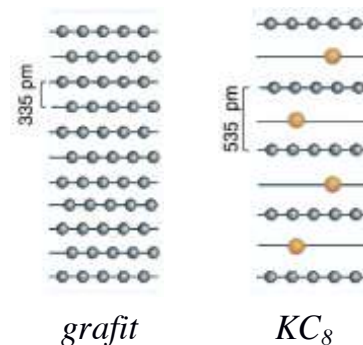
- h.** Reakcja hydrolizy związku **D** zachodzi zgodnie z równaniem:



Aniony C_8^- związku **D** pełnią rolę reduktora i ulegają utlenieniu do grafitu.

- i.** Atomy potasu redukują grafit, oddając swój elektron walencyjny do orbitali π grafitu, w wyniku czego tworzą się warstwy naładowane ujemnie (C_8^-), a powstałe jony K^+ lokują się pomiędzy warstwami węglowymi. Dodatkowe, zdelokalizowane elektrony w paśmie π powodują wzrost przewodności w fazie KC_8 , w porównaniu do czystego grafitu.

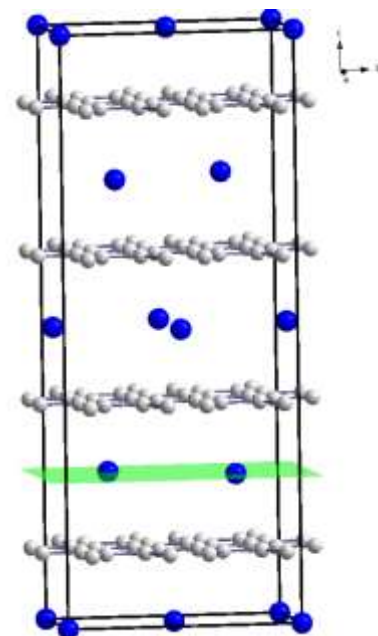
W wyniku reakcji potasu z grafitem można uzyskać sole o różnej stechiometrii – KC_8 , KC_{16} , KC_{36} (w zależności od ilości użytego metalu i warunków reakcji), a ich struktura związana jest z wbudowywaniem jonów potasu pomiędzy każdą warstwę grafitową (KC_8), lub na przykład co trzecią (KC_{36}), itp.



- j. Kationy potasu w interkalacie **D** zlokalizowane są w warstwach równoległych do płaszczyzny sieciowej (0 0 1) i umieszczone są na wysokości 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oraz $\frac{3}{4}$ komórki elementarnej, zatem warstwy anionów C_8^- zlokalizowane są pomiędzy nimi i leżą na wysokości $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$ oraz $\frac{7}{8}$, a zatem odległość pomiędzy warstwami anionów C_8^- (jak i warstwami kationów potasu) równa jest $\frac{1}{4}$ parametru c komórki elementarnej, co odpowiada również odległości między-płaszczyznowej (d_{hkl}) opisanej wskaźnikami Millera (0 0 4). Kąt dyfrakcji 2θ pomiędzy wiązką padającą a wiązką „odbitą” związany jest z odległością międzypłaszczyznową równaniem Wulfa-Braggów:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}, \text{ gdzie } \lambda \text{ oznacza długość fali.}$$

Zatem: $d_{004} = \frac{1,5406}{2 \cdot \sin(16,56/2)} = 5,35 \text{ \AA} = 535 \text{ pm}$. Wartość to jest równoważna odległościom pomiędzy warstwami C_8^- w strukturze interkalatu **D**.



Punktacja:

a. Za poprawne podanie wzorów związków A i C .	2 – 1 – 0 m.
b. Za poprawne, zbilansowane równanie reakcji hydrolizy związku A . Za określenie jakim reagentem w tej reakcji jest woda w myśl definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry'ego.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
c. Za poprawny wzór Lewisa anionu w związku A . Za poprawny wzór Lewisa anionu w związku C . Za omówienie budowy przestrzennej anionu w związku C .	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
d. Za podanie hybrydyzacji atomów krzemu oraz węgla w związku B . Za omówienie wiązań występujących w związku B . Za podanie czynników odpowiedzialnych za dużą twardość substancji B .	1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
e. Za podanie zbilansowanego równania reakcji otrzymanie amoniaku ze związku C .	2 – 1 – 0 m.
f. Za omówienie wiązań w heksagonalnej odmianie grafitu. Za omówienie budowy przestrzennej heksagonalnej odmiany grafitu. Za wyjaśnienie przyczyn anizotropii przewodnictwa elektrycznego w graficie.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
g. Za podanie wzoru związku D . Za potwierdzenie obliczeniami wzoru związku D .	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.

h. Za podanie zbilansowanego równania reakcji hydrolizy związku D . Za określenie jakiego typu reagentem jest związek D w tej reakcji.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
i. Za wyjaśnienie przyczyny większego przewodnictwa elektronowego w związku D w porównaniu do przewodnictwa grafitu.	3 – 0 m.
j. Za wyznaczenie odległości pomiędzy warstwami anionów w strukturze związku D .	4 – 3 – 2 – 1 – 0m.
RAZEM	32 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. A C ₇ H ₈ O ₂ B C ₇ H ₉ O ₂ B C C ₇ H ₆ O ₂ D C ₇ H ₈ O ₂ S E C ₇ H ₉ O ₃ P F C ₇ H ₈ O ₃ S I C ₇ H ₈					
b.					
A (<i>p</i> -metoksyfenol)	B (kwas <i>p</i> -tolueno-boronowy)	C (kwas benzoesowy)	D (kwas <i>p</i> -tolueno-sulfinowy)	E (kwas benzylo-fosfonowy)	F (kwas <i>p</i> -tolueno-sulfonowy)
pKa = 10,2 (M = 124,0)	pKa ₁ = ok 9 (M = 135,8)	pKa = 4,2 (M = 122,0)	pKa = 2,8 (M = 156,1)	pKa ₁ = ok 2,5 (M = 172,0)	pKa = -2,8 (M = 172,1)

c.					
G	H	I (toluen)			
J	K	L	M		

d)		e)		f)	
g)		h)		i)	
				lub izomer Z	

Punktacja:

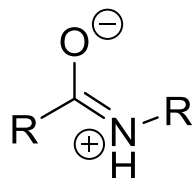
<i>a.</i> Za poprawne podanie wzorów sumarycznych związków A, C i I . Za poprawne podanie wzorów sumarycznych związków B, D, E, F .	$3 \times (1 - 0) \text{ m.}$ $4 \times (2 - 1 - 0) \text{ m.}$
<i>b.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A – F .	$6 \times (3 - 2 - 1 - 0) \text{ m.}$
<i>c.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków G, J, K, L M . Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków H i I .	$5 \times (1 - 0) \text{ m.}$ $2 \times (2 - 1 - 0) \text{ m.}$
<i>d.</i> Za poprawne narysowanie głównego produktu monobromowania związku H .	$(2 - 1 - 0) \text{ m.}$
<i>e.</i> Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego produktu powstałego w wyniku ogrzewania związku H w obecności kwasu Lewisa.	$2 - 1 - 0 \text{ m.}$
<i>f.</i> Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego głównego produktu nitrowania estru metylowego kwasu C .	$2 - 1 - 0 \text{ m.}$
<i>g.</i> Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego produktu reakcji związku B ze związkiem J .	$2 - 1 - 0 \text{ m.}$
<i>h.</i> Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego produktu reakcji soli sodowej kwasu D ze związkiem L .	$2 - 1 - 0 \text{ m.}$
<i>i.</i> Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego produktu reakcji związku M z wodorkiem sodu a następnie z aldehydem benzoesowym.	$2 - 1 - 0 \text{ m.}$
RAZEM	50 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

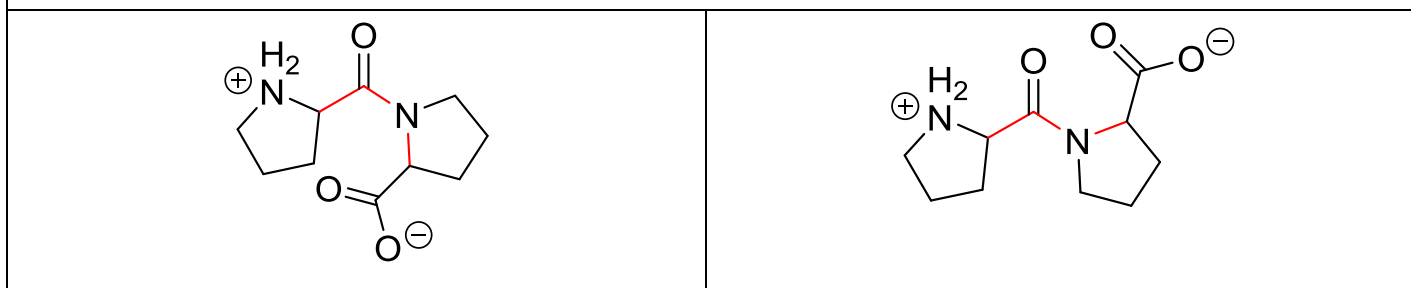
<i>a.</i> Dopuszczalne jest narysowanie wzorów aminokwasów w dowolnej formie protonacyjnej (nawet $-\text{COOH}/-\text{NH}_2$).		
I 	II 	III
IV 	V 	X
A 	B 	C

D	Alternatywna forma D	E

b. Wiązanie peptydowe ma częściowy charakter wiązania podwójnego.



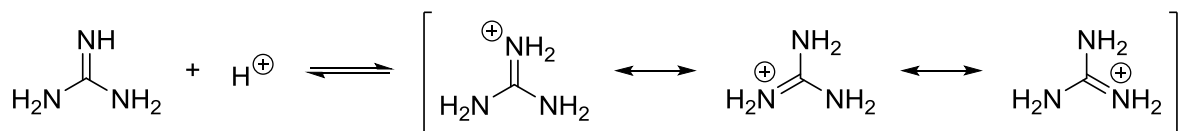
c. Dopuszczalne jest narysowania wiązania peptydowego z wiązaniem podwójnym.



d. Prolina jest jedynym kanonicznym (kodowanym) aminokwasem cyklicznym.

Taka budowa powoduje usztywnienie fragmentu łańcucha polipeptydowego i zaburzenie jego struktury drugorzędowej, a więc kształtu łańcucha głównego.

e.



Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych aminokwasów I-V . Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego aminokwasu X . Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków pośrednich A-E .	5 × 1 m. 1 m. 5 × 1 m.
b. Za poprawne narysowanie struktury rezonansowej wiązania peptydowego, która tłumaczy jego płaską geometrię.	1 m.
c. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego dipeptydu X-X w dwóch różnych konfiguracjach wiązania peptydowego.	2 × 1 m.
d. Za poprawne wyjaśnienie.	2 m.
e. Za podanie równania równowagi kwasowo-zasadowej guanidyny Za poprawne narysowanie struktur rezonansowych kationu guanidyniowego.	1 m. 3 × 1 m.
RAZEM	20 m.

Rozwiązanie zadania 5 – laboratoryjnego

Przykładowy skład mieszanin gazowych oraz rozmieszczenie substancji w probówkach **1-6**.

M1	CO, CO ₂ , C ₂ H ₄ , H ₂ O
M2	NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , O ₂
M3	NO, NO ₂ , N ₂

Nr probówki	Zawartość	Nr probówki	Zawartość
1	Jodek potasu	4	Kwas azotowy(V)
2	Odczynnik Nesslera	5	Kwas sulfanilowy
3	Wodorotlenek baru	6	Azotan(V) srebra

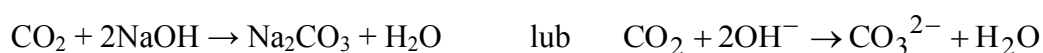
- a.** Zmiana barwy roztworu błękitu tymolowego na niebieski wskazuje na alkaliczny charakter gazów w mieszaninie **M2**. Brak zmiany barwy świadczy o obojętnym, lub bardzo słabo kwaśnym charakterze gazów (CO₂) w mieszaninie **M1**. Zmiana zabarwienia na żółto sugeruje, że mieszanina **M3** ma charakter kwasowy.

Przypuszczalny skład mieszanin gazowych:

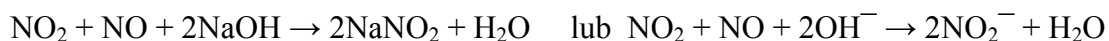
M1	CO ₂ , CO?
M2	NH ₃ , CH ₃ NH ₂
M3	NO?, NO ₂

- b.** Zmiana zabarwienia siarczynu(VI) miedzi(II) w próbie A wskazuje, że w skład mieszaniny **M1** wchodzi para wodna. Białe CuSO₄ zmienia się na niebieskie CuSO₄·5H₂O.
- c.** W próbie B do roztworu wodorotlenku sodu przechodzi CO₂ z mieszaniny **M1** oraz NO₂ i NO z mieszaniny **M3**.

Równania zachodzących reakcji:



Liczba milimoli NaOH ($10 \times 1 \text{ mmol/cm}^3 = 10 \text{ mmol}$) jest znacznie większa niż dwukrotna liczba milimoli CO₂ ($2 \times 50 \text{ cm}^3 / 22,4 \text{ mmol/cm}^3 = 4,48 \text{ mmol}$), stąd nie powstaje wodorowęglan sodu. Odczyn roztworu jest mocno zasadowy (5,5 mmol NaOH).



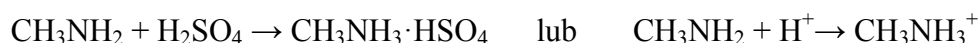
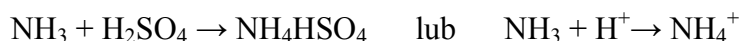
Przy nadmiarze molowym NO₂ w stosunku do NO zachodziłaby reakcja:



Liczba milimoli NaOH ($10 \times 1 \text{ mmol/cm}^3 = 10 \text{ mmol}$) jest znacznie większa niż dwukrotna liczba milimoli NO₂ i NO ($2 \times 30 \text{ cm}^3 / 22,4 \text{ mmol/cm}^3 = 2,68 \text{ mmol}$), stąd odczyn roztworu mocno zasadowy (7,3 mmol NaOH).

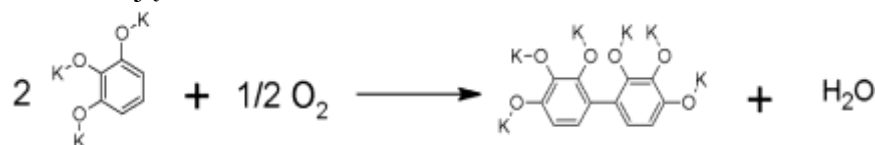
W próbie C w roztworze kwasu siarkowego(VI) są pochłaniane NH_3 i CH_3NH_2

Równania zachodzących reakcji:

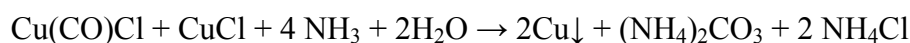
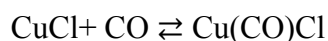


Liczba milimoli H_2SO_4 ($10 \times 0,5 \text{ mmol/cm}^3 = 5 \text{ mmol}$) jest wystarczająca do pochłonięcia NH_3 i CH_3NH_2 ($60 \text{ cm}^3 / 22,4 \text{ mmol/cm}^3 = 2,68 \text{ mmol}$), odczyn roztworu kwasowy ($2,3 \text{ mmol } \text{H}_2\text{SO}_4$).

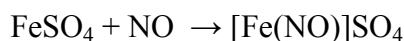
d. Wyniki obserwacji D wskazują na obecność tlenu w mieszaninie **M2**.



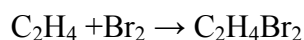
Wyniki obserwacji E wskazują na obecność tlenku węgla w mieszaninie **M1**.



Wyniki obserwacji F wskazują na obecność tlenku azotu w mieszaninie **M3**.



Wyniki obserwacji G wskazują na obecność etylenu w mieszaninie **M1**.



Wyniki poprzednich obserwacji wskazują także na obecność azotu w mieszaninie **M3** (trzeci składnik).

e. Na podstawie obserwacji 1–8 można zaproponować rozmieszczenie substancji w probówkach 1–6:

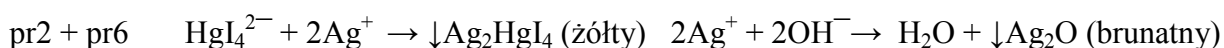
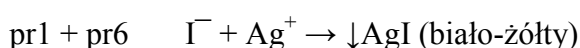
Nr próbówki	Zawartość	Nr próbówki	Zawartość
1	Jodek potasu	4	Kwas azotowy(V)
2	Odczynnik Nesslera	5	Kwas sulfanilowy
3	Wodorotlenek baru	6	Azotan(V) srebra

Uzasadnienie:

Obs 1. Jednoznacznie określa umiejscowienie kwasu azotowego(V) w próbówce **4**. W probówkach **2** i **3** może być odczynnik Nesslera lub wodorotlenek baru.

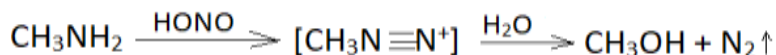
Obs 2. Wynik reakcji krzyżowych wskazuje jednoznacznie na obecność roztworu KI w próbówce **1**, roztworu AgNO_3 w próbówce **6** i kwasu sulfanilowego w próbówce **5**. Poza tym roztwór w próbówce **2** zawiera prawdopodobnie tetrajodortęcian(II) potasu, a w próbówce **3** wodorotlenek baru.

Równania reakcji:

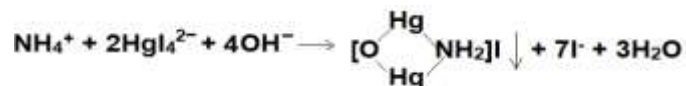


Obs 3. Bezbarwnym, bezwonnym gazem może być azot, powstały wskutek reakcji pierwszorzędowej aminy alifatycznej z kwasem azotowym(III), co wskazywałoby na to, że w **M2** jest CH_3NH_2 a w **M3** tlenek azotu(IV) (lub mieszanina tlenków azotu).

Równanie reakcji: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow [\text{CH}_3\text{N}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\uparrow$



Obs 4. Wynik reakcji wskazuje jednoznacznie na obecność jonów amonowych w **R2** (amoniaku w **M2**) i odczynnika Nesslera w próbówce 2.



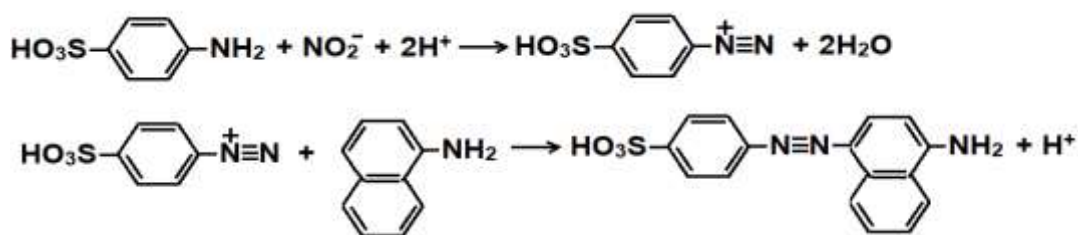
Obs 5. Biały osad jest węglanem baru, rozpuszczalnym w HNO_3 (próbówka 4) z wydzielaniem CO_2 , co potwierdza obecność CO_2 w **M1** i roztworu wodorotlenku baru w próbówce 3.



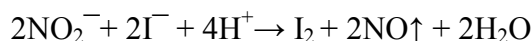
Obs 6. Brunatny osad jest mieszaniną węglanu srebra (jony węglanowe w **R1**) i tlenku srebra (alkaliczny odczyn roztworu powoduje strącanie i rozkład wodorotlenku srebra), wydzielający się gaz to tlenek węgla(IV) z rozkładu Ag_2CO_3 . Osad jest rozpuszczalny w HNO_3 (próbówka 4)



Obs.7. Probówka 5 zawiera kwas sulfanilowy, który ulega diazowaniu z niewielką ilością **R3** (zawierającym jony azotanowe(III) w środowisku kwasowym (próbówka 4). Utworzona sól diazoniowa sprzęga się z α -naftyloaminą, z utworzeniem czerwonego barwnika azowego. Mieszanina **M3** zawiera tlenek azotu(IV) (lub wraz z NO), a próbówka 5 kwas sulfanilowy.



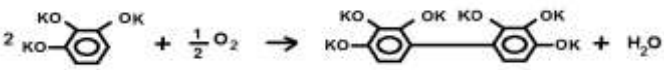
Obs 8. Żółtobrunatne zabarwienie pochodzi od jodu, który powstaje po utlenieniu jonów jodkowych jonami azotanowymi(III). Jod z kleikiem skrobiowym daje granatowe zabarwienie. Potwierdza to obecność jodku potasu w próbówce 1 oraz tlenku azotu(IV) (lub mieszaniny tlenków azotu) w **M3**.



Ad <i>a.</i> Wyjaśnienie zmian barwy roztworu błękitu tymolowego. Propozycja składu poszczególnych mieszanin (bez gazów obojętnych)	Punktacja		
	Rec 1	Rec 2	Sprec
Zmiany barwy roztworu błękitu tymolowego:	5		
Zmiana barwy roztworu błękitu tymolowego na niebieski wskazuje na alkaliczny charakter gazów w mieszaninie M2 . Brak zmiany barwy świadczy o obojętnym lub słabym jeżeli chodzi o reakcje kwasowo-zasadowe charakterze gazów w mieszaninie M1 . Zmiana zabarwienia na żółto sugeruje, że mieszanina M3 ma charakter kwasowy.			
Przypuszczalny skład mieszaniny M1 : CO ₂ , CO?			
Przypuszczalny skład mieszaniny M2 : NH ₃ , CH ₃ NH ₂			
Przypuszczalny skład mieszaniny M3 : NO ₂ , NO?			

Ad <i>b.</i> Zmiana barwy siarczanu(VI) miedzi(II) w próbie A	Punktacja		
	Rec 1	Rec 2	Sprec
Zmiana zabarwienia siarczanu(VI) miedzi(II) w próbie A wskazuje, że w skład mieszaniny M1 wchodzi para wodna. Białe CuSO ₄ zmienia się na niebieski CuSO ₄ ·5H ₂ O.	2		

Ad <i>c.</i> Składniki mieszanin ulegające pochłanianiu w próbach B i C Równania reakcji zachodzących podczas pochłaniania gazów	Punktacja		
	Rec 1	Rec 2	Sprec
Próba B (pochłanianie w roztworze NaOH o stężeniu 1 mol/dm ³)	8		
M1 Pochłanianiu ulega(ją)...CO ₂			
Równanie(a) reakcji CO ₂ + 2NaOH → Na ₂ CO ₃ + H ₂ O lub CO ₂ + 2OH ⁻ → CO ₃ ²⁻ + H ₂ O			
Odczyn roztworu mocno zasadowy (5,5 mmol NaOH)			
M3 Pochłanianiu ulega(ją).....NO ₂ i NO.....(NO równomolowo z NO ₂).			
Równanie(a) reakcji NO ₂ + NO + 2NaOH → 2NaNO ₂ + H ₂ O NO ₂ + NO + 2OH ⁻ → 2NO ₂ ⁻ + H ₂ O			
lub 2NO ₂ + 2NaOH → NaNO ₂ + NaNO ₃ + H ₂ O 2NO ₂ + 2OH ⁻ → NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ + H ₂ O			
Odczyn roztworu mocno zasadowy (7,3 mmol NaOH)			
Próba C (pochłanianie w...roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 0,5 mol/dm ³ .)			
M2 Pochłanianiu ulega(ją)....NH ₃ , CH ₃ NH ₂			
Równanie(a) reakcji: NH ₃ + H ₂ SO ₄ → NH ₄ HSO ₄ lub NH ₃ + H ⁺ → NH ₄ ⁺			
CH ₃ NH ₂ + H ₂ SO ₄ → CH ₃ NH ₃ ·HSO ₄ lub CH ₃ NH ₂ + H ⁺ → CH ₃ NH ₃ ⁺			
Odczyn roztworu kwasowy (2,3 mmol H ₂ SO ₄)			

Ad d. Składniki mieszanin ulegające pochłanianiu w próbach D, E, F i G. Równania reakcji zachodzących podczas pochłaniania gazów		Punktacja		
		Rec 1	Rec 2	Sprec
Próba D (pochłanianie w...alkalicznym roztworze pirogalolu.)		8		
Mieszanina M2 Pochłanianiu ulega...tlen.....				
Równanie(a) reakcji				
				
Próba E (pochłanianie w. amoniakalnym roztworze chlorku miedzi(I).)				
Mieszanina M1 Pochłanianiu ulega.....tlenek węgla(II).....				
Równanie(a) reakcji: $\text{CuCl} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$				
$\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl} + 4 \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$				
Próba F (pochłanianie w. roztworze siarczynu(VI) żelaza(II) z kwasem siarkowym(VI).)				
Mieszanina M3 Pochłanianiu ulega...tlenek azotu(II).....				
Równanie(a) reakcji				
$\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$				
Próba G (pochłanianie w...roztworze bromu w tetrachlorku węgla..)				
Mieszanina M1 Pochłanianiu ulega.....etylen.....				
Równanie(a) reakcji $\text{H}_2\text{CCH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{BrCCBrH}_2$				
Uzupełnieniem w mieszaninie M3 (trzeci składnik) jest azot				

Ad e. Identyfikacja substancji z probówek 1-6 (równania reakcji tylko z prób krzyżowych)					
Nr pr	wykryto	Uzasadnienie, równania reakcji	Punktacja		
			Rec 1	Rec 2	Sprec
1	KI	Odczyn roztw...obojętny.. pr1 + pr6 $\text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \downarrow \text{AgI}$ (żółty)	2		
2	K ₂ [HgI ₄]	Odczyn roztw mocno alkaliczny..... pr2 + pr6 $\text{HgI}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \downarrow \text{Ag}_2\text{HgI}_4$ (żółty) $2\text{OH}^- + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ (brunatny)	2		
3	Ba(OH) ₂	Odczyn roztw...alkaliczny..... pr3 + pr6 $2\text{OH}^- + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \downarrow 2\text{AgOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ (czarno-brunatny)	2		
4	HNO ₃	Odczyn roztw....mocno kwasowy..... (po dodaniu pr.4 do zmieszanych pr. 3 i 6) $\downarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	2		
5	kwas sulfanilowy	Odczyn roztw...słabo kwasowy (oboj)..... brak reakcji	2		
6	AgNO ₃	Odczyn roztw...obojętny..... + R1 + pr.4 $2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$ $\text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2		

ad e. cd. Wnioski z obserwacji 1 - 8. Równania zachodzących reakcji (bez prób krzyżowych)	Punktacja		
	Rec 1	Rec 2	Sprec
Obs 1. Jednoznacznie określa umiejscowienie kwasu azotowego(V) w próbówce 4- odczyn silnie kwasowy. W próbówce 2 i 3 mogą być odczynnik Nesslera lub wodorotlenek baru - odczyn alkaliczny.	2		
Obs 2. Wynik reakcji krzyżowych wskazuje jednoznacznie na obecność roztworu KI w próbówce 1, roztworu AgNO ₃ w próbówce 6 i kwasu sulfanilowego w próbówce 5. Poza tym, roztwór w próbówce 2 zawiera jony tetrajodortęcianowe(II), strącony osad nierozp w HNO ₃ , a w próbówce 3 strącony z AgNO ₃ osad rozpuszcza się w HNO ₃ (próbówka 4).	2		
Obs 3. Bezbarwnym, bezwonnym gazem może być azot, powstały wskutek reakcji pierwszorzędowej aminy alifatycznej z kwasem azotowym(III), co wskazywałoby że w M2 jest CH ₃ NH ₂ a w M3 tlenek azotu(IV) (lub wraz z NO). $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow [\text{CH}_3\text{N}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\uparrow$ $\text{CH}_3\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{HONO}} [\text{CH}_3\text{N} \equiv \text{N}^+] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\uparrow$	2		
Obs 4. Wynik reakcji wskazuje jednoznacznie na obecność jonów amonowych w R2 (amoniaku w M2) i odczynnika Nesslera w próbówce 2.	2		
$\text{NH}_4^+ + 2\text{HgI}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{I}] \downarrow + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$			
Obs 5. Biały osad jest węglanem baru, rozpuszczalnym w HNO ₃ (próbówka 5) z wydzielaniem CO ₂ , co potwierdza obecność CO ₂ w M1 i roztworu wodorotlenku baru w próbówce 3.	2		
$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \downarrow \text{BaCO}_3 \quad \downarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$			
Obs 6. Brunatny osad jest mieszaniną węglanu srebra (jony węglanowe w R1) i tlenku srebra (alkaliczny odczyn roztworu powoduje strącanie i rozkład wodorotlenku srebra), wydzielający się gaz to ditlenek węgla z rozkładu Ag ₂ CO ₃ . Osad jest rozpuszczalny w HNO ₃ (próbówka 4)	2		
$2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow \quad \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow \quad \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$			
Obs 7. Probówka 5 zawiera kwas sulfanilowy, który ulega diazowaniu z R3 (zawierającym jony azotanowe(III)) i po zakwaszeniu (pr.4). Utworzona sól diazoniowa sprzęga się z α-naftyloaminą z utworzeniem czerwonego barwnika azowego. Mieszanina M3 zawiera NO ₂ (lub mieszaninę z NO), a próbówka 5 kwas sulfanilowy.	3		
$\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \rightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{NH}_2 + \text{H}^+$			
Obs 8. Żółtobrunatne zabarwienie pochodzi od jodu, który powstaje po utlenieniu jonów jodkowych jonami azotanowymi(III). Jod z kleikiem skrobiowym daje granatowe zabarwienie. Potwierdza to obecność jodku potasu w próbówce 1 oraz tlenku azotu(IV) (lub wraz z NO) w M3 .	2		
$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$			