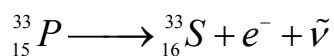


## ROZWIĄZANIA ZADAŃ

### Zadanie 1



$$M(\text{Na}_3{}^{31}\text{PO}_4) = 164 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Na}_3{}^{33}\text{PO}_4) = 166 \text{ g/mol}$$

Obliczamy ilość moli jonów  ${}^{31}\text{PO}_4^{3-}$ :

$$0,1/164 = 6,1 \times 10^{-5} \text{ mola}$$

w sumie użyto  $6,1 \times 10^{-5} + 0,1 \times 10^{-5} = 6,2 \times 10^{-5}$  mola jonów  $\text{PO}_4^{3-}$ .

$$2,6 \text{ mCi to } 2,6 \times 10^{-3} \times 3,7 \times 10^{10} = 9,62 \times 10^7 \text{ rozpadów na sekundę}$$

przyjmując  $N_0$  jako początkową ilość atomów  ${}^{33}\text{P}$  w  $10 \text{ cm}^3$  a  $N_1$  – ilość atomów po 1 s mamy:

$$N_0 - N_1 = 9,62 \times 10^7 \text{ atomów}$$

Obliczamy stałą szybkości rozpadu promieniotwórczego:

$$k = \ln 2/t_{1/2} = 3,17 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

z prawa rozpadu promieniotwórczego mamy:

$$N_1/N_0 = e^{-kt} = e^{-(1 \times 3,17 \times 10^{-7})} = 0,999999683$$

Możemy zatem obliczyć  $N_0 = 9,62 \times 10^7 / (1 - 0,999999683) = 3,03 \times 10^{14}$  atomów, czyli  $5 \times 10^{-10}$  mola (w  $10 \text{ cm}^3$ ).

Znakowane jony fosforanowe były rozcieńczone nieznakowanymi  $(6,2 \times 10^{-5}) / (0,1 \times 10^{-5}) = 62$  krotnie.

W  $1 \text{ dm}^3$  zawarty jest zatem  $5 \times 10^{-10} \times 62 \times 100 = 3,1 \times 10^{-6}$  mola jonów  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Rozpuszczalność  $\text{LaPO}_4$  wynosi:

$$M(\text{LaPO}_4) = 234 \text{ g/mol}$$

$$R = 234 \times 3,1 \times 10^{-6} = 7,25 \times 10^{-4} \text{ g/dm}^3$$

$$\text{Ponieważ } [\text{La}^{3+}] = [\text{PO}_4^{3-}], \text{ to } K_{so} = (3,1 \times 10^{-6})^2 = 9,61 \times 10^{-12}$$

*Najczęściej popełnianym błędem było zakładanie liniowej zależności pomiędzy czasem a liczbą atomów fosforu, które uległy rozkładowi.*

### PUNKTACJA

- za poprawnie zapisane równanie reakcji – 5 pkt.
- za obliczenie wartości  $N_0$  – 5 pkt.
- za obliczenie rozpuszczalności – 15 pkt.
- za obliczenie  $K_{so}$  – 10 pkt.

## Zadanie 2

a.

Kwas chlorowy(I) jest silniejszym kwasem niż kwas borowy. Wynika to z większej elektroujemności atomu chloru w porównaniu z atomem boru. Atom chloru silniej niż atom boru „ściąga” w swoim kierunku chmurę elektronową cząsteczki. Powoduje to większą polaryzację wiązania H-O w przypadku HClO. Wiązanie H-O ulega osłabieniu. Większy dodatni ładunek cząstkowy na atomie wodoru w cząsteczce kwasu chlorowego sprzyja jego odszczepieniu, czyli dysocjacji kwasu.

b.

Moc kwasów tlenowych wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów tlenu związanych z atomem centralnym, a nie związanych z atomami wodoru. Kwas chlorowy(I) nie posiada w swojej strukturze atomu tlenu nie związanego z atomem wodoru, natomiast w przypadku kwasu chlorowego(VII) mamy do czynienia aż z trzema atomami spełniającymi ten warunek. Wzrost mocy kwasu wynika z dwóch czynników. Pierwszy polega na efektach indukcyjnych. Atomy tlenu związane z atomem chloru powodują przesunięcie chmury elektronowej w ich kierunku, skutkujące osłabieniem wiązania H-O, co ułatwia odszczepienie protonu. Drugi efekt polega na stabilizacji ładunku ujemnego w anionie powstałym w wyniku dysocjacji. Dla jonu  $\text{ClO}_4^-$  zapisać możemy cztery struktury rezonansowe. Delokalizacja ładunku ujemnego powoduje stabilizację anionu. Mechanizm taki nie może zwiększać stabilności jonu chlorowego(I).

c.

Niższe wartości drugiej stałej dysocjacji kwasu siarkowego(VI) i innych kwasów wieloprotonowych, w porównaniu do wartości  $K_1$  są efektem kilku zjawisk. Po pierwsze, odszczepienie jonu  $\text{H}^+$  od ujemnie naładowanego anionu  $\text{HSO}_4^-$  jest utrudnione na skutek oddziaływań kulombowskich. Po drugie, zjawisko dysocjacji jest procesem równowagowym. Odszczepienie dwóch jonów  $\text{H}^+$  od jednej cząsteczki jest statystycznie mniej prawdopodobne niż od dwóch cząsteczek. Po trzecie, po odłączeniu pierwszego jonu  $\text{H}^+$  i obdarzeniu reszty cząsteczki ładunkiem ujemnym wzrost gęstości elektronowej skutkuje skróceniem wiązania H-O.

d.

Jak wynika z analizy tabeli, moc kwasów tlenowych wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów tlenu związanych z atomem centralnym, a nie związanych z atomami wodoru. Wartość stałej dysocjacji kwasu  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $1,6 \times 10^{-3}$ ) jest jednakże o kilka rzędów wielkości wyższa niż dla związków, dla których wszystkie atomy tlenu są związane z atomami wodoru. Sugeruje to, iż w cząsteczce kwasu fosforowego(III) przynajmniej jeden atom tlenu nie tworzy wiązania O-H. W cząsteczce tej jeden atom wodoru związany jest bezpośrednio z atomem fosforu:  $\text{HPO}(\text{OH})_2$ .

*Najczęściej popełniane błędy: nie wyjaśnienie związku pomiędzy elektroujemnością a wartością K (wielu uczestników poprzestawało na stwierdzeniu, iż wzrost elektroujemności atomu centralnego powoduje wzrost mocy kwasu); nie wyjaśnienie wpływu atomów tlenu na strukturę elektronową cząsteczki/ionu; zaproponowanie/podanie struktury kwasu fosforowego(III) bez uzasadnienia; mylenie kwasu borowego z kwasem bromowym(I)*

## PUNKRACJA

- podpunkty „a-c” – po 5 pkt.

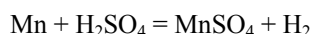
- podpunkt „d” – 10 pkt.

### Zadanie 3

UWAGA! W zadanie 3 wkradły się dwa błędy:

- w treści zadania pominięto substancję A – w związku z powyższym (zgodnie z przyjętą punktacją), za zadanie można było uzyskać maksymalnie 110 pkt.
- podano błędny stosunek masowy Mn:O w tlenku K; prawidłowa wartość powinna wynosić 1:0,436. W związku z tym niemożliwa była identyfikacja związku K (5 pkt.) oraz jednoznaczna identyfikacja tlenku J (5 pkt.), zapis równań reakcji tworzenia tlenku J oraz jego rozkładu (2 x 2 pkt.) oraz obliczenia wartości entalpii w podpunkcie „e” (15 pkt.). W związku z tym każdy z uczestników otrzymał za zadanie 3 odpowiednio 29 pkt. za „nierozwiązywalną” część zadania + punkty za pozostałe, poprawnie rozwiązane podpunkty.

Obliczamy masę molową chlorku  $XCl_2$ . W 1 dm<sup>3</sup> roztworu zawartych jest 10 g soli. Stanowi to 0,0794 M.  $M(XCl_2)$  wynosi zatem 125,9 g/mol. Masa atomowa pierwiastka X wynosi więc 54,9 g/mol. Pierwiastek X to mangan (Mn).



Obliczamy ilość cząsteczek wody hydratacyjnej:

$$M(MnSO_4) = 151 \text{ g/mol}$$

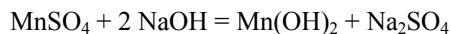
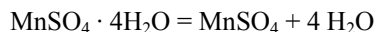
$$M(MnSO_4 \cdot xH_2O) = (151 + 18x) \text{ g/mol}$$

$$18x/(151+18x) = 0,323$$

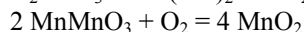
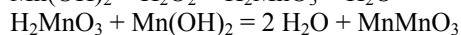
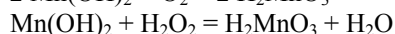
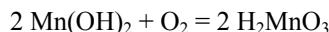
$$x = 4$$

A – siarczan(VI) manganu(II)

B – tetrahydrat siarczanu(VI) manganu(II); czterohydrat siarczanu(VI) manganu(II); siarczan(VI) manganu(II)-woda 1/4



C – wodorotlenek manganu(II)



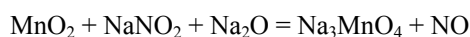
dopuszczano również zapis utleniania  $Mn(OH)_2$  bezpośrednio do  $MnO_2$  za pomocą  $O_2$  i/lub  $H_2O_2$ ; niezależnie od przyjętego przez uczestnika sposobu zapisu, za przejście od  $Mn(OH)_2$  do  $MnO_2$  przyznawano 2 pkt.

E – tlenek manganu(IV)

reakcja  $MnO_2$  z  $H_2SO_4$  wiąże się z redukcją jonu  $Mn^{4+}$  (wydzielenie  $O_2$ ). W wyniku reakcji wydzieliło się  $n = (7245 \times 0,001)/(8,314 \times 303) = 0,002876$  mola  $O_2$ , co wiązało się z oddaniem 0,0115 mola elektronów. Redukcji uległo  $1/87 = 0,0115$  mola atomów Mn, nastąpiła zatem zmiana z +4 na +3 stopień utlenienia:

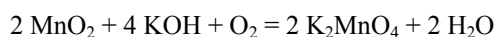


F – siarczan(VI) manganu(III)

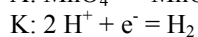
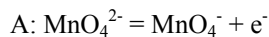


G – manganian(V) sodu; za identyfikacją przemawia izostrukuralność z  $Na_3PO_4$  oraz skład dekahydratu:

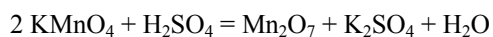
$$M(\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 368 \text{ g/mol}; 55/368 = 0,1493$$



H – manganian(VI) potasu; identyfikacja w oparciu o metodę syntezy (utlenianie) i właściwości (barwa, trwałość w roztworach zasadowych)

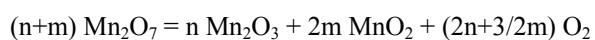


I – manganian(VII) potasu; dopuszczano sumaryczny zapis reakcji zachodzących w elektrolizerze



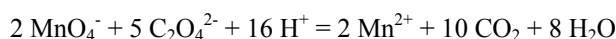
J – tlenek manganu(VII)

Mn:O = 1:0,436; czyli 55:23,65, co daje stosunek molowy 1: 1,5 czyli 2:3



K – tlenek manganu(III)

**d.**



w 15,8 cm<sup>3</sup> roztworu znajduje się 0,00158 mola jonów C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, które przereagują z 0,000632 mola jonów MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Przez elektrolizer przepuszczono ładunek 5 x 60 x 1,1 = 330 C, co odpowiada 330/98500 = 0,00342 mola e<sup>-</sup>.

Utlenianie MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> wiąże się z oddaniem 1 mola elektronów na 1 mol powstałego MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Wydajność procesu wynosi 0,000632/0,00342 = 0,185, czyli 18,5%.

**e.**

$$\Delta H_{\text{tw}}(\text{MnO}_2) = -520 \text{ kJ/mol}$$

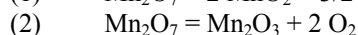
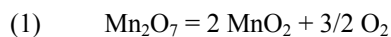
$$\Delta H_{\text{tw}}(\text{Mn}_2\text{O}_3) = -959 \text{ kJ/mol}$$

1 mol MnO<sub>2</sub> powstał z 0,5 mola Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, natomiast 1 mol Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z 1 mola Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Ze stosunku molowego produktów (1:2,2) wnioskujemy, że rozkładowi uległo 0,5 x 1 + 2,2 = 2,7 j. Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Wiemy, że reakcji uległo 250 mg, czyli 0,25/222 = 0,00113 mola

Do MnO<sub>2</sub> rozkładowi uległo 0,00021 mola Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, zaś do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,00092 mola Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



$$\Delta H_1 = 2 \times -520 - \Delta H_{\text{tw}}(\text{Mn}_2\text{O}_7)$$

$$\Delta H_2 = -959 - \Delta H_{\text{tw}}(\text{Mn}_2\text{O}_7)$$

$$\Delta H = -0,267 = 0,00021[2 \times -520 - \Delta H_{\text{tw}}(\text{Mn}_2\text{O}_7)] + 0,00092[-959 - \Delta H_{\text{tw}}(\text{Mn}_2\text{O}_7)] = -1,10068 - 0,00113 \Delta H_{\text{tw}}(\text{Mn}_2\text{O}_7); \text{ zatem } \Delta H_{\text{tw}}(\text{Mn}_2\text{O}_7) = -738 \text{ kJ/mol}$$

**f.**

Na przykład:



Akceptowano dowolną, poprawną metodę syntezy.

**g.**

Nazwa zwyczajowa: braunsztyn, piroluzyt

Zastosowanie: odbarwianie szkła, składnik ogniów suchych Laclanchego, w przeszłości otrzymywanie chloru (w reakcji z HCl)

*Najczęstszym błędem było identyfikowanie związku E jako  $\text{MnMnO}_3$ ; nie podawanie nazw systematycznych związków B-K; w punkcie „f” propozycje prowadzące do otrzymania jonów  $\text{MnO}_4^-$  zamiast soli -  $\text{KMnO}_4$*

#### **PUNKTACJA**

- za identyfikację pierwiastka X – 5 pkt.
- za każdy zidentyfikowany związek B-K – 5 pkt. (po 2,5 pkt. za wzór i nazwę)
- za każde z równań reakcji – 2 pkt.
- podpunkt „d” – 10 pkt.
- podpunkt „e” – 15 pkt.
- podpunkt „f” – 5 pkt.
- podpunkt „g” – 5 pkt. (po 2,5 pkt. za nazwę i przykład zastosowania)

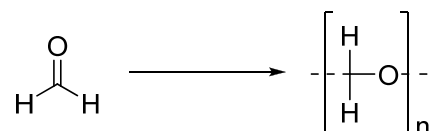
#### Zadanie 4

a.

Na przykład: sól (żółty), bar (żółtozielony), ind (fioletowoniebieski)

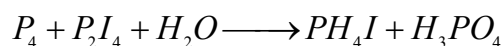
b.

Biały osad to paraformaldehyd. Powstaje on w wyniku reakcji:



Jest to liniowy polimer ( $n > 6$ ), nierozpuszczalny w wodzie. Powstaje podczas powolnej polimeryzacji metanal w roztworze wodnym, w niskiej temperaturze.

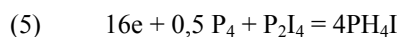
c.



stopień utlenienia zmieniają wyłącznie atomy fosforu, możliwe są następujące procesy:

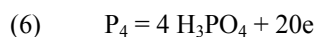
- (1)  $\text{P}^0 + 3\text{e} = \text{P}^{-3}$
- (2)  $\text{P}^0 - 5\text{e} = \text{P}^{+5}$
- (3)  $\text{P}^{+2} + 5\text{e} = \text{P}^{-3}$
- (4)  $\text{P}^{+2} - 3\text{e} = \text{P}^{+5}$

zakładamy, że oba atomy fosforu w  $\text{P}_2\text{I}_4$  ulegają redukcji do jodku fosfoniowego; cztery atomy jodu wchodzi w skład 4 cząsteczek  $\text{PH}_4\text{I}$ , aby zbilansować ilość atomów P potrzebnych do wytworzenia tej soli, redukcji muszą ulec także atomy  $\text{P}^0$ ; w reakcji tej pobieranych jest 16 elektronów:

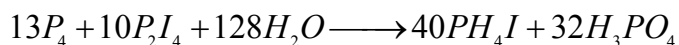


Możemy odrzucić proces (4), gdyż wykorzystaliśmy całkowicie atomy fosforu wchodzące w skład  $\text{P}_2\text{I}_4$ .

Drugi (2) proces „daje nam” 20 elektronów:



Mnożymy oba równania (5 i 6) w celu zbilansowania liczby elektronów i uzgadniamy liczbę cząsteczek wody:



d.

Pomiędzy cząsteczkami alkoholu etylowego tworzą się wiązania wodorowe, w które zaangażowane są grupy hydroksylowe. Cząsteczki eteru oddziałują ze sobą wyłącznie dzięki siłom Van der Waalsa. Wiązania wodorowe są zdecydowanie silniejsze niż siły Van der Waalsa, co skutkuje wyższą temperaturą wrzenia alkoholu.

e.

Stopiony wodorotlenek sodu reaguje z tlenkiem krzemu(IV) (kwarcem). Wymywa również jony krzemianowe, boranowe i glinianowe, wchodzące w skład polimerycznych boro/glino/krzemianów tworzących szkło. W wyniku reakcji tworzą się rozpuszczalne, małowielopiętne krzemiany, borany i gliniany sodu. Procesy te powodują obniżenie odporności termicznej i mechanicznej naczyń laboratoryjnych oraz zanieczyszczenie mieszaniny reakcyjnej składnikami wymytyymi ze szkła lub kwarcu.

*Najważniejsze błędy: stosowanie określenia „polikondensacja” lub „kondensacja aldolowa” w stosunku do reakcji polimeryzacji formaldehydu; proponowanie struktury cyklicznego trimeru (1,3,5-trioksanu) jako nierozpuszczalnego produktu powstającego w formalinie (produkt ten tworzy się podczas powolnej destylacji formaliny w obecności  $H_2SO_4$ ; jest stosunkowo dobrze rozpuszczalny w wodzie); używanie stwierdzenia „eter dimetylowy tworzy słabsze wiązania wodorowe”*

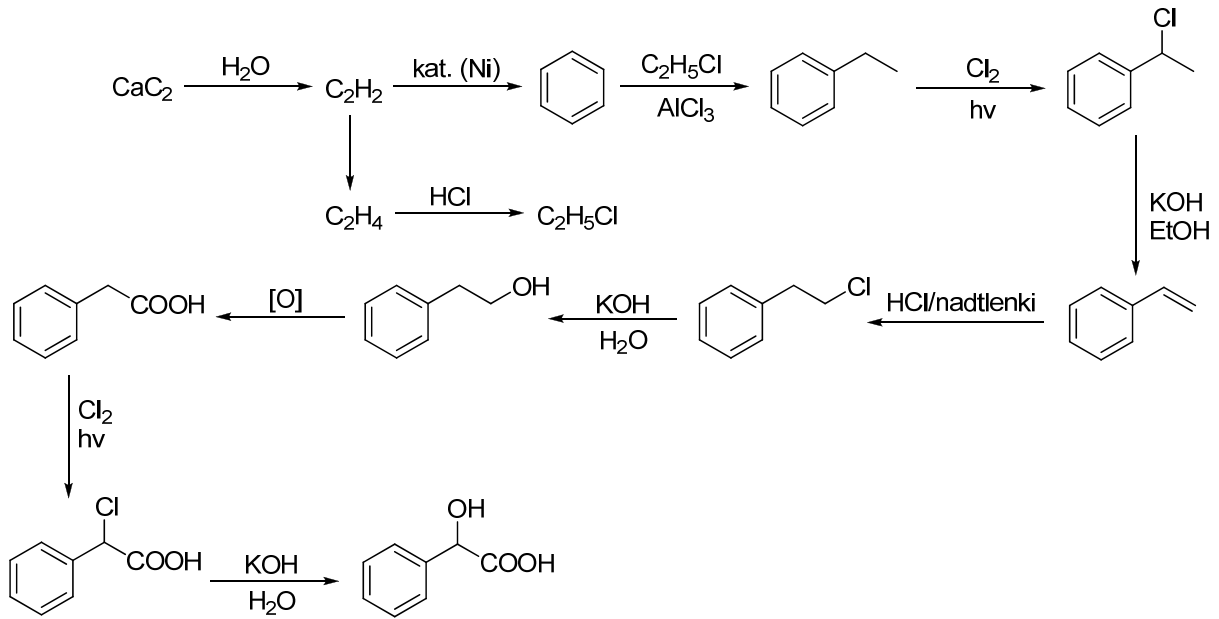
#### **PUNKTACJA**

- podpunkt „a” – 6 pkt. (po 1 pkt. za każdy pierwiastek i kolor płomienia)
- podpunkt „b” – 5 pkt.
- podpunkt „c” – 5 pkt.
- podpunkt „d” – 4 pkt.
- podpunkt „e” – 5 pkt.

### Zadanie 5

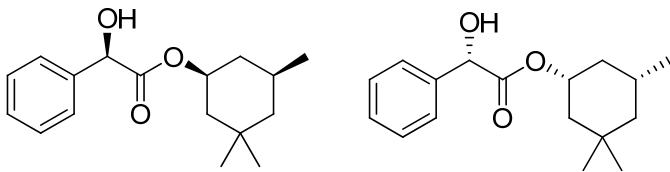
a.

Na przykład (akceptowano dowolną, poprawną drogę syntezy):

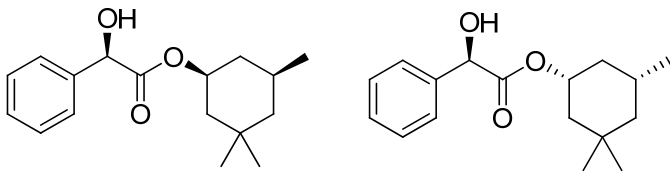


b.

Przykładowa para enancjomerów:



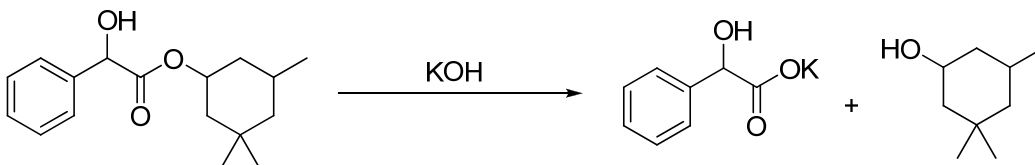
Przykładowa para diastereoizomerów:



c.

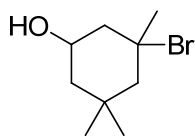
2-fenylo-2-hydroksyetaanian 3,3,5-trimetylocykloheksylu; 2-fenylo-2-hydroksyoctan 3,3,5-trimetylocykloheksylu

d.





e.



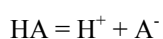
3-bromo-3,5,5-trimetylocykloheksanol

f.

$$pK = 3,4; K = 3,98 \times 10^{-4}$$

$$M = 152 \text{ g/mol}$$

$$c_0 = 1/(152 \times 1) = 6,58 \times 10^{-3} \text{ M}$$



$$K = [H^+][A^-]/[HA] = [H^+]^2/(c_0 - [H^+])$$

po rozwiązaniu równania kwadratowego uzyskujemy  $[H^+] = 0,0014$ ; zatem  $pH = 2,84$

*Najczęściej popełniane błędy: zaznaczanie na rysunkach izomerów tylko jednego (dwóch) centrów asymetrii; błędne określanie lokantów (np.: „3,5,5-trimetylocykloheksylu”); obliczanie pH w oparciu o skróconą postać wzoru (pomijanie wartości  $[H^+]$  w mianowniku wyrażenia na wartość  $K$ ; wartość  $\alpha > 0,2$  nie uzasadnia takiego uproszczenia).*

#### PUNKTACJA

- podpunkt „a” – 15 pkt.
- podpunkt „b” – 10 pkt. (po 5 pkt. za każdą wymaganą parę izomerów)
- podpunkt „c” – 5 pkt.
- podpunkt „d” – 2 pkt.
- podpunkt „e” – 3 pkt.
- podpunkt „f” – 5 pkt.

### Zadanie 6

$M(\text{NH}_4\text{Br}) = 98 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{KBr}) = 119 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{NaBr}) = 103 \text{ g/mol}$

0,286% N to 0,286 g N w 100 g roztworu, co stanowi  $0,286/14 = 0,0204$  mola  $\text{NH}_4\text{Br}$  w 100 g preparatu  
 $0,0204 \times 98 = 2 \text{ g NH}_4\text{Br}$

W tej ilości  $\text{NH}_4\text{Br}$  zawartych jest 0,0204 mola, czyli 1,632 g  $\text{Br}^-$ .

100 g roztworu to  $100/1,05 = 95,2 \text{ cm}^3$ .

W tej ilości zawartych jest  $61,71 \times 95,2/1000 = 5,875 \text{ g Br}^-$ .

Pozostałe  $5,875 - 1,632 = 4,243 \text{ g Br}^-$  (0,053 mola) wchodzi w skład  $\text{NaBr}$  i  $\text{KBr}$ .

$1 \times 0,053/2,732 = 0,0194$  mola  $\text{Br}^-$  przypada na  $\text{NaBr}$ , natomiast  $1,732 \times 0,053/2,732 = 0,0336$  mol na  $\text{KBr}$ .

Masa  $\text{NaBr}$ :  $0,0194 \times 103 = 2 \text{ g}$ ;  $m(\text{KBr}) = 0,0336 \times 119 = 4 \text{ g}$

Obliczamy masę wody:  $100 - (4 + 2 + 2) = 92 \text{ g}$ .

*Najczęstszym popełnianym błędem było nie uwzględnianie udziału  $\text{NH}_4\text{Br}$  w całkowitej ilości jonów  $\text{Br}^-$ .*

### PUNKTACJA

**- po 5 pkt. za obliczenie ilości każdego składnika**