

---

# 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.**

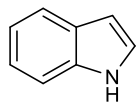

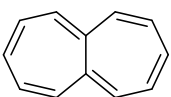
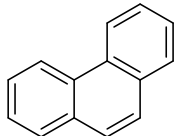
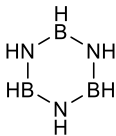
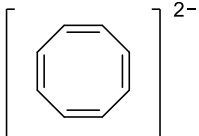
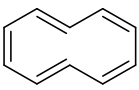
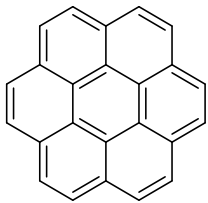
#### ZADANIE 1

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

W ocenie aromaticzności 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 aromaticzności 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 aromaticzności, 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 aromaticzności/reguły Hückla nie zawsze można prawidłowo przewidzieć aromaticzność 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.

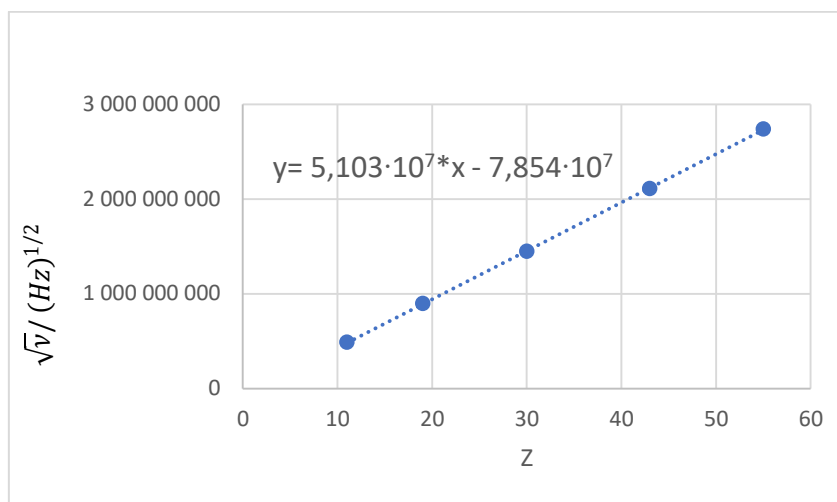
### ZADANIE 3

#### *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).

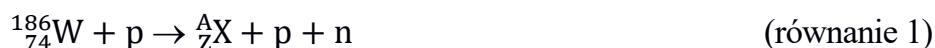
Na wykresie Moseley'a pojawiały się luki dla kilku pierwiastków jeszcze nieodkrytych.

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.



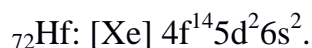
Napromieniowanie w cyklotronie stabilnego izotopu wolframu-186 wiązką protonów, p, prowadzi do otrzymywania bezpośrednio X oraz X''. Izotop X ulega przemianie beta minus do izotopu X'. Załóżmy, że napromienowaniu poddano 20 mg wolframu-186. Po zakończeniu tego etapu powstał m.in. promieniotwórczy izotop  ${}_Z^AX$ , 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 napromienowaniu 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.

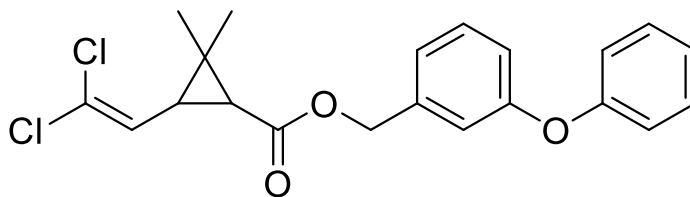
W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

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

## ZADANIE 5

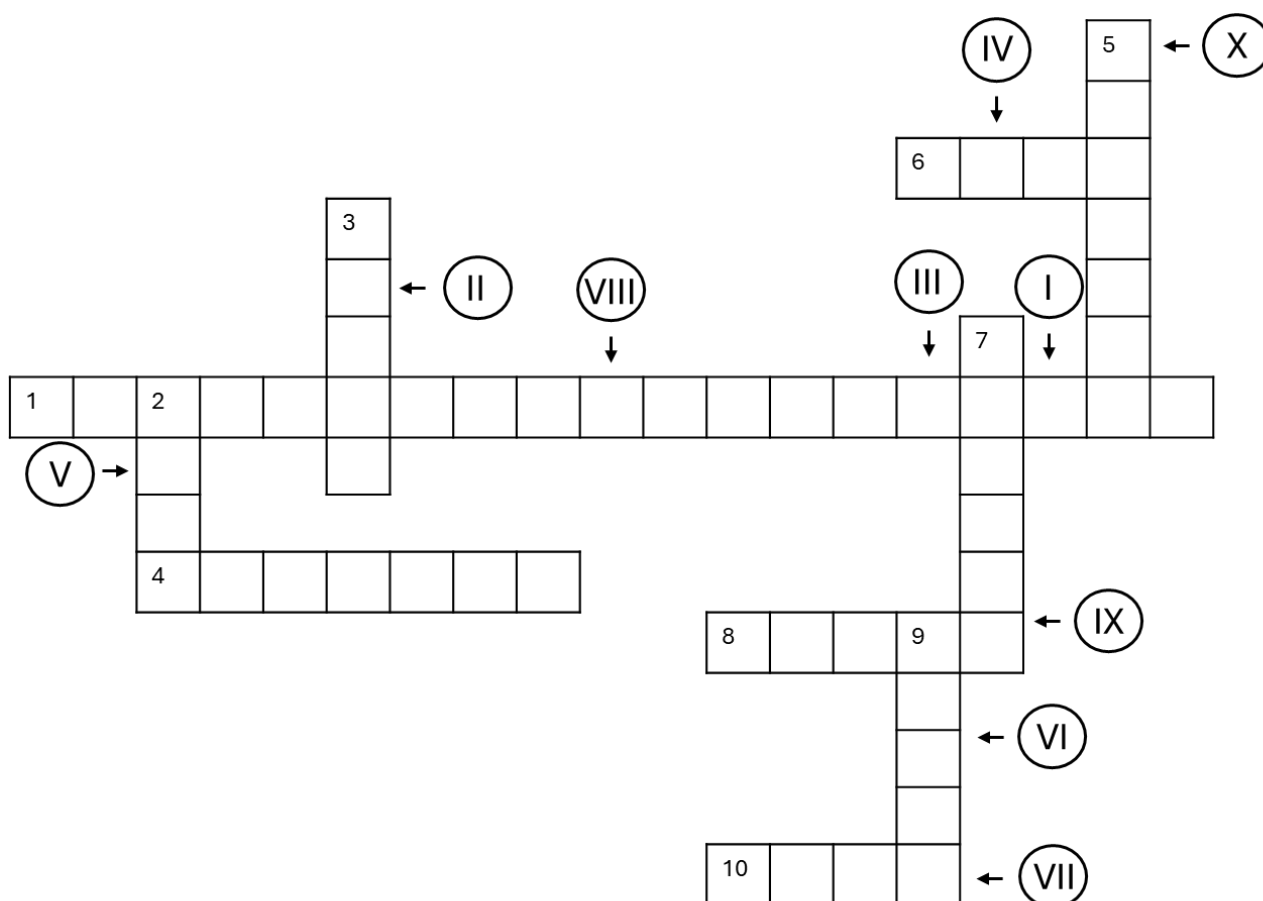
### Chemiczna krzyżówka

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:

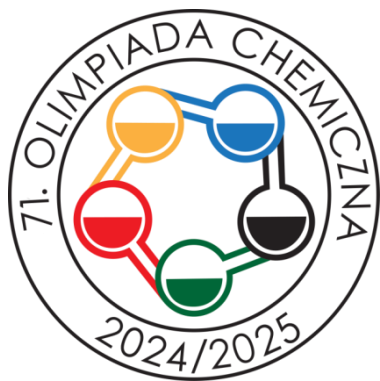
a. (10×1 m.) Rozwiąż krzyżówkę, kierując się poniższymi podpowiedziami:

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**.






---

# ETAP I

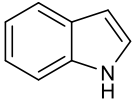

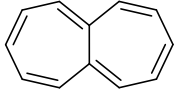
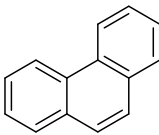
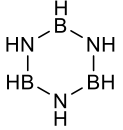
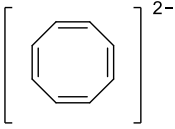
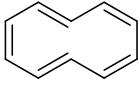
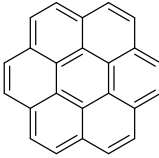
## 23.11.2024

### *Rozwiązania zadań teoretycznych*

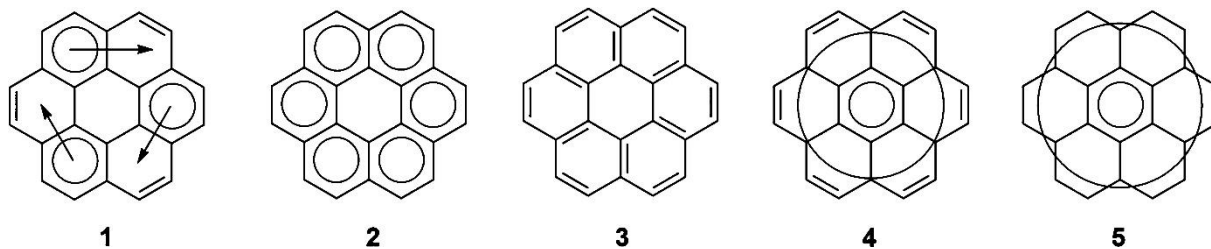
---

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.

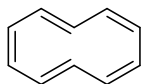
struktura	cykliczny	sprężone wiązania wielokrotne	wiązania $\pi$	wolne pary elektronów $\pi$	elektrony $\pi$	$4n+2$	spełnia warunki aromatyczności ?
 indol	tak	tak	4	1	10	tak ( $n=2$ )	<b>tak</b>
 cykloheptatrien	tak	nie	3	0	6	tak ( $n=1$ )	<b>nie</b>
 heptalen	tak	tak	6	0	12	nie	<b>nie</b>
 fenantren	tak	tak	7	0	14	tak ( $n=3$ )	<b>tak</b>
 borazol	tak	tak	3	0	6	tak ( $n=1$ )	<b>tak</b>
 dwanion cyklooktatraenyłowy	tak	tak	4	1	10	tak ( $n=2$ )	<b>tak</b>
 [10]annulen	tak	tak	5	0	10	tak ( $n=2$ )	<b>tak</b>
 koronen	tak	tak	12	0	24	nie	<b>nie</b>

- b. Aromatycznym związkiem jest koronen, mimo że nie spełnia reguły Hückla (24 elektrony  $\pi$ ). Wynika to z faktu, że jego struktura może być przedstawiona m.in. jako sześć połączonych, aromatycznych molekuł benzenu (jak na poniższym rys., struktura 2), z których każdy spełnia zasadę  $4n+2$  lub jako aromatyczny, środkowy pierścień benzenu otoczony aromatycznym superpierścieniem (jak na poniższym rys., struktura 5), z których każdy również spełnia zasadę  $4n+2$ .

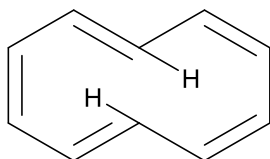


Antyaromatycznym związkiem jest heptalen, który spełnia regułę  $4n$  i dla którego nie można zaproponować struktur analogicznych do powyższych dla koronenu.

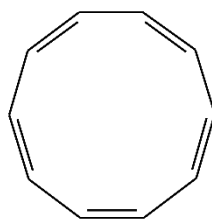
- c. Gdyby [10]annulen był związkiem aromatycznym, to konformacja [10]annulenu o minimalnej energii powinna być płaska i podobna do tej przedstawionej schematycznie, czyli:



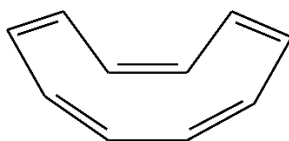
W takiej konformacji dwa „środkowe” atomy wodoru powinny być skierowane dokładnie ku sobie. Ponieważ odległość pomiędzy atomami węgla wynosi ok. 140 pm, a długość wiązania C-H 110 pm, nie ma możliwości, aby atomy wodoru były skierowane w taki sposób (jeden w stronę drugiego i vice versa), co powoduje zmianę kątów wiązań C-C-H, a to powoduje odkształcenie całej cząsteczki, którego wynikiem jest brak płaskiej geometrii i brak aromatyczności.



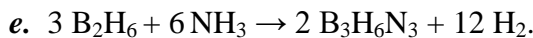
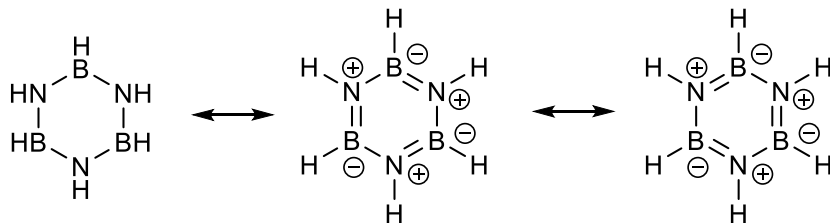
Alternatywna odpowiedź: w przypadku konformera zawierającego same wiązania *cis* struktura całkowicie płaska, jak na rys. poniżej:



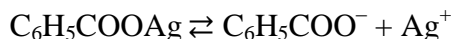
również nie jest minimum energetycznym i samoistnie odkształca się do konformacji przypominającej krzeselkową z powodu oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, stabilizujących taką konformację.



d.



f. Dla reakcji rozpuszczania tej soli:



możemy zapisać  $K_{s0} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ .

Przyjmijmy  $[\text{Ag}^+] = S$  oraz  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = S$ , gdzie  $S$  jest rozpuszczalnością.

Jeśli  $\text{pH} = 4,0$  to  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Dysocjacja kwasu benzoowego:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-4,0}} = 0,63$$

czyli:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = S$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] / 0,63 = S$$

$$2,59 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = S$$

Podstawiając tę zależność do równania na  $K_{s0}$  otrzymujemy:

$$K_{s0} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = S \cdot S / 2,59 = S^2 / 2,59$$

$$S^2 = 2,59 \cdot K_{s0} = 2,59 \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} = 6,48 \cdot 10^{-13}$$

$$S_1 = 8,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Dla czystej wody ( $\text{pH} = 7,0$ ) obliczamy analogicznie:

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-7,0}} = 631$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] / 631 = S$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \approx S$$

$$K_{s0} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = S^2$$

$$S_2 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ostatecznie:  $S_1 / S_2 = 8,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} / 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \mathbf{1,61}$ .

Rozpuszczalność benzoesu srebra jest 1,61 razy wyższa w roztworze wodnym o  $\text{pH} = 4,0$  od  $\text{pH} = 7,0$ .

**g.** Z danych wiemy, że rozpuszczalność tego związku to 62,87 g na 100 ml. W nasyconym roztworze benzoesu sodu mamy 62,87 g soli, 100 g wody (masa roztworu to 162,87 g), a gęstość tego roztworu wynosi 1,5 g/cm<sup>3</sup>, czyli jego objętość wynosi 108,6 cm<sup>3</sup>. Masa molowa C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa wynosi 144,1 g·mol<sup>-1</sup>, czyli 62,87 g benzoesu sodu to 0,4363 mola, a to oznacza, że stężenie molowe benzoesu sodu w nasyconym roztworze jest równe 0,4363/0,109 = 4,00 mol·dm<sup>-3</sup>. Jest to jednocześnie rozpuszczalność molowa tego związku S<sub>3</sub>.

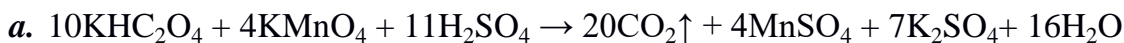
Obliczając S<sub>3</sub> / S<sub>2</sub> otrzymujemy 4,00/5 · 10<sup>-7</sup> = **8,00 · 10<sup>6</sup>**.

Rozpuszczalność benzoesu sodu w wodzie jest ok. 8 milionów razy wyższa niż rozpuszczalność benzoesu srebra.

**Punktacja:**

<b>a.</b> Za poprawne wypełnienie tabeli.	8 × 1 m.
<b>b.</b> Za poprawną odpowiedź.	2 – 1 – 0 m.
<b>c.</b> Za podanie poprawnego wyjaśnienia.	2 – 1 – 0 m.
<b>d.</b> Za podanie poprawnej struktury rezonansowej.	1 – 0 m.
<b>e.</b> Za podanie poprawnego równania reakcji.	1 – 0 m.
<b>f.</b> Za poprawne obliczenie S <sub>1</sub> .	1 – 0 m.
Za poprawne obliczenie S <sub>2</sub> .	1 – 0 m.
Za podanie poprawnej odpowiedzi.	1 – 0 m.
<b>g.</b> Za poprawne obliczenie S <sub>3</sub> .	1 – 0 m.
Za poprawnej odpowiedzi.	1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>19 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

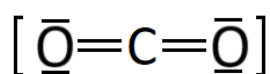


Utleniaczem (*ox*) w obu reakcjach jest nadmanganian potasu, a reduktorami (*red*) są: w reakcji pierwszej wodoroszczawian potasu, a w reakcji drugiej chlorek potasu.

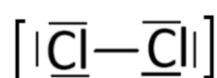
b. Z równania Clapeyrona możemy obliczyć liczbę moli gazów ( $\text{CO}_2$  i  $\text{Cl}_2$ ) powstających w reakcji wodoroszczawianu potasu oraz chlorku potasu z  $\text{KMnO}_4$  w środowisku kwasowym:

$$pV = nRT \Rightarrow n_{\text{gazów}} = \frac{pV}{RT} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,2149 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 295,15 \text{ K}} = 0,050 \text{ mol CO}_2 \text{ i Cl}_2$$

c. Wzory elektronowe (struktury Lewisa) cząsteczek  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{Cl}_2$ :

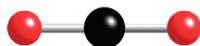


Cząsteczka związku A



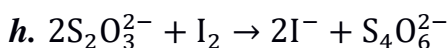
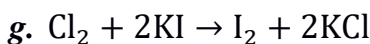
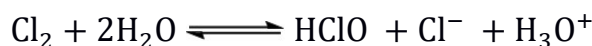
Cząsteczka związku B

d. Cząsteczka  $\text{CO}_2$  (związek A) ma budowę liniową, w której dla atomu węgla można przypisać hybrydyzację *sp*, co przedstawia poniższy rysunek:



e. Pierwszą przyczyną różnic w długości wiązań jest to, że w ujęciu teorii orbitali molekularnych cząsteczka  $\text{CO}_2$  zawiera dwa wiązania sigma oraz dwa wiązania pi, natomiast w cząsteczce  $\text{Cl}_2$  występuje tylko wiązanie sigma. Występowanie wiązań pi w cząsteczce dwutlenku węgla(IV) powoduje znaczące skrócenie wiązania C – O (116 pm), w porównaniu do wiązania Cl – Cl w cząsteczce  $\text{Cl}_2$  (192 pm).

Drugą przyczyną różnic w długościach wiązań jest różnica w promieniach atomowych C i Cl. Atom chloru ma większy promień atomowy niż tlen i węgiel, dlatego też długość wiązania Cl – Cl w  $\text{Cl}_2$  jest większa niż wiązania C – O w  $\text{CO}_2$ .



i. Obliczamy ilość zmiareczkowanego jodu (w  $25 \text{ cm}^3$  roztworu):

$n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \cdot (V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) = \frac{1}{2} \cdot (2,29 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot 0,105 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 0,00120 \text{ mol}$ . Zatem cała ilość powstałego jodu wynosiła:  $10 \cdot 0,00120 \text{ mol} = 0,0120 \text{ mol}$ , co odpowiada również ilości otrzymanego chloru.

Skład % mieszaniny **M1** był następujący:

$$\%_{\text{KCl}} = \frac{2 \cdot n_{\text{Cl}_2} \cdot M_{\text{KCl}}}{m_{\text{M1}}} = \frac{2 \cdot 0,0120 \text{ mol} \cdot 74,55 \text{ g/mol}}{4,224 \text{ g}} \cdot 100\% = 42,4\%$$

$$\begin{aligned} \%_{\text{KHC}_2\text{O}_4} &= \frac{\frac{1}{2} \cdot (n_{\text{gazów}} - n_{\text{Cl}_2}) \cdot M_{\text{KHC}_2\text{O}_4}}{m_{\text{M1}}} = \frac{\frac{1}{2} \cdot (0,050 - 0,0120) \text{ mol} \cdot 128,128 \text{ g/mol}}{4,224 \text{ g}} \cdot 100\% \\ &= 57,6\% \end{aligned}$$

**Punktacja:**

<b>a.</b> Za zapisanie zbilansowanych równań reakcji wodoroszczawianu potasu oraz chlorku potasu z $\text{KMnO}_4$ w środowisku kwasu siarkowego(VI) w formie cząsteczkowej. Za wskazanie utleniacz i reduktor w każdej z reakcji.	$2 \times (1,5 - 1 - 0,5 - 0) \text{ m.}$ $2 \times (0,5 - 0) \text{ m.}$
<b>b.</b> Za obliczenie liczby moli produktów gazowych (związków <b>A</b> i <b>B</b> ) powstałych w wyniku reakcji roztworu mieszaniny <b>M1</b> z nadmanganianem potasu.	$2 - 1 - 0 \text{ m.}$
<b>c.</b> Za narysowanie molekularnej budowy elektronowej cząsteczek <b>A</b> oraz <b>B</b> .	$2 \times (1 - 0) \text{ m.}$
<b>d.</b> Za przedstawienie budowy przestrzennej cząsteczki związku <b>A</b> .	$1 - 0 \text{ m.}$
<b>e.</b> Za wyjaśnienie obu przyczyn różnic w długości wiązań w związkach <b>A</b> oraz <b>B</b> .	$2 - 1 - 0 \text{ m.}$
<b>f.</b> Za napisanie równań reakcji równowagowych ustalających się w roztworach wodnych związków <b>A</b> oraz <b>B</b> (w formie jonowej).	$2 \times (1,5 - 1 - 0,5 - 0) \text{ m.}$
<b>g.</b> Za napisanie zbilansowanego równania reakcji w formie cząsteczkowej zachodzącej pomiędzy mieszaniną gazową (zawierającą związki <b>A</b> i <b>B</b> ) a roztworem KI.	$1 - 0 \text{ m.}$
<b>h.</b> Za napisanie zbilansowanego równania reakcji w formie jonowej zachodzącej podczas miareczkowania roztworem tiosiarczanu sodu.	$1 - 0 \text{ m.}$
<b>i.</b> Za obliczenie składu mieszaniny <b>M1</b> wyrażonego w $\%_{\text{mas}}$ .	$4 - 3 - 2 - 1 - 0 \text{ m.}$
<b>RAZEM</b>	<b>20 m.</b>

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a.  $\sqrt{4,48 \cdot 10^{18} \text{Hz}} = 5,103 \cdot 10^7 \text{Z} - 7,854 \cdot 10^7$ ; Otrzymujemy  $\mathbf{Z} \cong \mathbf{43}$  (technet).

b.  $\sqrt{v} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = 5,103 \cdot 10^7 \text{Z} - 7,854 \cdot 10^7$  więc:  $\lambda_Z = \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{(5,103 \cdot 10^7 \text{Z} - 7,854 \cdot 10^7 \text{ Hz}^{1/2})^2}$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$\lambda_{Zr} = 7,78 \cdot 10^{-11} \text{ m}; \lambda_{Ca} = 3,38 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \lambda_{In} = 5,11 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$\lambda_{Ca} > \lambda_{Zr} > \lambda_{In}$$



Poszukiwanymi izotopami są:  ${}^A_Z\text{X}$ :  ${}^{185}_{74}\text{W}$   ${}^A_Z\text{X}'$ :  ${}^{185}_{75}\text{Re}$   ${}^A_Z\text{X}''$ :  ${}^{185}_{75}\text{Re}$ . Proszę zwrócić uwagę na to, że pod symbolami  ${}^A_Z\text{X}'$  oraz  ${}^A_Z\text{X}''$  kryje się ten sam izotop.

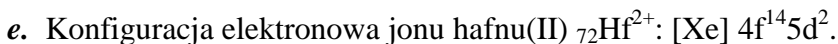
d.  $A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot n \cdot N_A$  stąd:

$$n_{\text{W-185(1)}} = \frac{520 \cdot 10^6 \text{ Bq} \cdot 75,1 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}}{0,693 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 8,085 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

tylko moli W-186 zostało przekształconych w W-185 w wyniku procesu opisywanego równaniem 1. Produkcja Re-185 wg równania 3 jest 18 razy mniej wydajna, czyli otrzymujemy:  $n_{\text{Re-185(3)}} = \frac{8,085 \cdot 10^{-9} \text{ mola}}{18} = 4,49 \cdot 10^{-10} \text{ mola}$ . Po 210 dniach otrzymamy wg równania 2:  $n_{\text{W-185(2)}} = 8,085 \cdot 10^{-9} \text{ mola} \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2}{75,1} \cdot 210\right)} = 1,164 \cdot 10^{-9} \text{ mola}$ . Powstało więc Re-185  $n_{\text{Re-185(2)}} = 6,921 \cdot 10^{-9} \text{ mola}$ .

Całkowita ilość Re-185 jest równa:  $n_{\text{Re-185(2+3)}} = 6,921 \cdot 10^{-9} \text{ mola} + 4,49 \cdot 10^{-10} \text{ mola} = 7,370 \cdot 10^{-9} \text{ mola}$ .

$\mathbf{X:(X'+X'')}$  jest więc równa:  $1,164 \cdot 10^{-9} \text{ mola} : 7,370 \cdot 10^{-9} \text{ mola} \cong \mathbf{0,16:1}$ .



Suma wartości magnetycznej liczby kwantowej pochodząca od wszystkich elektronów z całkowicie zapełnionej dowolnej podpowłoki jest równa 0. W jonie hafnu(II) niezapełniona jest podpowłoka 5d na której znajdują się 2 elektrony. Ze względu na to, że pytanie dotyczy podania maksymalnej sumarycznej wartości magnetycznych liczb kwantowych, to elektrony muszą być opisywane wartościami  $m_l(1) = 2$  (lub -2) a drugi  $m_l(2) = 1$  (lub -1). Tak więc suma  $m_l(1) + m_l(2) = \mathbf{3}$ . (lub -3).



f. Z warunków zadania wiadomo, że:  $\frac{m_{\text{Lu-176}}^0}{m_{\text{Hf-176}}^0} = \frac{n_{\text{Lu-176}}^0}{n_{\text{Hf-176}}^0} = 0,2797$ , a po upływie 4,56 mld lat ta proporcja wynosi:

$$\frac{n_{\text{Lu-176}}}{n_{\text{Hf-176}}} = 0,2511$$

$$n_{\text{Lu-176}} = n_{\text{Lu-176}}^0 \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}$$

$$n_{\text{Hf-176}} = n_{\text{Hf-176}}^0 + n_{\text{Lu-176}}^0 \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right] = n_{\text{Hf-176}}^0 + 0,2797 n_{\text{Hf-176}}^0 \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right]$$

Po podzieleniu stronami otrzymujemy:

$$\frac{n_{\text{Lu-176}}}{n_{\text{Hf-176}}} = \frac{n_{\text{Lu-176}}^0 \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}}{n_{\text{Hf-176}}^0 + 0,2797 n_{\text{Hf-176}}^0 \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right]}$$

$$0,2511 = 0,2797 \frac{e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}}{1 + 0,2797 \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right]}$$

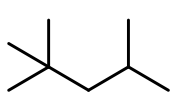
otrzymujemy:  $T_{1/2} = 37 \text{ mld lat}$

### Punktacja:

a. Za poprawne podanie liczby atomowej pierwiastka.	1 m.
b. Za poprawne przekształcenie wzoru.	1 m.
Za poprawne obliczenia.	1 m.
c. Za poprawne zidentyfikowanie izotopów.	2 – 1 – 0 m.
d. Za poprawne obliczenie proporcji.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
e. Za poprawne podanie sumy $m_i$ wraz z uzasadnieniem.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
f. Za poprawne obliczenie $T_{1/2}$ .	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>17 m.</b>

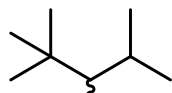
## ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

I. (podane nazwy związków nie są wymagane)



izooktan

**A**

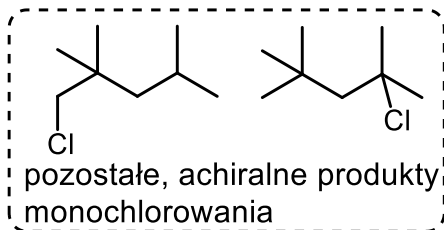
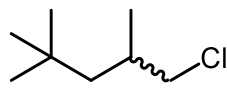


Cl (chiralne)

**A1**

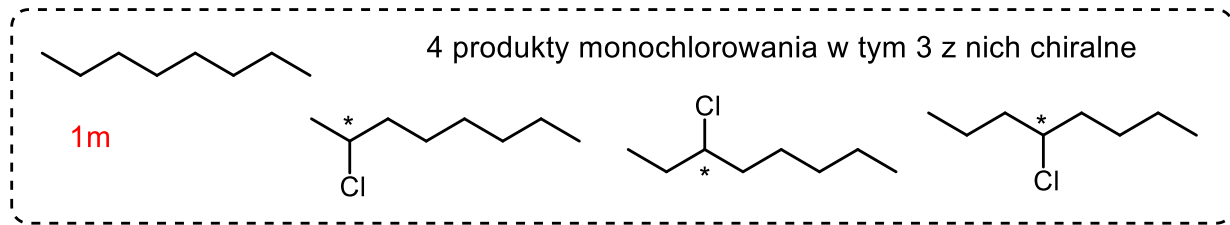
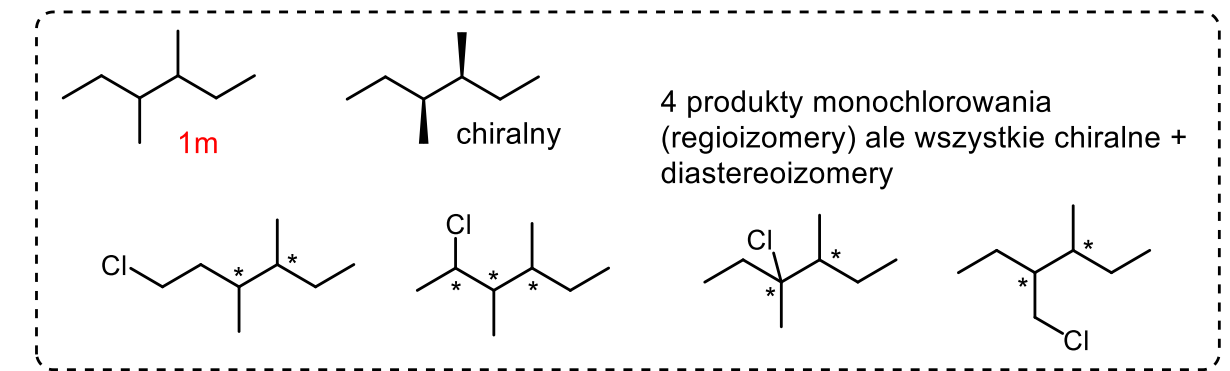
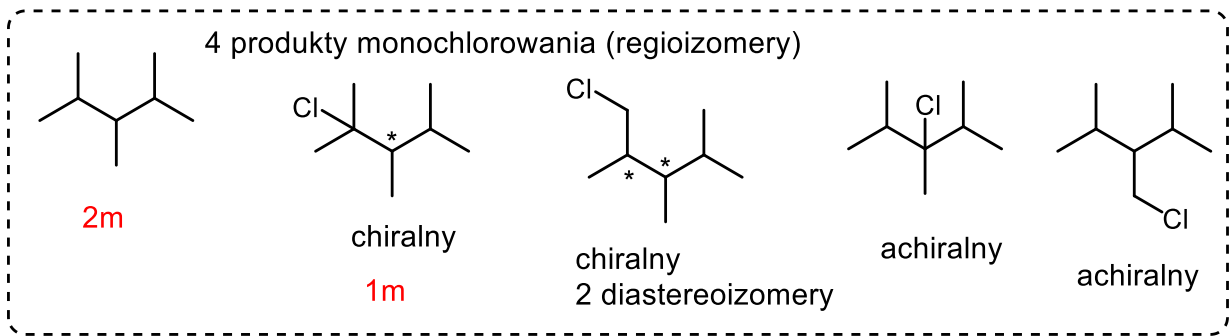
i

**A2**

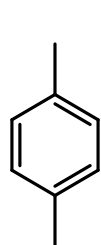


pozostałe, achiralne produkty monochlorowania

Inne częściowo poprawne rozwiązania:

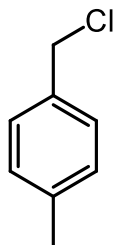


II.

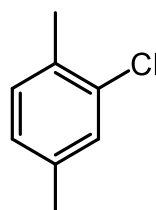


para-ksylen

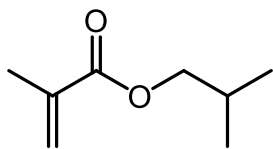
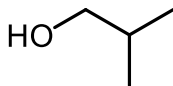
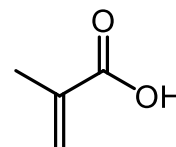
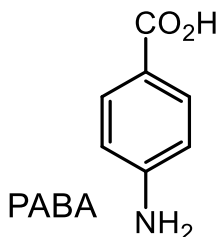
**B**



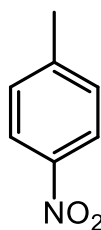
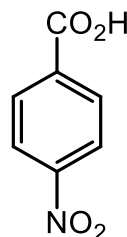
**B1**



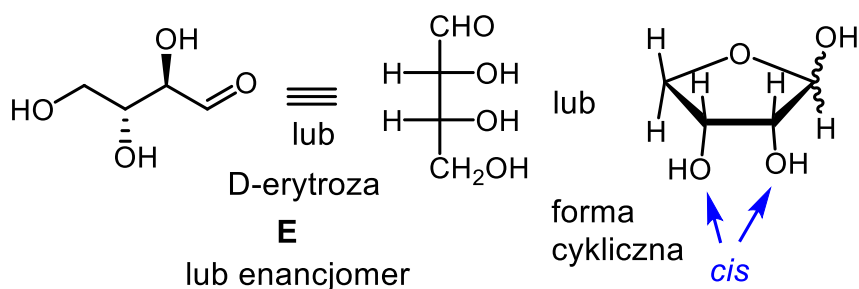
**B2**

**III.**metakrylan  
izobutyłu**C****C1****C2****IV.**

PABA

**D****D1****D2**

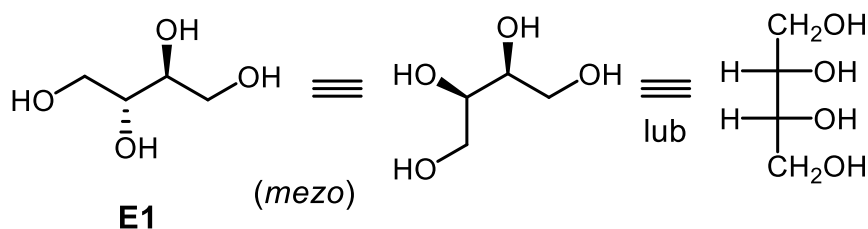
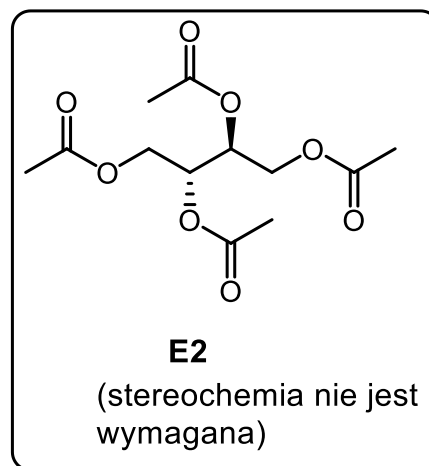
struktura PABA zawarta jest w:  
kwasie foliowym (witamina B9),  
środkach znieczulających, np: benzokaina, nowokaina

**V.**

D-erytroza

**E**

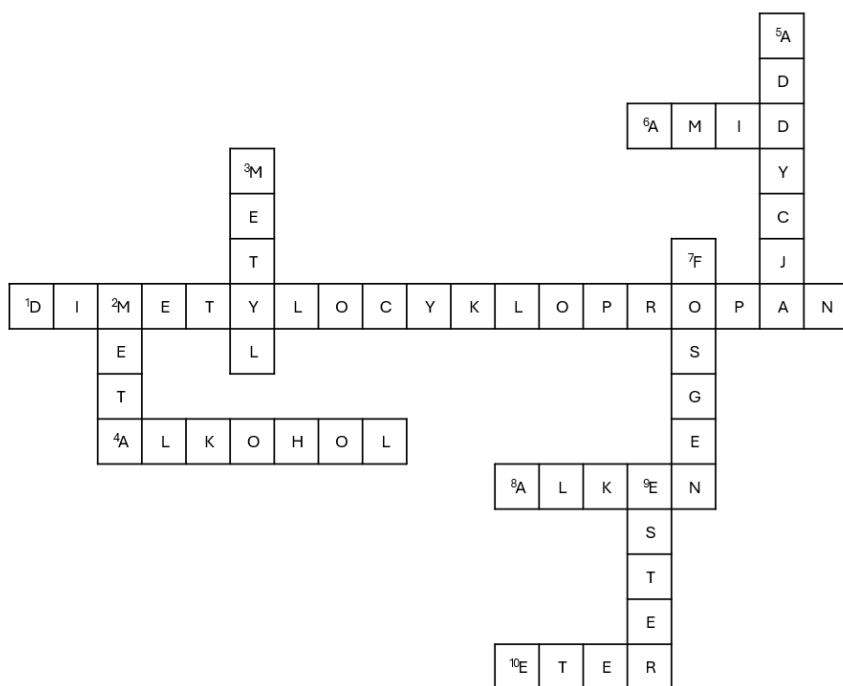
lub enancjomer

**E1****E2**(stereochemia nie jest  
wymagana)**Punktacja:**

<b>a.</b> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków: A–E, A1, D1, E1, E2, A2, B1, B2, C1, C2, D2.	5 × 3 m. 4 × 2 m. 6 × 1 m.
<b>RAZEM</b>	<b>29 m.</b>

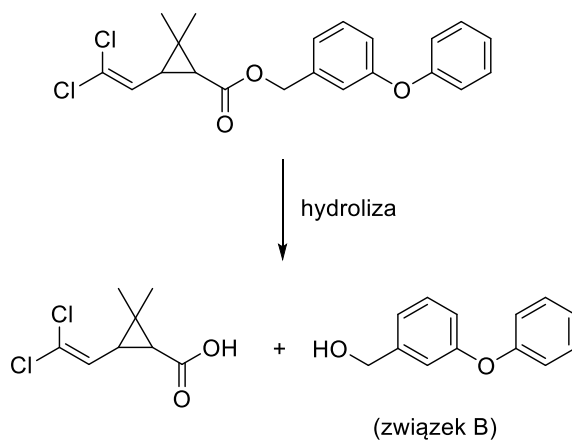
**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

**a.**

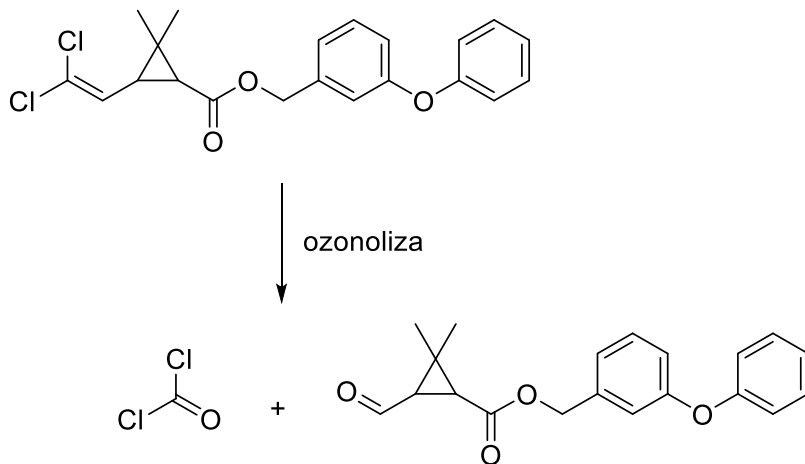


**b. Permetryna**

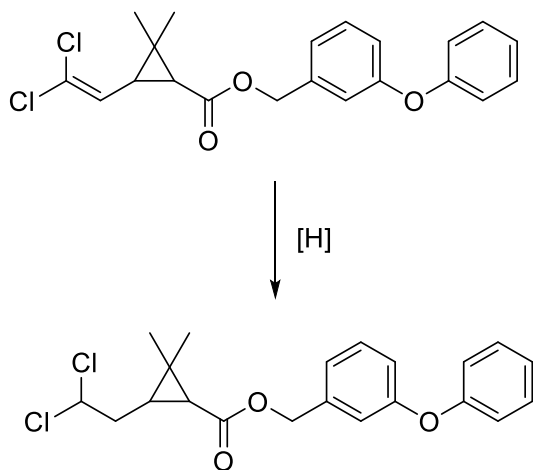
**c.**



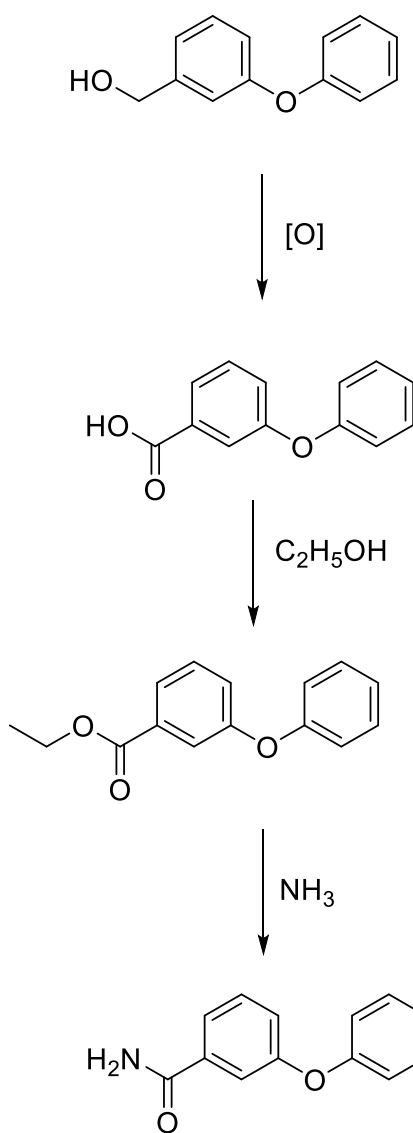
**d.**



*e.*



*f.*



*g.* 4 stereoisomery

**Punktacja:**

<i>a.</i> Za poprawne odgadnięcie każdego hasła.	10 × 1 m.
<i>b.</i> Za podanie poprawnej zwyczajowej nazwy związku <b>A</b> .	1 m.
<i>c.</i> Za podanie poprawnego schematu hydrolizy związku <b>A</b> .	2 m.
<i>d.</i> Za podanie poprawnej reakcji ozonolizy związku <b>A</b> .	2 m.
<i>e.</i> Za podanie poprawnego reakcji związku <b>A</b> z wodorem w obecności katalizatora metalicznego.	1 m.
<i>f.</i> Za podanie poprawnego schematu reakcji utleniania związku <b>B</b> i jego następczych reakcji	3 × 1 m.
<i>g.</i> Za podanie prawidłowej liczby stereoizomerów związku <b>A</b> .	1 m.
<b>RAZEM</b>	<b>20 m.</b>