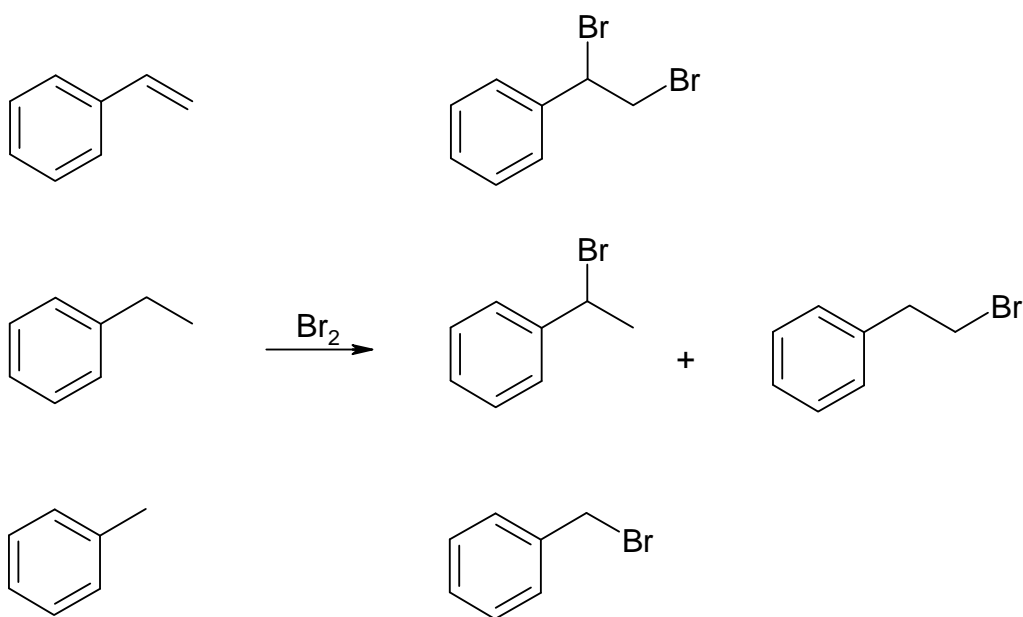


Zad. 1

Najszybciej, już bez dostępu światła, reaguje styren – obecność winylowego wiązania podwójnego czyni go podatnym na reakcję addycji Br_2 (próbówka 1).

Etylobenzen i toluen ulegają reakcji wolnorodnikowej substytucji w grupie alkiłowej. Bardziej reaktywny jest etylobenzen (próbówka 2), ze względu na obecność drugorzędowego, benzyloвого atomu węgla (rodniki drugorzędowe tworzą się łatwiej niż pierwszorzędowe).

Benzen (próbówka 4) nie ulega obserwowalnej reakcji z bromem – pierścień aromatyczny nie poddaje się (łatwo) reakcji addycji oraz reakcji substytucji rodnikowej. Do przebiegu reakcji substytucji elektrofilowej potrzeba jest obecność katalizatora – kwasu Lewisa, np.: Fe , FeBr_3 , AlBr_3 itd.



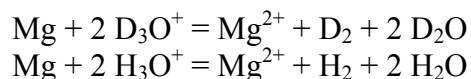
W reakcji ze styrenem powstaje 1,2-dibromo-1-fenyletan, w reakcji z etylobenzenem – mieszanina 1-bromo-1-fenyletanu i 1-bromo-2-fenyletanu, przy czym pierwszy z nich jest produktem głównym, w reakcji z toluenem powstaje bromometylobenzen (bromek benzylu). Ponadto powstają pewne ilości produktów zawierających więcej atomów bromu.

Punktacja:

- przypisanie węglowodorów do próbek – 1 p
- wytłumaczenie różnic reaktywności – 3 p
- podanie wzorów substratów, równań reakcji, nazw produktów – po 1 p
- wskazanie produktu głównego – 2 p

Zad. 2

Różnice w reaktywności wynikają z tzw. kinetycznego efektu izotopowego. Różne w masy izotopów powodują zmianę w szybkości reakcji – w znakomitej większości przypadków szybciej reagują pochodne zawierające lżejszy izotop. W przypadku protu i deuteru zmiana ta jest szczególnie wyraźna ze względu na dużą (100%) różnicę masy. Stałe szybkości mogą różnić się nawet kilkadziesiąt razy.



Ciężką wodę otrzymuje się na drodze elektrolizy wody o naturalnym składzie izotopowym. Podczas procesu łatwiej rozkładowi ulega woda „lekka”. D_2O ulega stopniowemu zateżeniu w elektrolizerze. Kolejnym etapem oczyszczania jest destylacja.

Alternatywą jest proces zagęszczania oparty na wymianie chemicznej i różnicach w reaktywności związanych z efektem izotopowym.

Główne zastosowania wody ciężkiej to energetyka jądrowa (moderator (spowalniacz) neutronów), spektroskopia, chemia i biochemia (ustalenie mechanizmów reakcji, synteza związków znakowanych), produkcja trytu.

Punktacja:

- a. 4 p.
- b. 1 p.
- c. 2 p.
- d. 2 p.

Zad. 3

- a. Rtęć należy dokładnie zebrać, miejsce posypać sproszkowaną siarką lub pyłem cynkowym, celem związania ewentualnych, pozostawionych kropli Hg, po pewnym czasie proszek zebrać.
- b. Potas należy zgasić piaskiem, gaśnicą proszkową, kocem azbestowym lub poprzez nakrycie naczyniem odcinającym dostęp tlenu. W wypadku drobnego, nie zagrażającego rozprzestrzenieniem się, pożaru można poczekać na wypalenie się kawałków potasu. Nie należy stosować wody, gaśnic śniegowych lub halonowych.
- c. Należy przerwać ogrzewanie. W wypadku jeśli ciecz osiągnęła temperaturę zdecydowanie < temperatury wrzenia, można wrzucić porcelankę i ponownie zacząć ogrzewać. Jeśli zaistniało niebezpieczeństwo przegrzania cieczy – zawartość naczynia należy ochłodzić przed wrzuceniem szamotki.
- d. Skórę należy spłukać dużą ilością wody, zaadsorbowane pozostałości kwasu zobojętnić roztworem mydła lub sody oczyszczonej (wodorowęglanu sodu).

Punktacja:

a, b, c, d – po 1 p.

Zad. 4

a. (5 p.)

$$M(\text{RaSO}_4) = 322 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Ra}) = 0,00062 \text{ mol}$$

Stała szybkości rozpadu promieniotwórczego radu-226:

$$k = \ln 2 / T_{1/2} = 1,354 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

zatem w ciągu 1 doby rozpadowi ulegnie:

$$n_1 = n_0 - n_0 e^{-kt} = 7,266 \times 10^{-10} \text{ mol Ra}$$

czyli

$$1,64 \times 10^{-7} \text{ g } ^{226}\text{Ra}$$

10 mg SO_4^{2-} w 1 dm³ odpowiada stężeniu 1×10^{-4} M.

$$K_{\text{so}}(\text{RaSO}_4) = [\text{Ra}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ra}^{2+}]([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{RaSO}_4} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{woda}})$$

ponieważ $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{RaSO}_4} \ll [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{woda}}$, możemy przyjąć że:

$$K_{\text{so}}(\text{RaSO}_4) = [\text{Ra}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]_{\text{woda}} = 0,0001 [\text{Ra}^{2+}] = 3,98 \times 10^{-15}$$

zatem:

$$[\text{Ra}^{2+}] = 3,98 \times 10^{-11} \text{ M}$$

rozpuszczeniu ulegnie więc $2,56 \times 10^{-9}$ g RaSO_4 (zawierające $1,79 \times 10^{-9}$ g Ra).

b. (5 p.)

Stała szybkości rozpadu ^{226}Ra wynosi

$$k_{\text{Ra}} = 1,354 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

natomiast stała szybkości rozpadu ^{222}Rn wynosi

$$k_{\text{Rn}} = 2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Ponieważ $k_{\text{Ra}} \ll k_{\text{Rn}}$, aby obliczyć stężenie radonu w stanie równowagi możemy zastosować wzór:

$$k_1 N_1 = k_2 N_2$$

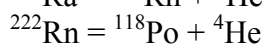
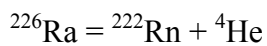
Przyjmujemy $n_{\text{Ra}} = n_0 = 0,00062 \text{ mol}$

zatem

$$n_{\text{Rn}} = 4,0 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

Ilość rozpuszczonego Ra obliczono w punkcie a.

c. (1 p.)



d. (1 p.)

Rad otrzymali Maria i Piotr Curie z rudy uranu (blendy uranowej).

Zad. 5

a. (3 p.)

W wyniku hydrolizy aspartamu (estru dipeptydu złożonego z 2 aminokwasów białkowych) uzyskujemy ciecz C i stałe produkty A i B. Ponieważ wszystkie aminokwasy są ciałami stałymi związek C musi być alkoholem, którego pochodną estrową jest aspartam.

Łatwo obliczyć, że 1 g aspartamu (0,003397 mol) przyłącza (podczas hydrolizy) 0,1227 g wody (czyli dwie cząsteczki na molekułę aspartamu). Hydrolizie ulegają zatem dwa wiązania – 1 peptydowe i 1 estrowe.

Z równania gazu doskonałego obliczamy ilość moli C, zawartych w 1 dm³ par w podanych warunkach:

$$n = (101300 \cdot 0,001) / (8,314 \cdot 350) = 0,0348 \text{ mol}$$

Masa molowa C wynosi więc:

1 mol	-	x g
0,0348 g	-	1,115 g

$$x = 32 \text{ g/mol}$$

Związek C to metanol.

1 g B reaguje z $7,5 \times 10^{-3}$ mol HCl i z 0,015 mol KOH, w 1 cząsteczce B są zatem obecne 2 grupy karboksylowe i jedna aminowa.

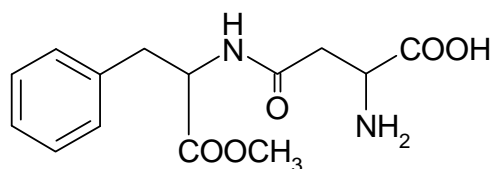
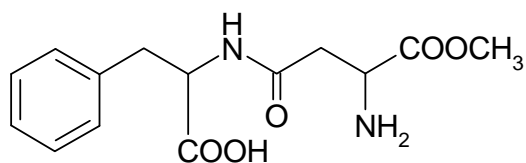
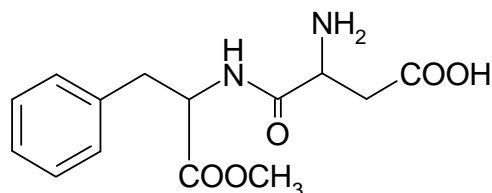
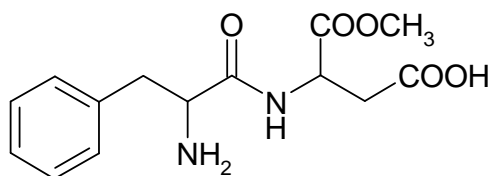
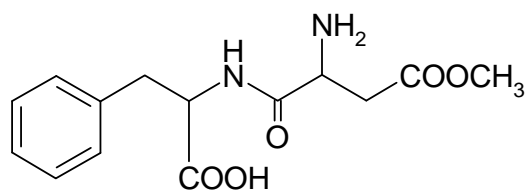
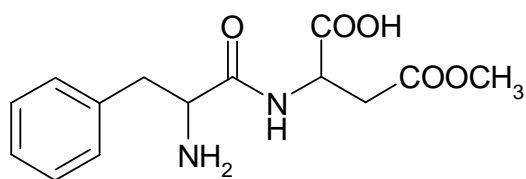
Obliczamy masę molową B:

1 dm³ roztworu 0,0751 mol zawiera $1 \cdot 1000 / 100 = 10$ g B. 1 mol B ma zatem masę 133 g/mol.

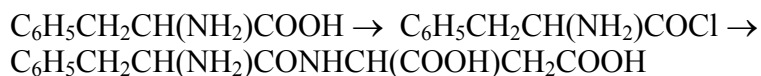
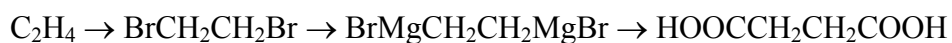
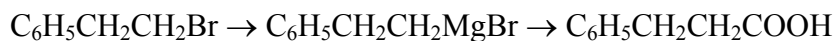
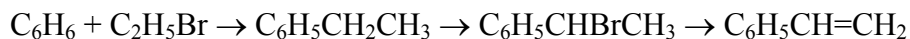
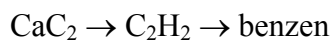
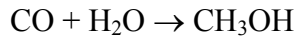
Po odjęciu od masy molowej B mas grupy aminowej, 2 grup karboksylowej i fragmentu CH (B jest alfa-aminokwasem) zostaje nam fragment o masie 14, czyli grupa CH₂. Związek B jest więc kwasem asparaginowym: HOOCCH₂CH(NH₂)COOH.

Jeśli 23 g stanowi 12,29% masy molowej soli sodowej A, to masa molowa tej soli wynosi 187 g/mol. Masa molowa związku A wynosi 165 g/mol. Związek A jest aminokwasem aromatycznym (ulega reakcji nitrowania), którego rodnik R we wzorze ogólnym aminokwasów, ma masę 91. Wobec tego związek A to fenyloalanina.

b. (2 p.)



c. (6 p.)

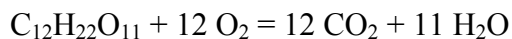


d. (1 p.)

Obecność dwóch centrów chiralności powoduje możliwość istnienia 4 stereoizomerów dla każdego ze związków z punktu b.

e. (2 p.)

$$M(\text{sacharoza}) = 342 \text{ g/mol}$$



Ciepło spalania 1 mola sacharozy:

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\circ}(\text{sacharoza}) = 12 \cdot (-393,5) - 11 \cdot (241,8) + 2226,1 = -5155,7 \text{ kJ/mol}$$

Ze spalania 1 g aspartamu powstanie 17 kJ, natomiast z 200 g sacharozy:

$$(200/342) \cdot 5155,7 = 3015 \text{ kJ.}$$

Aspartam dostarcza zatem 0,56 % energii, w porównaniu do odpowiadającej mu (w sensie słodkości) ilości sacharozy.

Zad. 6

a. (4,5p)

X – Cl₂ (chlor)

A – HCl (chlorowódór)

B – NaCl (chlorek sodu)

C – NaClO₃ (chloran(V) sodu)

D – NaClO₄ (chloran(VII) sodu)

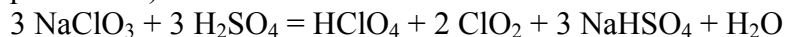
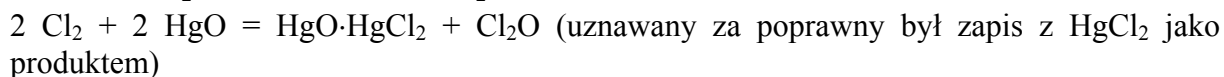
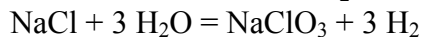
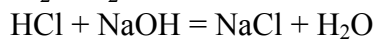
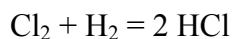
E – NaClO (chloran(I) sodu)

F – HClO₄ (kwas chlorowy(VII))

G – ClO₂ (tlenek chloru(IV))

H – NaClO₂ (chloran(III) sodu)

b. (4 p.)



c. (2 p.)

B – jako przyprawa, do konserwowania żywności, do odśnieżania i odladzania, do sporządzania mieszanin oziębiających, do produkcji sody oczyszczonej

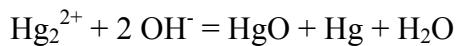
C – jako herbicyd, do bielenia masy papierniczej, jako składnik fajerwerków, do wytwarzania tlenu w samolotach w sytuacjach awaryjnych

D – do produkcji paliwa raketowego, fajerwerków, do wykrywania potasu, przy leczeniu nadciężności tarczycy

E – jako składnik preparatów wybielających, do dezynfekcji, do chlorowania wody

d. (1 p.)

Na przykład:



e. (1 p.)

Na przykład:

halit (NaCl)

sylwin (KCl)

f. (1,5 p.)

Pierwiastkiem Y jest fluor. Może tworzyć odpowiedniki substancji A (HF) i B (NaF).

Zad. 7

a. (4 p.)

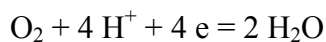
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

dla elektrody zasilanej wodorem:



$$E_1 = 0 + \frac{(8,314 \cdot 273)}{(2 \cdot 96500)} \cdot \ln \left[\frac{(0,1)^2}{(101300/100000)} \right] = -0,054 \text{ V}$$

dla elektrody zasilanej O_2 :



$$E_2 = 1,23 + \frac{(8,314 \cdot 273)}{(4 \cdot 96500)} \cdot \ln \left[\frac{(0,1)^4 \cdot (101300/100000)}{1} \right] = 1,176 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 1,23 \text{ V}$$

b. (1 p.)

Będzie to elektroda ujemna (anoda).

c. (3 p.)

Przez układ przepłynął ładunek:

$$q = 3600 \cdot 10 = 36000 \text{ C}$$

co odpowiada

$$36000/96500 = 0,373 \text{ mola } e^-$$

Przereagowało zatem 0,1865 mola H_2 i 0,0933 mola O_2 , co stanowi odpowiednio 4,18 i 2,09 dm^3 .