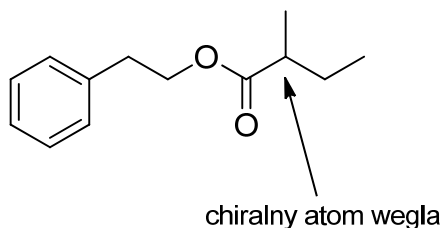


Zadanie 1

a & b.



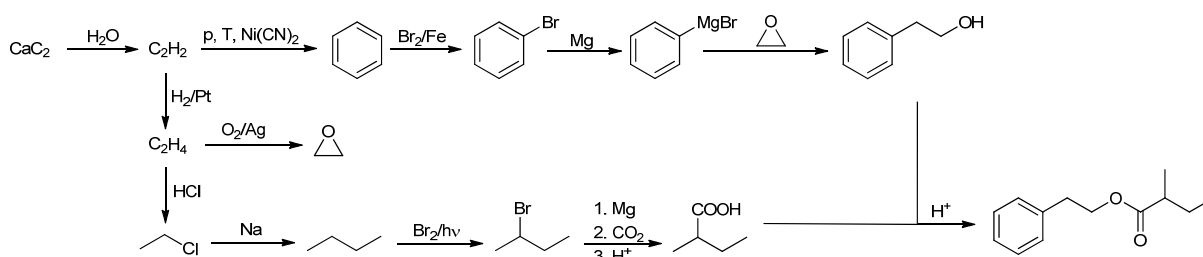
Najczęstsze błędy: rysowanie izomeru „1-fenyletylo”

c.



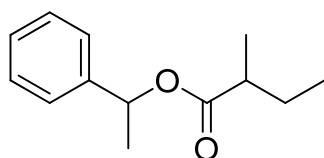
Najczęstsze błędy: stosowanie notacji D i L

d. Akceptowano dowolną poprawną drogę syntezy, na przykład:



Najczęstsze błędy: prowadzenie „asymetrycznej” reakcji Wurtza dla halogenków alifatycznych; halogenowanie alkoholi za pomocą X_2 z wytworzeniem odpowiednich halogenoalkoholi; reakcje Friedla-Craftsa halogenoalkoholi; selektywne halogenowanie węglowodorów bez wskazania warunków prowadzenia reakcji; halogenowanie węglowodorów w pozycjach „nieuprzywilejowanych” bez podania pozostałych (głównych) izomerów; reakcje związków metaloorganicznych z substratami, zawierającymi aktywne (kwaśne) atomy wodoru (-OH, -COOH).

e. Dowolny izomer posiadający 2 (lub więcej) centra chiralności, na przykład:



Punktacja: a. – 2 pkt.; b. – 2 pkt.; c. – 6 pkt.; d – 20 pkt.; e – 5 pkt.

Zadanie 2.

Chlorowodorek kokainy jest solą słabej zasady i mocnego kwasu. Na skutek hydrolizy, odczyn tego związku będą miały odczyn kwaśny. Obliczenia należy przeprowadzić zatem dla mniejszej z podanych, granicznych wartości pH, czyli dla 4,5 jednostki.

$H_2O + BH^+ \rightleftharpoons B + H_3O^+$ $K_h = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$	hydroliza chlorowodoru kokainy
$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = 10^{-8,61}$	dysocjacja kokainy
$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$	iloczyn jonowy wody

Podstawiając do równania na K_h wyrażenie na iloczyn jonowy wody uzyskujemy:

$$K_h = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{[B]K_w}{[BH^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Ponieważ stężenia jonów hydroniowych i wolnej zasady są sobie równe, oznaczając jako c_0 całkowite stężenie chlorowodoru kokainy otrzymujemy:

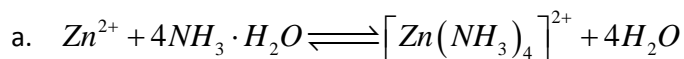
$$\frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0 - [H_3O^+]}$$
$$\frac{10^{-14}}{10^{-8,61}} = \frac{(10^{-4,5})^2}{c_0 - 10^{-4,5}}$$

zatem $c_0 = 0,277$ mM. Uwzględniając masę molową chlorowodoru kokainy (339,5 g/mol) otrzymujemy stężenie 94 mg/dm³, czyli 0,094 mg/cm³.

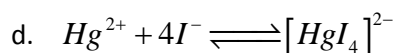
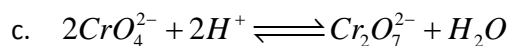
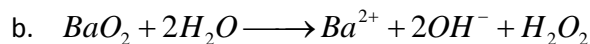
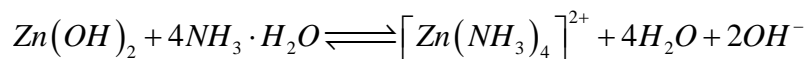
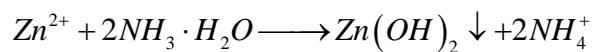
Rzeczywiste stężenie tego leku, używane w okulistyce wynosi około 1%. Odpowiednie pH ustala się przez dodanie czynników buforujących.

Najczęstsze błędy: błędy w obliczeniu masy molowej chlorowodoru kokainy; użycie do obliczeń masy molowej wolnej zasady, a nie soli; pominięcie hydrolizy i prowadzenie obliczeń dla roztworu zawierającego wolną kokainę.

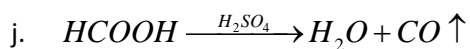
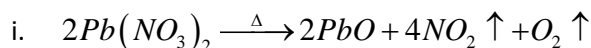
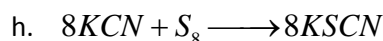
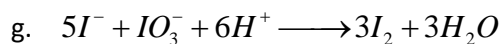
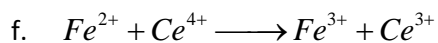
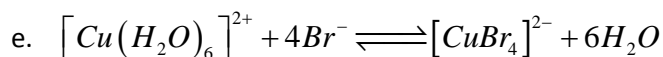
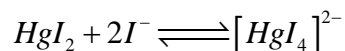
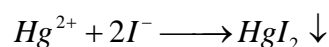
Zadanie 3



lub



lub

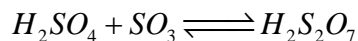


Najczęstsze błędy: w punktach a. i c. nieuwzględnianie nadmiaru (kończenie zapisu równań reakcji na HgI_2 i $Zn(OH)_2$); tworzenie cynkanu(II) amonu w punkcie a.; powstawanie O_2 w punkcie b.; powstawanie Cl_2 w punkcie c. (rozcieńczony kwas solny nie reaguje z roztworami chromianów z wydzieleniem chloru; utlenianie Cl^- jonami CrO_4^{2-} zachodzi w podwyższonej temperaturze); utlenianie jonów bromkowych jonami chloranowymi(VII); redukcja Ce^{4+} do Ce^{2+} ; wydzielanie Cl_2 w punkcie g.; powstawanie PbO_2 i/lub N_2O_3 w punkcie i.

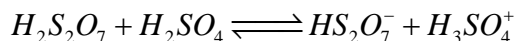
Punktacja: po 2 pkt. za każdy podpunkt

Zadanie 4.

- a. W bezwodnym (100%) kwasie siarkowym(VI) obecne są jony $H_3SO_4^+$ i HSO_4^- powstałe w wyniku autodysocjacji. Zapewniają one przewodnictwo prądu elektrycznego. W oleum zachodzi reakcja:

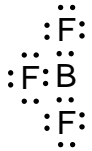
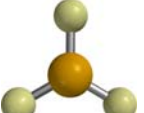
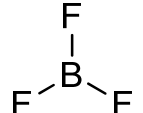
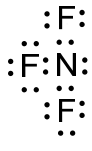
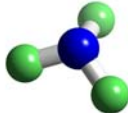
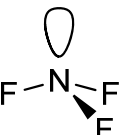
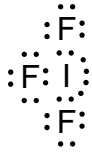

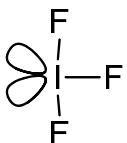
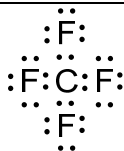
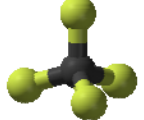
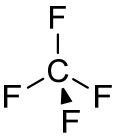
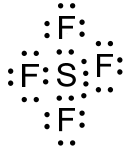
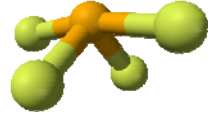
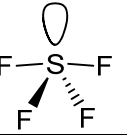


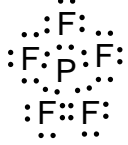
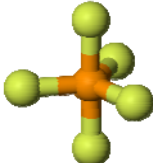
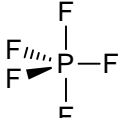
Powstający kwas pirosiarkowy(VI) (kwas disiarkowy(VI)) jest kwasem silniejszym niż kwas siarkowy(VI). Ulega w większym stopniu autodysocjacji. Ponadto protonuje on kwas siarkowy(VI):



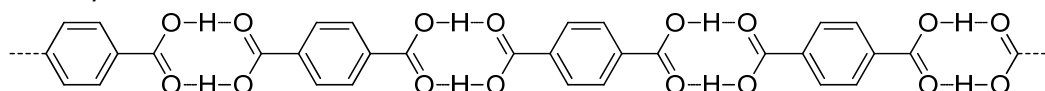
Większe stężenie form jonowych w oleum zapewnia wyższe przewodnictwo.

- b. Chlorek tytanu(III) jest związkiem jonowym, wiązanie Ti-Cl w chlorku tytanu(IV) ma charakter kowalencyjny. Jest to ogólna tendencja – w związkach o ogólnym wzorze MX_n wzrost stopnia utlenienia atomu M wiąże się ze wzrostem kowalencyjności wiązania M-X. Utworzenie jonu Ti^{4+} jest niekorzystne z energetycznego punktu widzenia (odrywanie kolejnych elektronów od atomu powoduje wzrost siły elektrostatycznej działającej na pozostałe elektrony walencyjne).
- c. Właściwości fluorków zestawiono w tabeli:

	<p>płaska trygonalna</p>  	niepolarna, $\mu = 0 \text{ D}$	kwas Lewisa
	<p>piramida trygonalna (akceptowano także odpowiedź: zdeformowany tetraedr)</p>  	polarna, $\mu = 0,234 \text{ D}$	zasada Lewisa
	<p>T-kształtna</p>  	polarna, $\mu \approx 2,4 \text{ D}$	zasada Lewisa
	<p>tetraedr</p>  	niepolarna; $\mu = 0 \text{ D}$	obojętna wg teorii Lewisa
	<p>nieregularny tetraedr (akceptowano także odpowiedź: zdeformowana bipiramida trygonalna)</p>  	polarna; $\mu = 0,632 \text{ D}$	zasada Lewisa

	bipiramida tryginalna  	niepolarna; $\mu = 0 \text{ D}$	kwas Lewisa
---	--	------------------------------------	-------------

- d. O różnicy w rozpuszczalności decyduje kilka czynników, z których najważniejsze to tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i polarność cząsteczek. Po pierwsze, cząsteczka kwasu ftalowego, ze względu na usytuowanie grup karboksylowych, posiada moment dipolowy, co sprzyja oddziaływaniom z polarnymi cząsteczkami wody. Moment dipolowy cząsteczki kwasu tereftalowego wynosi 0. Usytuowanie grup $-\text{COOH}$ w pozycjach 1,4 powoduje, że mogą one tworzyć liniowe, płaskie struktury, stabilizowane wiązaniami wodorowymi:



Tworzenie takich płaskich wstęg umożliwia ciasne upakowanie w kryształach, stabilizowane dodatkowo przez oddziaływania π - π . Zerwanie tej sieci wiązań jest niekorzystne energetycznie, dlatego kwas tereftalowy trudno rozpuszcza się w wodzie.

Najczęstsze błędy: tłumaczenie przewodnictwa oleum protonowaniem SO_3 ; uzasadnienie że nie istnieje bezwodny kwas siarkowy(VI); mylenie pojęcia kwas i zasada w teorii Lewisa; nieuwzględnianie wolnych par elektronowych w zapisie kropkowym; nieumiejętność powiązania geometrii cząsteczki z momentem dipolowym.

Punktacja: po 5 pkt. za każdy podpunkt.

Zadanie 5.

Obliczamy liczbę moli elektronów, która przepłynęła przez elektrolizer:

$$x = \frac{2,48 \times 2620}{96500} = 0,0673$$

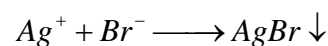
W wyniku procesu wydzielilo się $1,168/52 = 0,0224$ mola Cr. W badanym związku chrom występuje zatem na $a = 0,0673/0,0225 = +3$ stopniu utlenienia. Z warunku elektroobojętności ustalamy, że w skład cząsteczki wchodzi 3 jony Br^- . Wzór soli ma zatem postać $\text{CrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_b$.

$$\frac{3,0787}{4,2186} = \frac{M(\text{CrBr}_3)}{M(\text{CrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_b)} = \frac{291,7}{291,7 + b \times 18}$$

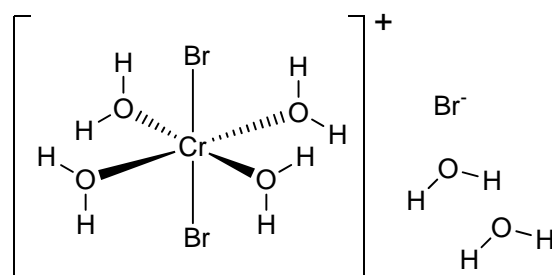
zatem $b = 6$

Możemy zatem ustalić wzór sumaryczny badanego związku: $\text{CrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ (lub $\text{CrBr}_3\text{H}_{12}\text{O}_6$).

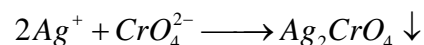
W reakcji z AgNO_3 biorą udział jony bromkowe:



Zaraz po rozpuszczeniu związku reakcji ulega $0,01 \times 0,0322 = 0,000322$ mola Ag^+ (i Br^-). Do reakcji użyto $0,1287/399,7 = 0,000322$ mola $\text{CrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_6$. Po 24 h reakcji ulega trzykrotnie więcej jonów bromkowych. Świadczy to o tym, że w wyniku dysocjacji $\text{CrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ (zaraz po rozpuszczeniu) powstaje 1 jon Br^- . Pozostałe dwa jony bromkowe są związane wiązaniami koordynacyjnymi z atomem Cr. Dopiero po pewnym czasie od rozpuszczenia, na skutek izomeryzacji, ulegają one oddysocjowaniu (a ich miejsce w sferze koordynacyjnej zajmują cząsteczki wody). Jon Cr^{3+} ma liczbę koordynacyjną 6, zatem struktura badanej soli to $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \text{Br}^- (\text{H}_2\text{O})_2$:



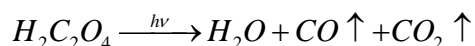
W punkcie końcowym miareczkowania (metoda Mohra) wytrąca się czerwono-brunatny chromian(VI) srebra:



Punktacja: a. – 5 pkt.; b. – 10 pkt.; c. – 5 pkt.

Zadanie 6.

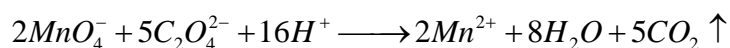
Fotoliza kwasu szczawiowego przebiega zgodnie z równaniem:



Wzór siarczanu(VI) uranylu (siarczanu(VI) dioksouranu(VI)) ma postać UO_2SO_4 (lub USO_6). Jest to związek barwy zielonkawożółtej, charakterystycznej dla jonu uranilowego UO_2^{2+} .

W naczyniu znajdowało się $0,1 \times 0,05 = 0,005$ mola $H_2C_2O_4$.

Reakcja kwasu szczawiowego z $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym przebiega wg równania:



W pobranej próbce zawartych było zatem $0,0052 \times 0,01 \times 5/2 = 0,00031$ mola $H_2C_2O_4$, czyli uwzględniając, iż do miareczkowania zużyto 20 cm^3 (z początkowych 100 cm^3), po fotolizie pozostało $5 \times 0,00031 = 0,00065$ mola $H_2C_2O_4$. Reakcji uległo $0,005 - 0,00065 = 0,00435$ mola $H_2C_2O_4$.

Wydajność kwantowa wynosi 0,56, czyli całkowita ilość fotonów zaabsorbowanych przez roztwór wynosiła $0,00435/0,56 = 0,0077$ mola fotonów (w ciągu 1 h).

Energia fotonu zależy od długości fali:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3 \times 10^{-7}} = 6,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Uwzględniając czas naświetlania i liczbę moli fotonów, moc światła wynosiła:

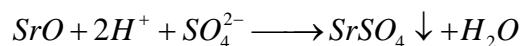
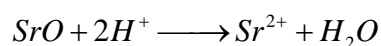
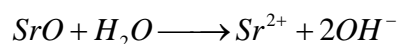
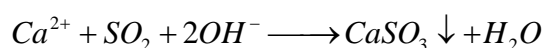
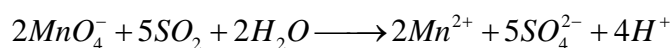
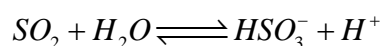
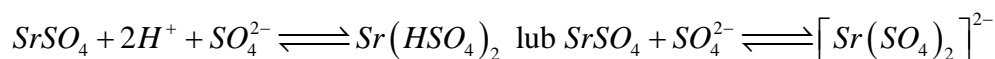
$$W = \frac{E \times n}{t} = \frac{6,6 \times 10^{-19} \times 0,0077 \times 6,02 \times 10^{23}}{3600} = 0,85 \text{ W}$$

Najczęstsze błędy: nieuwzględnianie mnożnika $\times 5$ wynikającego z objętości próbki, pobranej do analizy; błędna wartość stałej Plancka lub prędkości światła; błędne przeliczenie nm na m.

Punktacja: a. – 5 pkt.; b. – 5 pkt.; c. – 10 pkt.

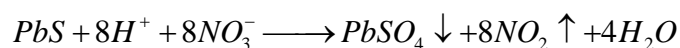
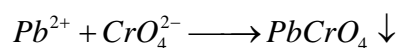
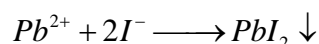
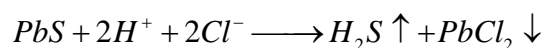
Zadanie 7.

- a. Karminowoczerwone zabarwienie płomienia wskazuje na jony Sr^{2+} . Podobne zabarwienie powodują jony Li^+ , jednak słaba rozpuszczalność tlenku w wodzie oraz nierozpuszczalność w kwasie siarkowym(VI) pozwala wyeliminować ten kation. Powstający bezbarwny gaz o duszącym zapachu, właściwościach kwasowych i silnych właściwościach redukujących to tlenek siarki(IV). Potwierdza to także tworzenie osadów z wodą wapienną. SO_2 może powstawać podczas termicznego rozkładu siarczanów(VI), siarczanów(IV) i utleniania siarczków. Siarczki i siarczany(IV) to sole słabych kwasów – wywodzące się z nich sole ulegałyby rozpuszczaniu w kwasach mineralnych. Ponadto siarczek strontu (jak i innych berylowców) są rozpuszczalne w wodzie. Siarczany(IV) ekstremalnie rzadko tworzą minerały (ze względu na podatność na utlenianie i skłonność do rozkładu w środowisku kwaśnym). Treść zadania nie wskazuje na obecność innych jonów – badany minerał to siarczan(VI) strontu (celestyn).



- b. Powstawanie gazu o zapachu zgniłych jaj pozwala zidentyfikować anion – mamy do czynienia z siarczkiem. Biały osad powstały podczas rozpuszczania w kwasie solnym wskazuje na obecność kationu Hg_2^{2+} , Ag^+ lub Pb^{2+} . Ponieważ osad ten jest tylko „stosunkowo trudno” rozpuszczalny w wodzie, badany minerał zawiera ołów. Identyfikację kationu potwierdzają reakcje roztworów otrzymanego chlorku z jonami I^- i CrO_4^{2-} . Tylko ołów tworzy w tych warunkach żółte osady. Jodek srebra jest bladeżółty, chromian(VI) – czerwono-brunatny. Odpowiednie sole dirtęci(I) są żółtozielone (Hg_2I_2 ; nietrwały) i brunatne (Hg_2CrO_4). Potwierdzeniem identyfikacji kationu jest zabarwienie płomienia palnika, charakterystyczne dla jonów ołowiu.

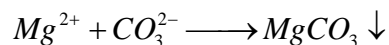
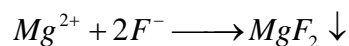
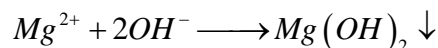
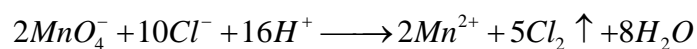
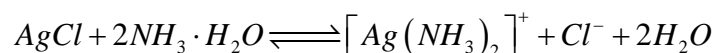
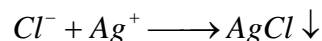
Ponieważ treść zadania nie wskazuje na obecność innych jonów, badany minerał to siarczek ołowiu (galena).



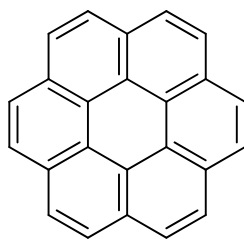
- c. Liliowe zabarwienie płomienia widoczne przez szkło kobaltowe wskazuje na obecność jonów K^+ . Brak reakcji z jonami Ba^{2+} wyklucza m.in. jony siarczanowe(IV) i (VI), węglanowe i fosforanowe. Biały osad powstający w reakcji z jonami Ag^+ wskazuje na obecność jonów chlorkowych. Hipotezę tę potwierdza wynik utleniania próbki minerału – powstający

żółtozielony gaz to chlor. Z treści zadania wiemy, że minerał reaguje także z jonami fluorkowymi, hydroksylowymi i węglanowymi. Jony K^+ nie reagują z tymi anionami, zatem w próbce musi być obecny jeszcze jeden kation. Wykluczamy wszystkie kationy barwne (np.: miedź, żelazo, mangan, kobalt, nikiel). Brak reakcji z jonami SO_4^{2-} pozwala wykluczyć jony wapnia, strontu i baru oraz ołowiu. Dobra rozpuszczalność minerału w wodzie eliminuje jony bizmutu(II), antymonu(III), rtęci(II) (hydroliza) oraz srebra i rtęci(I) (nierozpuszczalne chlorki). Do „wyboru” pozostaje grupa pierwiastków rzadkich, tworzących bezbarwne kationy, oraz jony Cd^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} i Zn^{2+} . Dwa ostatnie tworzą zielononiebieskie spieki z jonami kobaltu(II) – zieleń Rinmanna ($CoZnO_2$) i błękit Thénarda ($Co(AlO_2)_2$).

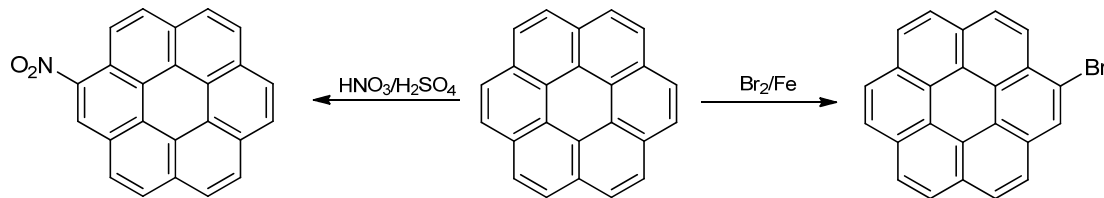
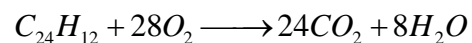
Spośród minerałów spełniających warunki zadania jedynym jest karnalit ($KMgCl_3 \times 6 H_2O$).



- d. Właściwości fizyczne i chemiczne wskazują na węglowodór aromatyczny: C_nH_m . Skoro 1 mg związku to $3,33/1000 = 3,33 \times 10^{-6}$ mola, to masa molowa tego węglowodoru wynosi 300 g/mol. Spalenie 100 mg ($3,333 \times 10^{-4}$ mola) **D** prowadzi do powstania 352 mg ($0,352/44 = 8,0 \times 10^{-3}$ mola) tlenku węgla(IV) i 36 mg ($2,0 \times 10^{-3}$ mola) wody. W 1 molu naszego minerału zawarty jest 24 mole atomów C i 12 moli atomów H. Wzór ma postać $C_{24}H_{12}$. Jedynym węglowodorem spełniającym te warunki jest koronen:



Minerał ten to karpatyt.



3. W postaci rodzimej w litosferze występują m.in. C, S, Pt, Ag, Cu, Au, Ir, Os, Hg, Fe.

4. Stopy lub połączenia międzymetaliczne tworzą m.in. Fe, Ni (na przykład w meteorytach żelaznych) lub Hg, Au, Ag, Cu, Pb (cały szereg minerałów o charakterze amalgamatów).

Najczęstsze błędy: p. a. – identyfikacja jonu SO_3^{2-} ; p. b. – zapis reakcji jonów I^- i CrO_4^{2-} z PbS a nie Pb^{2+} ; p. c. – identyfikacja tylko 1 kationu; p. 1 – wymienianie tlenu, sodu, azotu jako pierwiastków występujących w litosferze w postaci rodzimej.

Punktacja: po 2 pkt. za nazwy minerałów z p. a-c; 1 pkt. za każdy poprawnie zidentyfikowany jon w p. a-c; po 2 pkt. za wzór sumaryczny i strukturalny w p. d; po 2 pkt. za każde równanie reakcji; po 0,5 pkt. za przykład pierwiastka w p. 3; 3 pkt. za przykład w p. 4.