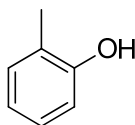


Zadanie 1

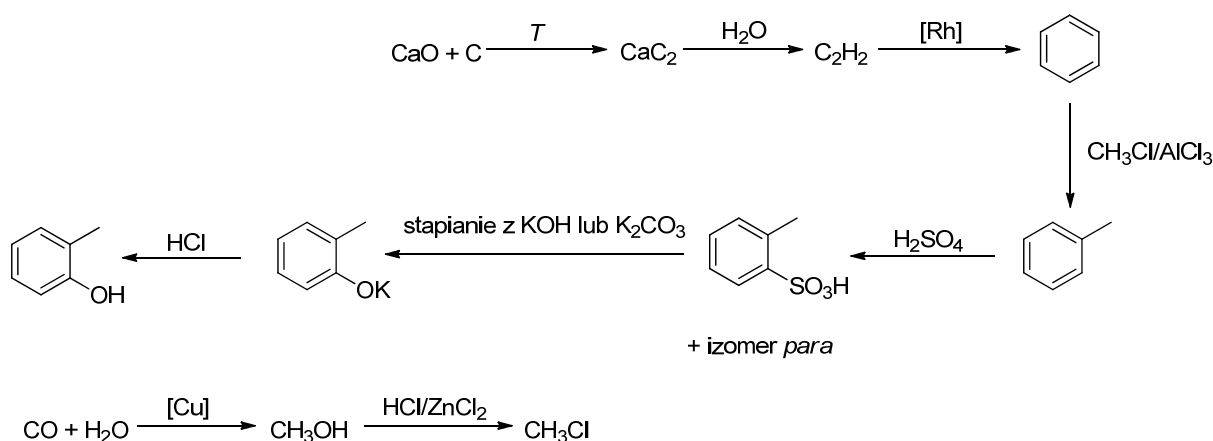
- a. Na podstawie danych z zadania możemy ustalić, że:
- **X1** należy do grupy związków aromatycznych (ulega substytucji elektrofilowej – nitrowaniu i bromowaniu, zawiera wiązania podwójne);
 - na podstawie składu związku **X1** możemy ustalić wzór empiryczny:
W 1 g **X1** zawartych jest 0,7775 g C, 0,1480 g O i 0,0745 g H, czyli 0,06479 mol C, 0,00925 mol O i 0,0745 mol H. Zatem wzór empiryczny ma postać C_7H_8O .
 - ponieważ 1 cząsteczka **X1** zawiera 3 wiązania podwójne (co wynika z informacji o stechiometrii reakcji uwodornienia **X1**), wzór empiryczny odpowiada wzorowi rzeczywistemu.
 - związek **X1** reaguje z NaOH jednak cząsteczka związku **X1** zawiera jeden atom tlenu, zatem nie może to być kwas karboksylowy, jest to zatem związek z grupy fenoli. W oparciu o wzór sumaryczny można ustalić, iż jest to metylofenol (krezol).
 - Izomer *para* możemy wykluczyć, gdyż tworzy dwie izomeryczne mononitropochodne. Cztery mononitropochodne mogą powstawać w wyniku nitrowania 2-metylo- lub 3-metylofenolu. Izomer *meta* wykluczamy w oparciu o informację, iż dwie mononitropochodne występują w przewodzie (patrz dyskusja poniżej – pkt. c).

Struktura związku **X1**:

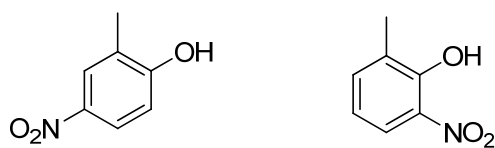


Nazwa: 2-metylofenol (akceptowano także nazwy: 2-hydroksytoluen, 2-metylobenzenol).

b.

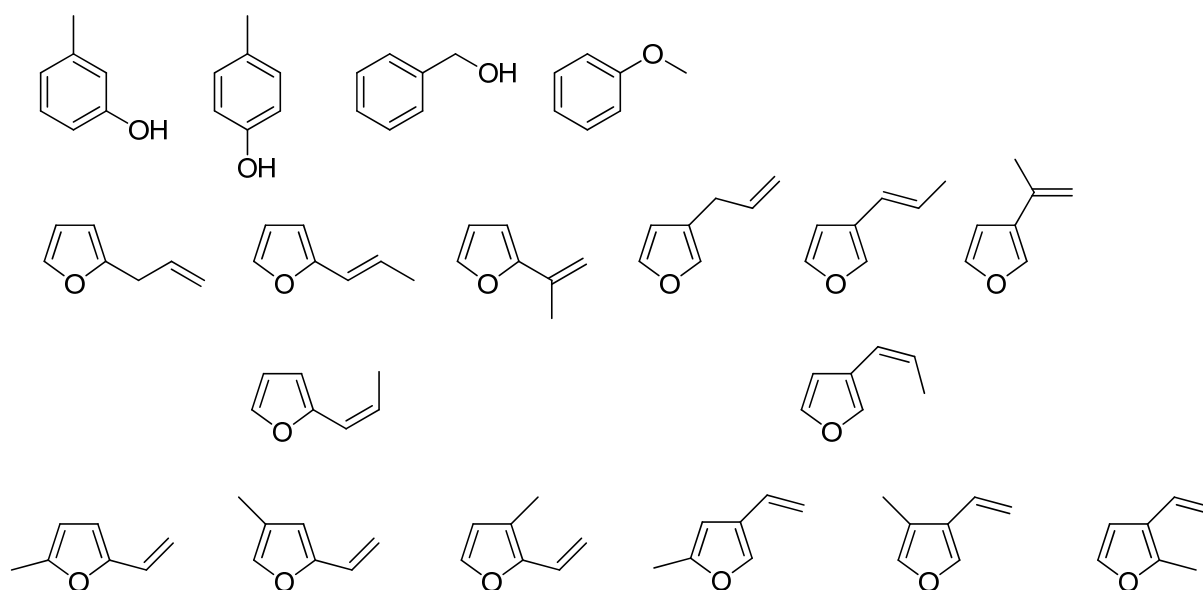


c. Dominujące izomery:



Spośród grup: metylowej i hydroksylowej, dominujący wpływ skierowujący ma grupa hydroksylowa (silnie aktywująca pierścień aromatyczny i skierowująca substytucję elektrofilową w pozycje *orto* i *para*). Głównymi produktami są zatem 2-metylo-4-nitrofenol i 2-metylo-6-nitrofenol. Dlatego też w procesie nitrowania 3-metylofenolu powstają 3 izomeryczne mononitropochodne w podobnych ilościach.

d. Wzory aromatycznych izomerów:



Nazwy:

3-metylofenol, 4-metylofenol, alkohol benzylowy, metoksybenzen;

2-allilofuran, *E*-1-(2-furylo)propen, 2-(2-furylo)propen, 3-allilofuran, *E*-1-(3-furylo)propen, 2-(3-furylo)propen;

Z-1-(2-furylo)propen, *Z*-1-(3-furylo)propen;

2-metylo-5-winylofuran, 4-metylo-2-winylofuran, 3-metylo-2-winylofuran, 2-metylo-4-winylofuran, 3-metylo-4-winylofuran, 2-metylo-3-winylofuran

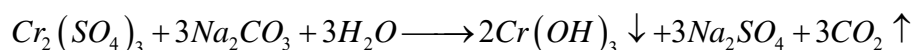
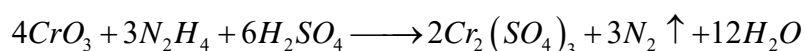
PUNKTACJA: a – 10 p.; b – 10 p.; c – 2 x 1 p. (wzory mononitropochodnych) + 3 p. (uzasadnienie); d – po 0,25 p. za wzór i 0,25 p. za nazwę

NAJCZĘŚCIEJ POPEŁNIANE BŁĘDY: pomijanie pochodnych furanu wśród aromatycznych izomerów **X1**; identyfikacja **X1** jako 4-metylofenolu (patrz także UWAGA 1).

UWAGA 1: Za poprawną uznawano także odpowiedź w podpunkcie **a**: 3-metylofenol, propozycję syntezy tego izomeru w podpunkcie **b** i uzasadnienie w podpunkcie **c** wskazujące na niski udział 2-nitro-3-metylofenolu wśród produktów reakcji ze względu na zawadę steryczną (co jednak nie jest zgodne ze stanem faktycznym).

UWAGA 2: Na kartkach z zadaniami podano błędną liczbę punktów możliwych do uzyskania w zad. 1 (32 p. zamiast 34 p.).

Zadanie 2



Z powyższych równań wynika, że do redukcji 4 moli tlenku chromu(VI) potrzebnych jest 6 moli kwasu siarkowego(VI) i 3 mole hydrazyny. 3 mole H_2SO_4 uzyskujemy z roztworu siarczanu(VI) hydrazyny, musimy zatem sprawdzić, czy ilość kwasu zawartego w ściekach jest wystarczająca. Na 1 mol CrO_3 potrzebujemy dodatkowo 0,75 mola H_2SO_4 .

W ściekach na 1 g CrO_3 (0,0100 mola) przypada 1,17 g H_2SO_4 (0,0119 mola), zatem mamy spełniony warunek niezbędnego nadmiaru H_2SO_4 .

W 1000 dm³ odpadów znajduje się 111000 g CrO_3 (1,11 kmola), potrzebujemy zatem 0,8325 kmola siarczanu(VI) hydrazyny, co stanowi $1,0831 \times 10^5$ g tej soli. Taka ilość zawarta jest w 2063 dm³ roztworu. W odpadach znajduje się 130000 g (1,3252 kmola) H_2SO_4 . Podczas redukcji zostanie zużytych 0,8325 kmola, zatem po reakcji w mieszaninie reakcyjnej znajduje się 0,4927 kmola H_2SO_4 . Do zobojętnienia takiej ilości kwasu potrzebujemy 39416 g NaOH, czyli 355 dm³ roztworu. Do wytrącenia jonów Cr^{3+} potrzebujemy 1,665 kmola (176490 g) węglanu sodu. Ta ilość znajduje się w 1604 dm³ roztworu. Po reakcji w osadzie znajduje się wodorotlenek chromu(III) (uwodniony tlenek chromu(III)), natomiast w roztworze siarczan(VI) sodu (aniony siarczanowe(VI) i kationy sodowe) i woda.

PUNKTACJA: po 3 pkt. za obliczenie objętości reagentów; po 1 pkt. za równania zachodzących reakcji; po 1 pkt. za wskazanie substancji obecnych w roztworze i osadzie po utylizacji.

NAJCZĘŚCIEJ POPEŁNIANE BŁĘDY: podawanie $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ jako składnika osadu; pomijanie zużycia H_2SO_4 podczas redukcji Cr(VI); błędy w bilansowaniu równania reakcji redoks.

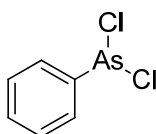
Zadanie 3

- a. Z równania Clapeyrona obliczamy masę molową **A1**:

$$pV = nRT$$
$$n = \frac{101300 \times 0,001}{8,314 \times (273 + 130)} = 0,030233$$
$$M = \frac{5,48}{0,030233} = 181,2$$

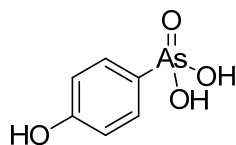
zatem **A1** to **AsCl₃**.

- b. Podczas hydrolizy chlorku arsenu(III) spodziewamy się powstania kwasu arsenowego(III) lub tlenku arsenu(III). Zawartość arsenu w produkcie wskazuje na **As₂O₃** (ewentualne produkty częściowej hydrolizy, zawierające chlor, możemy wykluczyć ze względu na dużą zawartość As).
- c. Związek **A3** zawiera chlor. Z 1,2505 g **A3** powstaje 0,01122 mola HCl, zatem masa cząsteczkowa **A3** wynosi $(1,2505 \times n) / 0,01122$, gdzie n to liczba moli atomów chloru w cząsteczce **A3**. Dla $n = 1$ masa cząsteczkowa wynosi 111,5 g/mol, czyli jest za mała, aby mogła mieć sens fizyczny (po odjęciu masy atomowej As i Cl pozostaje 1). Przy $n = 2$ masa cząsteczkowa wynosi 222,9, czyli po odjęciu mas As i 2 x Cl uzyskujemy 77 g/mol, co odpowiada podstawnikowi fenylowemu:

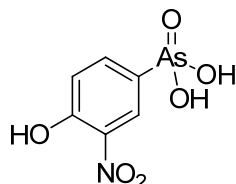


- d. Uzyskujemy $(877 + 10,8) / 1,03 = 861,9417 \text{ cm}^3$ roztworu, wobec czego masa molowa **A4** wynosi $10,8 / (0,0704 \times 0,8619417) = 178 \text{ g/mol}$ (142 g/mol w formie bezwodnej). Kwas azotowy(V) ma właściwości utleniające, spodziewamy się zatem utlenienia arsenu na +5 stopień utlenienia. Warunki zadania spełnia kwas arsenowy(V) – **H₃AsO₄**.
- e. Ustalamy wzór empiryczny:
 $n_C = 1,2116 / 44 = 0,02754$ mola; $n_H = 2 \times (0,2891 / 18) = 0,03212$ mola; $n_{As} = 2 \times (0,4539 / 197,8) = 0,00459$ mola; $n_O = (1,0000 - (12 \times 0,02754 + 0,03212 \times 1 + 0,00459 \times 74,9)) / 18 = 0,01835$ mola.

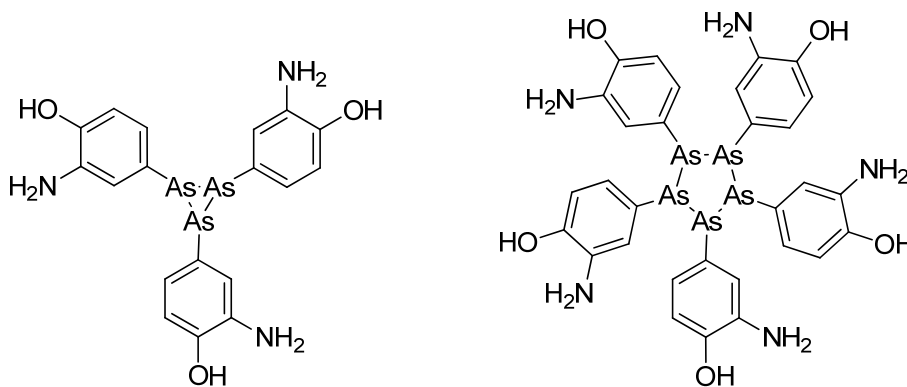
Zatem wzór empiryczny ma postać **C₆H₇AsO₄**. Biorąc pod uwagę substraty (C₆H₅OH i H₃AsO₄), wzór **A5** odpowiada produktowi kondensacji kwasu arsenowego(V) i fenolu z wydzieleniem cząsteczki wody. Związek ma 3 grupy kwasowe, możemy zatem wykluczyć ester fenolu z kwasem arsenowym(V) (PhOAs=O(OH)₂), gdyż jego cząsteczka będzie reagować z 2 cząsteczkami NaOH lub, w wypadku hydrolizy wiązania PhO-As – z 4 cząsteczkami NaOH. Warunki zadania spełnia produkt substytucji z wytworzeniem wiązania As-C. Grupa hydroksylowa kieruje podstawnik w pozycję *para* lub *orto*, lecz brak wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych wyklucza produkt podstawienia w pozycji *orto*.



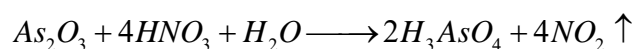
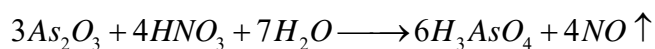
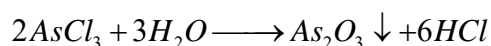
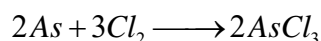
- f. Biorąc pod uwagę warunki reakcji, spodziewamy się pochodnej nitrowej. Informacja o stosunku masowym atomów As i N w produkcie wskazuje na pochodną z jedną grupą $-\text{NO}_2$. Grupa hydroksylowa silnie kieruje w pozycję *orto*, grupa arsonowa – w pozycję *meta*, zatem wzór **A6** produktu ma postać:

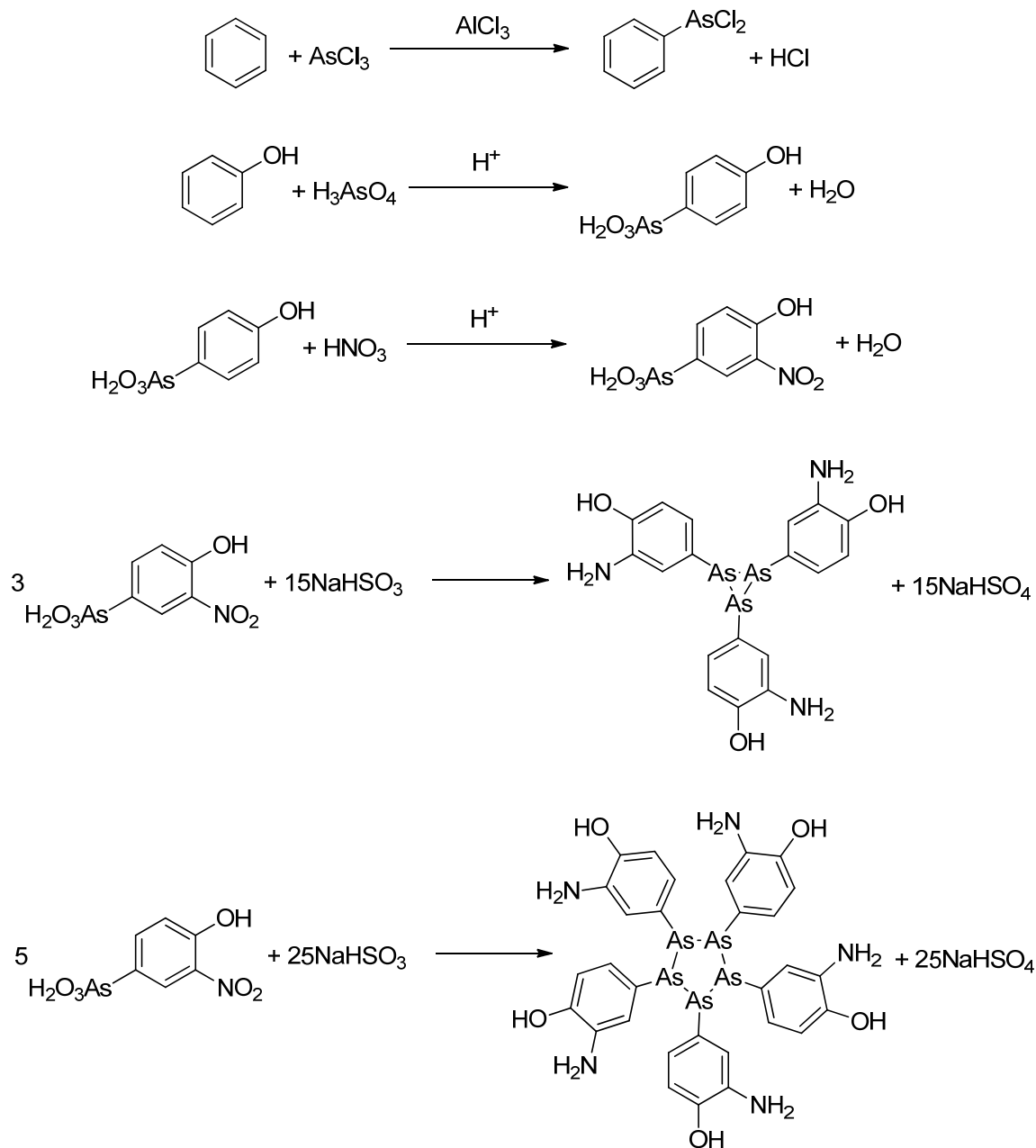


- g. NaHSO_3 jest odczynnikiem redukującym. W substracie redukcji mogą ulec grupy $-\text{NO}_2$ i/lub $-\text{AsO}(\text{OH})_2$. Na redukcję grupy nitrowej do aminowej wskazuje reaktywność **A7** (reakcja z HCl). Reaktywność w stosunku do NaOH sugeruje zachowanie przynajmniej jednej grupy $-\text{OH}$. Fenole nie reagują z roztworami siarczanów(IV). Ponieważ produkty spalania **A6** i **A7** są takie same, atomy S i Na (obecne w odczynniku redukującym) nie wbudowują się w cząsteczkę produktu. Tworzenie oligomerów może być skutkiem polikondensacji produktu redukcji bądź jego katenacji. Masa fragmentu 4-hydroksy-3-aminofenylarsenowego wynosi 183 g/mol, zatem oligomery mają masy będące wielokrotnością tej wartości (odpowiednio 3 i 5×). Ponieważ zdolność do katenacji wykazuje arsen, głównym składnikiem **A7** można przypisać struktury:



Równania reakcji:





W reakcji tlenku arsenu(III) z wodą powstaje kwas arsenowy(III) – H_3AsO_3 . Jest to kwas trójprotonowy o bardzo niewielkiej mocy ($pK_{a1} = 9,1$). Kwas arsenowy(V) jest kwasem trójprotonowym średniej mocy ($pK_{a1} = 2,19$). Różnica w mocy tych kwasów wynika z różnej liczby atomów tlenu związanych z atomem arsenu. Większa liczba atomów tlenu zapewnia silniejszy efekt indukcyjny (wyciąganie elektronów) i większą polaryzację oraz osłabienie wiązania O-H. Ponadto ładunek powstającego anionu może ulec rozmyciu na większą liczbę atomów (dla anionu arsenowego(V) możemy zapisać więcej form rezonansowych), co zwiększa jego stabilność, a więc przeciwdziała reakcji łączenia anionu z jodem H^+ .

PUNKTACJA: po 2 p. za identyfikację **A1-A7** (z uwzględnieniem obu homologów A7); po 1 p. za każde równanie reakcji (z uwzględnieniem obu homologów A7); 3 p. za pełne wyjaśnienie różnic pH (wskazanie, że H_3AsO_4 jest mocniejszym kwasem niż H_3AsO_3 i wyjaśnienie powodów tej różnicy).

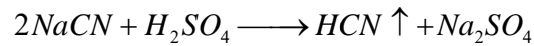
Zadanie 4

6,6843 g kompleksu to 0,01455 mola ($M = 459,4 \text{ g/mol}$), co odpowiada 0,3929 g Al. Zatem w procesie elektrolizy wydzielono się 3,929 g Al. Przez elektrolizer przepłynął ładunek $260 \times 60 \times 3 = 46800 \text{ C}$, czyli 0,4850 moli elektronów. Wydajność teoretyczna procesu elektrolizy wynosi: $(0,4850 \times 27)/3 = 4,3648 \text{ g Al}$. Wydajność rzeczywista procesu jest zatem równa 90%.

NAJCZĘŚCIEJ POPEŁNIANE BŁĘDY: nieumiejętność ustalenia wzoru sumarycznego kompleksu na podstawie podanego wzoru szkieletowego; nieuwzględnianie liczby elektronów potrzebnych do redukcji jonu Al^{3+} .

Zadanie 5

- Cząsteczka cyjanowodoru ma geometrię liniową.
- Reakcja cyjanku sodu z rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI):



c.

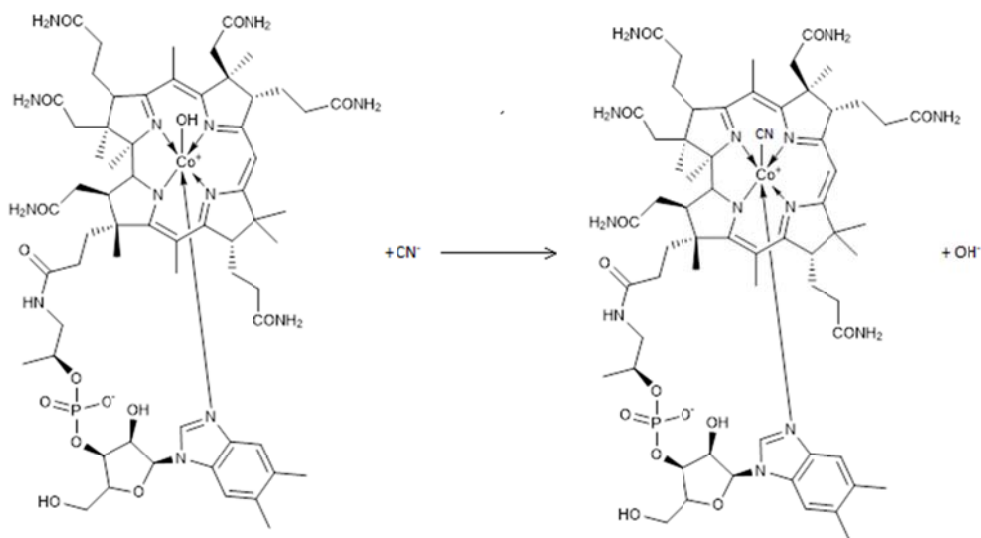
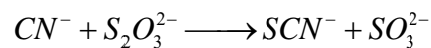
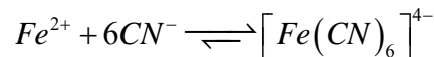
$$[H^+] = 10^{-4,55}$$

$$c_0 = \frac{48,6}{27} = 1,8M$$

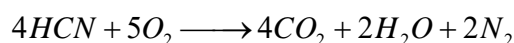
$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]} = 4,41 \times 10^{-10}$$

$$pK_a = 9,35$$

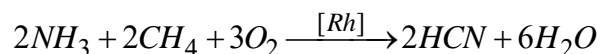
- Jon cyjankowy ma olbrzymie powinowactwo do centrów żelazowych obecnych w metaloproteinach, w szczególności do jonów Fe^{3+} . W związku z tym blokuje szereg enzymów i przenośników łańcucha oddechowego, w szczególności oksydazę cytochromową c.
- Działanie siarczanu(VI) żelaza(II) polega na wiązaniu jonów cyjankowych w cyjanożelazanie(II). Jony tiosiarczanowe(VI) wiążą jony CN^- w formie tiocyjanianów (w organizmie proces ten jest katalizowany przez enzym – rodanazę). Działanie hydroksykobalaminy wynika z zastępowania liganda hydroksylogowego przez cyjankowy – powstaje cyjankobalamina:



f.



Aby obliczyć ciepło reakcji spalania cyjanowodoru, musimy obliczyć ciepło tworzenia tego związku. Możemy to zrobić, wykorzystując dane dotyczące syntezy tego związku (procesu Andrussova):



$$-475 = [\Delta H_{tw}(\text{HCN}) + 3 \times \Delta H_{tw}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{tw}(\text{CH}_4) + \Delta H_{tw}(\text{NH}_3)] = \Delta H_{tw}(\text{HCN}) + 3 \times (-242) - (-75) - (-46)$$

$$\Delta H_{tw}(\text{HCN}) = 130 \text{ kJ/mol}$$

Ciepło spalania cyjanowodoru wynosi:

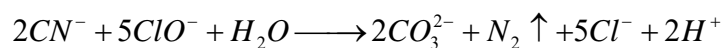
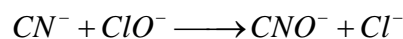
$$\Delta H_{sp}(\text{HCN}) = [\Delta H_{tw}(\text{CO}_2) + 0,5 \times \Delta H_{tw}(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_{tw}(\text{HCN}) = -644 \text{ kJ/mol}$$

zatem spalenie 1 g HCN dostarcza $\Delta H_{sp}(\text{HCN})/M(\text{HCN}) = 23,85 \text{ kJ}$ ciepła.

W oparciu o prawo Hessa obliczamy ciepło polimeryzacji 1 kg HCN:

$$1000 \times [-23,85 - (-21)] = -2850 \text{ kJ}$$

g.



PUNKTACJA: a – 1 p.; b – 2 p.; c – 5 p.; d – 5 p.; e – 3 x 2 p.; f – 5 p.; g – 2 x 1 p.

NAJCZĘŚCIEJ POPEŁNIANE BŁĘDY: mylenie pojęć „liniowy” i „płaski”; proponowanie jako laboratoryjnej metody otrzymywania HCN reakcji wymagających warunków wysokiego ciśnienia lub procesów, które w ogóle nie zachodzą; mylenie pojęć K_a i pK_a . Ogólna ocena zadania wskazuje na istotne problemy w wykorzystywaniu w obliczeniach wartości pH, umiejętności stosowania logarytmów i zapisu wykładniczego oraz całkowity brak umiejętności obliczeń termodynamicznych (mylenie entalpii tworzenia i spalania, brak umiejętności układania cykli termodynamicznych etc.).