




---

# ETAP I

## 18.12.2020

### *Rozwiązania zadań teoretycznych*

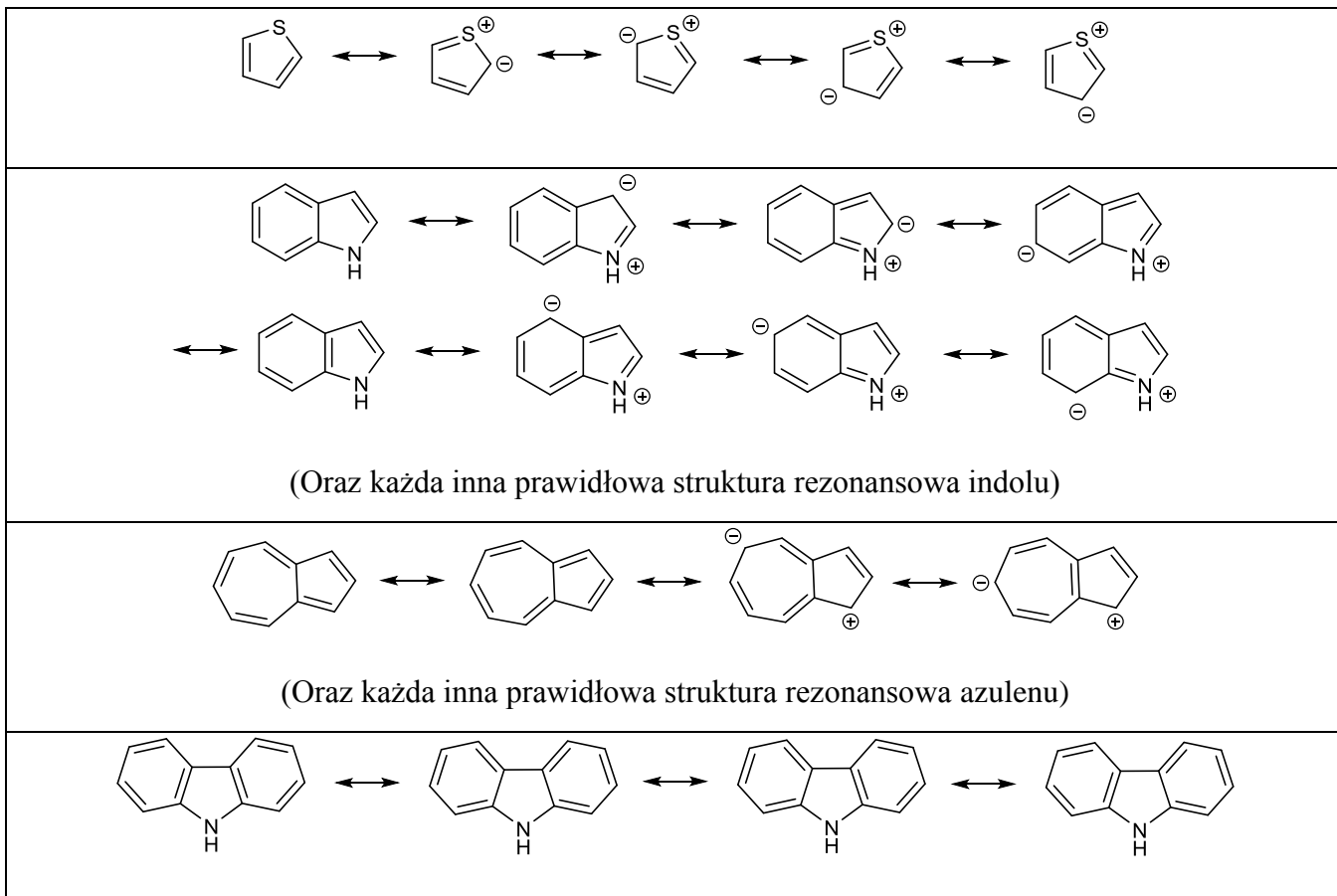
---

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

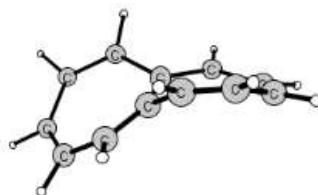
a.

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

b.



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



Rys. Trójwymiarowa struktura heptalenu.

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

**Punktacja:**

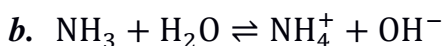
a. Za poprawne wypełnienie tabeli dla każdego związku.	8 × 2 – 1 – 0 m.
b. Za narysowanie dodatkowej struktury rezonansowej.	4 × 1 m.
c. Za podanie dwóch związków. Za poprawne uzasadnienie.	2 × 1 m. 1 m.
d. Za poprawne uzasadnienie.	2 m.
<b>RAZEM</b>	<b>25 m.</b>

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

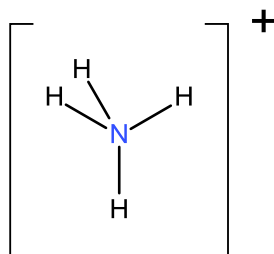
a. Wzory sumaryczne soli **A** i **B**:

sól	wzór sumaryczny
<b>A</b>	NaNO <sub>3</sub>
<b>B</b>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>

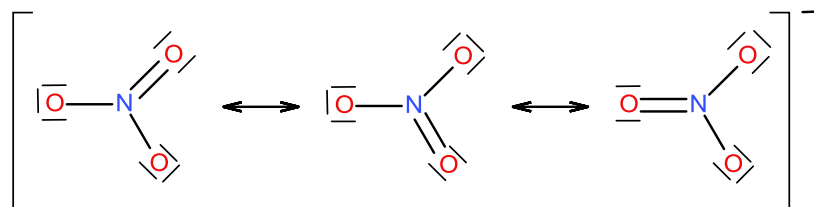
*Kationem w soli A jest Na<sup>+</sup>, ponieważ barwi on płomień palnika na intensywnie żółtopomarańczową barwę, natomiast obserwacje przedstawione w treści zadania pozwalają zidentyfikować gaz C jako amoniak i stąd kation występujący w soli B jako kation amonowy.*



c. Wzór elektronowy kationów amonowych:



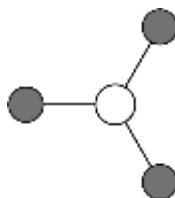
Wzór elektronowy anionów azotanowych(V):



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



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



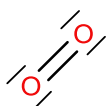
e. Wzory i nazwy substancji **D-H**:

substancja	wzór sumaryczny	nazwa
<b>D</b>	$\text{NaNO}_2$	azotan(III) sodu (lub azotyn sodu)
<b>E</b>	$\text{O}_2$	tlen (lub ditlen)
<b>F</b>	$\text{N}_2\text{O}$	tlenek azotu(I) (lub podtlenek azotu)
<b>G</b>	$\text{H}_2\text{O}$	woda
<b>H</b>	$\text{N}_2$	azot

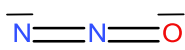
*Tok rozumowania: Z treści zadania (reakcja z nadmanganianem potasu w środowisku kwasowym) wynika, że solą **D** jest azotan(III) sodu  $\text{NaNO}_2$ . Wobec tego gazem **E** musi być tlen  $\text{O}_2$ . Substancją **G** jest para wodna o temperaturze skraplania równej  $100^\circ\text{C}$ , a gaz rozweselający **F** to tlenek azotu(I)  $\text{N}_2\text{O}$ . Gazem **H** o najwyższej zawartości molowej w powietrzu jest azot  $\text{N}_2$ .*

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

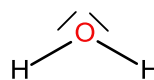
**E**



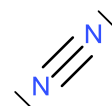
**F**



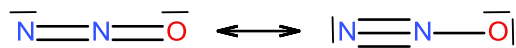
**G**



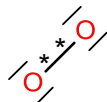
**H**



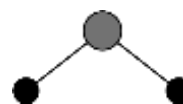
W przypadku tlenku azotu(I) można zapisać dwie struktury rezonansowe, z których pierwsza jest zdecydowanie bardziej istotna niż druga:



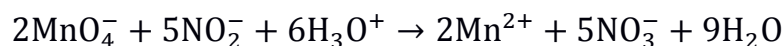
Powyższy wzór Lewisa cząsteczki ditlenu nie oddaje faktu, iż w stanie podstawowym cząsteczka ta jest dirodnikiem. Dopiero zastosowanie teorii orbitali molekularnych pozwala to wyjaśnić. Oceniany na maksymalną liczbę marek będzie także wzór Lewisa uwzględniający ten fakt:



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

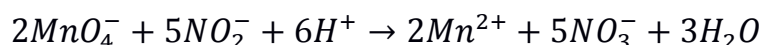


h. Reakcja azotanu(III) sodu z roztworem  $\text{KMnO}_4$  o odczynie kwasowym:

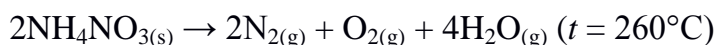
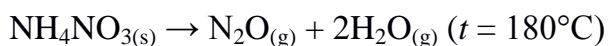


utleniacz:  $\text{MnO}_4^-$ ; reduktor:  $\text{NO}_2^-$ .

Na maksymalną liczbę punktów będzie oceniany również następujący zapis:



i.  $2\text{NaNO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{NaNO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$



Punkty należy przyznawać jedynie za reakcje z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.

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

$$pV = nRT$$

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

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

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

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

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

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

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

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

i jej gęstość:

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

### **Punktacja:**

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

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

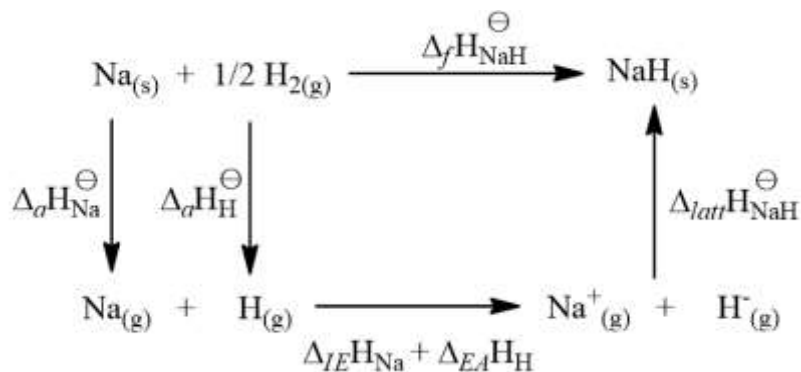
a.

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

b.

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

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



gdzie:

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

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

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

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

Korzystając z powyższego diagramu otrzymujemy, że:

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

(78 + 376 + 110 – 483 = 81 [kJ/mol])

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

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

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

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

d.

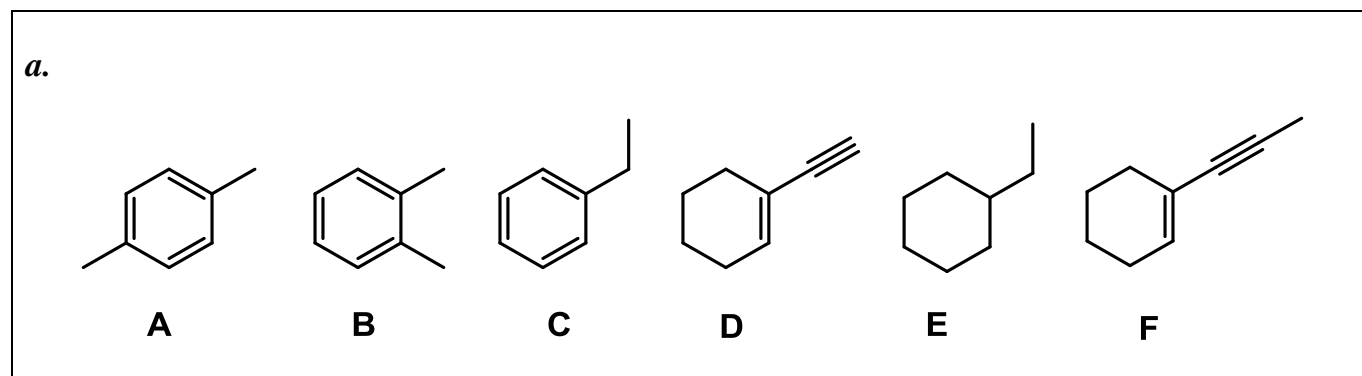
związek chemiczny	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ}$
CsNe	+121
NaH	-30
NaN <sub>3</sub>	+100

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

### Punktacja:

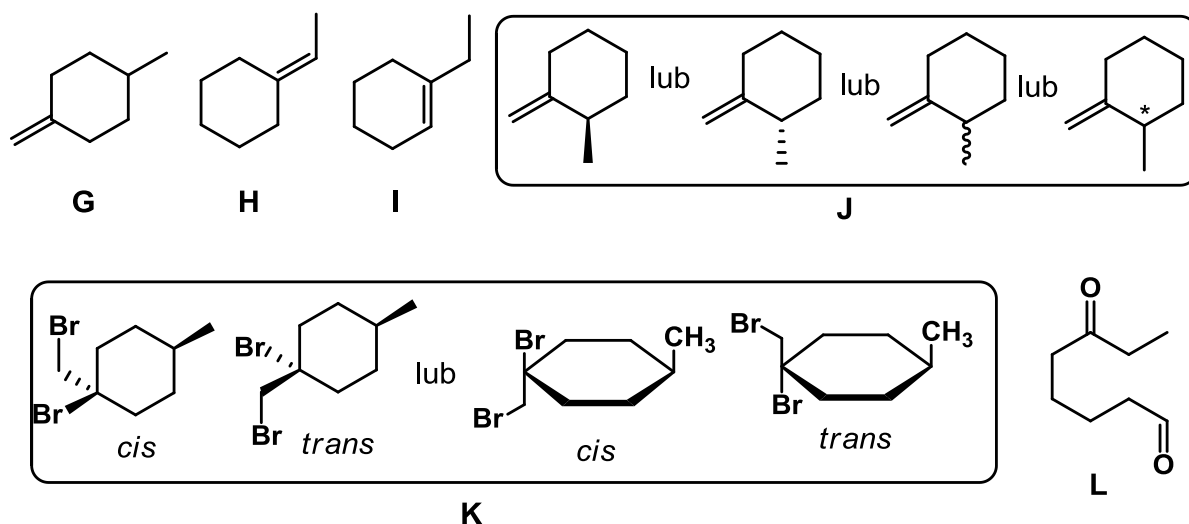
a. Za poprawne reakcje dla NaH i NaN <sub>3</sub> .	6 × (1 - 0) m.
b. Za poprawne reakcje dla CsNe.	4 × (1 - 0) m.
c. Za poprawne obliczenie standardowej entalpii tworzenia CsNe, NaH i NaN <sub>3</sub> .	3 × (3 - 2 - 1 - 0)m.
d. Za poprawne obliczenie standardowej entalpii swobodnej tworzenia CsNe, NaH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

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 4





b.

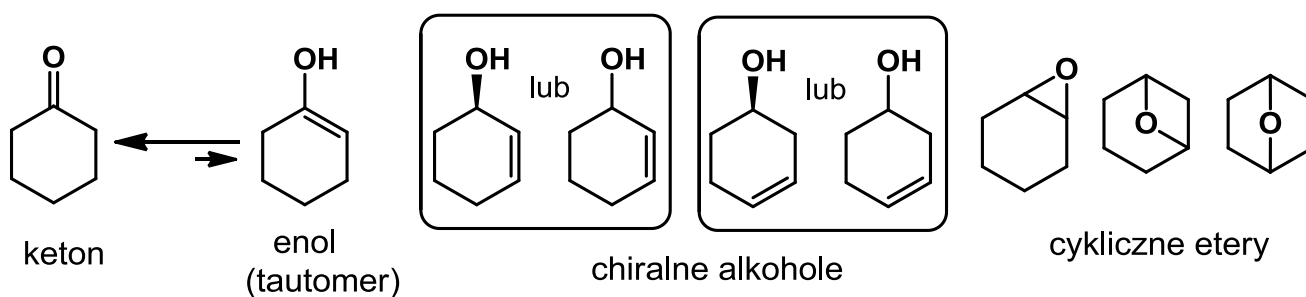


W wyniku bromowania związku **G** powstaje **K** jako mieszanina dwóch izomerów *cis* i *trans*.

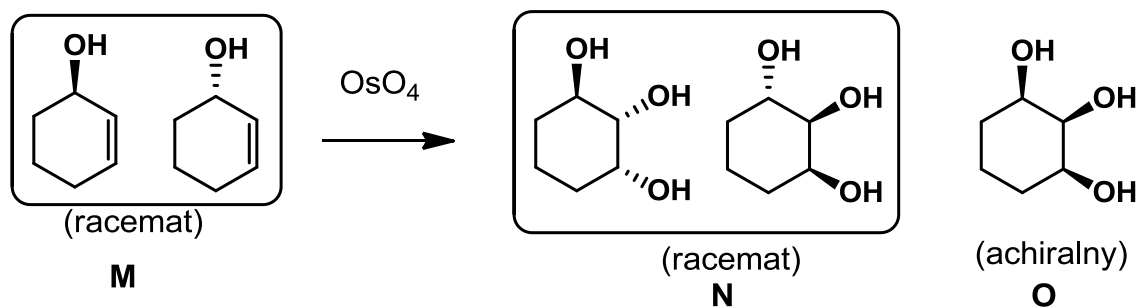
Ustalenie budowy związku **D**: Reakcja z silną zasadą i jodkiem metylu wskazuje, że jest on terminalnym alkinem ( $R-C\equiv CH$ ). Aby związek był achiralny fragment acetylenowy musi być bezpośrednio przyłączony do podwójnego wiązania w pierścieniu.

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

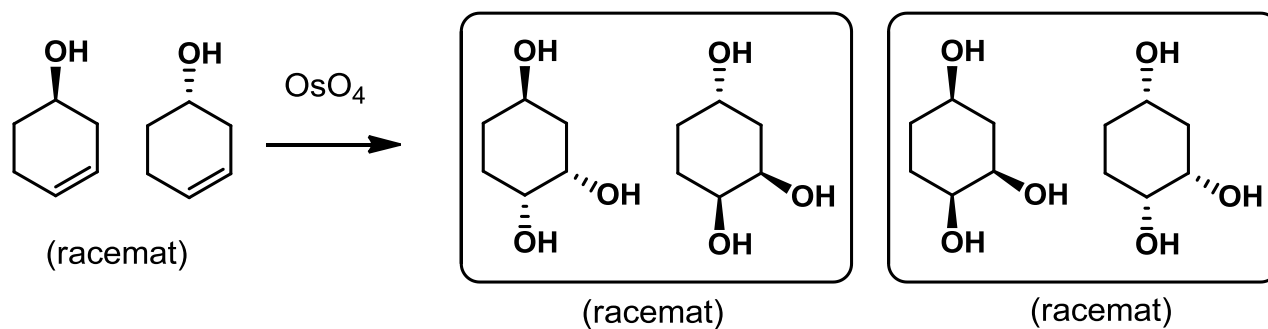
Pochodne cykloheksanu o wzorze sumarycznym  $C_6H_{10}O$  - możliwych jest siedem struktur bez uwzględniania enancjomerów:



d.



*Dodatkowe wyjaśnienie:* Reakcji z  $\text{OsO}_4$  ulega również przedstawiony poniżej alkohol homoallilowy, jednak w tym przypadku wszystkie powstałe produkty dihydroksylacji będą chiralne:



**Punktacja:**

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