



Uwaga! Masy molowe pierwiastków podano na końcu zestawu.

Zadanie 1 (12 pkt)

- Wskaż produkty reakcji tlenku manganu(IV) z kwasem solnym.
 - chlorek manganu(II), woda
 - chlorek manganu(II), chlor, woda
 - chlorek manganu(IV), woda
 - mangan, chlorowodór
- W 100 cm³ wody rozpuszczono 0,1 mola wodorotlenku sodu. Stężenie procentowe otrzymanego roztworu wynosi:
 - 0,10%
 - 4,00%
 - 3,85%
 - 1,80%
- Określ typ hybrydyzacji każdego atomu węgla w związku licząc od strony lewej: CHO–CH₂–CH₂–COOH
 - sp³, sp³, sp³, sp³
 - sp², sp³, sp³, sp²
 - sp, sp², sp², sp
 - sp, sp³, sp³, sp
- Jeżeli w 10 cm³ roztworu znajduje się 0,001 mola chlorowodoru to iloczyn jonowy wody jest:
 - większy od 10⁻⁷
 - równy 10⁻¹⁴
 - mniejszy od 10⁻⁷
 - równy 10⁻³
- W 0,01 molowym roztworze kwasu cyjanowodorowego (pK_a = 9,21) stopień dysocjacji wynosi:
 - 1,01·10⁻²
 - 2,48·10⁻⁴
 - 3,01·10⁻⁸
 - 1,75·10⁻⁵
- Przedrostki: cyklo-, tetraedro-, mono-, katena- w nazwach pierwiastków oznaczają odpowiednio budowę:
 - pierścieniową, łańcuchową, dwuatomową, cykliczną
 - pierścieniową, pięcioatomową, liniową, cykliczną
 - pierścieniową, dwuatomową, liniową, cykliczną
 - pierścieniową, czteroatomową, jednoatomową, łańcuchową

7. W roztworze wodnym Rb_2CO_3 będą obecne jony/cząsteczki:

- a) HCO_3^- , H_2CO_3 , CO_3^{2-} , Rb^+ , OH^-
b) H_2CO_3 , CO_3^{2-} , Rb^+
c) HCO_3^- , CO_3^{2-} , Rb^+
d) HCO_3^- , H_2CO_3 , CO_3^{2-} , Rb^{2+} , OH^-

8. Wiedząc, że disiarczan(VI) powstaje z wodorosiarczanu(VI) pod wpływem ogrzewania wnioskujesz, że do wytworzenia 2,5 mola disiarczanu(VI) potrzeba wodorosiarczanu(VI):

- a) 1,25 mola
b) 2,50 mola
c) 5,0 moli
d) 7,5 moli

9. Pasywację powierzchni metalu opisuje równanie:

- a) $2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2$
b) $2 \text{Al} + 6 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{NO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
c) $2 \text{Al} + 2 \text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3 \text{H}_2$
d) $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

10. Które z podanych cząsteczek/jonów zaliczane są tylko do nukleofili:

- a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, HS^- , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
b) NO_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, Cl^+
c) HS^- , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, BF_3
d) NO_2^+ , BF_3 , Cl^+

11. Dla cząsteczki o wzorze: CH_3NO_2 liczba wiązań σ i π wynoszą:

- a) $\sigma = 3$ i $\pi = 1$
b) $\sigma = 6$ i $\pi = 1$
c) $\sigma = 3$ i $\pi = 0$
d) $\sigma = 6$ i $\pi = 2$

12. Który z podanych związków nie może być monomerem:

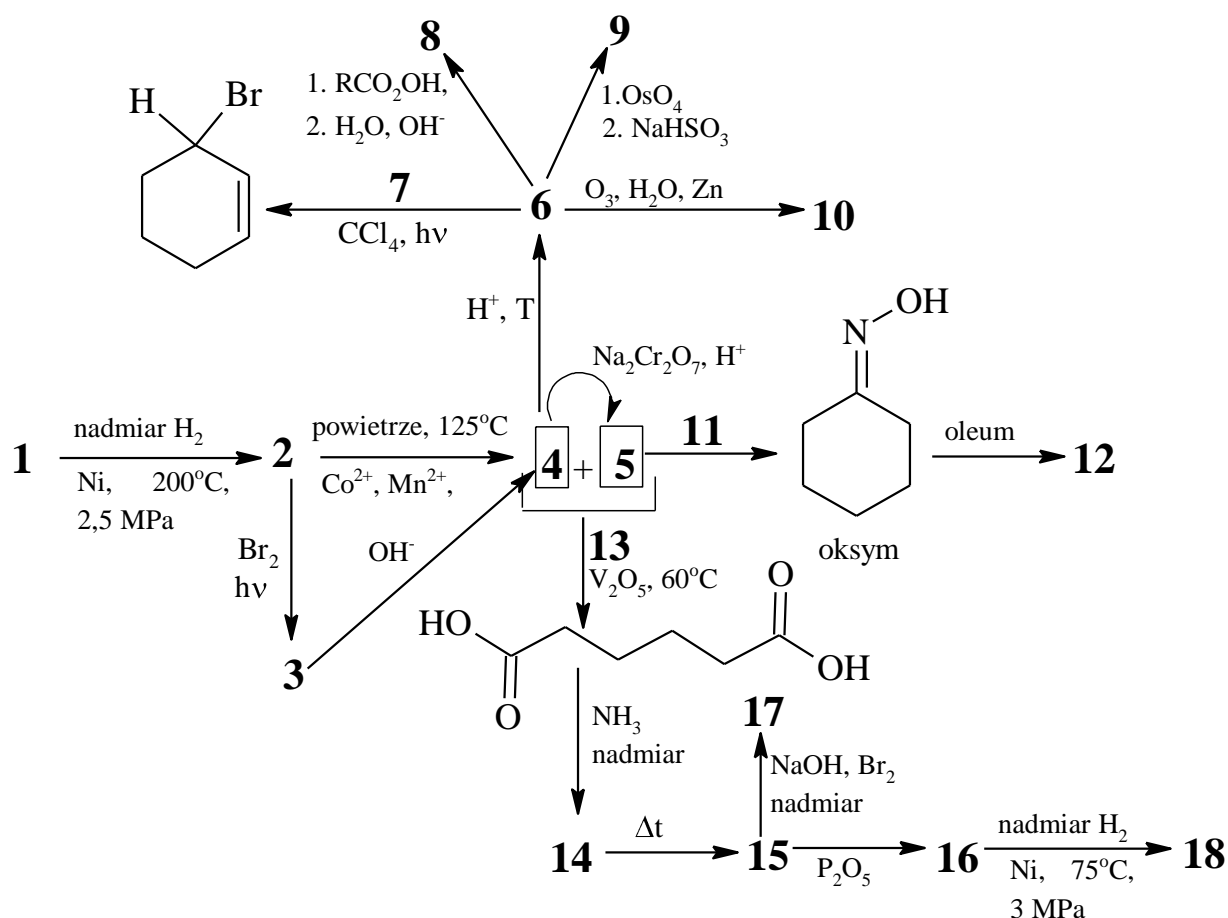
- a) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
c) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
d) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Całkowita ilość punktów 12 pkt

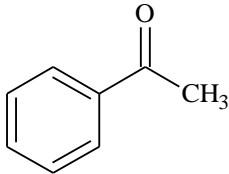
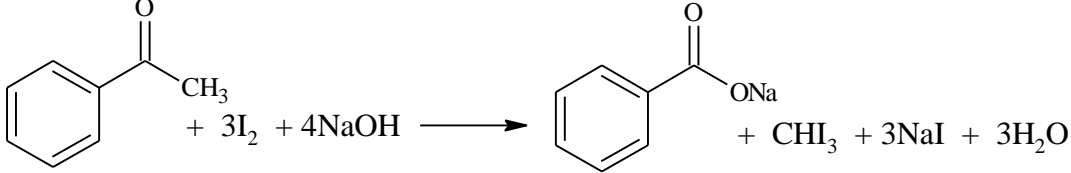
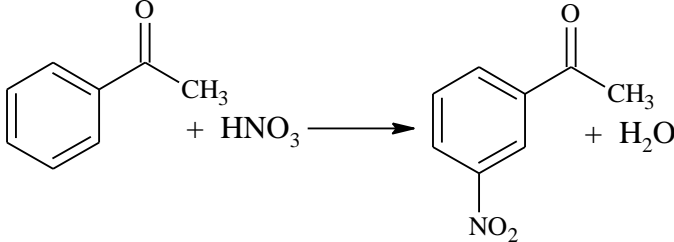
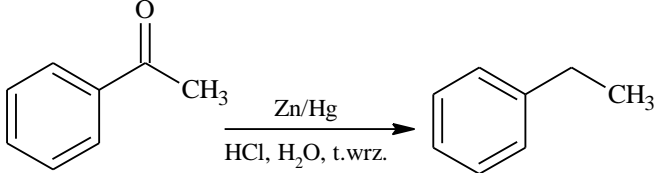
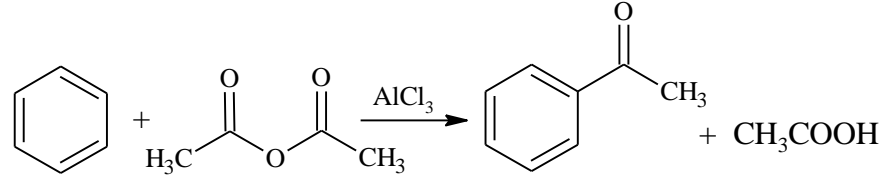
Zadanie 2 (30 pkt)

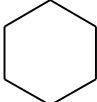
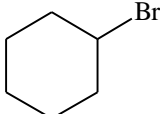
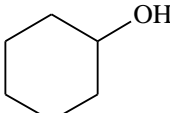
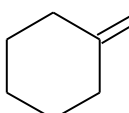
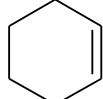
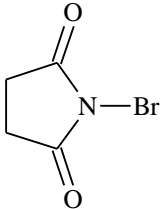
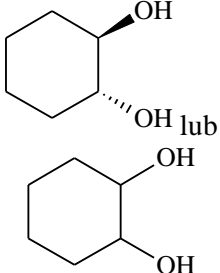
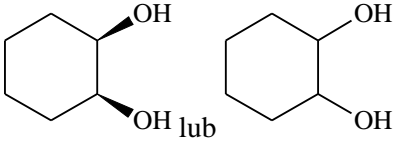
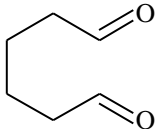
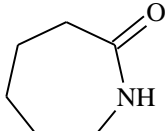
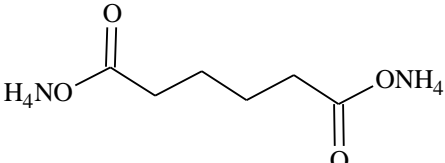
Związek **1** jest jednym z najcenniejszych związków organicznych, otrzymywanych z przeróbki destrukcyjnej ropy naftowej. Związek ten w reakcji z bezwodnikiem octowym, w obecności AlCl_3 daje keton o masie cząsteczkowej 120 u. Powstały keton ulega próbie jodoformowej, reakcji nitrowania i redukcji Clemmensena i zawiera 80,0% C i 6,7 % H.

- A. Podaj wzór sumaryczny, strukturalny i nazwę otrzymanego ketonu. Podany wzór uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- B. Napisz reakcję jodoformową, nitrowania i redukcję Clemmensena z udziałem wspomnianego ketonu.
- C. Podaj wzór i nazwę związku **1** oraz napisz równanie jego reakcji z bezwodnikiem octowym.
- D. Wypełnij poniższy diagram przemian. Narysuj odpowiednie wzory półstrukturalne oraz podaj nazwy systematyczne (lub zwyczajowe) wszystkich związków (2-18) występujących w poniższym diagramie. Odpowiedzi zanotuj w załączonej tabeli.
- E. Podaj, poprzez narysowanie odpowiednich struktur, różnicę w budowie związku **8** i **9**.
- F. Narysuj możliwe konformacje krzesłowe związku **3**. Podaj, która jest trwalsza.
- G. Napisz równanie reakcji otrzymywania związku **17**.
- H. Napisz równanie reakcji związku **1** z **6**, prowadzoną w środowisku kwasu siarkowego(VI) lub fluorowodorowego.
- I. Związek **12**, stanowiący laktam otrzymuje się w wyniku przegrupowania oksymu, w środowisku oleum. Pewien uczeń miał za zadanie przygotować 50 g 25% oleum. Miał do dyspozycji jedynie 28% oleum i stężony 96% kwas siarkowy(VI). Oblicz, ile uczeń zużył odpowiednich reagentów [g] do przygotowania wymaganego roztworu.



Przykładowe rozwiązanie:

A	<p>W 100 g związku (keton) znajduje się: 80,0 g C, 6,7 g H oraz $100 - 80 - 6,7 = 13,3$ g tlenu. Stąd też ilość moli poszczególnych pierwiastków wynosi: $80,0/12$ [g/g/mol] = 6,67 mola C $6,7/1$ [g/g/mol] = 6,7 mola H $13,3/16$ [g/g/mol] = 0,83 mola O Wzór najprostszy: $C : H : O = 6,67 : 6,7 : 0,83 = 8 : 8 : 1$, czyli C_8H_8O Masa cząsteczkowa wynikająca ze wzoru najprostszego: $8 \cdot 12 \text{ u} + 8 \cdot 1 \text{ u} + 1 \cdot 16 \text{ u} = 120 \text{ u}$, zatem wzór najprostszy jest jednocześnie wzorem rzeczywistym.</p>	1,5 pkt
A	<p>Proponowana struktura:</p> 	0,5 pkt
	acetofenon	0,5 pkt
B		1 pkt
B		1 pkt
B		1 pkt
C	 <p>benzen</p>	1 pkt

D	nr	wzór		nazwa	
	2		0,5 pkt	cykloheksan	0,5 pkt
	3		0,5 pkt	bromocykloheksan	0,5 pkt
	4		0,5 pkt	cykloheksanol	0,5 pkt
	5		0,5 pkt	cykloheksanon	0,5 pkt
	6		0,5 pkt	cykloheksen	0,5 pkt
	7		0,5 pkt	N-bromosukcynoimid	0,5 pkt
	8		0,5 pkt	<i>trans</i> -cykloheksano-1,2-diol	0,5 pkt
	9		0,5 pkt	<i>cis</i> -cykloheksano-1,2-diol	0,5 pkt
	10		0,5 pkt	heksanodial	0,5 pkt
	11	NH ₂ OH	0,5 pkt	hydroksyloamina	0,5 pkt
	12		0,5 pkt	ε-kaprolaktam	0,5 pkt
	13	HNO ₃	0,5 pkt	kwas azotowy(V)	0,5 pkt
	14		0,5 pkt	adypinian diamonu, heksanodian diamoniowy	0,5 pkt

15		0,5 pkt	heksanodiamid, amid kwasu adypinowego, amid kwasu heksanodiowego	0,5 pkt
16		0,5 pkt	adyponitril, heksanodinitryl	0,5 pkt
17		0,5 pkt	butano-1,4-diamina tetrametylenodiamina	0,5 pkt
18		0,5 pkt	heksano-1,6-diamina heksametylenodiamina	0,5 pkt
E	 związek 9 izomer cis, a związek 8 izomer trans			1 pkt
F	 konformacja aksjalna pozycja ekwatorialna - trwalsza			1,5 pkt
G	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + 2 \text{Br}_2 + 8 \text{NaOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 + 4 \text{NaBr} + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$			1 pkt
H				1 pkt
I	<p>Z 28% oleum należy uzyskać 25% oleum. W 100 g wyjściowego oleum do związania zostaje: $28 \text{ g} - 25 \text{ g} = 3 \text{ g SO}_3$ Do związania 3 g SO₃ potrzeba wg równania reakcji: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $80 \text{ g} \text{ --- } 18 \text{ g} \text{ ---- } 98 \text{ g}$ $3 \text{ g} \text{ --- } x$ $x = 0,68 \text{ g H}_2\text{O}$</p> <p>100 g 96% H₂SO₄ - 4 g H₂O $x \text{ --- } - 0,68 \text{ g H}_2\text{O}$ $x = 17 \text{ g 96\% H}_2\text{SO}_4$</p> <p>Po zmieszaniu roztworów uzyskuje się: $100 \text{ g (28\% oleum)} + 17 \text{ g 96\% H}_2\text{SO}_4 = 117 \text{ g 25\% oleum}$ Do przygotowania jest 50 g 25% oleum, stąd:</p> <p>$100 \text{ g (28\% oleum)} - 117 \text{ g (25\% oleum)}$ $x \text{ --- } - 50 \text{ g}$ $x = 42,7 \text{ g 28\% oleum}$</p> <p>Ilość 96% H₂SO₄: $50 - 42,7 = 7,3 \text{ g}$ Do sporządzenia 50 g 25% r-ru SO₃·H₂SO₄ potrzeba: 42,7 g 28% SO₃·H₂SO₄ i 7,3 g 96% H₂SO₄</p>			2 pkt

Całkowita ilość punktów 30 pkt

Zadanie 3 (18 pkt)

Wprowadzenie

Utlenianie chemiczne związków organicznych często wymaga zastosowania silnych, niebezpiecznych utleniaczy, których późniejsza separacja i utylizacja stanowi duży problem. Z kolei ich utlenianie na drodze elektrochemicznej przebiega z reguły przy wysokich potencjałach elektrody, co wiąże się z dużym nakładem energii elektrycznej. Powyższe problemy można usunąć stosując tzw. elektrolizę pośrednią z wykorzystaniem pośredniczących układów redox, zwanych mediatorami.

Jednym z pierwszych technologicznych zastosowań elektrolizy pośredniej było elektrochemiczne utlenianie glukozy do soli wapniowej kwasu glukonowego (2,3,4,5,6-pentahydroksyheksanowego) z zastosowaniem jonów bromkowych jako mediatora. Jony bromkowe ulegając elektrochemicznemu utlenianiu generują formę utlenioną, która utlenia chemicznie glukozę do kwasu glukonowego z równoczesnym odtworzeniem mediatora. Kwas glukonowy, zobojętniany węglanem wapnia daje glukonian wapnia, który jest wykorzystywany do uzupełniania niedoborów wapnia u ludzi i zwierząt.

Przeprowadzono elektrolizę w elektrolizerze bezprzeponowym, wyposażonym w dwie katody miedziane i anodę grafitową. Powierzchnia czynna anody wynosiła 90 cm^2 . Elektrolizie poddano 340 cm^3 roztworu wodnego glukozy o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$, w którym rozpuszczono optymalną ilość NaBr. Dodatkowo w trakcie elektrolizy do roztworu dodawano porcjami CaCO_3 tak aby pH roztworu w czasie elektrolizy utrzymywało się na poziomie 7 – 8. Elektrolizę prowadzono w czasie 3 godz. przy kontrolowanym natężeniu prądu, którego gęstość wynosiła $2,8 \text{ A/dm}^2$. Po zakończonej elektrolizie z roztworu pobrano 3 próbki, o obj. 1 cm^3 każda, do oznaczenia nieprzereagowanej glukozy metodą jodometryczną.

Metoda ta bazuje na ilościowym utlenieniu grupy aldehydowej glukozy do grupy karboksylowej mianowanym roztworem jodu w środowisku zasadowym i odmiareczkowaniu nieprzereagowanego jodu mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Do każdej analizowanej próbki dodano 10 cm^3 0,05 molowego roztworu jodu, a średnia objętość 0,1 molowego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ użytego w miareczkowaniu wyniosła $6,4 \text{ cm}^3$. Roztwór po elektrolizie przesączono w celu usunięcia nieprzereagowanego CaCO_3 , a przesącz pozostawiono do krystalizacji. Masa otrzymanego po przesączeniu i wysuszeniu glukonianu wapnia wynosiła 24,5 g.

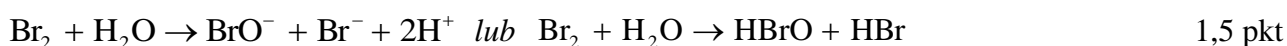
1. Napisz równania reakcji elektrodowych.
2. Napisz równania reakcji następczych zachodzących w roztworze, stosując w przypadku glukozy wzór łańcuchowy.
3. Oblicz wydajność materiałową i prądową syntezy.
4. Napisz równania reakcji będących podstawą oznaczenia nieprzereagowanej glukozy.
5. Z wyniku oznaczenia jodometrycznego obliczyć liczbę moli nieprzereagowanej glukozy, przyjmując, że objętość roztworu w trakcie elektrolizy nie uległa zmianie.
6. Oblicz stopień przereagowania glukozy, w %.

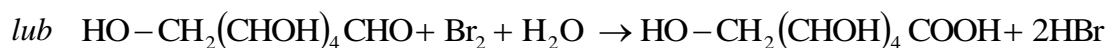
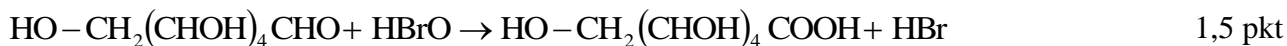
Przykładowe rozwiązanie

Ad. 1



Ad. 2





Ad. 3

Liczba moli glukozy poddana elektrolizie:

$$n_G = c \cdot V = 0,5 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,34 \text{ dm}^3 = 0,17 \text{ mol} \quad 1 \text{ pkt}$$

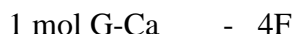
Teoretyczna liczba moli glukonianu wapnia wynosi:

$$\frac{1}{2} n_G = 0,085 \text{ mol} \Rightarrow 430 \text{ g/mol} \cdot 0,085 \text{ mol} = \mathbf{36,55 \text{ g}} \quad 1 \text{ pkt}$$

Wydajność materiałowa reakcji:

$$W_m = \frac{m_p}{m_{tp}} \cdot 100\% = \frac{24,5}{36,55} \cdot 100\% = \mathbf{67\%} \quad 1 \text{ pkt}$$

Teoretyczny ładunek potrzebny do syntezy 24,5 g glukonianu wapnia, tj. $m/M = 24,5/430 = 0,057 \text{ mol}$ glukonianu



$$Q_t = 0,057 \cdot 4 \cdot 96500 \text{ C} = 22002 \text{ C} \quad 1 \text{ pkt}$$

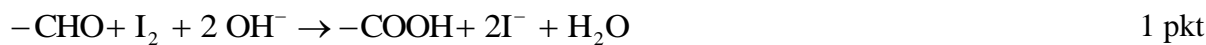
Ładunek jaki przepłynął w czasie elektrolizy:

$$Q = I \cdot t = i \cdot S \cdot t = 2,8 \text{ A/dm}^2 \cdot 0,9 \text{ dm}^2 \cdot 3 \cdot 3600 \text{ s} = 27216 \text{ C} \quad 1 \text{ pkt}$$

Wydajność prądowa:

$$W_p = \frac{Q}{Q_t} \cdot 100\% = \frac{22002}{27216} \cdot 100\% = \mathbf{80,8\%} \quad 1 \text{ pkt}$$

Ad. 4



Ad. 5

Liczba moli nieprzereagowanej glukozy w roztworze po elektrolizie:

$$n_{G,t} = (c_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} - 0,5 \cdot c_{\text{TS}} V_{\text{TS}}) \cdot V$$

gdzie:

c_{I_2} i c_{TS} - stężenia mianowanych roztworów jodu i tiosiarczanu, odpowiednio,

V_{I_2} i V_{TS} - objętości tych roztworów w oznaczeniu, natomiast V - objętość roztworu użytego do elektrolizy.

$$n_{G,t} = (0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,01 \text{ dm}^3 - 0,5 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,0064 \text{ dm}^3) \cdot 340 \text{ cm}^3 = \mathbf{0,0612 \text{ mol}} \quad 3 \text{ pkt}$$

Ad. 6

Stopień przereagowania glukozy S:

$$S = \frac{n_{G,o} - n_{G,t}}{n_{G,o}} \cdot 100\%$$

gdzie $n_{G,o}$ – liczba moli glukozy na początku elektrolizy.

$$S = \frac{0,17 - 0,0612}{0,17} \cdot 100\% = \mathbf{64\%}$$

1 pkt

Całkowita ilość punktów 18 pkt

Zadanie 4 (12 pkt)

Siarczan(VI) miedzi(II) otrzymuje się w przemyśle:

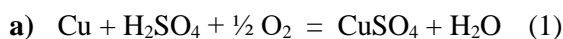
- a) jako produkt główny przez roztwarzanie metalicznej miedzi w gorącym roztworze kwasu siarkowego(VI) z jednoczesnym przedmuchiowaniem powietrza (udział tlenu w reakcji; w produktach wyłącznie CuSO_4 i H_2O).

Zapisz równanie reakcji roztwarzania miedzi i oblicz ile (kg) siarczanu(VI) miedzi(II) powstanie w trakcie przerobu 200 kg metalicznej miedzi z wydajnością 95%, oraz zapotrzebowanie powietrza [m^3] w przeliczeniu na warunki normalne (0°C , 1013 hPa) niezbędnego do przeprowadzenia tego procesu.

- b) jako produkt uboczny przy elektrolitycznym oczyszczaniu miedzi.

Oblicz ile (kg) surowej miedzi zawierającej 5 % zanieczyszczeń należy skierować do procesu aby powstało 50 kg siarczanu(VI) miedzi(II) jeżeli straty miedzi w procesie elektrolitycznym wynoszą 1,2 %.

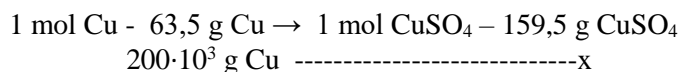
Przykładowe rozwiązanie



1 pkt

Masa CuSO_4

Dla wydajności procesu $\eta = 100\%$:



$$200 \cdot 10^3 \text{ g Cu} \text{ -----} x$$

$$x = 502362 \text{ g CuSO}_4 = 502,36 \text{ kg CuSO}_4$$

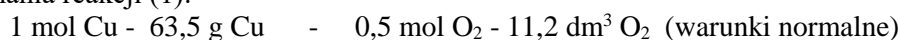
Dla wydajności procesu $\eta = 95\%$:

$$m_{\text{CuSO}_4} = 0,95 \cdot 502,36 \text{ kg CuSO}_4 = \mathbf{477,24 \text{ kg CuSO}_4}$$

2 pkt

Zapotrzebowanie powietrza

Z równania reakcji (1):



$$200 \cdot 10^3 \text{ g Cu} \quad \text{-----} x$$

$$x = 35275 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$$

1 pkt

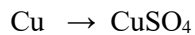
100 dm³ powietrza – 20 dm³ O₂ – 80 dm³ N₂

$$y \text{ -----} 35275 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$$

$$y = 176378 \text{ dm}^3 = \mathbf{176,4 \text{ m}^3 \text{ powietrza}}$$

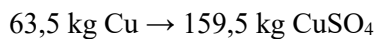
2 pkt

b) Straty miedzi i tworzenie siarczanu(VI) miedzi(II)



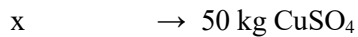
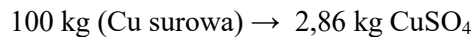
100 kg (Cu surowa) – 5 kg zanieczyszczenia – 95 kg Cu (w tym 1,2% straty Cu, tj. 1,14 kg Cu) 2 pkt

Masa Cu biorąca udział w tworzeniu CuSO_4 :



1,14 kg Cu \rightarrow x $\qquad \qquad \qquad$ x = 2,86 kg CuSO_4 2 pkt

Zatem:



x = **1748,25 kg (Cu surowa)** 2 pkt

Całkowita ilość punktów 12 pkt

Masy molowe (g/mol): H – 1; C – 12; N – 14; O – 16; Na – 23; S – 32, Cl – 35,5; Cu – 63,5