



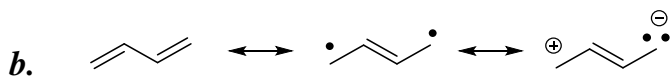
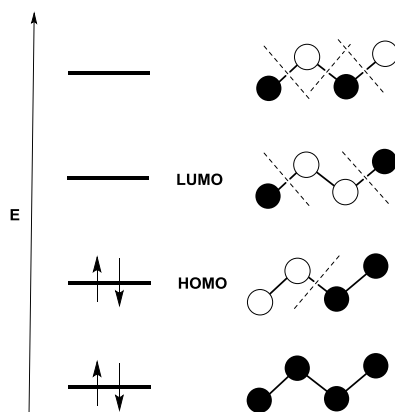
ETAP II

30.01.2021

Rozwiązania zadań

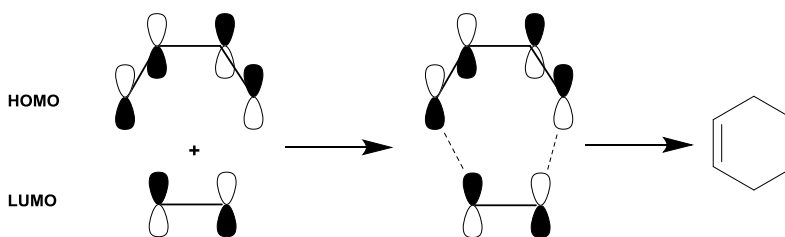
ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.

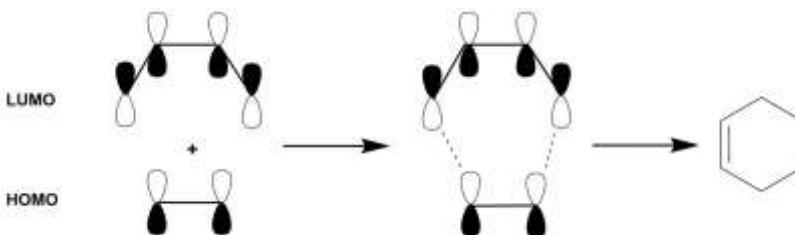


c. 1,3-butadien ma zdelokalizowane elektrony, ale nie jest aromatyczny, ponieważ nie jest układem cyklicznym.

d.

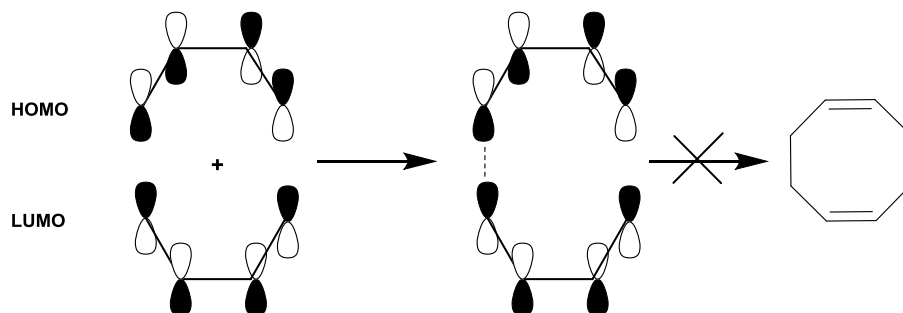


lub



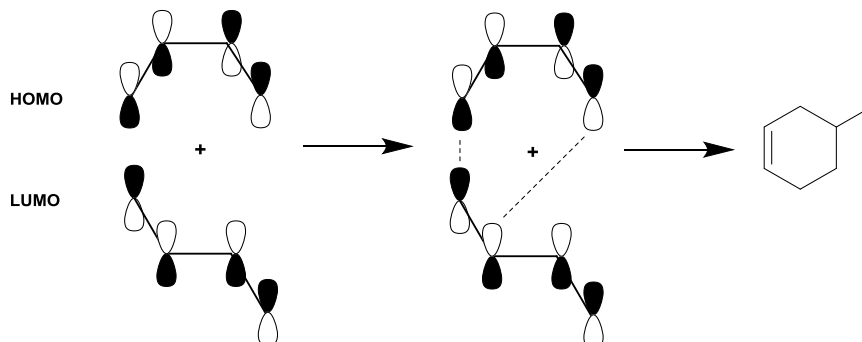
Orbitale atomowe p, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję i powoduje, że zachodzi ona w warunkach termicznych.

e.



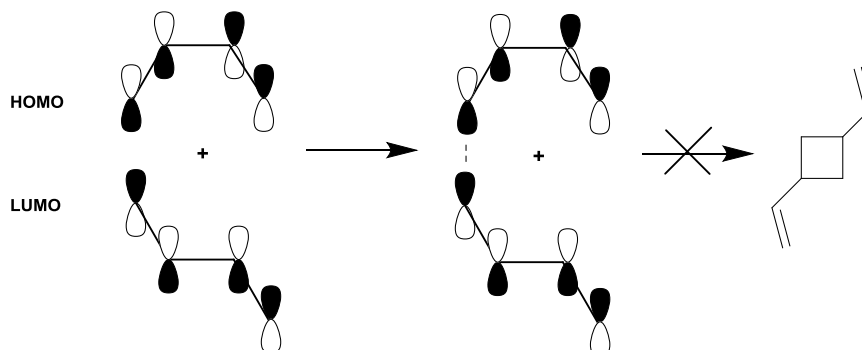
Orbitale atomowe p, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który nie promuje tej reakcji i powoduje, że nie zachodzi ona w warunkach termicznych.

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.

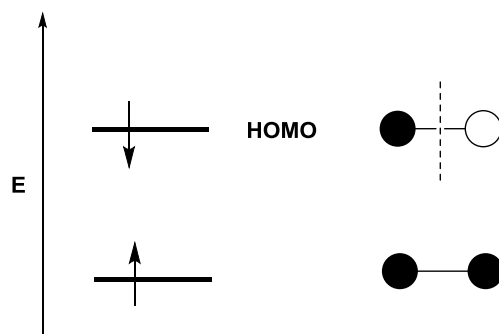
W cykloaddycji [2+2]:



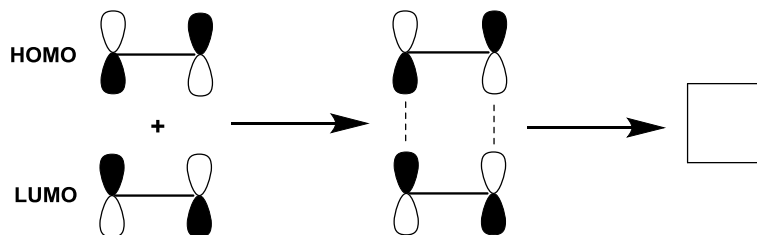
i nie jest możliwe przeprowadzenie tej reakcji w warunkach termicznych.

g. Cząsteczka 1,2-butadienu nie ma podobnego układu orbitali molekularnych jak cząsteczka 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 cząsteczka 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:

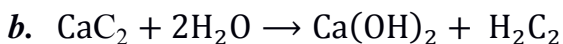
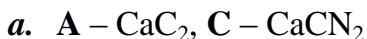


Orbitale p są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję co oznacza, że może ona zajść.

Punktacja:

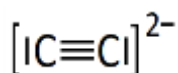
a. Za poprawne narysowanie orbitali. Za poprawne umieszczenie elektronów.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
b. Za narysowanie dwóch struktur rezonansowych	1 m.
c. Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m.
d. Za narysowanie prawidłowego schematu orbitali. Za narysowanie prawidłowego schematu produktu. Za poprawny komentarz.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

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

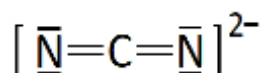


W myśl definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry'ego kwasem jest reagent będący donorem jonu wodorowego, natomiast zasadą reagent będący akceptorem tego jonu.

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



Anion związku **A**

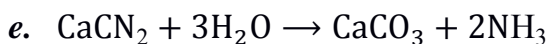


Anion związku **C**

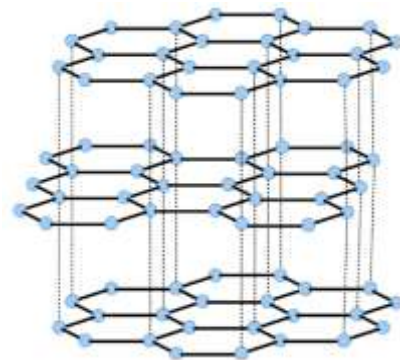
Anion CN_2^{2-} ma budowę liniową, a dla atomu węgla można przypisać hybrydyzację sp (analog CO_2), co przedstawia poniższy rysunek:



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).



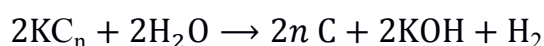
W odmianie heksagonalnej grafitu warstwy ułożone są zgodnie ze schematem ABAB, natomiast w odmianie romboedrycznej warstwy ułożone są w sekwencji ABCABC.

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:



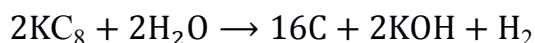
Na podstawie objętości wydzielonego wodoru (w warunkach normalnych) i uwzględniając stechiometrię reakcji możemy obliczyć ile moli związku **D** użyto do reakcji:

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

Zatem masa molowa związku **D** 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**.

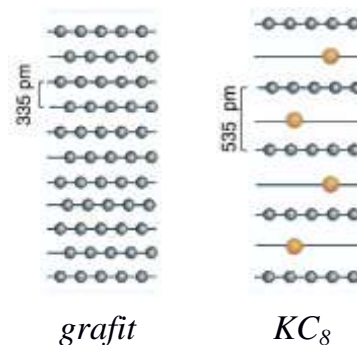
- h.** Reakcja hydrolizy związku **D** zachodzi zgodnie z równaniem:



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. Dodatkowo, zdelokalizowane elektrony w paśmie π powodują wzrost przewodności w fazie KC_8 , w porównaniu do czystego grafitu.

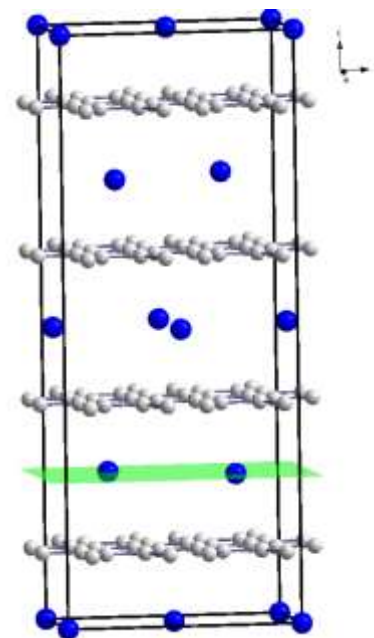
W wyniku reakcji potasu z grafitem można uzyskać sole o różnej stechiometrii – KC_8 , KC_{16} , KC_{36} (w zależności od ilości użytego metalu i warunków reakcji), a ich struktura związana jest z wbudowywaniem jonów potasu pomiędzy każdą warstwę grafitową (KC_8), lub na przykład co trzecią (KC_{36}),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

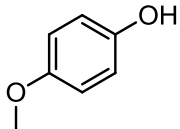
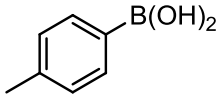
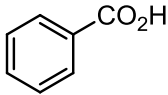
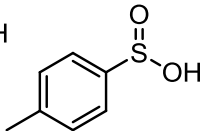
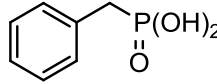
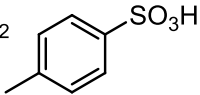
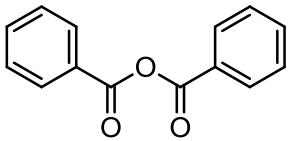
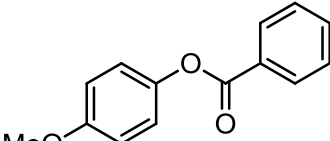
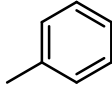
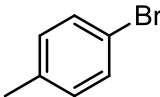
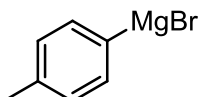
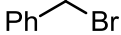
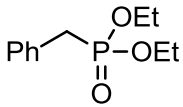
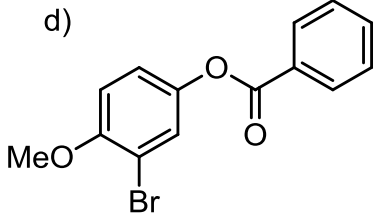
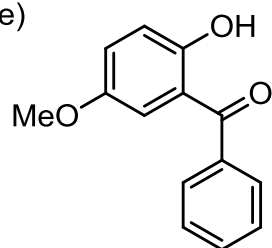
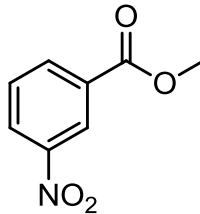
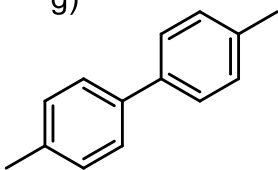
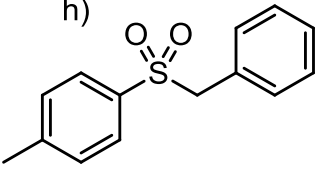
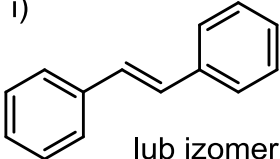


Punktacja:

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.

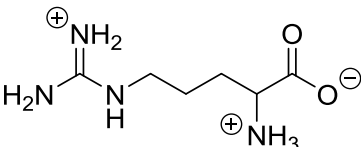
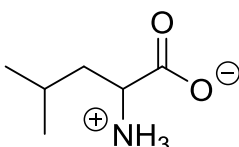
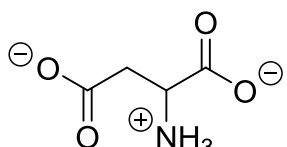
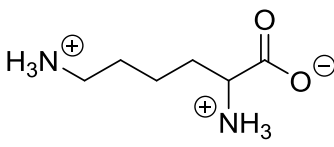
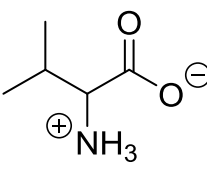
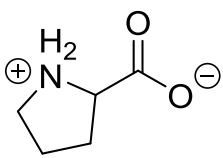
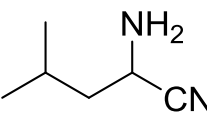
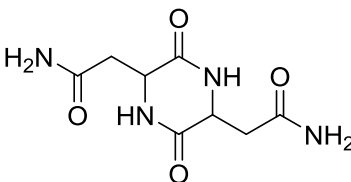
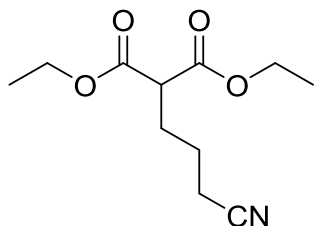
ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

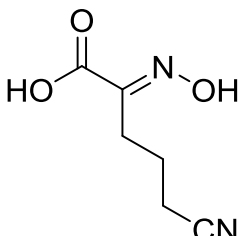
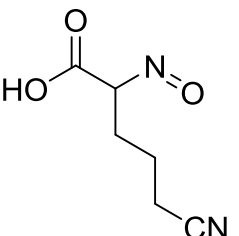
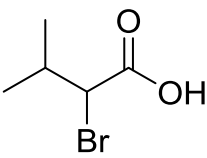
a. A C ₇ H ₈ O ₂ B C ₇ H ₉ O ₂ B C C ₇ H ₆ O ₂ D C ₇ H ₈ O ₂ S E C ₇ H ₉ O ₃ P F C ₇ H ₈ O ₃ S I C ₇ H ₈						
b.						
						
A	B	C	D	E	F	
(<i>p</i> -metoksyfenol)	(kwas <i>p</i> -tolueno-boronowy)	(kwas benzoesowy)	(kwas <i>p</i> -tolueno-sulfonowy)	(kwas benzylo-fosfonowy)	(kwas <i>p</i> -tolueno-sulfonowy)	
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:

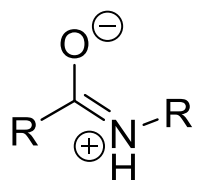
<i>a.</i> Za poprawne podanie wzorów sumarycznych związków A, C i I. Za poprawne podanie wzorów sumarycznych związków B, D, E, F.	3 × (1 – 0) m. 4 × (2 – 1 – 0) m.
<i>b.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A – F.	6 × (3 – 2 – 1 – 0) m.
<i>c.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych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

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

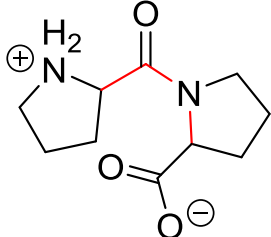
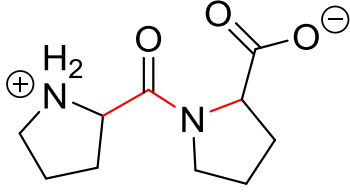
<i>a.</i> Dopuszczalne jest narysowanie wzorów aminokwasów w dowolnej formie protonacyjnej (nawet $-COOH/-NH_2$).		
I 	II 	III 
IV 	V 	X 
A 	B 	C 

D 	Alternatywna forma D 	E 
---	--	---

b. Wiązanie peptydowe ma częściowy charakter wiązania podwójnego.



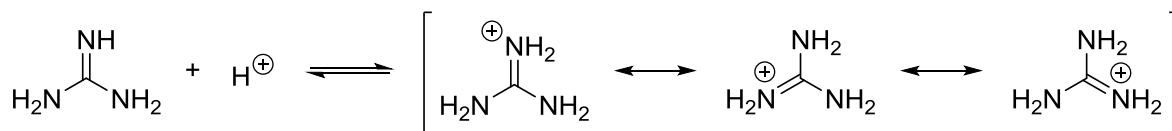
c. Dopuszczalne jest narysowania wiązania peptydowego z wiązaniem podwójnym.

	
--	--

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

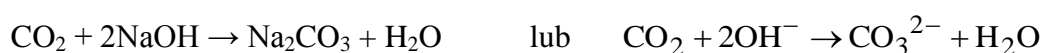
- a. Zmiana barwy roztworu błękitu tymolowego na niebieski wskazuje na alkaliczny charakter gazów w mieszaninie **M2**. Brak zmiany barwy świadczy o obojętnym, lub bardzo słabo kwaśnym charakterze gazów (CO₂) w mieszaninie **M1**. Zmiana zabarwienia na żółto sugeruje, że mieszanina **M3** ma charakter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

Przypuszczalny skład mieszanin gazowych:

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

- b. Zmiana zabarwienia siarczanu(VI) miedzi(II) w próbie A wskazuje, że w skład mieszaniny **M1** wchodzi para wodna. Biały CuSO₄ zmienia się na niebieski 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).

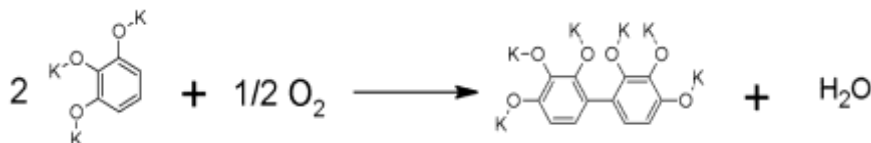
W próbie C w roztworze kwasu siarkowego(VI) są pochłaniane NH_3 i CH_3NH_2

Równania zachodzących reakcji:

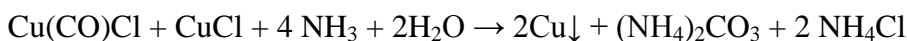
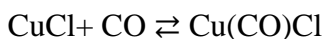


Liczba milimoli H_2SO_4 ($10 \times 0,5 \text{ mmol/cm}^3 = 5 \text{ mmol}$) jest wystarczająca do pochłonięcia NH_3 i CH_3NH_2 ($60 \text{ cm}^3/22,4 \text{ mmol/cm}^3 = 2,68 \text{ mmol}$), odczyn roztworu kwasowy (2,3 mmol H_2SO_4).

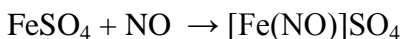
d. Wyniki obserwacji D wskazują na obecność tlenu w mieszaninie **M2**.



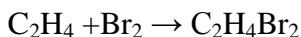
Wyniki obserwacji E wskazują na obecność tlenku węgla w mieszaninie **M1**.



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:

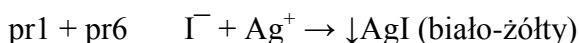
Nr próbówki	Zawartość	Nr próbówki	Zawartość
1	Jodek potasu	4	Kwas azotowy(V)
2	Odczynnik Nesslera	5	Kwas sulfanilowy
3	Wodorotlenek baru	6	Azotan(V) srebra

Uzasadnienie:

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

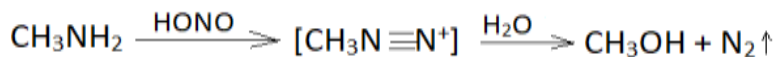
Obs 2. Wynik reakcji krzyżowych wskazuje jednoznacznie na obecność roztworu KI w próbówce **1**, roztworu AgNO_3 w próbówce **6** i kwasu sulfanilowego w próbówce **5**. Poza tym roztwór w próbówce **2** zawiera prawdopodobnie tetrajodortęcian(II) potasu, a w próbówce **3** wodorotlenek baru.

Równania reakcji:

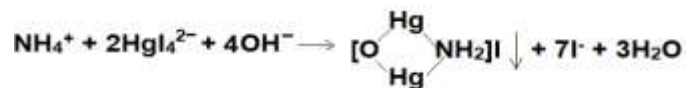


Obs 3. Bezbarwnym, bezwonnym gazem może być azot, powstały wskutek reakcji pierwszorzędowej aminy alifatycznej z kwasem azotowym(III), co wskazywałoby na to, że w **M2** jest CH_3NH_2 a w **M3** tlenek azotu(IV) (lub mieszanina tlenków azotu).

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 Nesslerera w próbówce 2.



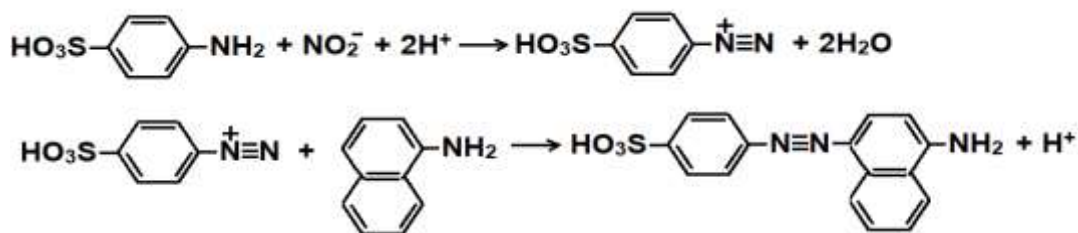
Obs 5. Biały osad jest węglanem baru, rozpuszczalnym w HNO_3 (próbówka 4) z wydzielaniem CO_2 , co potwierdza obecność CO_2 w **M1** i roztworu wodorotlenku baru w próbówce 3.



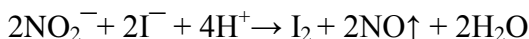
Obs 6. Brunatny osad jest mieszaniną węglanu srebra (jony węglanowe w **R1**) i tlenku srebra (alkaliczny odczyn roztworu powoduje strącanie i rozkład wodorotlenku srebra), wydzielający się gaz to tlenek węgla(IV) z rozkładu Ag_2CO_3 . Osad jest rozpuszczalny w HNO_3 (próbówka 4)



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 a. Wyjaśnienie zmian barwy roztworu błękitu tymolowego. Propozycja składu poszczególnych mieszanin (bez gazów obojętnych)	Punktacja		
	Rec 1	Rec 2	Sprec
Zmiany barwy roztworu błękitu tymolowego: 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?	5		

Ad b. 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. Biały CuSO ₄ zmienia się na niebieski CuSO ₄ ·5H ₂ O.	2		

Ad c. 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 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{BrH}_2$			
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	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	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	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	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	Spec
<p>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.</p>	2		
<p>Obs 2. Wynik reakcji krzyżowych wskazuje jednoznacznie na obecność roztworu KI w próbówce 1, roztworu AgNO₃ w próbówce 6 i kwasu sulfanilowego w próbówce 5. Poza tym, roztwór w próbówce 2 zawiera jony tetrajodortęcianowe(II), strącony osad nierozp w HNO₃, a w próbówce 3 strącony z AgNO₃ osad rozpuszcza się w HNO₃ (próbówka 4).</p>	2		
<p>Obs 3. Bezbarwnym, bezwonnym gazem może być azot, powstały wskutek reakcji pierwszorzędowej aminy alifatycznej z kwasem azotowym(III), co wskazywałoby że w M2 jest CH₃NH₂ a w M3 tlenek azotu(IV) (lub wraz z NO). $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow [\text{CH}_3\text{N}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\uparrow$ $\text{CH}_3\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{HONO}} [\text{CH}_3\text{N} \equiv \text{N}^+] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\uparrow$</p>	2		
<p>Obs 4. Wynik reakcji wskazuje jednoznacznie na obecność jonów amonowych w R2 (amoniaku w M2) i odczynnika Nesslera w próbówce 2.</p> $\text{NH}_4^+ + 2\text{HgI}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{I}] \downarrow + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	2		
<p>Obs 5. Biały osad jest węglanem baru, rozpuszczalnym w HNO₃ (próbówka 5) z wydzielaniem CO₂, co potwierdza obecność CO₂ w M1 i roztworu wodorotlenku baru w próbówce 3.</p> $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \downarrow \text{BaCO}_3 \quad \downarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	2		
<p>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 Ag₂CO₃. Osad jest rozpuszczalny w HNO₃ (próbówka 4)</p> $2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow \quad \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow \quad \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	2		
<p>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 NO₂ (lub mieszaninę z NO), a próbówka 5 kwas sulfanilowy.</p> $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \rightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{NH}_2 + \text{H}^+$	3		
<p>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.</p> $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	2		