

## LVIII Ogólnopolski Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego

ETAP REJONOWY 15 stycznia 2022 r.

Równanie Nernsta  $E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[utl]}{[red]}$

Równanie Clapeyrona  $pv = nRT$

Stała gazowa  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Stała Faradaya:  $F = 96484 \text{ C/mol}$

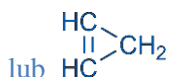
### Zadania wraz z przykładowymi rozwiązaniami

*Uwaga: Warunkiem uznania odpowiedzi w zadaniach B-E było przedstawienie toku rozumowania. Inne niż przedstawione, ale również poprawne rozwiązania były uznawane.*

#### Zadanie A (10×2pkt=20 pkt)

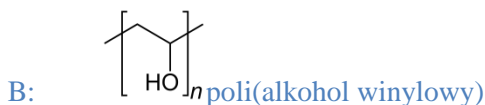
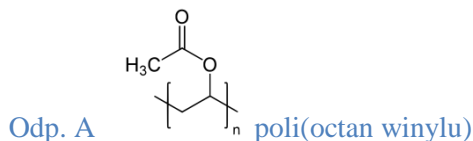
1. Ile wiązań  $\sigma$  i  $\pi$  posiada związek o wzorze sumarycznym  $\text{C}_3\text{H}_4$ ? Narysuj jego wzór strukturalny.

Odp.  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  6 wiązań  $\sigma$  i 2 wiązania  $\pi$



7 wiązań  $\sigma$  i 1 wiązanie  $\pi$

2. Narysuj fragment łańcucha polimeru A otrzymanego w wyniku polimeryzacji związku o nazwie systematycznej octan etenyłu. Jaką nazwę nosi ten polimer? W wyniku reakcji zmydlenia polimeru A otrzymuje się polimer B. Narysuj budowę jego meru i podaj jego nazwę.



3. Izotop  $^{226}\text{Ra}$  ma czas połowicznego rozpadu równy 1600 lat. Po ilu latach ilość izotopu radu-226 w próbce  $^{226}\text{RaCl}_2$  zmaleje o 75%?

Odp. 3200 lat

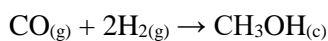
4. Do roztworu wodnego jodku sodu dodano wodę chlorową. Zapisz obserwacje oraz równanie ewentualnej reakcji, o ile zachodzi.

Odp. Roztwór zabarwi się na żółto-brązowo,  $\text{Cl}_2 + 2\text{NaI} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{I}_2$

5. Roztwór amoniaku,  $\text{NH}_3$ , ma  $\text{pH} = 11$ . Ile wynosi stężenie amoniaku? ( $\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9,24$ )

Odp.  $C = 0,058 \text{ M}$

6. Metanol otrzymuje się przemysłowo przez katalityczne uwodornienie tlenku węgla(II) zgodnie z równaniem reakcji:



Reakcja jest egzotermiczna. Jaki będzie wpływ a) podwyższenia temperatury układu, b) usunięcia części metanolu w trakcie procesu na wydajność reakcji?

Odp. a) obniżenie wydajności, b) nie wpłynie

7. Narysuj wzory strukturalne i podaj nazwy systematyczne przynajmniej czterech liniowych (acyklicznych) izomerów związku o wzorze sumarycznym  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

Odp. np. 2-propen-1-ol  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , propanal  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHO}$ , propanon  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

1-propen-1-ol  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$ , propen-2-ol  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$ , metoksyeten  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

8. W środowisku zasadowym chlor ulega reakcji dysproporcjonacji. Jaki jest stosunek molowy stężeń  $\text{Cl}^-_{\text{aq}}$  do  $\text{ClO}_3^-$  w tej reakcji?

Odp.:  $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$       stosunek 5:1

9. 1 g uwodnionego węglanu potasu,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ogrzewano w  $250^\circ\text{C}$  i otrzymano 0,836 g bezwodnego  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ile wynosi wartość  $n$ ?

Odp.  $n = 1,5$

10. Wykonano chromatografię cienkowarstwową 1,4-dinitrobenzenu oraz 1,2-dinitrobenzenu. Stężone roztwory czystych związków naniesiono na płytkę pokrytą substancją stałą, która zawiera wiązania polarne. Jako fazę ruchomą użyto heksanu, który umieszczono w zlewce z przykrywką. Jaki wniosek wyciągniesz na temat względnej polarności obu tych związków, wiedząc, że na chromatogramie odległość między plamką a linią startową dla 1,4-dinitrobenzenu była większa niż dla 1,2-dinitrobenzenu?

Odp. 1,2-dinitrobenzen jest bardziej polarny niż 1,4-dinitrobenzen

### Zadanie B (20 pkt)

Sumaryczna prężność par nad roztworem równa jest sumie prężności cząstkowych składników:

$$p = p_A + p_B.$$

Prężności cząstkowe można obliczyć z prawa Raoult'a:  $p_i = p_{0,i} \cdot x_i$ , gdzie  $p_{0,i}$  – prężność pary czystego składnika  $i$ ,  $x_i$  – jego ułamek molowy.

1. Oblicz prężność pary nasyconej nad roztworem alkoholu metylowego (A) i etylowego (B), powstałym ze zmieszania 1 mola alkoholu metylowego i 1 mola alkoholu etylowego w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Jaki jest skład fazy gazowej nad roztworem w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ ? (8 pkt.).

Informacja dodatkowa: w temperaturze 50°C prężność pary nasyconej alkoholu metylowego jest równa 50 929,15 Pa, a alkoholu etylowego 29 330,93 Pa.

- Zaproponuj reakcję, która pozwoli na odróżnienie metanolu od etanolu. Zapisz odpowiednie równania reakcji. (3 pkt)
- Objętość azotu uwolnionego z 0,359 g substancji zawierającej mocznik  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  wynosi 66,80  $\text{cm}^3$ . Azot zebrano pod wodą w temperaturze 299,15 K i pod ciśnieniem 101,59 kPa. Oblicz procentową zawartość mocznika w badanej próbce (9 pkt.).

Informacja dodatkowa: prężność pary wodnej w temperaturze 299,15 K jest równa 3,333 kPa. Objętość azotu oblicz przyjmując warunki normalne: temp. 273,15 K, ciśnienie 101,325 kPa.

Przykładowe rozwiązanie:

- Prężność pary nasyconej nad roztworem równa się sumie cząstkowych prężności par obu składników. Każda z cząstkowych prężności par stanowi iloczyn prężności pary nasyconej składnika i jego ułamka molowego w roztworze. Całkowita prężność pary nasyconej nad roztworem wynosi:

$$p = p_A \cdot x_A + p_B \cdot x_B = 50\,929,15 \text{ Pa} \cdot 0,5 + 29\,330,93 \text{ Pa} \cdot 0,5 = 40\,130,04 \text{ Pa}$$

Ułamek molowy składnika w fazie gazowej równy jest stosunkowi cząstkowej prężności pary składnika do całkowitej prężności pary nasyconej nad roztworem:

Jeśli A – metanol, B – etanol, to

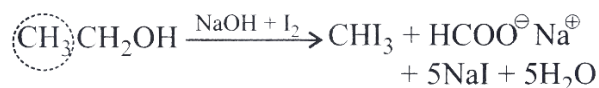
$$x_A^g = \frac{50\,929,15 \text{ Pa} \cdot 0,5}{40\,130,04 \text{ Pa}} = 0,634$$

Ułamek molowy B wynosi:

$$x_B^g = 1 - x_A^g = 0,366$$

Odp. W fazie gazowej nad roztworem w temperaturze 50°C, ułamek molowy dla alkoholu metylowego jest równy 0,634, a ułamek molowy dla alkoholu etylowego jest równy 0,366.

- Np. reakcja jodoformowa



Metanol nie ulega reakcji, etanol w określonych warunkach tak.

- Objętość azotu w warunkach normalnych (w temp. 273,15 K i pod ciśnieniem 101,325 kPa), można obliczyć z równania stanu gazu ( $\frac{p_0 \cdot v_0}{T_0} = \frac{p \cdot v}{T}$ , stąd  $v_0 = \frac{T_0 \cdot p \cdot v}{p_0 \cdot T}$ ).

$$v_0 = \frac{273,15 \cdot 98,26 \cdot 66,80}{101,325 \cdot 299,15} = 59,15 \text{ cm}^3$$

Masa tej objętości azotu obliczona z proporcji wynosi:

$$28,02 \text{ g} - 22414 \text{ cm}^3$$

$$x \text{ g} - 59,15 \text{ cm}^3$$

$$x = \frac{28,02 \cdot 59,15}{22414} = 0,074 \text{ g N}_2$$

1 mol mocznika zawiera dwa mole atomów azotu, więc masa mocznika odpowiadająca 0,074 g azotu wynosi:

$$M_{\text{N}_2} - M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$$

$$28,02 \text{ g/mol} - 60,062 \text{ g/mol}$$

$$0,074 \text{ g} - y \text{ g}$$

$$y = \frac{0,074 \cdot 60,062}{28,02} = 0,159 \text{ g mocznika}$$

Procentowa zawartość mocznika w próbce jest zatem równa:

$$0,359 : 0,159 = 100 : x$$

$$x = \frac{0,159 \cdot 100}{0,359} = 44,29 \%$$

Odp. Procentowa zawartość mocznika w badanej próbce wynosi 44,29 %.

### Zadanie C (20 pkt)

Jedną z klasycznych metod oznaczania wapnia jest metoda manganometryczna. Wapń oznacza się w tej metodzie pośrednio, poprzez wytrącenie trudno rozpuszczalnego osadu szczawianu wapnia, a następnie rozpuszczenie osadu w kwasie siarkowym i oznaczenie wydzielonej równoważnej ilości kwasu szczawowego mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu. Obecnie częściej stosuje się inne metody oznaczania tego pierwiastka, m.in. przy użyciu EDTA lub spektrometrycznie.

Procedura oznaczania wapnia z roztworu chlorku wapnia za pomocą szczawianów jest następująca:

Otrzymałą próbkę  $\text{CaCl}_2$  rozcieńczyć do ok.  $100 \text{ cm}^3$  wodą destylowaną, dodać  $5 \text{ cm}^3$  stężonego roztworu kwasu solnego, 3 krople oranżu metylowego i rozcieńczyć do  $200 \text{ cm}^3$  wodą destylowaną. Dodać  $25 \text{ cm}^3$  nasyconego roztworu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  i ogrzać do ok.  $80^\circ\text{C}$ , zlewkę zestawić z płytki i powoli dodać 10% roztworu amoniaku do zmiany barwy z czerwonej na żółtą. Wytrącony osad pozostawić na minimum 24 godziny w celu zestarzenia się osadu, a następnie przesączyć przez średni sącdek i przemywać małymi porcjami wody destylowanej aż do uzyskania ujemnego wyniku na jony  $\text{Cl}^-$ . Przemyty osad rozpuścić w  $100 \text{ cm}^3$  gorącego 1 M roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . W tym celu należy sącdek z osadem rozłożyć na wewnętrznej ścianie zlewki o poj.  $400 \text{ cm}^3$ , połączyć gorącym roztworem 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i całość miareczkować na gorąco roztworem 0,02M  $\text{KMnO}_4$  do różowego zabarwienia od pierwszej kropli. Następnie należy zanurzyć sącdek w roztworze i miareczkować dalej do pojawienia się trwałego lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez 30 sekund.

Polecenia (dla reakcji redoks obowiązkowo podaj równania półkowe):

1. Zapisz reakcje zachodzące podczas oznaczania (strącanie osadu oraz redoks). Przedstaw je w zapisie cząsteczkowym (4 pkt).
2. Oblicz potencjał półogniwa manganianowego przy założeniu, że  $[\text{utl}] = [\text{red}]$ , a pH wynosi (a) 1; (b) 2,5. Oceń, czy podwyższenie pH podwyższa/obniża/nie wpływa na potencjał tego półogniwa. (4 pkt)
3. Oblicz zawartość wapnia (wynik podaj w mg), wiedząc że zużyto 15 ml mianowanego roztworu  $\text{KMnO}_4$ . (2 pkt)

- Podaj reakcję charakterystyczną na chlorki i obserwację świadczącą o ich obecności. (2 pkt)
- Dlaczego podczas przemywania osadu należy usunąć chlorki? Odpowiedź uzasadnij odpowiednią reakcją. Zapisz ją w postaci jonowej. (2 pkt)
- Dlaczego sącze umieszcza się w roztworze dopiero w ostatnim etapie miareczkowania i z czym związany jest zanik barwy występujący po zakończeniu miareczkowania. (2 pkt)
- Jaką objętość wody destylowanej (wynik podaj z dokładnością do 0,1 cm<sup>3</sup>) można użyć do przemywania, aby w osadzie pozostało co najmniej 99% strąconych jonów wapnia? (4 pkt)

$$K_{so}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,7 \times 10^{-9} \quad E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

Odpowiedzi:

- W trakcie oznaczania zachodzą następujące reakcje:



(1.5 pkt jeśli będą poprawnie zapisane reakcje półkowe ze środowiskiem lub bez, bez reakcji półkowych – 0 pkt)



- $E = E^\circ + (0.059/5)\log([\text{MnO}_4^-][\text{H}]^8/[\text{Mn}^{2+}]) = E^\circ + (0.059/5)\{\log([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]) + 8\log[\text{H}]\} = E^\circ + (0.059/5)\{\log([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]) - (-8\log[\text{H}])\} = E^\circ + (0.059/5)\{\log([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]) - 8\text{pH}\}$

(a) pH = 1:  $E = 1.51 + 0 - (0.059/5) * 8 * 1 = 1.416 \text{ V}$

(b) pH = 2.5:  $E = 1.51 + 0 - (0.059/5) * 8 * 2.5 = 1.274 \text{ V}$

Podwyższenie pH obniża potencjał tego półogniwa.

- $m = (5 \cdot V \cdot C \cdot M)/2 = (5 \cdot 0.015 \text{ dm}^3 \cdot 0.02 \text{ mol/dm}^3 \cdot 40 \text{ g/mol})/2 = 30 \text{ mg}$

gdzie:

m – masa jonów wapnia (g),

V – objętość zużytego KMnO<sub>4</sub> (dm<sup>3</sup>),

C – stężenie molowe KMnO<sub>4</sub> (mol/dm<sup>3</sup>),

M – masa molowa wapnia (g/mol).

- Reakcja z AgNO<sub>3</sub>.  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ . Osad barwy białej ciemniejący w czasie.
- Wg Bielańskiego (1 pkt tylko jeśli równanie będzie zapisane wraz z równaniami półkowymi):  
 $10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}_{\text{aq}}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad /*2$   
 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e \quad /*5$
- Ze względu na wysoki potencjał redoks manganianu(VII) potasu utlenia on sącze, co prowadzi do odbarwienia roztworu.
- Masa wapnia z punktu 3 ( $m'_{\text{Ca}} \rightarrow 99\%$ )  
 $m_{\text{Ca}} \rightarrow 100\%$   
 $m_{\text{Ca}} = (100/99) * m'_{\text{Ca}}$

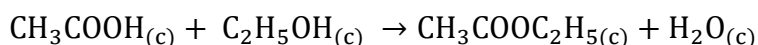
$$\Delta m = m_{Ca} - m'_{Ca}$$

przy przemywaniu wodą destylowaną:  $K_{so} = [Ca][C_2O_4] = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{so}}$   
 $s = n/V \rightarrow V = n/s = \Delta m / (M_{Ca} \cdot s) = (100/99) \cdot m'_{Ca} / (M_{Ca} \cdot \sqrt{K_{so}}) = 145.8 \text{ cm}^3$

Uwaga: W treści zadania błędnie przy podawaniu iloczynu rozpuszczalności pojawił się wzór  $(NH_4)_2C_2O_4$  zamiast  $CaC_2O_4$ . Punkty zostały przyznane w zależności od odpowiedzi udzielonej w tym punkcie zadania.

### Zadanie D (20 pkt)

Korzystając z poniższych danych, oblicz standardową entalpię reakcji -  $\Delta H^\circ_{r,298}$



- Standardowa entalpia spalania

$$\Delta H^\circ_{sp, 298} \text{ CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(c)} \text{ wynosi } -2246,4 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

- Standardowe entalpie tworzenia:

$$\Delta H^\circ_{tw, 298} \text{ CH}_3\text{COOH}_{(c)} \text{ wynosi } -488,3 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]},$$

$$\Delta H^\circ_{tw, 298} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)} \text{ wynosi } -277,4 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]},$$

$$\Delta H^\circ_{tw, 298} \text{ CO}_2 \text{ (g)} \text{ wynosi } -393,3 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]},$$

$$\Delta H^\circ_{tw, 298} \text{ H}_2\text{O}_{(c)} \text{ wynosi } -241,8 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]},$$

Uwaga: (c), (g) oznaczają odpowiednio stan ciekły i gazowy.

Rozwiązanie:

Zadanie można rozwiązać na dwa sposoby – znając związek pomiędzy standardową entalpią reakcji  $\Delta H^\circ_{r,298}$  a standardowymi entalpiami tworzenia reagentów.

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \sum_{i=1}^{s+p} \nu_i \cdot \Delta H^\circ_{tw,i,298} = \sum_{i=1}^p n_i \cdot \Delta H^\circ_{tw,i,298} - \sum_{i=1}^s n_i \cdot \Delta H^\circ_{tw,i,298}$$

Oraz korzystając ze znajomości stechiometrii wymienionych wyżej reakcji.

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \sum_{i=1}^{s+p} \nu_i \cdot \Delta H^\circ_{tw,i,298}$$

Aby skorzystać z powyższego wzoru, brakuje nam  $\Delta H^\circ_{tw,298}$  estru  $CH_3COOC_2H_5_{(c)}$ , którą możemy obliczyć wykorzystując znajomość standardowej entalpii spalania estru.



$$\Delta H_{sp,estru,298}^{\circ} = \sum_{i=1}^{s+p} \nu_i \cdot \Delta H_{tw,i,298}^{\circ} = 4 \cdot \Delta H_{tw,CO_2,298}^{\circ} + 4 \cdot \Delta H_{tw,H_2O,298}^{\circ} - \Delta H_{tw,estru,298}^{\circ}$$

$$\Delta H_{tw,estru,298}^{\circ} = 4 \cdot \Delta H_{tw,CO_2,298}^{\circ} + 4 \cdot \Delta H_{tw,H_2O,298}^{\circ} - \Delta H_{sp,estru,298}^{\circ} = 4 \cdot (-393,3) + 4 \cdot (-241,8) + 2246,4 = -294,0 \text{ kJ}$$

I teraz można już wyliczyć

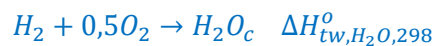
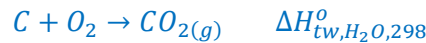
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum_{i=1}^{s+p} \nu_i \cdot \Delta H_{tw,i,298}^{\circ} = \Delta H_{tw,estru,298}^{\circ} + \Delta H_{tw,H_2O,298}^{\circ} - \Delta H_{tw,alk,298}^{\circ} - \Delta H_{tw,kw,298}^{\circ} = -294,0 - 241,8 + 488,3 + 277,4 = 229,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 229,9 \text{ kJ}$$

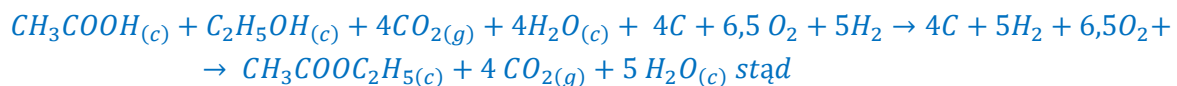
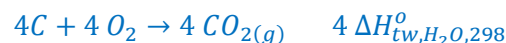
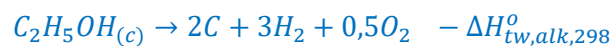
Reakcja jest endotermiczna.

Sposób 2

Po napisaniu wszystkich reakcji



A więc zapisując odpowiednio równania oraz redukując wyrazy podobne otrzymujemy



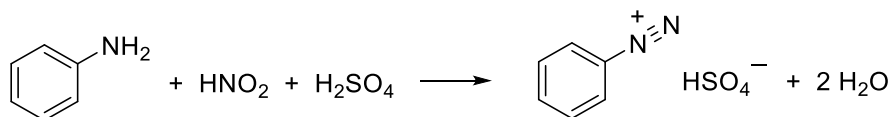
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -\Delta H_{tw,kw,298}^{\circ} - \Delta H_{tw,alk,298}^{\circ} - \Delta H_{sp,estru,298}^{\circ} + 4 \Delta H_{tw,H_2O,298}^{\circ} + 5 \Delta H_{tw,H_2O,298}^{\circ} = 229,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 229,9 \text{ kJ}$$

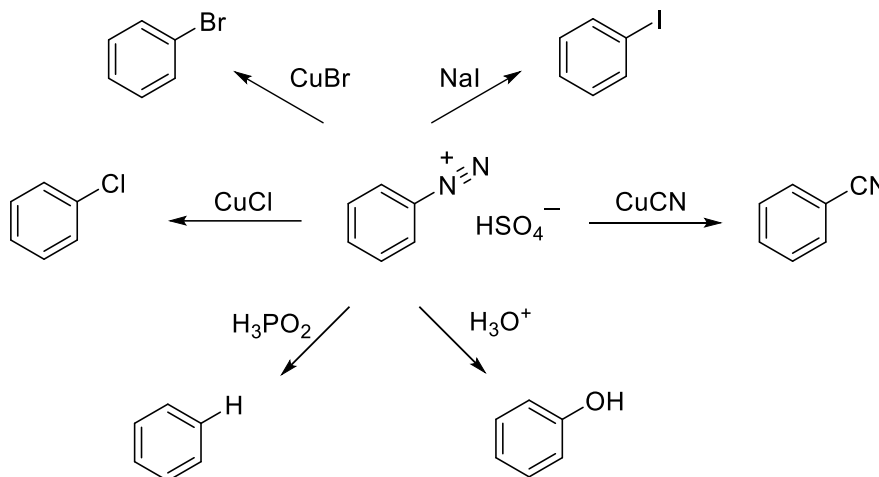
## Zadanie E (20 pkt)

Informacja do zadań:

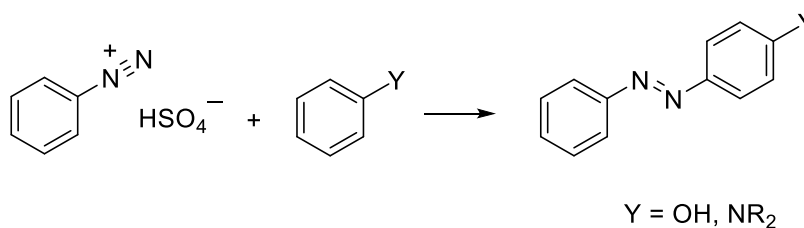
Pierwszorzędowe aminy aromatyczne reagują z kwasem azotowym(III) tworząc trwale sole arenodiazoniowe,  $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ .



Sole arenodiazoniowe są niesłychanie użyteczne w syntezie, ponieważ grupa diazoniowa ( $\text{N}_2^+$ ) może ulec wymianie na różnorodne nukleofile podczas reakcji substytucji.



Sole arenodiazoniowe ulegają reakcji sprzęgania z zaktywowanymi pierścieniami aromatycznymi, dając barwne azowiązki,  $\text{Ar-N=N-Ar}'$ .



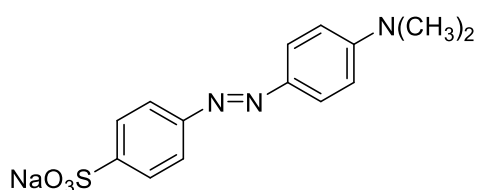
„Chemia organiczna” J. McMurry

Zad.1

Zaproponuj syntezę kwasu 4-bromobenzoesowego wychodząc z benzeny oraz stosując w pewnym momencie reakcje podstawienia diazoniowego. (5 pkt)

Zad. 2

Oranż metylowy jest barwnikiem azowym szeroko stosowanym jako wskaźnik pH. Zaproponuj jego syntezę wychodząc z benzeny. (6 pkt)





Zad.3

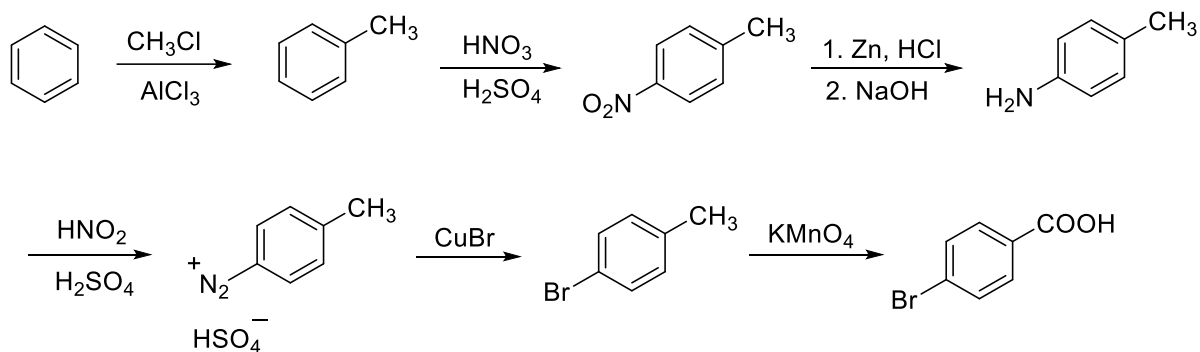
Wiązanie azowe w związku azowym ulega rozerwaniu pod wpływem chlorku cyny(II), przy czym tworzą się dwie aminy.

a) Jaką budowę ma związek azowy, który ulega rozszczepieniu na 3-bromo-4-aminotoluen i 2-metylo-4-aminofenol? (2 pkt)

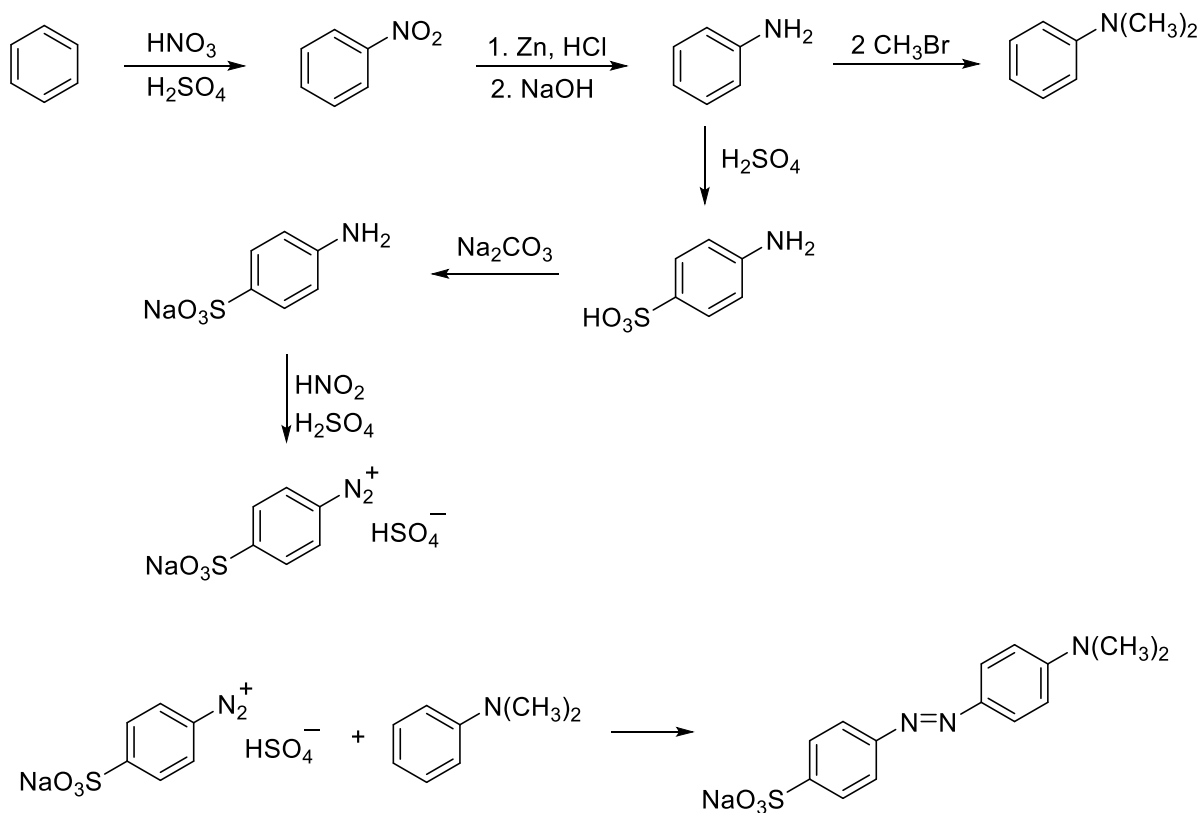
b) Przedstaw metodę syntezy tego związku azowego z benzenu. (7 pkt)

Odp.

Zad. 1

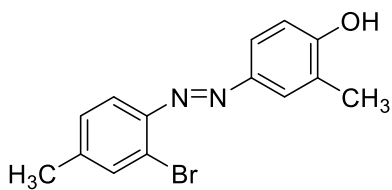


Zad.2



Zad. 3

a)



b)

