

---

# ETAP I

## 23.11.2024

### *Zadania teoretyczne*

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 11:00 – 16:00**

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

**PUNKTACJA KOŃCOWA:** Suma – **100 pkt.**

**Zad. 1–20 pkt., Zad. 2–20 pkt., Zad. 3–20 pkt., Zad. 4–20 pkt., Zad. 5–20 pkt.**

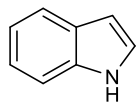

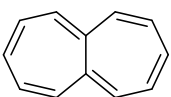
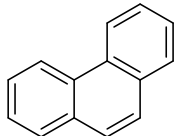
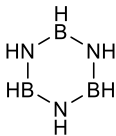
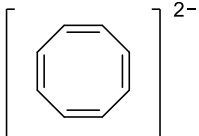
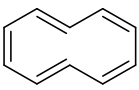
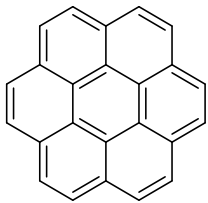
#### ZADANIE 1

##### *Związki aromatyczne i ich właściwości*

W ocenie aromatyczności związków organicznych pomocne może być kryterium Hückla, którego stosowalność ma jednak pewne ograniczenia.

##### Polecenia:

a. (8 m.) Wypełnij tabelę znajdującą się w arkuszu odpowiedzi, opartą na kryterium Hückla. Na tej podstawie określ, czy podane poniżej związki powinny być aromatyczne.

			
indol	cykloheptatrien	heptalen	fenantren
			
borazol	dwanion cyklooktatraenylowy	[10]annulen	koronen

b. (2 m.) Ściśle rzecz ujmując, oparta na regule Hückla tabela sprawdzania aromatyczności powinna być stosowana jedynie do związków mających w cząsteczce tylko jeden pierścień i z tego powodu często zawodzi dla związków wielopierścieniowych. Podaj przykład związku aromatycznego z podpunktu a., który nie spełnia wszystkich tabelarycznych kryteriów aromatyczności, a jest aromatyczny. Zaproponuj również, który z poddanych powyższej analizie związków może być antyaromatyczny.

c. (2 m.) Jednak nawet dla związków jednopierścieniowych, na podstawie tabeli sprawdzania aromatyczności/reguły Hückla nie zawsze można prawidłowo przewidzieć aromatyczność lub jej

brak, jeśli cząsteczka nie może przyjąć wymaganej przez te kryteria płaskiej geometrii. Wyjaśnij przyczyny, dla których cząsteczka [10]annulenu nie spełnia tego strukturalnego warunku i dlaczego związek ten nie jest aromatyczny.

- d. (1 m.) Narysuj jedną strukturę rezonansową dla przedstawionej struktury borazolu.
- e. (1 m.) Zapisz reakcję redoks syntezy borazolu z diboranu ( $B_2H_6$ ) i amoniaku.
- f. (3 m.) Sole kwasu benzoowego, często używane jako konserwanty żywności, są zwykle dobrze rozpuszczalne w wodzie. Jednym z wyjątków jest benzoosan srebra, którego iloczyn rozpuszczalności  $K_{s0}$  jest równy  $2,5 \cdot 10^{-13}$ . Wiedząc, że  $pK_a$  kwasu benzoowego jest równe 4,2, oblicz ile razy rozpuszczalność benzoosanu srebra w roztworze o  $pH = 4,0$  jest większa / mniejsza niż rozpuszczalności tej soli w czystej wodzie ( $pH = 7,0$ ). Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami. W obliczeniach pominię autodysocjację wody.
- g. (2 m.) Szeroko stosowany konserwant spożywczy, benzoosan sodu jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, a jego rozpuszczalność to 62,87 g na 100 ml wody. Oblicz, ile razy rozpuszczalność benzoosanu sodu w wodzie jest większa od rozpuszczalności benzoosanu srebra w wodzie (obliczonej w poleceniu f.). Gęstość nasyconego roztworu benzoosanu sodu przyjmij jako  $1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

## ZADANIE 2

### *Wyznaczanie składu mieszaniny*

Mieszaninę **M1** o masie 4,224 g zawierającą wodoroszczawian potasu oraz chlorek potasu rozpuszczono w wodzie, roztwór zakwaszono kwasem siarkowym(VI) i dodawano  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztwór  $KMnO_4$ , aż do uzyskania trwałego fioletowego zabarwienia roztworu. Wydzielające się produkty gazowe – odpowiednio: **A** oraz **B** zebrano w zamkniętym naczyniu. Ich objętość w temperaturze  $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1010 hPa wyniosła  $1214,9 \text{ cm}^3$ .

Zebrane gazy (**A** oraz **B**) przepuszczono przez płuczkę zawierającą  $150 \text{ cm}^3$  roztworu KI o stężeniu  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Roztwór poreakcyjny o barwie brunatnej przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości  $250 \text{ cm}^3$  i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Z otrzymanego roztworu pobrano  $25,0 \text{ cm}^3$  i zmiareczkowano go roztworem  $Na_2S_2O_3$  o stężeniu  $0,105 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zużywając  $22,9 \text{ cm}^3$  tego roztworu.

Zarówno produkt **A**, jak i **B** rozpuszczają się w pewnym stopniu w wodzie, a w ich roztworach ustalają się równowagi, w wyniku których oba roztwory uzyskują odczyn kwasowy. Długość wiązań w cząsteczce **A** wynosi 116 pm, natomiast w cząsteczce **B** 192 pm.

### Polecenia:

- a. (4 m.) Podaj w formie cząsteczkowej zbilansowane równania reakcji wodoroszczawianu potasu oraz chlorku potasu z  $KMnO_4$  w środowisku kwasu siarkowego(VI). Wskaż utleniacz i reduktor w każdej z reakcji.

- b. (2 m.) Oblicz ile moli produktów gazowych (**A** i **B**) powstało w wyniku reakcji roztworu mieszaniny **M1** z nadmanganianem potasu.
- c. (2 m.) Narysuj molekularną budowę elektronową cząsteczek **A** oraz **B**. Zaznacz wszystkie elektrony walencyjne we wzorach elektronowych.
- d. (1 m.) Narysuj (lub krótko omów) budowę przestrzenną cząsteczki związku **A**.
- e. (2 m.) Wyjaśnij przyczynę różnic w długości wiązań w produktach **A** oraz **B** (podaj dwie główne przyczyny tych różnic).
- f. (3 m.) Napisz w formie jonowej równania reakcji równowagowych ustalających się w roztworze wodnym związku **A** oraz **B**.
- g. (1 m.) Napisz w formie cząsteczkowej zbilansowane równanie reakcji zachodzącej pomiędzy mieszaniną gazową (zawierającą **A** i **B**) a roztworem KI.
- h. (1 m.) Napisz w formie jonowej zbilansowane równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania roztworem tiosiarczanu sodu.
- i. (4 m.) Oblicz skład mieszaniny **M1** wyrażony w %<sub>mas.</sub>.

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

H – 1,008; C – 12,01; O – 16,00; Cl – 35,45; K – 39,10; I – 126,90.

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

**Uwaga:** w obliczeniach pominięto rozpuszczalność gazów **A** i **B** w wodzie.

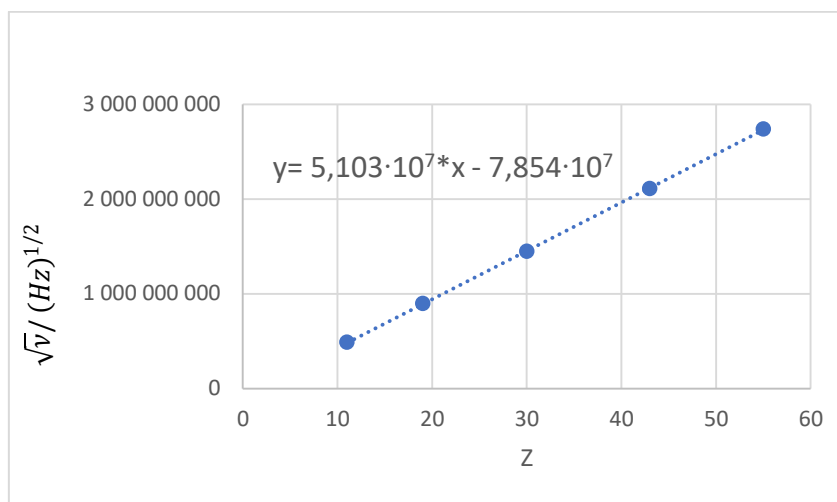
### ZADANIE 3

#### *Pierwiastki odkryte na podstawie prawa Moseley'a*

W latach 1913–1914 Henry Moseley opublikował artykuły, w których wykazał, że energia emitowanego promieniowania X podczas przejść elektronów z powłoki L na powłokę K w atomach danego pierwiastka jest ściśle określona i zmienia się systematycznie wraz ze zmianą jego liczby atomowej  $Z$ .

Moseley ustalił, że dla pierwiastków znanych w jego czasach, zależność pierwiastka kwadratowego z częstotliwości tego promieniowania X,  $\sqrt{\nu}$  od liczby atomowej pierwiastka,  $Z$ , ma charakter prostoliniowy.

Prawo to dla wybranych pierwiastków obrazuje wykres 1, przy czym przedstawione na nim równanie jest podane dla pierwiastków o  $Z$  od 11 do 55.



Wykres 1: Zależność pierwiastka kwadratowego z częstotliwości ( $\sqrt{\nu}$  (Hz)) promieniowania X emitowanego podczas przejść elektronów między powłokami L i K wybranych pierwiastków od wartości ich liczb atomowych (Z).

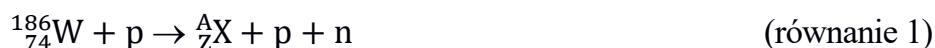
Na wykresie Moseley'a pojawiały się luki dla kilku pierwiastków jeszcze nieodkrytych.

Prawo to umożliwiło w kolejnych latach ich zidentyfikowanie i uzupełnienie układu okresowego na podstawie analizy promieniowania X nowych próbek.

### **Polecenia:**

- (1 m.) Atomy pewnego pierwiastka, podczas przejść elektronów między powłokami L i K emitują promieniowanie X o częstotliwości  $4,48 \cdot 10^{18}$  Hz. Zidentyfikuj ten pierwiastek – podaj jego liczbę atomową. Pierwiastek ten był jednym z tych, które zostały przewidziane prawem Moseley'a.
- (2 m.) Oblicz długości fal ( $\lambda$ ) emitowanego promieniowania X podczas przejść elektronów między powłokami L i K dla pierwiastków:  ${}_{20}\text{Ca}$ ;  ${}_{40}\text{Zr}$ ;  ${}_{49}\text{In}$  i uszereguj je od największej do najmniejszej wartości  $\lambda$ .

Promieniotwórcze izotopy kolejnego pierwiastka, który został odkryty z wykorzystaniem prawa Moseley'a, znalazły zastosowanie w medycynie nuklearnej. Jeden z jego izotopów może powstawać w reakcji opisywanej równaniem 2.



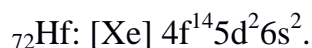
Napromieniowanie w cyklotronie stabilnego izotopu wolframu-186 wiązką protonów, p, prowadzi do otrzymywania bezpośrednio X oraz X''. Izotop X ulega przemianie beta minus do izotopu X'. Załóżmy, że napromieniowaniu poddano 20 mg wolframu-186. Po zakończeniu tego etapu powstał m.in. promieniotwórczy izotop  ${}_Z^AX$ , który wykazywał początkową aktywność równą 520 MBq. Proces opisywany równaniem 1 jest 18 razy bardziej wydajny niż ten opisywany równaniem 3. Przyjmij, że początkowa ilość X' (tuż po napromieniowaniu W-186) jest zanedbywalnie mała a w rozważanym układzie zachodzą procesy opisywane tylko równaniami 1, 2 oraz 3.

**Polecenia:**

c. (2 m.) Zidentyfikuj izotopy  ${}^A_ZX$ ;  ${}^{A'}_{Z'}X'$ ;  ${}^{A''}_{Z''}X''$ .

d. (4 m.) Oblicz jaka jest proporcja molowa izotopów X:(X'+X'') po upływie 210 dni od napromieniowania tarczy wolframowej wiedząc, że  $T_{1/2}(X)$  jest równe 75,1 dnia a izotop X', X'' jest stabilny. Wynik podaj odnosząc obliczenia do sumy liczby moli X'+X''.

Kolejnym z pierwiastków odkrytych z wykorzystaniem m.in. prawa Moseley'a był hafn ( ${}_{72}\text{Hf}$ ). Skrócona konfiguracja elektronowa atomów hafnu w stanie podstawowym przedstawia się następująco:

**Polecenie:**

e. (4 m.) Każdy elektron w atomie jest opisywany zestawem liczb kwantowych. Jedną z nich jest magnetyczna liczba kwantowa ( $m_l$ ). Jaka jest wartość sumy magnetycznych liczb kwantowych ( $m_l$ ) pochodzących od wszystkich elektronów w jonie hafnu(II)  $\text{Hf}^{2+}$  w stanie podstawowym? Odpowiedź uzasadnij.

Proporcja zawartości izotopów lutetu i hafnu w skałach może być wykorzystana do określania ich wieku. 4,56 mld lat temu proporcja masowa  ${}^{176}\text{Lu}$  do  ${}^{176}\text{Hf}$  w pewnej skale równała się 0,2797. Obecnie ta proporcja wynosi 0,2511.

**Polecenie:**

f. (4 m.) Oblicz okres półtrwania  ${}^{176}\text{Lu}$  wiedząc, że izotop ten jest promieniotwórczy i rozpada się do stabilnego  ${}^{176}\text{Hf}$ .

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

W186 – 186; Lu176 – 176; Hf176 – 176.

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}; \quad \nu (\text{Hz} = \text{s}^{-1}) = \frac{c (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})}{\lambda (\text{m})};$$

$$\text{Stała Rydberga dla atomu wodoru } R_H = 1,097 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}; \quad A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N;$$

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t\right)}; \quad 1 \text{ Bq} = \text{rozpad} \cdot \text{s}^{-1}; \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

## ZADANIE 4

### Zagadki z chemii organicznej

- I.** Węglowodór **A** jest składnikiem paliw a jego masa molowa wynosi  $114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . W wyniku rodnikowego chlorowania ( $\text{Cl}_2$  i światło) z **A** powstaje mieszanina czterech regioizomerów zawierających jeden atom chloru. Tylko dwa z wymienionych produktów monochlorowania (**A1** i **A2**) są chiralne i nie stwierdzono powstawania diastereoizomerów. Związek **A2** jest halogenkiem pierwszorzędowym (tj. typu  $\text{RCH}_2\text{Cl}$ ).
- II.** Węglowodór **B**, o masie molowej  $106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , jest stosowany między innymi jako rozpuszczalnik. Nie reaguje on z wodą bromową. W wyniku rodnikowego chlorowania **B** powstaje tylko jeden produkt **B1** o masie molowej  $140,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Jeśli zastosujemy chlorowanie wobec kwasu Lewisa (np.  $\text{AlCl}_3$ ) również tworzy się tylko jeden produkt **B2** o masie molowej  $140,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- III.** Związek **C** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  jest wykorzystywany jako monomer w procesach polimeryzacji. Jednym z produktów jego hydrolizy jest związek **C1** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , zawierający trzeciorzędowy atom węgla (tj. połączony z trzema innymi atomami węgla). Drugi produkt tej hydrolizy **C2** w wyniku redukcji przy użyciu odpowiednich reagentów można przekształcić w **C1**.
- IV.** Związek **D** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$  zawiera dwie grupy funkcyjne w maksymalnym oddaleniu od siebie. Wśród jego ważnych pochodnych są między innymi środki znieczulające oraz jedna z witamin. Związek **D** można otrzymać z **D1** o tym samym wzorze sumarycznym w wyniku utleniania  $\text{KMnO}_4$  do **D2**, a następnie redukcji np. przy użyciu  $\text{Fe}/\text{HCl}_{(\text{aq})}$ . **D1** jest produktem pośrednim w syntezie popularnego materiału wybuchowego.
- V.** Chiralny związek **E** zawiera tyle samo atomów tlenu co węgla oraz dwa razy więcej atomów wodoru:  $(\text{CH}_2\text{O})_x$ . Jego redukcja (np.  $\text{NaBH}_4$ ) prowadzi do achiralnego związku **E1**. W wyniku reakcji **E1** z dużym nadmiarem bezwodnika octowego  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$  powstaje związek **E2** o masie molowej  $290 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Polecenia:

- a.* Narysuj wzory strukturalne związków **A-E** oraz **A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, D2, E1, E2**. W przypadku **E** i **E1** należy uwzględnić względną stereochemię. Wystarczy podać jeden enancjomer związku **E**.

**A-E** 5×3m. **A1, D1, E1, E2** 4×2m. **A2, B1, B2, C1, C2, D2** 6×1m.

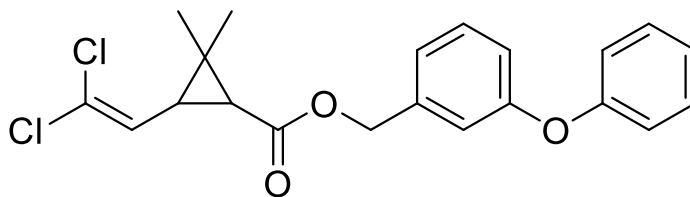
W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C – 12; H – 1; O – 16; N – 14,0; Cl – 35,5.

## ZADANIE 5

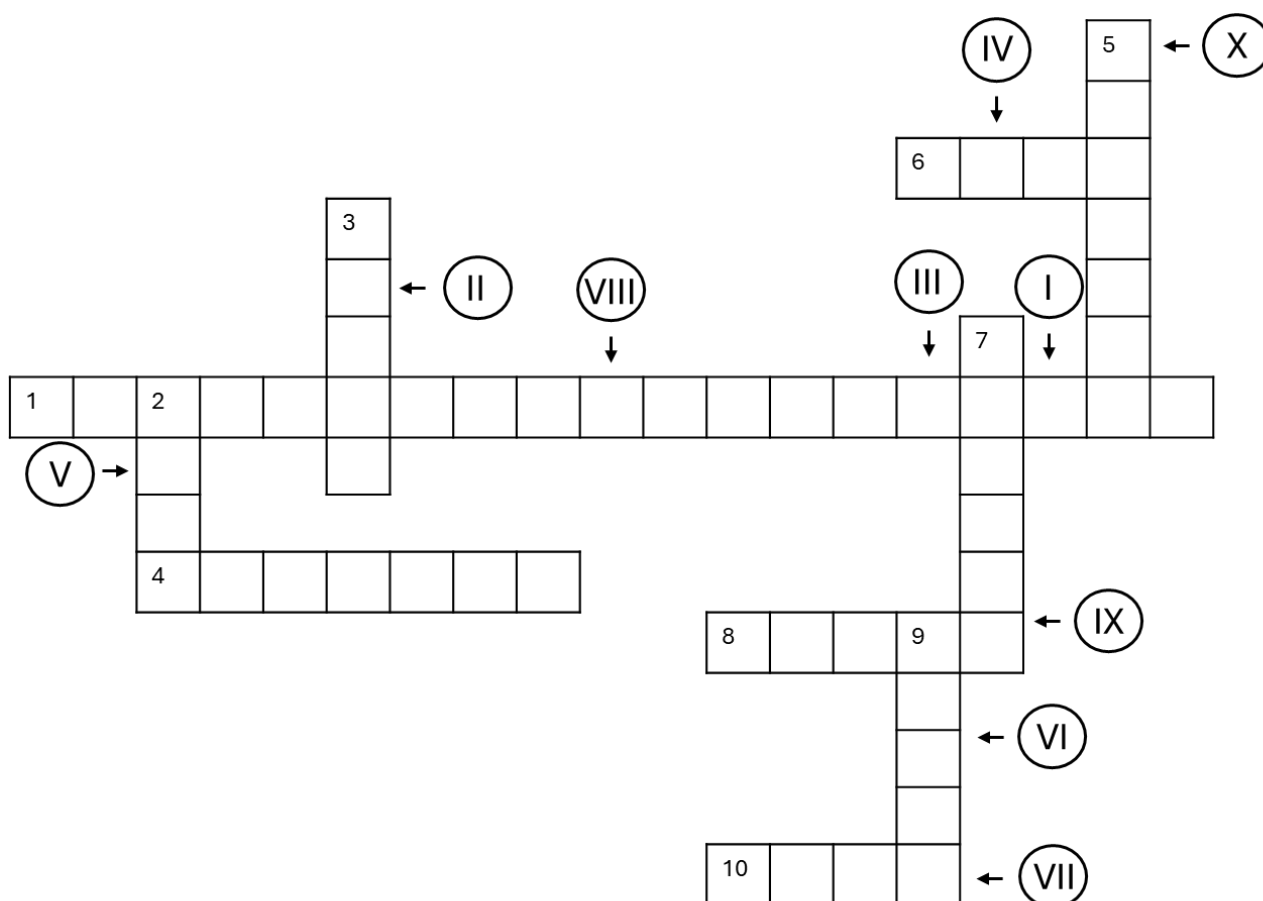
### Chemiczna krzyżówka

Związek **A** (Rys. 1) stosowany jest powszechnie do ochrony roślin uprawnych przed szkodnikami.



Rys.1. Wzór strukturalny związku **A**.

Związek ten ma złożoną strukturę i posiada liczne grupy funkcyjne wykazujące różnorodną reaktywność, co bliżej przeanalizujesz rozwiązując niniejsze zadanie. Nazwę związku **A** poznasz rozwiązując krzyżówkę pokazaną na Rys. 2.



Rys. 2. Krzyżówka.

### Polecenia:

a. (10×1 m.) Rozwiąż krzyżówkę, kierując się poniższymi podpowiedziami:

1. Nazwa systematyczna związku (pomiń lokanty), który powstałby ze związku **A** w wyniku podstawienia atomami wodoru dwóch największych podstawników w jednym pierścieniu niearomatycznym.
2. Względna relacja podstawników w pierścieniu aromatycznym związku **A**.



3. Nazwa podstawnika znajdującego się w pierścieniu alifatycznym przy atomie węgla, który nie jest centrum stereogenicznym.
  4. Związek **B**, powstający jako jeden z produktów hydrolizy związku **A**, jest przedstawicielem pewnej klasy związków. Podaj nazwę przedstawiciela tej klasy związków.
  5. Typ reakcji związku **A** z gazowym wodorem w obecności katalizatora .
  6. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną powstającą w wyniku następującej sekwencji reakcji:
    - i. utlenianie związku **B** za pomocą  $\text{KMnO}_4$ ;
    - ii. następcza reakcja powstałego produktu z alkoholem etylowym w obecności kwasu;
    - iii. następcza reakcja powstałego w pkt. ii. produktu z amoniakiem (podaj nazwę przedstawiciela tej klasy związków).
  7. Zwyczajowa nazwa produktu rozkładu związku **A** przebiegającego w fazie gazowej w wyniku reakcji z ozonem. (Podaj nazwę zwyczajową produktu o najmniejszej masie cząsteczkowej).
  8. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną, odpowiadającą za reaktywność związku **A** z ozonem.
  9. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną odpowiadającą za reaktywność związku **A** w reakcji hydrolizy.
  10. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną łączącą pierścienie aromatyczne związku **A**.
- b.* (1 m.) Podaj nazwę zwyczajową związku **A** odczytując ją z pól wskazanych strzałkami i oznaczonych rzymskimi numerami **I–X** zgodnie z taką kolejnością.
- c.* (2 m.) Napisz schemat reakcji hydrolizy związku **A** (za pomocą wzorów szkieletowych lub podobnych).
- d.* (2 m.) Napisz schemat reakcji ozonolizy związku **A**.
- e.* (1 m.) Napisz schemat reakcji związku **A** z wodorem w obecności katalizatora metalicznego.
- f.* (3 m.) Napisz schemat reakcji utleniania związku **B** i jego następczych reakcji opisanych w p. *a.6*.
- g.* (1 m.) Podaj ile stereoizomerów ma związek **A**.