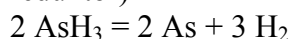
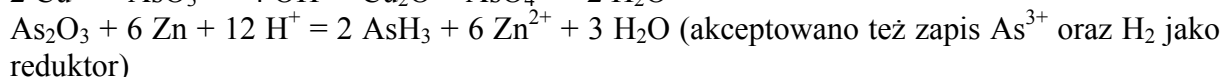
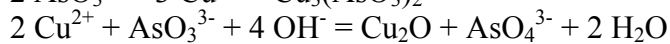
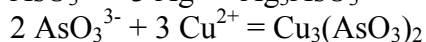
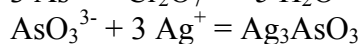
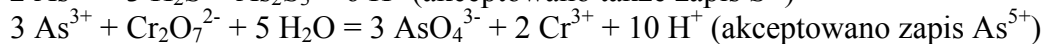
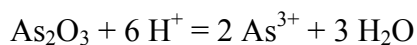


Zadanie 1

Właściwości pierwiastka (amfoteryczność, dodatni wynik próby Marsha, strącanie żółtego siarczku, łatwe utlenianie) wskazują na As na +3 stopniu utlenienia.



Potoczna nazwa tlenku – arszenik.

PUNKTACJA

- ustalenie „tożsamości” pierwiastka – 2,5 p

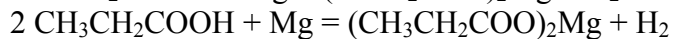
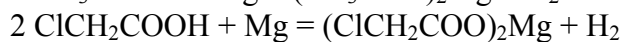
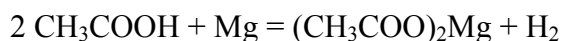
- ustalenie stopnia utlenienia – 2,5 p

- równania reakcji – po 1 p (w sumie 9 p)

- podanie nazwy zwyczajowej As_2O_3 – 1 p

Zadanie 2

Równania reakcji:



Różnice w reaktywności wynikają z różnic stężeń jonów H^+ . Ponieważ stężenia badanych kwasów są równe, odmienne wartości $[\text{H}^+]$ wynikają z różnych wartości stałych dysocjacji (pK_a : kwas octowy 4,76; propionowy 4,90; chlorooctowy 2,87).

Obecność podstawnika wyciągającego elektrony (Cl) stabilizuje anion karboksylanowy, poprzez zmniejszenie ładunku ujemnego na grupie COO^- . Takie rozproszenie ładunku anionu obniża energię i ułatwia jego powstawanie co sprzyja dysocjacji. Grupa metylowa wykazuje efekt przeciwny. „Właczając” elektrony do fragmentu CH_2COOH utrudnia odszczepienie jonu H^+ , destabilizując anion karboksylanowy i obniżając tym samym wartość stałej dysocjacji.

PUNKTACJA

- za równania reakcji – po 0,5 p (w sumie 1,5 p)

- za wyjaśnienie różnic w reaktywności – 4,5 p

Zadanie 3

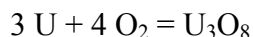
ad. a & b Pierwiastek **Z** posiada 6 elektronów walencyjnych, wzór fluorku na najwyższym możliwym stopniu utlenienia ma zatem postać ZF_6 . Obliczamy masę molową tego związku:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ g/mol} & - & 1 \\ x \text{ g/mol} & - & 176 \end{array}$$

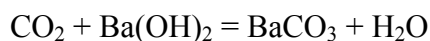
$$x = 352 \text{ g/mol}$$

Pierwiastek **Z** ma więc masę atomową $352 - 19 \cdot 6 = 238 \text{ g/mol}$, jest to zatem uran.

Tlenek **2** o wzorze U_xO_y ma masę: $238 \cdot x + 16 \cdot y = z$, przy czym $16 \cdot y/z = 0,84798$, rozwiązując ten układ równań uzyskujemy $x : y$ wynoszące $3 : 8$, co pozwala zidentyfikować związek **2** jako U_3O_8 .



W wyniku reakcji CO_2 z Ba(OH)_2 powstaje węglan baru:



$$M(\text{BaCO}_3) = 197 \text{ g/mol}$$

$$\begin{array}{rcl} 0,4679 \text{ g} & - & x \text{ mol} \\ 197 \text{ g} & - & 1 \text{ mol} \end{array}$$

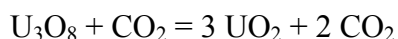
$$x = 0,002375 \text{ mol BaCO}_3 \text{ (a więc i CO}_2\text{)}$$

Z 1 g U_3O_8 „odebranych” jest 0,002375 mola atomów tlenu; 1 g U_3O_8 to $1/842 = 0,0011876$ mol, zatem 1 mol tego tlenku jest donorem:

$$\begin{array}{rcl} 0,0011876 & - & 0,002375 \\ 1 & - & x \end{array}$$

$$x = 2 \text{ mol atomów O}$$

Stosunek $U : O$ w tlenku **3** wynosi więc $3:(8-2)$ tj. $1:2$, ponieważ masa tego tlenku jest mniejsza niż 300 g/mol , wzór rzeczywisty ma postać UO_2 .

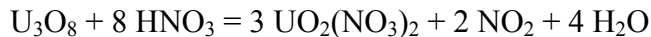


Sól **4** ma wzór $UO_x(\text{NO}_3)_y$

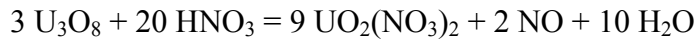
1 dm³ roztworu **4** o stężeniu 1 M ma masę $1000 \cdot 1,33 = 1330 \text{ g}$ i zawiera $0,2962 \cdot 1330 = 394$ g substancji **4**, co stanowi 1 mol.

1 mol soli **4** zawiera $394 \cdot 0,07107 = 28 \text{ g}$ azotu, zatem 1 cząsteczka **4** zawiera 2 atomy N (czyli dwa aniony azotanowe). Anion UO_x^{2+} ma masę $394 - 2 \cdot 62 = 270 \text{ g/mol}$. Odejmując od tej wartości masę atomową uranu uzyskujemy 32 g , co stanowi 2 atomy O. Badana sól ma wzór $UO_2(\text{NO}_3)_2$. Proces rozpuszczania tlenku **2** w HNO_3 jest reakcją redoks, zmianie ulega

stopień utlenienia jednego atomu U (U_3O_8 jest tlenkiem uranu(IV,VI) o wzorze $2UO_3 \cdot UO_2$), atom U w jonie UO_2^{2+} ma stopień utlenienia +6.



lub



Mieszanina NO_2 i O_2 powstała podczas prażenia $UO_2(NO_3)_2$ ma średnią masę molową wynoszącą:

$$pV = nRT, \text{ czyli } pV = mRT/M$$

$$M = mRT/pV = dRT/p = 1,74405 \cdot 8,314 \cdot 298 / 100000 = 0,04321 \text{ kg/mol} = 43,21 \text{ g/mol}$$

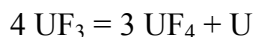
Obliczamy skład mieszaniny gazowej:

$$32 \cdot x + 46 \cdot (1-x) = 43,21 \text{ g/mol}; x - \text{ułamek molowy tlenu}$$

$x = 0,2$, zatem ułamek molowy NO_2 wynosi $0,8$ – mieszanina zawiera O_2 i NO_2 w stosunku molowym 1:4. Stosunek taki jest możliwy tylko, jeśli reakcja redoks mająca miejsce podczas rozkładu soli obejmuje wyłącznie jon NO_3^- , zatem atom uranu nie zmienia w tym procesie stopnia utlenienia. $12 \text{ g } UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ to $12/502 = 0,02390$ mola, a więc $0,02390 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,439 \cdot 10^{22}$ cząsteczek formalnych sześciowodnej soli. Tlenek **4** zawiera zatem jeden atom uranu w cząsteczce.



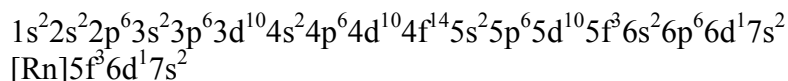
Fluorek **6** to UF_3 , w naczyniu ustala się równowaga:



ad. c

blenda smolista, uraninit itd.

ad. d



ad. e

barwienie szkła, analityka chemiczna (wykrywanie Na^+), pociski przeciwpancerne

ad. f

$$M(UF_3) = 295 \text{ g/mol}$$

5 g UF₃ to $5/295 = 0,01695$ mola

W naczyniu w stanie równowagi znajduje się:

$n = 1,5 \cdot 10^5 \cdot 0,001 / 8,314 \cdot 1273 = 0,01417$ mola produktów gazowych. Niech x oznacza ilość moli UF₃ a y – ilość moli UF₄ w stanie równowagi, wówczas:

$$x + y = 0,01417 \text{ mola}$$

$$x + \frac{4}{3} y = 0,01695 \text{ mola}$$

$$y = 0,00824 \text{ mol}$$

$$x = 0,00583 \text{ mol}$$

Ciśnieniowa stała równowagi reakcji wyraża się wzorem:

$$K_p = (p_y/p_o)^3 / (p_x/p_o)^4 = 6,95$$

stężeniowa:

$$K_c = 0,00824^3 / 0,00583^4 = 484$$

ad. g



Tor występuje najczęściej na +4 stopniu utlenienia.

Przykładowe zastosowanie – koszulki lamp gazowych (tzw. koszulki Augera), dodatek do stopów (na przykład magnezowo-torowych), materiał na osłony pochłaniające promieniowanie, paliwo jądrowe.

ad. h

Szereg uranowy obejmuje 6 przemian β^- . Przejście od ${}_{92}\text{U}$ do ${}_{82}\text{Pb}$ wymaga 5 przemian α . Kolejne 3 są związane ze wzrostem liczby atomowej, towarzyszącym przemianom β^- . W efekcie w szeregu zapoczątkowanym przez ${}^{238}\text{U}$ uwalnianych jest 8 jąder helu na każdy atom uranu ulegający rozpadowi. W próbce ustalili się stan równowagi promieniotwórczej, zatem stężenia produktów pośrednich przemiany uranu w ołów nie zmieniają się, zmniejsza się tylko stężenie U a zwiększa Pb.

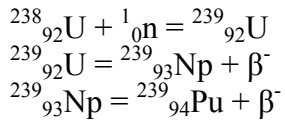
$$N = N_0 \cdot 2^{-(t/T_{1/2})}$$

$$N_0 = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1/238 = 2,5302510084 \cdot 10^{21}$$

$$N = 2,5302509695 \cdot 10^{21}$$

rozpadowi uległo $N_0 - N = 3,89 \cdot 10^{13}$ atomów U, ponieważ w próbce ustalili się stan równowagi, rozpadowi każdego atomu uranu towarzyszy (statystycznie rzecz ujmując) rozpad jednego atomu każdego z nietrwałych izotopów potomnych, leżących w szeregu uranowym, co skutkuje emisją $8 \cdot 3,89 \cdot 10^{13} = 3,112 \cdot 10^{14}$ atomów He, co stanowi $(3,112 \cdot 10^{14} / 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot 22414 = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$.

ad. i



ad. j

$$K_{\text{so}}(\text{Pu}(\text{IO}_3)_4) = [\text{Pu}^{4+}][\text{IO}_3^-]^4 = 10^{-pK_{\text{so}}}$$

$$[\text{Pu}^{4+}] = 1,12 \cdot 10^{-13} / (0,15)^4 = 2,21 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

PUNKTACJA

- identyfikacja pierwiastka **Z** – 2 p
- identyfikacja związków: 1 – 2 p; 2 – 2 p; 3 – 4 p; 4 – 5 p; 5 – 5 p; 6 – 1 p
- równania reakcji chemicznych – po 1 p (w sumie 6 p)
- przykład minerału – 2 p (uznawano dowolny wymieniany w podręcznikach mineralogii minerał uranu, nie uznawano nazwy uranit, będącej nieaktualną, ogólną nazwą różnych minerałów U)
- konfiguracja elektronowa – 2 p (uznawano zapis pełny jak i skrócony)
- przykład zastosowania – 1 p (nie uznawano przykładów ogólnych, np.: jako odczynnik, jako składnik stopów)
- obliczenie wartości **K** – 4 p
- identyfikacja **X** – 1 p; równanie przemiany jądrowej – 1 p; wskazanie głównej wartościowości Th – 1 p; przykład zastosowania – 1 p
- obliczenie ilości wydzielonego He – 4 p
- zapisanie równań przemian prowadzących do **R** – 2 p
- obliczenie stężenia Pu^{4+} – 4 p

Zadanie 4

Żelatyna jest białkiem, agar – polisacharydem zawierającym cząsteczki galaktozy. Możliwe testy pozwalające odróżnić te dwie substancje:

- reakcja ze stężonym HNO_3 (tzw. reakcja ksantoproteinowa – dodatni wynik w próbówce z żelatyną)
- reakcja z jonami Cu^{2+} w środowisku zasadowym (z żelatyną – niebiesko-fioletowy kompleks, tzw. reakcja biuretowa; z agarem – szafirowy kompleks)
- reakcja z I_2 (dodatni wynik z agarem)
- reakcja z ninhydriną (fioletowe zabarwienie z białkiem)

Możliwa jest też identyfikacja obu substancji po ich hydrolizie (odczyny redukcyjne - reakcje Tollensa, Tromera, Fehlinga, Benedicta itd., reakcja tworzenia osazonów, reakcja z $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dla roztworu po hydrolizie agaru, reakcja z ninhydriną, reakcja z HNO_2 , reakcja ksantoproteinowa, reakcja z Pb^{2+} na aminokwasy siarkowe itd. dla hydrolizatu żelatyny).

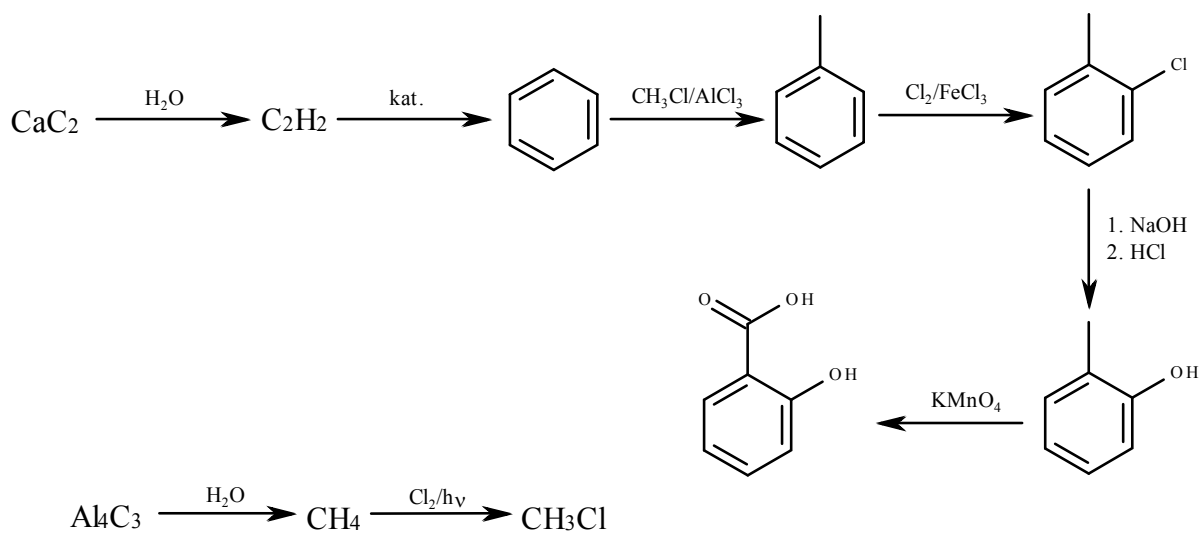
PUNKTACJA

- za wskazanie metody identyfikacji żelatyny i agaru – po 2,5 p (za wskazanie reakcji z $\text{Cu}(\text{OH})_2$ jako metody różnicującej białko i polisacharyd przyznawano w sumie tylko 3 p, o ile uczestnik nie omówił dokładnie warunków przeprowadzenia obu reakcji – jej wynik przy nadmiarze NaOH jest trudny do jednoznacznej interpretacji i nie nadaje się do pewnej identyfikacji obu biopolimerów)
- za równania reakcji – po 2,5 p (akceptowano schematyczny zapis substratów i produktów reakcji, np.: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + x\text{I}_2 = (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)_n * x\text{I}_2$)

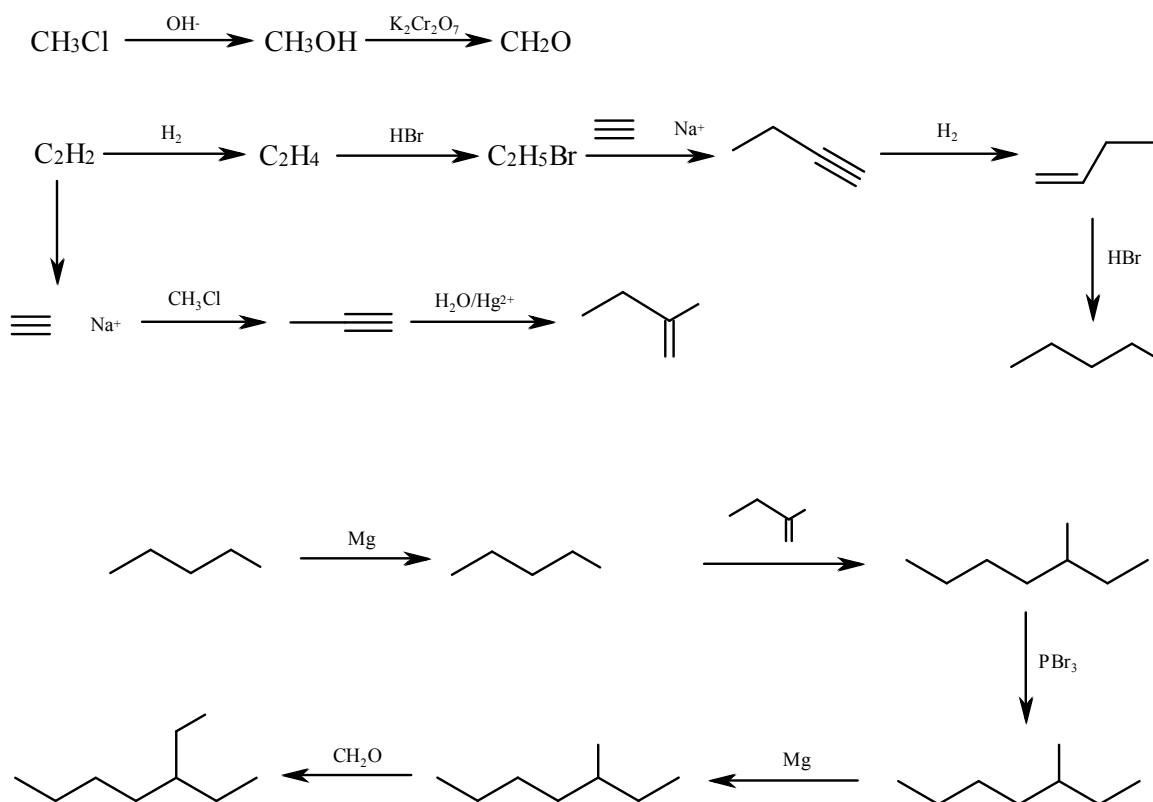
Zadanie 5

Przykładowa droga syntezy:

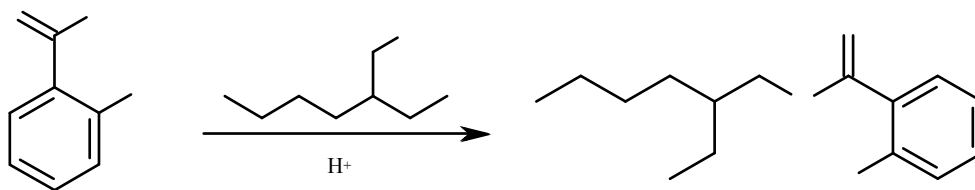
A. Synteza kwasu salicylowego:



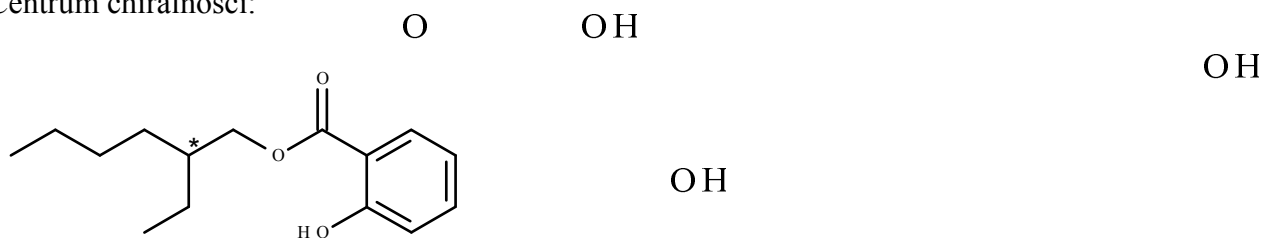
B. Synteza salicylanu 2-etyloheksylu



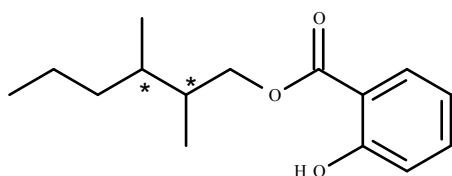
C. Synteza estru



Centrum chiralności:



Przykładowy izomer posiadający diastereoizomery:



PUNKTACJA

- za syntezę kwasu salicylowego – 5 p
- za syntezą 2-etyloheksanolu – 10 p
- za syntezę estru – 1 p
- za wskazanie centrum asymetrii – 1 p
- za izomer posiadający diastereoizomery – 3 p

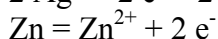
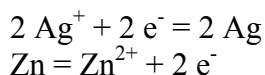
UWAGA: Akceptowano dowolny, merytorycznie poprawny schemat syntezy. Nie uznawano reakcji halogenowania prostych węglowodorów (np.: butanu) o ile nie wskazano, iż powstaje mieszanina izomerów; nie akceptowano otrzymywania złożonych halogenków alkilowych na drodze halogenowania, o ile nie jest to produkt uprzywilejowany. Nie uznawano mieszanej reakcji Wurtza jako metody przedłużania łańcucha.

Zadanie 6

Obliczamy ładunek:

$$2,2 \text{ A} \cdot 8 \cdot 3600 = 63360, \text{ co stanowi } 63360/96500 = 0,6566 \text{ mol e}^-$$

Na elektrodach zachodzą reakcje:



Wraz z przepływem $0,6566 \text{ mol e}^-$ na katodzie wydziela się $0,6566 \text{ mol Ag}$ ($70,83 \text{ g}$), jednocześnie na anodzie rozpuszcza się $0,3283 \text{ mol Zn}$ ($21,47 \text{ g}$).

Jednocześnie zmianie ulegnie stężenie roztworów elektrolitów:

$$c(\text{AgNO}_3) = (1 \text{ mol} - 0,6566 \text{ mol})/1 \text{ dm}^3 = 0,3434 \text{ mol/dm}^3$$

$$c(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = (1 \text{ mol} + 0,3283 \text{ mol})/1 \text{ dm}^3 = 1,3283 \text{ mol/dm}^3$$

Obliczamy początkowe SEM ogniwa, ponieważ roztwory elektrolitu mają stężenie 1 M , potencjały elektrod są równe potencjałom standardowym:

$$\text{SEM}_0 = 0,80 + 0,76 = 1,56 \text{ V}$$

Obliczamy potencjały elektrod po pracy ogniwa:

$$E_1 = 0,80 + 0,059 \log 0,3434 = 0,773 \text{ V}$$

$$E_2 = -0,76 + (0,059/2) \log 1,3283 = -0,756 \text{ V}$$

Zatem:

$$\text{SEM}_1 = 0,773 + 0,756 = 1,529 \text{ V}$$

PUNKTACJA

- za obliczenie zmiany masy elektrod – po 2,5 p (w sumie 5 p)

- za obliczenie SEM początkowego – 2 p

- za obliczenie SEM końcowego – 8 p