


LIX Ogólnopolski Konkurs Chemiczny  
im. prof. Antoniego Swinarskiego

ETAP REJONOWY 14 stycznia 2023 r.

## Układ okresowy pierwiastków chemicznych



UNIWERSYTET  
MIKOŁAJA KOPERNIKA  
W TORUNIU  
Wydział Chemii

1																	18	
1	1 H wodór 1,01																	2 He hel 4,00
2	3 Li lit 6,94	4 Be beryl 9,01											5 B bor 10,81	6 C węgiel 12,01	7 N azot 14,01	8 O tlen 16,00	9 F fluor 19,00	10 Ne neon 20,18
3	11 Na wodór 22,99	12 Mg magnez 24,31											13 Al glin 26,98	14 Si krzem 28,09	15 P fosfor 30,97	16 S siarka 32,07	17 Cl chlor 35,45	18 Ar argon 39,95
4	19 K potas 39,10	20 Ca wapń 40,08	21 Sc skand 44,96	22 Ti tytan 47,87	23 V wanad 50,94	24 Cr chrom 52,00	25 Mn mangan 54,94	26 Fe żelazo 55,85	27 Co kobalt 58,93	28 Ni nikiel 58,69	29 Cu miedź 63,55	30 Zn cynk 65,34	31 Ga gal 69,72	32 Ge german 72,64	33 As arsen 74,92	34 Se selen 78,96	35 Br brom 79,90	36 Kr krypton 83,80
5	37 Rb rubid 85,47	38 Sr stront 87,62	39 Y itr 88,91	40 Zr cyrkon 91,22	41 Nb niob 92,91	42 Mo molibden 95,94	43 Tc technet 97,91	44 Ru ruten 101,07	45 Rh rod 102,91	46 Pd pallad 106,42	47 Ag srebro 107,87	48 Cd kadm 112,41	49 In ind 114,82	50 Sn cyna 118,71	51 Sb antymon 121,76	52 Te tellur 127,60	53 I jod 126,90	54 Xe ksenon 131,29
6	55 Cs cez 132,91	56 Ba bar 137,33	57 La lantan 138,91	72 Hf hafn 178,49	73 Ta tantal 180,95	74 W wolfram 183,84	75 Re ren 186,21	76 Os osm 190,23	77 Ir iryd 192,22	78 Pt platyna 195,08	79 Au złoto 196,97	80 Hg rtęć 200,59	81 Tl tal 204,38	82 Pb ołów 207,2	83 Bi bismut 208,98	84 Po polon 208,98	85 At astat 209,99	86 Rn radon 222,02
7	87 Fr frans 223,02	88 Ra rad 226,03	89 Ac aktyn 227,03	104 Rf rutherford 267,1	105 Db dubn 268,1	106 Sg seaborg 271,1	107 Bh bohr 270,1	108 Hs has 277,1	109 Mt meitner 278,2	110 Ds darmstadt 281,2	111 Rg roentgen 281,2	112 Cn kopernik 285	113 Nh nihonium 286	114 Fl flerowium 289	115 Mc moscovium 289	116 Lv livermorium 292	117 Ts tennessine 294	118 Og oganeson 294
			Lantanowce															
			58 Ce cer 140,17	59 Pr prazeodym 140,91	60 Nd neodym 144,24	61 Pm promet 144,91	62 Sm samar 150,36	63 Eu europ 151,25	64 Gd gadolin 157,25	65 Tb terb 158,93	66 Dy dysproz 162,50	67 Ho holm 164,93	68 Er erb 167,26	69 Tm tul 168,94	70 Yb iterb 173,04	71 Lu lutet 174,97		
			Aktynowce															
			90 Th tor 232,04	91 Pa protaktyn 231,04	92 U uran 238,03	93 Np neptun 237,05	94 Pu pluton 244,06	95 Am ameryk 243,06	96 Cm kiur 247,07	97 Bk berkel 247,07	98 Cf kaliforn 251,08	99 Es einstein 252,09	100 Fm ferm 257,10	101 Md mendelew 258,10	102 No nobel 259,10	103 Lr lorens 262,11		

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

### Zadanie A (20 pkt)

- Atom o konfiguracji elektronowej  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$  traci trzy elektrony. Jaka będzie konfiguracja elektronowa powstałego jonu? (1 pkt)
- Pytanie dotyczy reakcji półspalania metanu.
  - Napisz zbilansowane równanie tej reakcji. (1 pkt)
  - Podaj typ hybrydyzacji węgla w substracie i produkcie reakcji. (1 pkt)
  - Napisz wzór elektronowy (kropkowo-kreskowy) cząsteczki produktu tej reakcji zawierającego węgiel. (1 pkt)

3. Roztwór kwasu hydroksooctowego o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jest zdysocjowany w 3%.
- Stopień dysocjacji roztworu tego kwasu o stężeniu  $0,4 \text{ mol/dm}^3$  będzie mniejszy, większy czy taki sam? (1 pkt)
  - Oblicz stopień dysocjacji roztworu tego kwasu o stężeniu  $0,4 \text{ mol/dm}^3$  i wyraż go w procentach (3 pkt).
4. W karcie odpowiedzi do zadania A przedstawiono krzywą miareczkowania  $5 \text{ cm}^3$  roztworu HCl roztworem NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
- Oblicz na podstawie przedstawionego wykresu stężenie roztworu HCl. (2 pkt)
  - Narysuj (na tym samym wykresie), jak będzie wyglądała krzywa miareczkowania roztworem NaOH ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) próbki roztworu kwasu solnego o objętości  $10 \text{ cm}^3$ , zawierającej taką samą liczbę moli HCl jak w próbce opisanej wyżej. (2 pkt)
5. Stosunek aktywności dwóch radionuklidów A i B w czasie  $t=0$  wynosił 4:1. Po dwóch godzinach stosunek aktywności A/B wynosił 2:1.
- Który z nuklidów (A czy B) ma dłuższy czas połowicznego rozpadu? (1 pkt)
  - Jeśli czas połowicznego rozpadu A równy jest 20 minut, ile wynosi czas połowicznego rozpadu nuklidu B? (3 pkt)
6. Standardowa siła elektromotoryczna ogniwa poniżej (M oznacza pewien metal) wynosi  $0,940 \text{ V}$ .
- $$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{M}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{M}^{2+}(\text{aq})$$
- Dwukrotne zwiększenie stężenia  $\text{Ag}^+$  spowoduje zwiększenie siły elektromotorycznej ogniwa, jej zmniejszenie czy też SEM pozostanie bez zmian? (1 pkt)
  - Jeśli  $E^0$  reakcji:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$  wynosi  $0,799 \text{ V}$ , ile będzie wynosił potencjał  $E^0$  reakcji półowkowej:  $\text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}(\text{s})$ ? (3 pkt)

### Odpowiedzi:

1. Odp:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$



3. a) mniejszy

b)  $\alpha < 0,05$ , zatem można skorzystać ze wzoru uproszczonego  $K_d = \alpha^2 c_0$

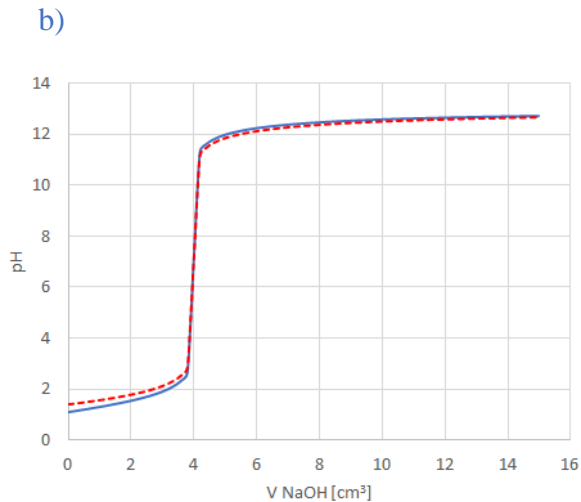
Zatem:  $K_d = \alpha_1^2 c_1 = \alpha_2^2 c_2$

$$\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^2 = \frac{c_2}{c_1}$$

Stąd  $\alpha_1/\alpha_2 = 2$  i  $\alpha_2 = 1,5\%$

Zastosowanie równanie pełnego i rozwiązanie równania kwadratowego daje podobny wynik.

4. Odp: a)  $c_{\text{HCl}} = 0,08 \text{ mol/dm}^3$ .



5. Odp: a) Dłuższy czas połowicznego rozpadu ma B

b)  $t_{1/2} = 24 \text{ min}$

6. a) zwiększenie

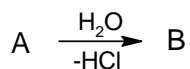
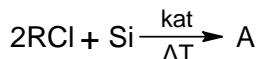
b)  $E^0 = -0,141 \text{ V}$

### Zadanie B (20 pkt)

- Zaproponuj sposób otrzymywania kwasu krzemowego (IV) z tlenku krzemu(IV) (podaj równanie/a reakcji i warunki, w jakich zachodzi/zachodzą). (2 pkt)
- Ortoklaz o wzorze ogólnym  $\text{KAlSi}_x\text{O}_8$  zawiera 30,3% wag. krzemu. Ile wynosi x? Zapisz wzór tlenkowy tego minerału. (2 pkt)
- Oblicz, ile gramów krzemu można otrzymać w reakcji  $\text{SiO}_2$  z magnezem, jeśli użyto po 100 g każdej z tych substancji. (2 pkt)
- Węgiel, krzem i german leżą w tej samej grupie.
  - Uszereguj powyższe pierwiastki pod względem a) elektroujemności, b) pierwszej energii jonizacji. (2 pkt)
  - Wyjaśnij, dlaczego  $\text{CO}_2$  jest w temperaturze pokojowej gazem, a  $\text{SiO}_2$  – ciałem stałym. (2 pkt)
  - Wyjaśnij, dlaczego diament jest izolatorem, a krzem i german o podobnej strukturze krystalicznej są półprzewodnikami (2 pkt)
  - Zastąpienie krzemu borem o zawartości zaledwie kilku ppm skutkuje znacznym wzrostem przewodności elektrycznej w porównaniu z czystym krzemem. Wyjaśnij, dlaczego. Jaki typ półprzewodnika otrzymuje się w ten sposób? (2 pkt)
- Krzem wytwarza się najczęściej przez prażenie  $\text{SiO}_2$  z węglem w piecu elektrycznym w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ . Wytwarzany w ten sposób krzem nie jest wystarczająco czysty dla przemysłu elektronicznego. Krzem o wysokiej czystości może być wytwarzany m.in. z silanu lub jego pochodnych. W jednej z takich metod otrzymany wcześniej zanieczyszczony krzem ogrzewany jest z chlorowodorem w temp.  $300^\circ\text{C}$  tworząc trichlorosilan. Trichlorosilan po oczyszczeniu przez destylację frakcyjną redukuje się wodorem powodując osadzanie krzemu na

powierzchni włókien z ultraczystego krzemu. Powstający w tym procesie chlorowódor może być użyty ponownie do procesu otrzymywania trichlorosilanu. Napisz zbilansowane równania wymienionych reakcji. Podaj stopnie utlenienia wszystkich pierwiastków w cząsteczce trichlorosilanu. (4 pkt)

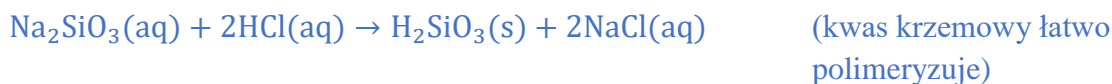
6. Silikony są ważnymi polimerami syntetycznymi, które znajdują szerokie zastosowanie ze względu na ich obojętność chemiczną i charakter hydrofobowy. Wytwarza je się w następującym procesie:



Zapisz wzory związku A oraz polimeru liniowego B (wzór strukturalny). (2 pkt)

### Odpowiedzi:

- 1) Na przykład:



- 2)  $x = 3$ ;  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

- 3)  $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$

$$M_{\text{SiO}_2} = 60,1; M_{\text{Mg}} = 24,3$$

Magnez jest w nadmiarze, zatem ze 100g  $\text{SiO}_2$  można uzyskać 46,8 g Si

- 4) a) W zależności od źródeł, elektroujemność germanu jest większa bądź równa elektroujemności krzemu. Anomalia ta spowodowana jest słabszym ekranowaniem elektronów na powłoce d. Poprawna jest zatem kolejność  $\text{Si} \leq \text{Ge} < \text{C}$ , ale uznawana była też odpowiedź zgodna z tendencją w grupie, tj malejąca ze wzrostem promienia atomowego ( $\text{Ge} < \text{Si} < \text{C}$ )  
Pierwsza energia jonizacji:  $\text{Ge} < \text{Si} < \text{C}$

b) W odróżnieniu od węgla, krzem nie tworzy z tlenem stabilnych wiązań  $\pi$  (większy rozmiar – dłuższe wiązania, brak efektywnego nakładania się orbitali p).  $\text{CO}_2$  występuje zatem w postaci pojedynczych cząsteczek, a oddziaływania między nimi są słabe. W  $\text{SiO}_2$  występują wiązania kowalencyjne tworzące sieć tetraedryczną, gdzie każdy atom tlenu łączy się z dwoma atomami krzemu.  $\text{SiO}_2$  nie występuje zatem praktycznie w postaci pojedynczych cząsteczek, a tworzy złożoną strukturę 3D. Do otrzymania pełnej liczby punktów należało podać przyczynę tego faktu.

c) Z powodu mniejszego rozmiaru atomów węgla (brak powłoki d w odróżnieniu od krzemu i germanu) elektrony walencyjne są silniej przyciągane przez jądro. Tym samym również szerokość przerwy energetycznej między poziomem walencyjnym a poziomem przewodnictwa jest większa – zbyt duża, żeby elektrony mogły się znaleźć na tym poziomie energetycznym i stać się nośnikami prądu.

Wyjaśnienie: diament, german, krzem tworzą kryształy kowalencyjne (kowalენტne). W bliskiej odległości między atomami zewnętrzne elektrony zaczynają oddziaływać między sobą

(zewewnętrzne powłoki elektronowe częściowo się pokrywają). Oddziaływanie elektronów z sąsiednich atomów powoduje, że poziomy energetyczne swobodnych atomów rozszczepiają się tworząc zbiór blisko leżących poziomów – tzw. pasma energetyczne. Poszczególne pasma energetyczne są oddzielone od siebie pasmem wzbronionym (przerwą energetyczną). Najwyższe, całkowicie lub częściowo wypełnione elektronami pasmo to pasmo walencyjne, a kolejne wyższe nazywamy pasmem przewodnictwa. W izolatorach szerokość przerwy energetycznej jest bardzo duża i przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jest praktycznie niemożliwe. W półprzewodnikach szerokość przerwy energetycznej jest mniejsza i w temperaturze pokojowej (a zwłaszcza w podwyższonej) część elektronów walencyjnych uzyskuje odpowiednie energie i znajduje się w pasmie przewodzenia stając się nośnikami prądu.

Uznawano lub częściowo uznawano odpowiedzi, wyjaśniające związek między swobodą poruszania się elektronów a siłą ich wiązania.

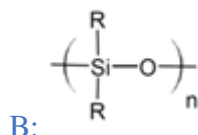
d) Bor ma o jeden elektron walencyjny mniej niż krzem, zatem ma tendencję do wychwytywania elektronu z sąsiedniego atomu krzemu aby uzupełnić cztery wiązania kowalencyjne. Zatem atom boru wprowadza do systemu dziurę, która – tak samo jak elektron – jest nośnikiem prądu. Otrzymujemy w ten sposób półprzewodnik typu p (positive - dodatni).

5) Równania reakcji:



Stopnie utlenienia: Si: +IV; Cl: -I; H: -I

6) A:  $\text{R}_2\text{Cl}_2\text{Si}$



### Zadanie C (20 pkt)

Oblicz stężenia wszystkich jonów, jeśli do  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  dodano:

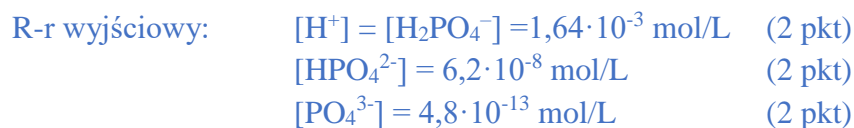
a)  $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  (12 pkt)

b)  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  (8 pkt)

$K_{A1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{A2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{A3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$

(Uwaga: w treści błędnie opisano podane wartości stałych dysocjacji jako  $pK_A$  – błąd skorygowano w trakcie zawodów.)

## Odpowiedzi:



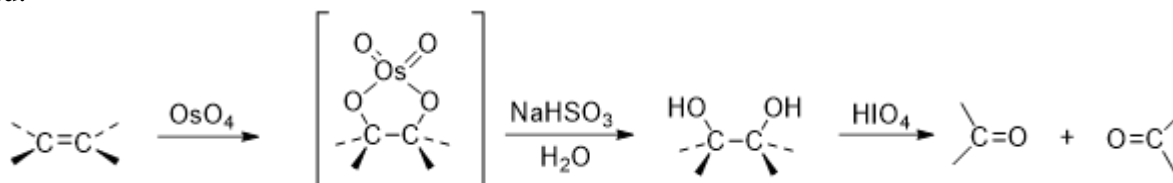
Uwaga: punkty były przyznawane automatycznie, jeśli w dalszych obliczeniach były użyte poprawne stężenia wyjściowe.

- a)  $[H^+] = [H_2PO_4^-] = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  (2 pkt)  
 $[HPO_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$  (2 pkt)  
 $[PO_4^{3-}] = 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$  (2 pkt)
- b)  $[H^+] = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  (2 pkt)  
 $[H_2PO_4^-] = 9,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  (4 pkt)  
 $[Na^+] = 4,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  (2 pkt)

Uwaga: Wyżej wymienione jony nie są wszystkimi jonami, które występują w roztworze, natomiast obliczenia tych jonów były oceniane, jako wystarczające do uzyskania kompletu punktów.

## Zadanie D (20 pkt)

Hydroksylowanie alkenu (przyłączenie grupy OH do każdego z dwóch alkenowych atomów węgla) można dokonać w reakcji alkenu z tetratlenkiem osmu ( $OsO_4$ ). Reakcja zachodzi ze stereochemią *syn* i daje jako produkt 1,2-dialkohol (diol). Hydroksylowanie alkenu przebiega przez pośredni cykliczny osmian, który w następnym etapie rozszczepia się roztworem wodosiarczanu(IV) sodu.



1,2-Diole ulegają oksydacyjnemu rozszczepieniu w reakcji z kwasem jodowym(VII) tworząc związki karbonylowe.

Bezpośrednie rozszczepienie alkenów prowadzące do różnych związków karbonylowych można przeprowadzić w reakcji z ozonem lub manganianem(VII) potasu w środowisku kwaśnym. Efektem sekwencji reakcji ozonolizy i redukcji metalicznym cynkiem w kwasie octowym jest rozszczepienie wiązania podwójnego i przyłączenie atomu tlenu do każdego z atomów węgla alkenu. W zależności od budowy alkenu mogą powstawać ketony i/lub aldehydy. Rozszczepienie alkenu manganianem(VII) potasu prowadzi również do powstania produktów zawierających grupę karbonylową - jeżeli przy wiązaniu podwójnym znajduje się atom wodoru, to powstają kwasy karboksylowe; jeżeli dwa atomy wodoru są obecne na jednym atomie węgla, tworzy się  $CO_2$ .

„Chemia organiczna 2” J. McMurry

1. Podaj wzory półstrukturalne alkenów, które w reakcji ozonolizy, a następnie redukcji cynkiem dają odpowiednio:

- etanal i cyklopentanon,
- propanon,
- metanal i butanon,
- 2-metylopropanal i 3-metylobutanal. (4 pkt)

2. Pewien węglowodór A o wzorze  $C_7H_{14}$  reaguje z 1 molem wodoru na katalizatorze palladowym dając związek B. Węglowodór A w reakcji z  $OsO_4$  daje diol C. Pod wpływem utleniania  $KMnO_4$  w środowisku kwaśnym związek A daje 2 produkty. Jeden z nich można zidentyfikować jako kwas propanowy, drugi zaś jako keton D.

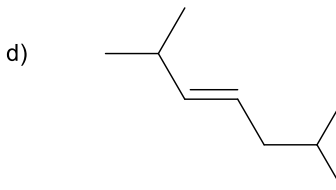
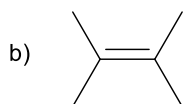
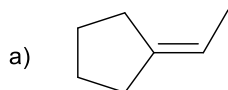
Napisz ogólne schematy równań wszystkich reakcji i podaj wzory półstrukturalne i nazwy systematyczne związków organicznych A, B, C i D. (8 pkt)

3. Jakie produkty powstaną w wyniku hydroksylowania 4,4-dimetylocyklopentenu przy użyciu  $OsO_4$ , i następnie w reakcji oksydacyjnego rozszczepienia z użyciem  $HIO_4$ ? Podaj wzory półstrukturalne produktów obu reakcji. (3 pkt)

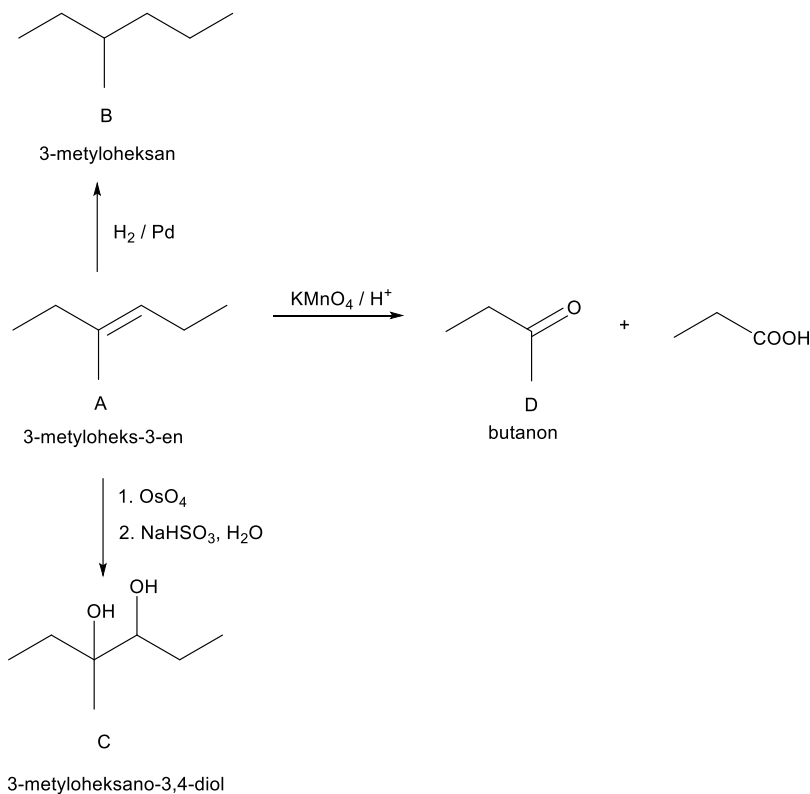
4. Podaj wzory półstrukturalne produktów sekwencji reakcji ozonolizy i redukcji cynkiem dwóch izomerycznych cyklicznych dienów o wzorze  $C_6H_8$ . (5 pkt)

## Odpowiedzi

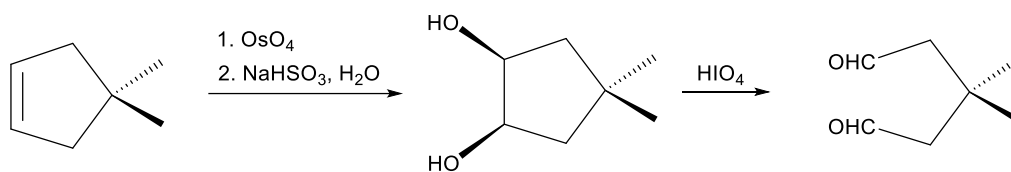
1.



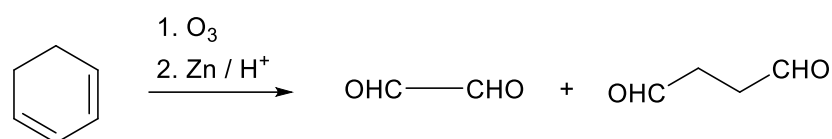
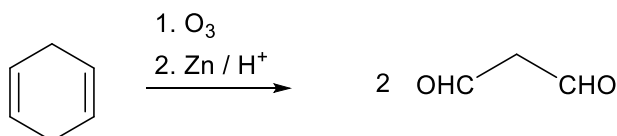
2.



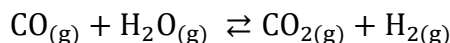
3.



4.

**Zadanie E (20 pkt)**

Dana jest następująca reakcja chemiczna:



Korzystając z poniższych danych oblicz:

- Standardową entalpię reakcji w temp. 298 K (6 pkt)
- Czy reakcja jest reakcją egzoenergetyczną? Odpowiedź uzasadnij. (2 pkt)

W zbiorniku o stałej objętości zmieszano po 1 molu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  (pary wodnej) i zainicjowano reakcję w temp. 298 K.

- Podaj skład mieszaniny po osiągnięciu stanu równowagi (12 pkt)

	$\Delta H_{\text{tw},298}^0$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$K_x$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241,80	$6,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{CO}_2$	-393,51	
$\text{CO}$	-110,50	

Uwaga:  $K_x$  jest stałą równowagi wyrażoną przez ułamki molowe reagentów.

**Odpowiedzi:**

- 41,21 kJ/mol
- Egzoenergetyczna ( $\Delta H < 0$ ). Odpowiedź bez podania uzasadnienia nie była punktowana.
- Skład mieszaniny po osiągnięciu równowagi: 1,85 mol  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,15 mol  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$  Uznawano każdy poprawny schemat rozwiązania, prowadzący do w.w. wyniku.