

ETAP I

20.11.2021

Zadania (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: wszystkie zadania 100 pkt.

ZADANIE 1

Stręczenie

W XVII i XVIII wieku kalomel, czyli chlorek rtęci(I) Hg_2Cl_2 był uważany za panaceum na prawie każdy rodzaj schorzenia. Używano go w leczeniu m.in. gruźlicy, cholery, grypy czy podagry. Obecnie wiadomo, że większość związków rtęci jest toksyczna, ale czysty chlorek rtęci(I) ma rzeczywiście działanie antyseptyczne i dość niski iloczyn rozpuszczalności ($K_{\text{SO}} = 1,1 \cdot 10^{-18}$), przez co ma także stosunkowo niską toksyczność w porównaniu z innymi związkami rtęci. Pod wpływem światła (lub bardzo wysokiej temperatury) kalomel ulega dysproporcjonowaniu na wysoce toksyczne: rtęć i dobrze rozpuszczalny w wodzie chlorek rtęci(II), co powoduje powolną zmianę koloru kalomelu z białego na czarny.

Polecenia:

- a.* (2 m.) Zapisz w postaci cząsteczkowej reakcję redoks dysproporcjonowania chlorku rtęci(I).
- b.* (4 m.) Oblicz rozpuszczalność molową S (w jednostkach $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) chlorku rtęci(I) oraz jego rozpuszczalność R wyrażoną w jednostkach $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Uwaga: chlorek rtęci(I) Hg_2Cl_2 dysocjuje na jony Hg_2^{2+} oraz Cl^- .

Cofnijmy się do XVII wieku. Aptekarz przepisał swojemu pacjentowi 10 g czystego kalomelu na wyleczenie dolegliwości, ale zapominał wspomnieć o tym, aby preparat przechowywać w ciemności. Pacjent przechowywał kalomel w świetle dziennym przez 3 dni, po czym zażył całą dawkę.

- c.* (4 m.) Zakładając, że w tym czasie reakcji dysproporcjonowania uległ 1% kalomelu, oblicz, jakie będzie stężenie toksycznych jonów Hg^{2+} w organizmie pacjenta.

d. (2 m.) Według współczesnych badań, fizjologiczne stężenie jonów Hg^{2+} w organizmie człowieka to ok. $1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (1 mikrogram na litr).

Oblicz, ile razy to bezpiecznie stężenie jonów Hg^{2+} zostało przekroczone w organizmie pacjenta z XVII wieku.

Wiadomo, że rozpuszczalność HgCl_2 w temperaturze ciała człowieka to ok. 9,3 g na 100 g wody; załóż ponadto, że średnia objętość płynów w ciele człowieka to 50 dm^3 .

Praktycznie nierozpuszczalny w wodzie kalomel jest bardzo dobrze rozpuszczalny w tzw. „wodzie królewskiej”, czyli mieszaninie składającej się ze stężonych kwasów: solnego i azotowego(V), w stosunku objętościowym 3:1. Mieszanina ta ma silne własności utleniające, przy czym kwas azotowy(V) redukuje się do tlenku azotu(II), utleniając rtęć(I) do rtęci(II), co przy nadmiarze jonów chlorkowych prowadzi do powstania jonów tetrachlorortęcianowych(II) - HgCl_4^{2-} .

e. (2 m.) Zapisz zbilansowane równanie tej reakcji redoks w postaci jonowej.

Pod wpływem amoniaku kalomel ulega reakcji dysproporcjonowania, w której powstaje m.in. amidochlorek rtęci(II) $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ oraz rtęć. Amidochlorek rtęci(II) jest również białą, krystaliczną substancją, stosowaną do dzisiaj w leczeniu niektórych pasożytniczych i gronkowcowych chorób skóry. Podobnie jak kalomel, związek ten jest nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w „wodzie królewskiej”. Co ciekawe, inaczej niż w podpunkcie *d.* w reakcji z „wodą królewską” stopień utleniania zmieniają jedynie atomy azotu, a produktami są m.in. N_2 , tlenek azotu(II) oraz jony tetrachlorortęcianowe(II) HgCl_4^{2-} .

f. (2 m.) Zapisz zbilansowane równanie tej reakcji redoks w postaci jonowej.

Reakcją odwrotną do reakcji dysproporcjonowania jest reakcja synproporcjonowania, w której dwa substraty zawierające atomy tego samego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia, tworzą ten sam produkt. Przykładem takiej reakcji jest np. synteza jodu z jodków i jodanu(V) w środowisku kwasowym.

g. (2 m.) Zapisz w postaci jonowej równanie powyższej reakcji synproporcjonowania.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Hg – 200,6, Cl – 35,45

ZADANIE 2

Mieszanina pierwiastków

Do analizy mieszaniny dwóch pierwiastków **A** i **B** przygotowano trzy próbki, każda o masie 1,15 g. Po rozтворzeniu pierwszej próbki w roztworze kwasu solnego otrzymano 672 cm^3 gazu i stałą pozostałość o masie 421 mg, stanowiącą pierwiastek **B**. Po rozтворzeniu drugiej próbki w roztworze wodorotlenku sodu, w podwyższonej temperaturze, otrzymano 672 cm^3 gazu i stałą pozostałość o masie 729 mg, stanowiącą pierwiastek **A**. W obu przypadkach produkt gazowy odmierzone w warunkach normalnych. Natomiast trzecią próbkę poddano ogrzewaniu bez dostępu powietrza w

wysokiej temperaturze ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), co doprowadziło do całkowitego przereagowania mieszaniny pierwiastków i otrzymania związku **C**. Produkt reakcji (związek **C**) w odróżnieniu od mieszaniny pierwiastków, z której powstał, całkowicie rozpuścił się w roztworze kwasu solnego, powstał związek **D** oraz produkt gazowy **E** o masie 481 mg i objętości 368 cm^3 , odmierzanej w temperaturze $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ przy ciśnieniu $p = 1013\text{ hPa}$. Związek **E** jest nietrwały na powietrzu, ponieważ jego reakcja z tlenem prowadzi do produktu stałego **F** i związku **G**.

Polecenia:

- a.* (6 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj pierwiastki **A** i **B**.
- b.* (2 m.) Oblicz ułamek wagowy i ułamek molowy pierwiastków **A** i **B** w mieszaninie.
- c.* (2 m.) Zapisz równania reakcji (w formie jonowej) roztwarzania pierwiastka **A** i **B**.
- d.* (1 m.) Zapisz równanie reakcji otrzymywania związku **C**.
- e.* (4 m.) Zapisz równanie reakcji (w formie cząsteczkowej) związku **C** z kwasem solnym, zidentyfikuj związki **D** i **E**.
- f.* (1 m.) Narysuj strukturę przestrzenną związku **E**.
- g.* (2 m.) Zapisz równanie reakcji (w formie cząsteczkowej) związku **E** z tlenem, zidentyfikuj związki **F** i **G**.
- h.* (2 m.) Zaproponuj równanie reakcji otrzymywania (w formie cząsteczkowej) pierwiastka **B** ze związku **F** jako substratu.

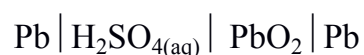
Stała gazowa $R = 8,3145\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

ZADANIE 3

Akumulator kwasowo-ołowiowy

Elektrochemiczne źródła prądu stanowią niezmiernie ważny element systemu magazynowania energii. Akumulatory, które wykorzystują ołów, nadal są stosowane w układach, gdzie np. wymagany jest przepływ prądu o dużym natężeniu w krótkim czasie.

Schemat całkowicie naładowanego ogniwa kwasowo-ołowiowego można przedstawić następująco:



Przyjmij, że napięcie takiego całkowicie naładowanego akumulatora w temperaturze $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ równa się $U = 2,150\text{ V}$. Podczas jego pracy zmienia się stężenie roztworu kwasu siarkowego(VI), dlatego też mierząc jego gęstość można wyznaczyć aktualny stopień naładowania akumulatora, na podstawie następującej zależności:

$$U = 0,851 \cdot d + 1,044$$

gdzie: U – napięcie [V]; d – gęstość roztworu kwasu siarkowego(VI) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]. Z kolei gęstość kwasu zależy od jego procentowego stężenia ($c\%$), w zakresie od 10 do 40% masowych w sposób następujący:

$$d = 0,008 \cdot c_{\%} + 0,990$$

Wartości potencjałów standardowych dla kilku wybranych półogniw są następujące:

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{PbO}_2) = 1,69 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+} | \text{PbO}_2) = 1,45 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O} | \text{O}_2) = 1,23 \text{ V}$$

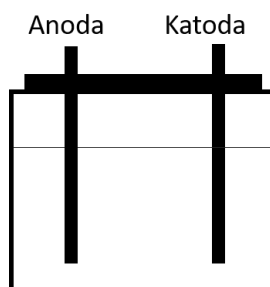
$$E^\circ(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}) = -0,36 \text{ V}$$

Założ, że cząsteczki kwasu siarkowego(VI) dysocjują całkowicie, tzn. tylko na jony wodorowe, $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, i siarczanowe(VI).

Polecenia:

a. (2,5 m.) Na poniższym rysunku, dotyczącym częściowo rozładowanego akumulatora kwasowo-ołowiowego, zaznacz położenia: Pb, PbSO₄, PbO₂ oraz H₂SO_{4(aq)}. Określ znaki anody i katody ((-) oraz (+) w pracującym (rozładowywanym) ogniwie).



b. (4 m.) Napisz w formie jonowej równania reakcji procesów utleniania i redukcji zachodzących w poszczególnych półogniwach podczas rozładowywania tego ogniwa.

c. (4 m.) Napisz równania Nernsta dla obydwu półogniw.

d. (2 m.) Zapisz równanie procesu zachodzącego na elektrodzie oznaczonej w tym procesie jako anoda - podczas ładowania akumulatora.

e. (1,5 m.) Jaki inny, dodatkowy proces może zachodzić podczas intensywnego ładowania akumulatora na elektrodzie, na której następuje regeneracja ołowiu. Podaj równanie reakcji opisującej ten proces.

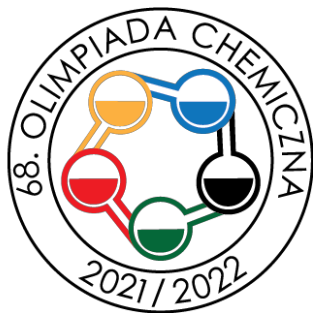
f. (2 m.) Oblicz stężenie molowe roztworu kwasu siarkowego(VI) w ogniwie o napięciu 2,050 V stosując zależności opisane w treści zadania. Wynik podaj z dokładnością do trzech cyfr znaczących.

g. (3 m.) Oblicz stężenie molowe kwasu siarkowego(VI) w roztworze wykorzystując równanie Nernsta. Wyłumacz, dlaczego otrzymana wartość stężenia kwasu różni się od tej obliczonej w pkt. *f*.

- h.** (2 m.) Akumulator został użyty do szybkiego uruchomienia pewnego urządzenia, czemu towarzyszył przepływ prądu o stałej wartości 120 A w ciągu 1 sekundy. Oblicz, o ile mg zmieniła się całkowita masa elektrod w tym procesie.
- i.** (1 m.) Wartości potencjałów standardowych układów redoks dla półogniw zawierających tlenek ołowiu(IV) są względnie wysokie. Napisz równanie (w formie cząsteczkowej lub jonowej) obrazujące zachodzącą w podwyższonej temperaturze reakcję pomiędzy tlenkiem ołowiu(IV) a kwasem azotowym(V).

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

Pb – 207,20, O – 16,00, S – 32,07; stała Faradaya – $96\,485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$



ETAP I

20.11.2021

Zadania (II)

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 14:30 – 16:30

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 100 pkt.

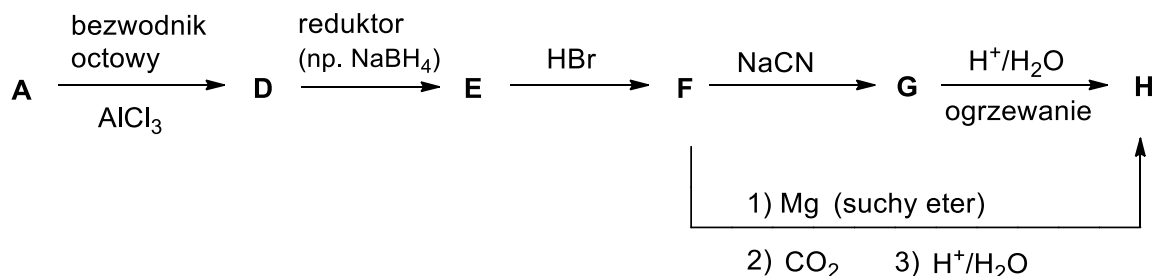
ZADANIE 4

Węglowodory oraz synteza pewnego leku

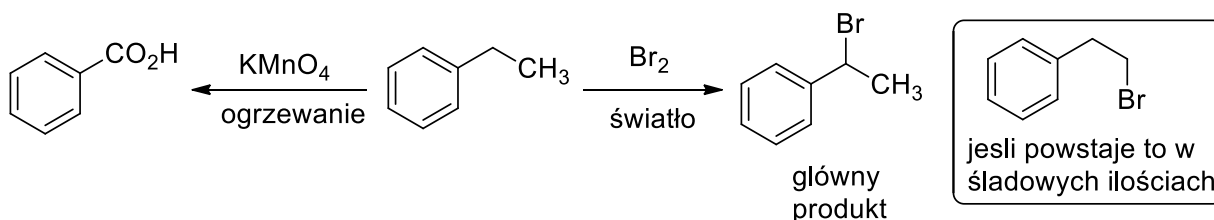
Węglowodory **A**, **B** i **C** zawierają 89,55%_{mas.} węgla, a ich masa molowa nie przekracza 250 g·mol⁻¹. Związki te, których cząsteczki są achiralne, nie reagują z HBr, natomiast względnie łatwo ulegają rodnikowemu bromowaniu (patrz wskazówka poniżej). W tych warunkach z **A** powstaje jeden główny produkt monobromowania **A1**, z **B** dwa główne produkty **B1** i **B2**, natomiast z **C** otrzymano wyłącznie jeden produkt rodnikowego monobromowania **C1**. Tylko produkt **A1** jest mieszaniną enancjomerów.

W wyniku ogrzewania węglowodorów **A**, **B** i **C** z nadmiarem KMnO₄ powstają kwasy karboksylowe różniące się masą molową (patrz wskazówka), przy czym produkt **C2**, powstały w wyniku utleniania **C**, jest najcięższy i zawiera 47,24%_{mas.} węgla. Ponadto wiadomo, że z **A1** pod wpływem działania mocnej zasady tworzy się wyłącznie jeden związek **A2**, zawierający 90,91%_{mas.} węgla (nie obserwuje się mieszaniny żadnych izomerów). W wyniku ogrzewania bromków **B1** i **B2** z wodnym roztworem NaOH powstają natomiast produkty o różnych masach molowych, nieprzekraczających 250 g·mol⁻¹. Z **B1** powstaje **B3** o niższej masie molowej, który w odpowiednich warunkach ulega polimeryzacji i ma ten sam skład pierwiastkowy co **A2**. W tych samych warunkach **B2** tworzy trwalszy produkt **B4** o temperaturze wrzenia wyższej niż **B3**. Wiadomo również, że w wyniku nitrowania (HNO₃/H₂SO₄ stęż.) **B** powstają jedynie dwa produkty (**B5** i **B5'**) zawierające 7,82%_{mas.} azotu.

Węglowodoru **A** użyto do otrzymania popularnego leku **H**, którego masa molowa wynosi 206 g·mol⁻¹, a jego syntezę przedstawia poniższy schemat. Wiadomo również, że związki **D-H** zbudowane są z trzech pierwiastków.



Wskazówka: Poniżej podano produkty reakcji etylobenzenu powstałe w wyniku rodnikowego bromowania ($\text{Br}_2/\text{światło}$ lub N -bromosukcynimid (NBS) i inicjator np. nadtlenuk benzoilu) oraz w wyniku ogrzewania z KMnO_4 . Utlenianie toluenu i izopropylbenzenu KMnO_4 , z uwagi na obecność atomu wodoru w pozycji benzyłowej, również prowadzi do kwasu benzoesowego.



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

C – 12,0, H – 1,0, O – 16,0, N – 14,0 i Br – 79,9.

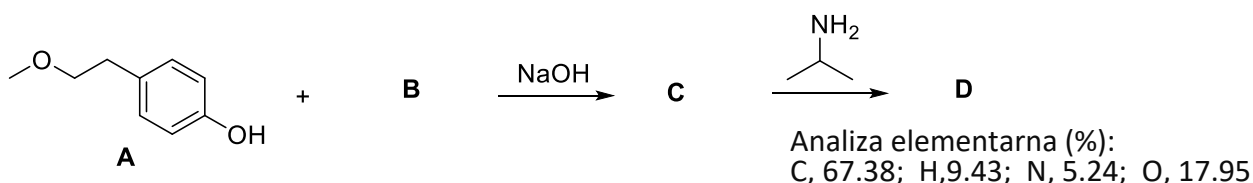
Polecenia:

- (3 m.) Ustal wzór sumaryczny węglowodorów **A**, **B** i **C**.
- (19 m.) Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C** (3 x 3 m) oraz **A1**, **A2**, **B1–B5** i **B5'**, **C1**, **C2** (10 x 1 m).
- (6 m.) Podaj wzory strukturalne związków **D–H**. (2 m. za **D**, pozostałe 4 x 1m.)
- (2 m.) Podaj wzór strukturalny chiralnego węglowodoru, który w wyniku nitrowania ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ stęż.) tworzy produkt/produkty o takim samym wzorze sumarycznym co **B5**.

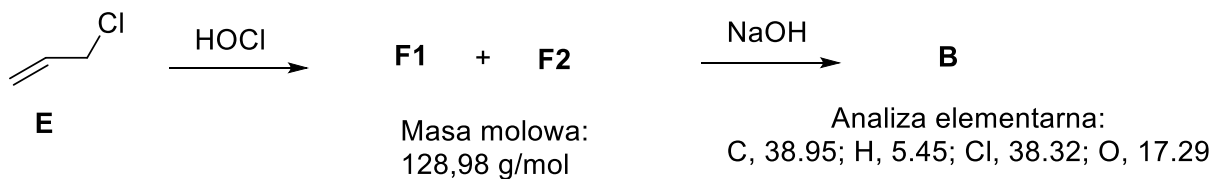
ZADANIE 5

Beta-blokery

Beta-blokery to ważna klasa związków stosowanych m.in. w leczeniu nadciśnienia. Poniżej przedstawiono syntezę jednego z takich związków (związek **D**).



Pierwszym etapem tej syntezy jest reakcja 4-(2-metoksyetylo)fenolu (związku **A**) ze związkiem **B**, który można otrzymać w następującej sekwencji reakcji:



Pierwszym etapem tej sekwencji jest reakcja chlorku allilu (związek **E**) z kwasem chlorowym(I) prowadząca do dwóch regioizomerycznych produktów **F1** i **F2** o masie molowej 128,98 g·mol⁻¹.

Informacje dodatkowe:

- Analiza elementarna związku **D** wykazała, że zawiera on 67,38%_{mas.} węgla, 9,43%_{mas.} wodoru, 5,24%_{mas.} azotu oraz 17,95%_{mas.} tlenu
- Analiza elementarna związku **B** wykazała, że zawiera on 38,95%_{mas.} węgla, 5,45%_{mas.} wodoru, 38,32%_{mas.} chloru oraz 17,29%_{mas.} tlenu
- Ze związku **B** pod wpływem hydrolizy w warunkach kwasowych powstaje 3-chloropropano-1,2-diol
- Ze związku **F1** w wyniku utleniania za pomocą silnego utleniacza powstaje keton, natomiast ze związku **F2** w tych samych warunkach powstaje kwas karboksylowy

Polecenia:

a. (2 m.) Ustal wzory empiryczne związków **B** oraz **D**.

b. (10 m.) Ustal struktury związków **B**, **C**, **D**, **F1** oraz **F2**.

c. (4 m.) Narysuj dwa dowolne regioizomery związków **F1** i **F2**.

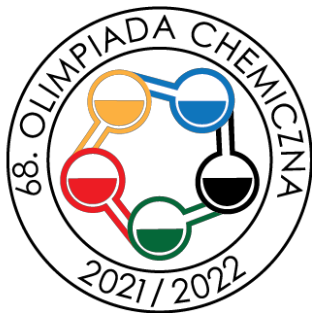
Jeśli nie ustaliła/eś struktury związków **F1** i **F2** narysuj dwa dowolne regioizomery 1,2-dibromo-3-metylocyklopropanu. Nie uwzględniaj stereochemii we wzorach.

d. (1 m.) W syntezie związków **B** i **D** występują dwie reakcje, wymagające udziału NaOH. Elementem wspólnym mechanizmów tych reakcji jest etap polegający na:

- Addycji
- Substytucji
- Utlenianiu
- Redukcji

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

C – 12,01, H – 1,01, O – 16,0, N – 14,01 i Cl – 35,45.

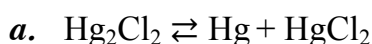


ETAP I

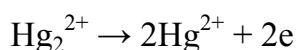
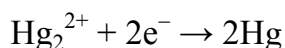
20.11.2021

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



Równania reakcji półokowych:



$$K_{\text{SO}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-18}$$

W stanie równowagi $[\text{Hg}_2^{2+}] = S$, $[\text{Cl}^-] = 2S$. Podstawiając do powyższego równania rozpuszczalność molową S otrzymujemy:

$$S \cdot (2S)^2 = 1,1 \cdot 10^{-18}$$

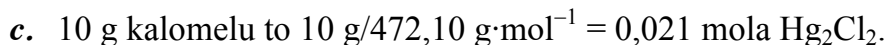
$$S = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Masa molowa soli $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 472,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Oznacza to, że rozpuszczalność tej soli ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) wynosi:

$$R = S \cdot M$$

$$R = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 472,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{3,07 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}$$



Po trzech dniach zawartość HgCl_2 w preparacie wynosi 1% liczby moli Hg_2Cl_2 , czyli 0,00021 mola, czyli 0,057 g (masa molowa chlorku rtęci(II) to $271,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Stężenie wszystkich form chlorku rtęci(II) w organizmie człowieka po zażyciu preparatu wynosi:

$$0,00021 \text{ mola} / 50 \text{ dm}^3 = \mathbf{4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$
 lub $0,057 \text{ g} / 50 \text{ dm}^3 = \mathbf{0,0011 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}$.

d. Chlorek rtęci(II) dysocjuje zgodnie z równaniem:

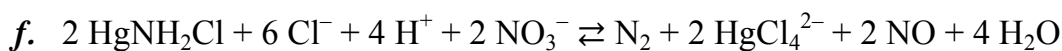
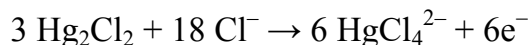


Rozpuszczalność tego związku jest bardzo wysoka i wynosi 9,3 g na 100 g wody. To oznacza, że cały wprowadzony do organizmu chlorek rtęci(II) zostaje rozpuszczony, czyli istnieje w postaci jonów Hg^{2+} oraz Cl^- . **Ostatecznie więc $[\text{Hg}^{2+}] = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $0,0011 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.**

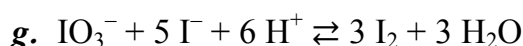
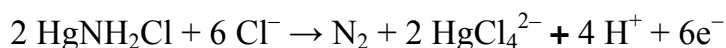
Stężenie $0,0011 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ jest 1100 **razy wyższe** od fizjologicznego stężenia jonów Hg^{2+} w organizmie człowieka, które wynosi $1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.



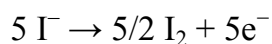
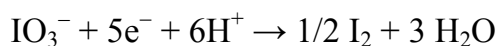
Równania reakcji połówkowych:



Równania reakcji połówkowych:



Równania reakcji połówkowych:



Punktacja:

a. Za podanie poprawnego równania reakcji.	2 – 0 m.
b. Za poprawnie obliczoną rozpuszczalność molową. Za poprawnie obliczoną rozpuszczalność.	2 – 0 m. 2 – 0 m.
c. Za obliczenie stężenia jonów Hg^{2+} .	4 – 0 m.
d. Za poprawne za obliczenie ile razy otrzymana wartość jest wyższa od wartości referencyjnej.	2 – 0 m.
e. Za podanie poprawnego równania reakcji.	2 – 0 m.
f. Za podanie poprawnego równania reakcji.	2 – 0 m.
g. Za podanie poprawnego równania reakcji.	2 – 0 m.
RAZEM	18 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Z treści zadania wynika że gazem wydzielającym się w reakcji z HCl i NaOH był wodór. W obu przypadkach wydzielila się taka sama objętość. $n(\text{H}_2) = 0,672/22,4 = 0,03 \text{ mola}$.

Identyfikacje pierwiastków **A** i **B** należy przeprowadzić na podstawie masy molowej. W obu przypadkach należy rozpatrzyć cztery przypadki, dla których 1 mol pierwiastka prowadzi do kolejno $1/2$, $1,0$, $3/2$ i $2,0$ mola wodoru, w zależności od wartościowości.

Obliczenia dla (A) $m(\text{A}) = 0,729 \text{ g}$

$$n(\text{H}_2) = 1/2, n(\text{A}) = 0,06 \text{ mola}, M(\text{A}) = 12,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$n(\text{H}_2) = 1,0, n(\text{A}) = \mathbf{0,03 \text{ mola}}, M(\text{A}) = \mathbf{24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}},$$

$$n(\text{H}_2) = 3/2, n(\text{A}) = 0,02 \text{ mola}, M(\text{A}) = 36,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$n(\text{H}_2) = 2,0, n(\text{A}) = 0,015 \text{ mola}, M(\text{A}) = 48,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Z czterech rozpatrywanych przypadków tylko dla $n(\text{H}_2) = 1,0$ i $n(\text{A}) = 0,03$ mola, masa molowa $M(\text{A}) = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ odpowiada **Mg**, pierwiastkowi spełniającemu warunki zadania.

Obliczenia dla (B) $m(\text{B}) = 0,421 \text{ g}$

$$n(\text{H}_2) = 1/2, n(\text{B}) = 0,06 \text{ mola}, M(\text{B}) = 7,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$n(\text{H}_2) = 1,0, n(\text{B}) = 0,03 \text{ mola}, M(\text{B}) = 14,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

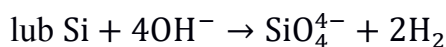
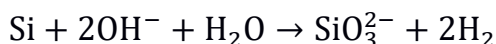
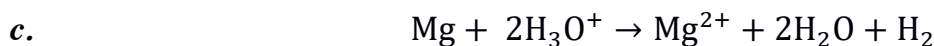
$$n(\text{H}_2) = 3/2, n(\text{B}) = 0,02 \text{ mola}, M(\text{B}) = 21,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$n(\text{H}_2) = 2,0, n(\text{B}) = \mathbf{0,015 \text{ mola}}, M(\text{B}) = \mathbf{28,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}.$$

Z czterech rozpatrywanych przypadków tylko dla $n(\text{H}_2) = 2,0$ i $n(\text{B}) = 0,015$ mola, masa molowa $M(\text{B}) = 28,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ odpowiada **Si** pierwiastkowi spełniającym warunki zadania. W przypadku masy $= 7,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, lit należy wyeliminować ze względu na jego znaczną reaktywność.

b. Ułamki wagowe $w(\text{Mg}) = 0,729/1,15 = 0,63$, $w(\text{Si}) = 0,421/1,15 = 0,37$

Ułamki molowe $n(\text{Mg}) = 0,03/0,045 = 0,67$, $n(\text{Si}) = 0,015/0,045 = 0,33$

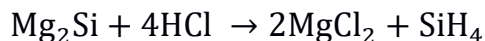


e. Obliczamy masę molową związku E

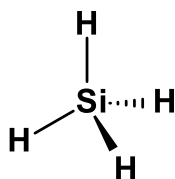
$$M(\text{E}) = \frac{m \times R \times T}{p \times V} = \frac{0,481 \times 8,314 \times 298}{101300 \times 0,000368} = 31,968 \sim 32,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Masa $32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ związku E pozwala jednoznacznie zidentyfikować powstający gaz jako **SiH₄**.

Związek D: **MgCl₂**, związek E: **SiH₄**,



f. Struktura przestrzenna związku **E**:



Związek **F**: SiO_2 , związek **G**: H_2O

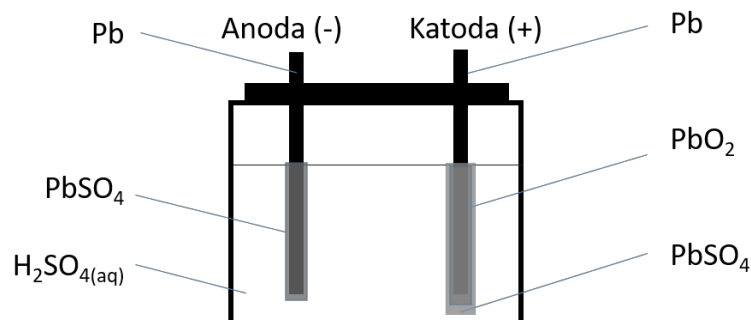


Punktacja:

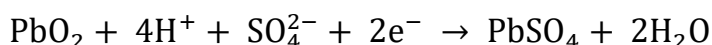
<i>a.</i> Za podanie obliczeń dla każdego przypadku rozpatrywanego stosunku molowego dla pierwiastka A . Za identyfikację pierwiastka A . Za podanie obliczeń dla każdego przypadku rozpatrywanego stosunku molowego dla pierwiastka B . Za identyfikację pierwiastka B .	$4 \times (0,5 - 0) = 2 \text{ m.}$ $1 - 0 \text{ m.}$ $4 \times (0,5 - 0) = 2 \text{ m.}$ $1 - 0 \text{ m.}$
<i>b.</i> Za poprawne obliczenie ułamków wagowych pierwiastków w mieszaninie. Za poprawne obliczenie ułamków molowych pierwiastków w mieszaninie.	$1 - 0,5 - 0 \text{ m.}$ $1 - 0,5 - 0 \text{ m.}$
<i>c.</i> Za napisanie poprawnego równania reakcji roztwarzania (tylko z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi).	$2 \times (1 - 0) = 2 \text{ m.}$
<i>d.</i> Za napisanie poprawnego równania reakcji (tylko z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi).	$1 - 0 \text{ m.}$
<i>e.</i> Za obliczenie masy molowej związku E . Za identyfikację związku E . Za identyfikację związku D . Za napisanie poprawnego równania reakcji (tylko z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi).	$2 - 0 \text{ m.}$ $0,5 - 0 \text{ m.}$ $0,5 - 0 \text{ m.}$ $1 - 0 \text{ m.}$
<i>f.</i> Za podanie poprawnego wzoru strukturalnego związku E .	$1 - 0 \text{ m.}$
<i>g.</i> Za napisanie poprawnego równania reakcji (tylko z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi). Za identyfikację związku F . Za identyfikację związku G .	$1 - 0 \text{ m.}$ $0,5 \text{ m.}$ $0,5 \text{ m.}$
<i>h.</i> Za napisanie poprawnego równania reakcji (tylko z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi).	$2 - 0 \text{ m.}$
RAZEM	20 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

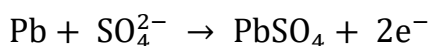
a.



b. Równanie obrazujące proces zachodzący na katodzie (+):



Równanie obrazujące proces zachodzący na anodzie (-):



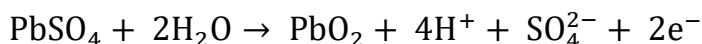
c. Równanie Nernsta zapisane dla procesu obserwowanego na katodzie:

$$E_K = E_{\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4|\text{PbO}_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln[(c_{\text{H}^+})^4 \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}})]$$

Równanie Nernsta zapisane dla procesu obserwowanego na anodzie:

$$E_A = E_{\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4|\text{Pb}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(c_{\text{SO}_4^{2-}})}$$

d. Podczas ładowania (na anodzie) przebiega proces opisywany równaniem:



e. Podczas ładowania akumulatora może dochodzić do wydzielania gazów. Obok reakcji opisywanej równaniem: $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ może zachodzić więc także proces wydzielania wodoru: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

f. U ogniwa równa się 2,050 V, więc gęstość elektrolitu wynosi:

$$d = (2,050 - 1,044) / 0,851 = 1,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Stężenie kwasu siarkowego(VI) wynosi: $c\% = (1,182 - 0,990) / 0,008 = 24,00 \%$

Gęstość podawana jest w jednostkach $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, a stężenie molowe w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dlatego też należy wyrażenie na stężenie molowe pomnożyć przez 1000:

$$c_{\text{mol}} = \frac{c\%}{100\%} \cdot \frac{d_{\text{r-r}}}{M_s} \cdot 1000$$

$$c_{\text{mol}} = \frac{24,00}{100} \cdot \frac{1,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 1000 = 2,89 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

g. Wyrażenie na SEM tego ogniwa jest następujące:

$$\begin{aligned}
SEM &= E_K - E_A \\
&= E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{PbO}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[(c_{\text{H}^+})^4 \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}})] \\
&\quad - \left(E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(c_{\text{SO}_4^{2-}})} \right) \\
&= E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{PbO}_2}^\circ - E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [(c_{\text{H}^+})^4 \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}})^2] \\
&= E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{PbO}_2}^\circ - E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [(c_{\text{H}^+})^2 \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}})]
\end{aligned}$$

$$0 = \ln[(c_{\text{H}^+})^2 \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}})]$$

$$1 = (c_{\text{H}^+})^2 \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}})$$

podstawiając x jako $c_{\text{SO}_4^{2-}}$, otrzymamy:

$$1 = (2x)^2 \cdot (x)$$

$$1 = 4x^3$$

$$\text{czyli } x = \sqrt[3]{\frac{1}{4}} = 0,63$$

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,63 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Otrzymana różnica stężeń kwasu w punktach **f.** i **g.** wynika z założeń upraszczających: nieuwzględnienia w obliczeniach (pkt. **g.**) różnych od jedności współczynników aktywności jonów oraz aktywności wody oraz z przyjęcia, że cząsteczki kwasu siarkowego(VI) dysocjują całkowicie - tylko na jony wodorowe, $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, i siarczanowe(VI).

$$h. M_{\text{Pb}} = 207,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_{\text{PbO}_2} = 239,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_{\text{PbSO}_4} = 303,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

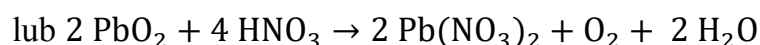
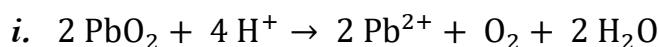
$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

$z=2$, całkowita zmiana masy elektrod równa się:

$$\Delta m_{\text{cał.}} = \Delta m_K + \Delta m_A$$

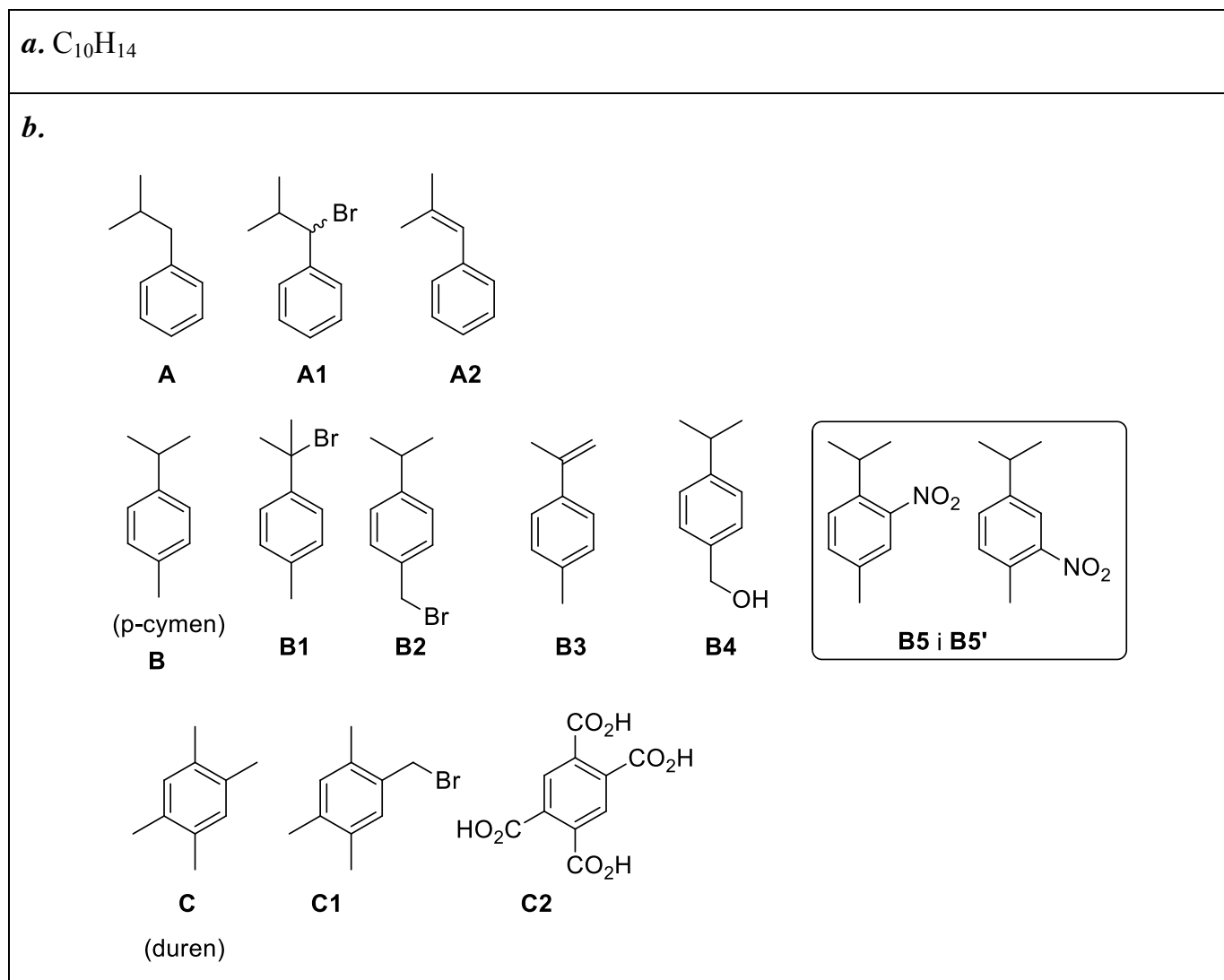
$$\Delta m_{\text{cał.}} = \frac{I \cdot t}{2 \cdot F} \cdot [(M_{\text{PbSO}_4} - M_{\text{PbO}_2}) + (M_{\text{PbSO}_4} - M_{\text{Pb}})]$$

$$\begin{aligned}
(\Delta m_{\text{cał.}} &= \frac{120\text{A} \cdot 1\text{s}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} \cdot [(303,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 239,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) + (303,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - \\
&207,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})] = 0,09958 \text{ g} = 99,58 \text{ mg}
\end{aligned}$$

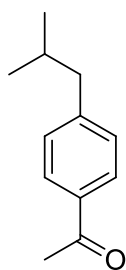


Punktacja:

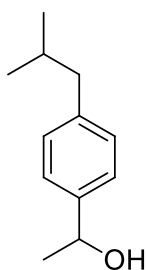
<i>a.</i> Za poprawne podpisanie na rysunku elementów budowy ogniwa.	5 × 0,5 m.
<i>b.</i> Za poprawne równanie reakcji utlenienia. Za poprawne równanie reakcji redukcji.	2 m. 2 m.
<i>c.</i> Za poprawne równanie Nernsta dla procesu na katodzie. Za poprawne równanie Nernsta dla procesu na anodzie.	2 – 0 m. 2 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne równania reakcji podczas ładowania akumulatora.	2 m.
<i>e.</i> Za poprawne wyjaśnienie. Za poprawne równanie reakcji.	1 m. 0,5 m.
<i>f.</i> Za poprawne obliczenie stężenia molowego roztworu kwasu siarkowego(VI).	2 – 0 m.
<i>g.</i> Za poprawne obliczenie stężenia molowego roztworu kwasu siarkowego(VI) z zastosowaniem równania Nernsta. Za wytłumaczenie uzyskania różnych stężeń kwasu.	2,5 m. 0,5m.
<i>h.</i> Za poprawne obliczenie zmiany masy elektrod.	2 – 0 m.
<i>i.</i> Za podanie poprawnego równania reakcji tlenku ołowiu(IV) z kwasem azotowym(V)	1 m.
RAZEM	22 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

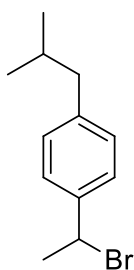
c.



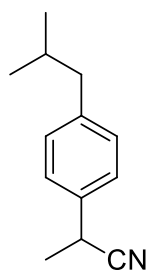
D



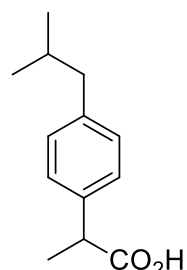
E



F



G

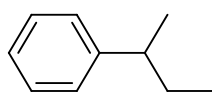


H

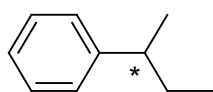
(Ibuprofen)

Zamiast struktury grupy izobutylowej może być *i*Bu, *i*-Bu, Bu^{*i*} lub R i jego określenie.

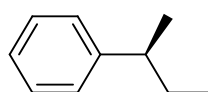
d.



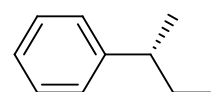
lub



lub



lub



Dodatkowe wyjaśnienia:

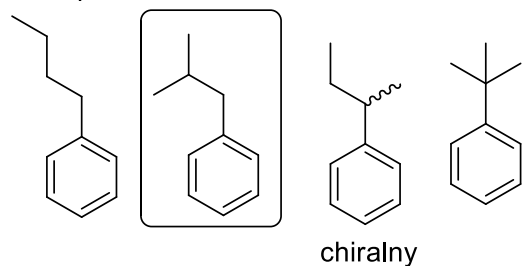
Ze składu pierwiastkowego węglowodorów **A**, **B** i **C** wynika, że na jeden atom węgla przypada 1,4 atomów wodoru. Daje to następujące możliwości: C_5H_7 , $C_{10}H_{14}$, $C_{15}H_{21}$, $C_{20}H_{28}$, przy czym wzory z nieparzystą liczbą atomów wodoru nie mają sensu chemicznego, a ostatni przekracza masę molową $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jedynie wzór sumaryczny $C_{10}H_{14}$ spełnia warunki zadania.

Przy ustaleniu wzoru sumarycznego węglowodorów pomocna jest również informacja o masie molowej leku **H**. W wyniku syntezy wprowadzono resztę kwasu propionowego ($C_2H_4CO_2H$, $73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Z tego wynika, że masa molowa węglowodoru wynosi $206 - 73 + 1 = 134 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, co odpowiada wzorowi $C_{10}H_{14}$.

Brak reakcji węglowodorów **A**, **B** i **C** z HBr, niewielka ilość produktów rodnikowego monobromowania, achiralność, reakcja acylowania **A** w obecności $AlCl_3$, nitrowania **B**, wskazują że związki te są pochodnymi benzenu.

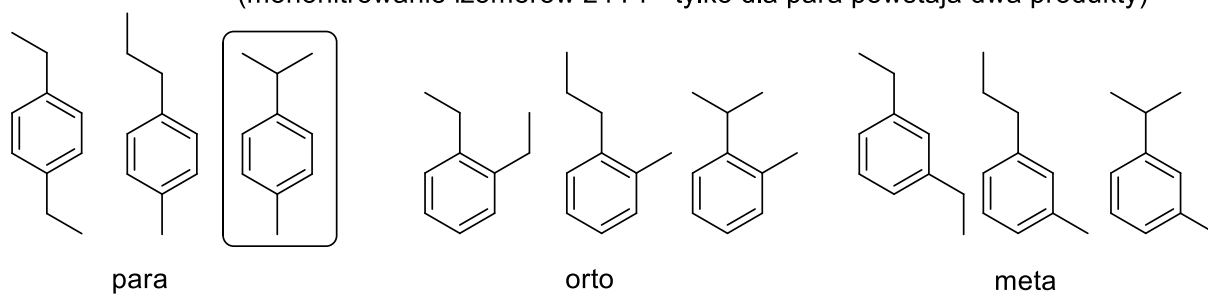
Wszystkie izomery dla pochodnych benzenu o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{14}$:

monopodstawione:

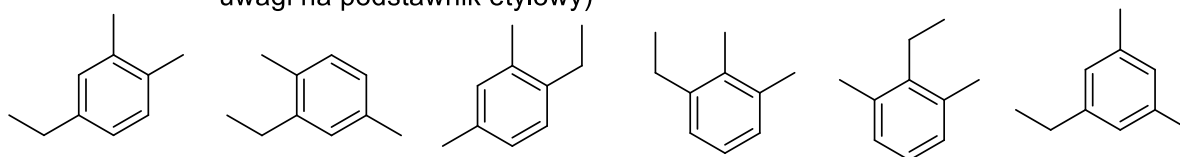


(po bromowaniu n-butylobenzenu i eliminacji HBr powstanie mieszanina izomerów *E/Z* z przewagą *E*)

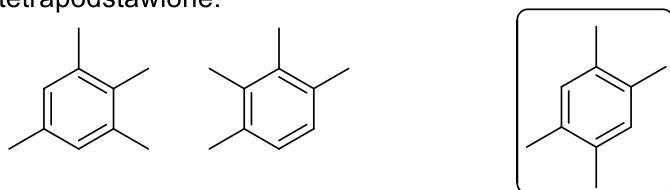
dipodstawione: (monobromowanie izomerów z Et i n-Pr daje chiralne produkty)
(mononitrowanie izomerów z i-Pr - tylko dla para powstają dwa produkty)



trójpodstawione: (dwa lub trzy dominujące produkty rodnikowego monobromowania; we wszystkich przypadkach pojawia się chiralny produkt monobromowania z uwagi na podstawnik etylowy)



tetrapodstawione:

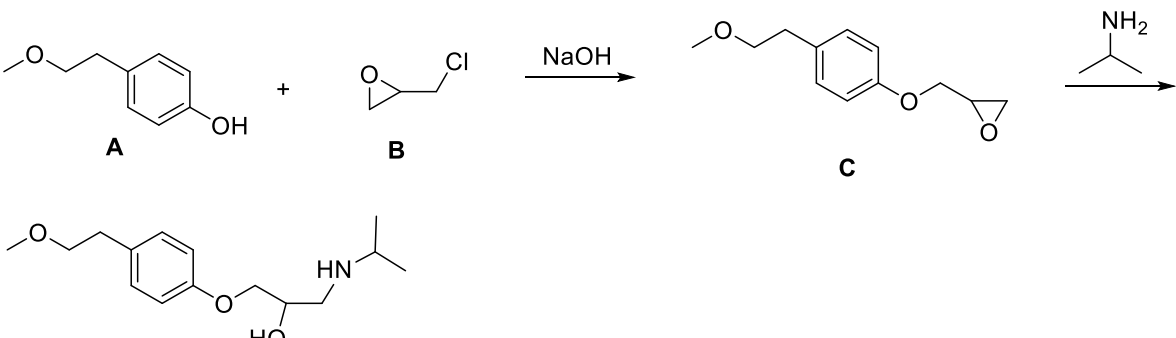
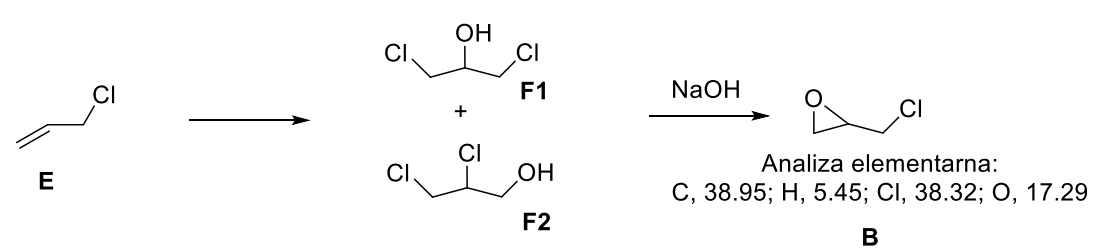
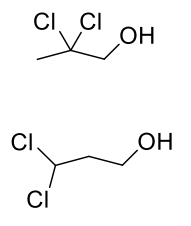
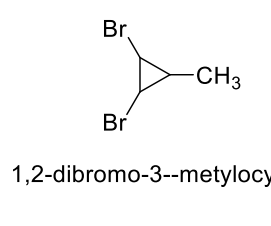
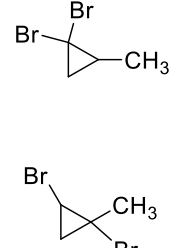


trzy oraz dwa produkty rodnikowego monobromowania

Punktacja:

a. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego węglowodorów A, B i C.	3 m.
b. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A, B i C.	3 × 3 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A1, A2, B1–B5 i B5', C1, C2.	10 × 1 m.
c. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku D.	2 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków E-H	4 × 1 m.
d. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego chiralnego węglowodoru.	2 m.
RAZEM	30 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. Związek B C ₃ H ₅ ClO,	a. Związek D C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
<p>b.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">D</p> <p style="text-align: center;">Analiza elementarna (%): C, 67.38; H, 9.43; N, 5.24; O, 17.95</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">Analiza elementarna: C, 38.95; H, 5.45; Cl, 38.32; O, 17.29</p> </div> </div>	
<p>c. Przykładowe odpowiedzi:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Izomery:</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>lub</p>  <p>1,2-dibromo-3--metylocyklopropan</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Izomery:</p>  </div> </div>	
<p>d. Odpowiedź B. Elementem wspólnym mechanizmów tych reakcji jest etap substytucji nukleofilowej.</p>	

Punktacja:

a. Za poprawne podanie wzoru sumarycznego związku B .	1 m.
Za poprawne podanie wzoru sumarycznego związku D .	1 m.
b. Za poprawne wskazanie struktur związków B , C i D (Nie przyznajemy punktów cząstkowych za struktury błędne).	3 × 2 m.
Za poprawne wskazanie struktur związków F1 i F2 . (Nie przyznajemy punktów cząstkowych za struktury błędne. W przypadku „zamiany miejscami” poprawnych struktur związków F1 i F2 przyznajemy 2 marki.)	2 × 2 m.
c. Za podanie poprawnych wzorów 2 regioizomerów związków F1 i F2 lub 2 regioizomerów 1,2-dibromo-3-metylocyklopropanu	2 × 2 m.
d. Za poprawną odpowiedź.	1 m.
RAZEM	17 m.