

LIX Ogólnopolski Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego

ETAP FINAŁOWY – CZĘŚĆ TEORETYCZNA 10 marca 2023 r.

Stała gazowa $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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)

- Przeprowadzono elektrolizę 1 dm^3 roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) zakwaszonego kwasem siarkowym(VI) w temperaturze 25°C , używając elektrod platynowych. Elektrolizę prowadzono przy natężeniu prądu równym $0,2 \text{ A}$. W trakcie elektrolizy zaobserwowano wydzielanie się gazu na jednej z elektrod. Po 30 minutach roztwór odbarwił się całkowicie.
 - Napisz reakcje półwkowe zachodzące na elektrodach podczas elektrolizy oraz sumaryczne równanie reakcji (2pkt).
 - Jaka objętość gazu wydzielila się na anodzie w czasie elektrolizy? ($p = 1013 \text{ hPa}$) (4 pkt)
 - Jakie było stężenie molowe CuSO_4 w roztworze poddanym elektrolizie? (4 pkt)
 - Zapisz równania reakcji elektrodowych, które by zachodziły, gdyby w procesie elektrolizy zastosowano elektrody miedziane. (4 pkt)

Reakcja półwkowa	E^0 [V]	Reakcja półwkowa	E^0 [V]
$2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,000	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	1,229
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0,518	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{aq})$	0,401
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0,337	$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s})$	1,188

- Elektrolizę stosuje się m.in. w galwanotechnice do nanoszenia powłok metalicznych na inny metal. Do dekoracyjnego chromowania zastosowano roztwór zawierający jony Cr^{3+} . Jak długo należy prowadzić proces, żeby pokryć $0,5 \text{ m}^2$ powierzchni warstewką chromu o grubości $10 \mu\text{m}$ przy natężeniu 21 A ? Gęstość metalicznego chromu wynosi $7,2 \text{ g/cm}^3$. (6 pkt)

Zadanie B (20 pkt)

Podczas oznaczania zawartości jonów nadtlenkowych w $\text{BaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ $0,1500 \text{ g}$ tego preparatu wprowadzono do erlenmeyerki i dodano 20 cm^3 wody. Następnie roztwór zakwaszono 25 cm^3 roztworem HCl o stężeniu 3 mol/dm^3 i przeprowadzono miareczkowanie zużywając $16,00 \text{ cm}^3$ $0,0205 \text{ M}$ roztworu KMnO_4 .

- Podaj równania reakcji związane z 1. dodatkiem kwasu solnego oraz 2. miareczkowaniem roztworem KMnO_4 . Dla reakcji redoks **obowiązkowo** podaj reakcje półwkowe (6 pkt).

- 2) Oblicz zawartość procentową jonów nadtlenkowych w preparacie i porównaj ją z wartością teoretyczną (5 pkt).
- 3) Dla tlenu w jonie nadtlenkowym oraz ponadtlenkowym określ stopnie utlenienia. Zapisz wzór jonu nadtlenkowego oraz ponadtlenkowego (2 pkt).
- 4) Dla analizowanego produktu przeprowadzono próbę jego właściwości utleniających. Próbkę preparatu zadano kwasem siarkowym(VI), osad odsączono, a do przesączu dodano metaliczne żelazo i następnie kilka kropli roztworu tiocyjanianu amonu. Zaobserwowano czerwone zabarwienie.
- Zidentyfikuj osad i zapisz odpowiednią reakcję (1 pkt)
 - Zapisz reakcję przesączu z metalicznym żelazem. (3 pkt)
 - Zapisz reakcję prowadzącą do czerwonego zabarwienia i zidentyfikuj ten produkt. Narysuj ten produkt i określ liczbę koordynacyjną dla żelaza. (3 pkt)
- Dla reakcji redoks **obowiązkowo** podaj reakcje połówkowe.

Zadanie C (20 pkt)

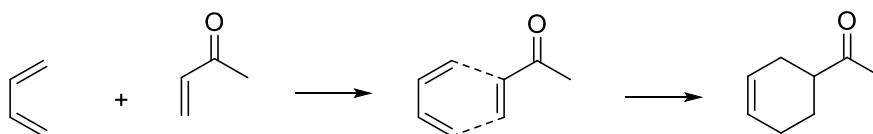
Oblicz rozpuszczalność $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w roztworze wodnym o $\text{pH} = 7,0$.

($\text{pK}_{\text{SO}_4} = 26$; $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,1$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 7,2$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 12,1$)

Zadanie D (20 pkt)

1. Reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera

W 1950 r. Otto Diels i Kurt Alder zostali uhonorowani nagrodą Nobla z chemii za opisanie niezwykle użytecznej w syntezie organicznej reakcji, polegającej na addycji podstawionego alkenu do sprzężonego dienu, w wyniku której powstaje węglowodór cykliczny (stąd nazwa reakcji). Na przykład 1,3-butadien reagujący z 3-buten-2-onem daje jako produkt reakcji keton 3-cykloheksenylo-metylowy.

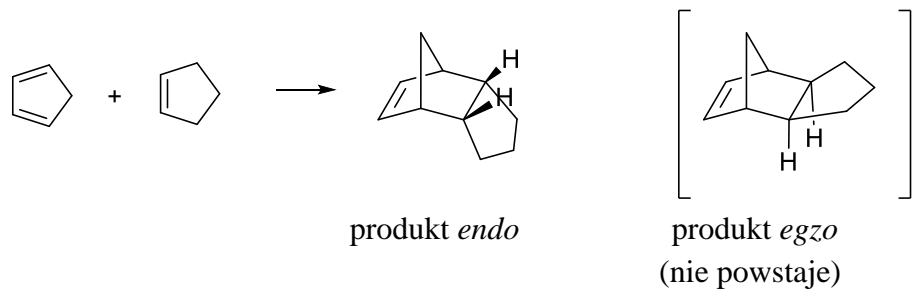


cykliczny stan przejściowy

W stanie przejściowym dwa atomy węgla alkenu oraz dwa atomy węgla C1 i C4 dienu zmieniają swoją hybrydyzację z sp^2 na sp^3 i tworzą dwa wiązania pojedyncze. Atomy węgla C2 i C3 w dienie zachowują swoją hybrydyzację sp^2 i tworzą pomiędzy sobą wiązanie podwójne w powstającym cykloheksenie.

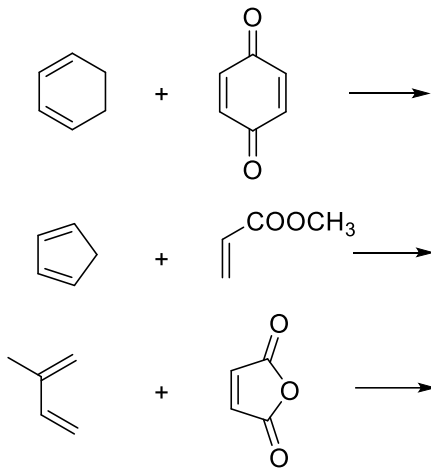
Cechy charakterystyczne reakcji Dielsa-Aldera:

- alken określany mianem dienofila zawiera grupę wyciągającą elektrony (taki jest najbardziej reaktywny),
- dien musi mieć konformację *s-cis*,
- dien i dienofil w stanie przejściowym przyjmują takie ułożenie, że produktem powstającym w przewadze jest izomer *endo*, a nie jego analog izomer *egzo*.

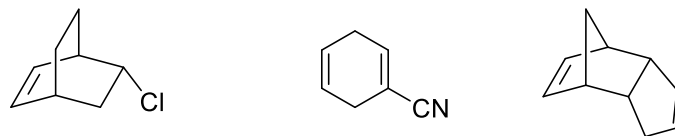


„Chemia organiczna” J. McMurry

a) Podaj produkty poniższych reakcji Dielsa-Aldera. (5 pkt)



b) Podaj substraty (dieny i dienofile) w reakcjach, w których można otrzymać poniższe produkty. (6 pkt)



2. Zidentyfikuj węglowodory A, B, C i D o wzorze sumarycznym C_6H_{10} na podstawie poniższych informacji:

- związki A i B reagują w reakcji Dielsa-Aldera tworząc 10-członowy produkt bicykliczny,
- związki A i C po całkowitym uwodornieniu dają produkty o wzorze C_6H_{12} , a związki B i D – produkty o wzorze C_6H_{14} ,
- produktem ozonolizy (1. O_3 , 2. Zn/H^+) związku C jest $CH_3COCH_2CH_2CH_2CHO$,
- związek D przyłącza wodę wobec H_2SO_4 i $HgSO_4$ dając tylko jeden produkt, a także związek D reaguje z $NaNH_2$.

Napisz równania wszystkich reakcji wymienionych w zadaniu stosując wzory półstrukturalne (grupowe/szkieletowe) związków. Podaj nazwy systematyczne związków A, B, C i D. (9 pkt)

Zadanie E (20 pkt)

Nikiel posiada szereg izotopów, spośród których ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni (1,14%), ^{62}Ni (3,63%) i ^{64}Ni (0,93%) są stabilne. Izotopy niklu o liczbie masowej większej niż 65 są emiterami β^- a izotopy o liczbie masowej mniejszej niż 58 emitują pozytony.

Izotop ^{63}Ni emituje promieniowanie beta minus i jest stosowany jako źródło promieniowania m.in. w detektorach wychwyty elektronów (ECD). Detektory te są powszechnie stosowane do wykrywania związków zawierających m.in. fluor i chlor.

Miarą aktywności promieniotwórczej (A) jest bekerel (Bq). Próbka ma aktywność 1 Bq, gdy zachodzi w niej jeden rozpad promieniotwórczy na sekundę ($A = \lambda \cdot N$, gdzie N – liczba atomów, λ – stała rozpadu, wyrażona w s^{-1})

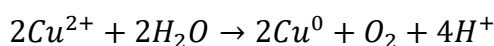
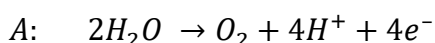
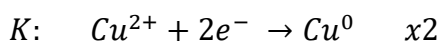
Pytania:

- Wiedząc, że średnia masa atomowa niklu wynosi 58,69 u, oblicz zawartość procentową ^{58}Ni i ^{60}Ni . (3 pkt)
 - Rzeczywista zawartość izotopów ^{58}Ni i ^{60}Ni wynosi odpowiednio 68,08 i 26,22%. Skąd, twoim zdaniem, bierze się różnica między tymi wynikami a wartościami obliczonymi przez ciebie? (1 pkt)
- Napisz równanie rozpadu izotopu ^{63}Ni . (2 pkt)
 - Wyjaśnij, dlaczego detektor ECD wykrywa związki zawierające halogeny czy grupy nitrowe, a jest relatywnie nieczuły na alkohole czy węglowodory. (2 pkt)
 - W detektorze znajduje się źródło ^{63}Ni o aktywności 370 MBq. Jaki jest czas połowicznego rozpadu ^{63}Ni , jeśli po 33 miesiącach aktywność źródła wynosiła 363 MBq? Jakiej masie ^{63}Ni odpowiada aktywność 370 MBq? (6 pkt)
- W próbce meteorytu stwierdzono obecność 0,08 g ^{59}Ni i 5,04 g ^{59}Co . Zakładając, że ^{59}Co powstał wyłącznie z rozpadu ^{59}Ni , oblicz wiek meteorytu. $T_{1/2}^{59}\text{Ni}$ wynosi 76000 lat. (4 pkt)
- Jaki izotop powstaje w wyniku rozpadu ^{57}Ni ? (2 pkt)

PRZYKŁADOWE ROZWIĄZANIA

Zadanie A

1a



1b

$$\text{Wzór: } m = k \cdot I \cdot t$$

$$k = \frac{M}{n \cdot F}; \quad k = \frac{31,999 \frac{g}{mol}}{4 \cdot 96484 \frac{C}{mol}} = 8,291 \cdot 10^{-5} \frac{g}{C}$$

$$m = 8,291 \cdot 10^{-5} \frac{g}{C} \cdot 0,2A \cdot 1800s = 0,0298 \text{ g}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,0298}{31,999} mol \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298,13 K = 2,28 \cdot 10^{-5} m^3 = 22,8 cm^3$$

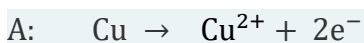
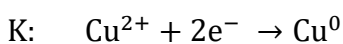
1c

$$k = \frac{M}{n \cdot F}; \quad k = \frac{63,546 \frac{g}{mol}}{2 \cdot 96484 \frac{C}{mol}} = 3,29 \cdot 10^{-4} \frac{g}{C}$$

$$m = 3,29 \cdot 10^{-4} \frac{g}{C} \cdot 0,2A \cdot 1800s = 1,186 \text{ g}$$

$$n = \frac{1,186 \text{ g}}{63,546 \frac{g}{mol}} = 1,866 \cdot 10^{-3}; \quad c_m = \frac{1,866 \cdot 10^{-3} mol}{1 dm^3} = 1,866 \cdot 10^{-3} M$$

1d



2.

$$V_{Cr} = 0,5 m^2 \cdot 1 \cdot 10^{-5} m = 5 \cdot 10^{-6} m^3 = 5 cm^3$$

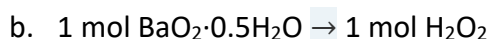
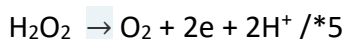
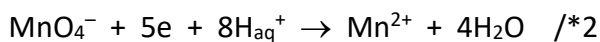
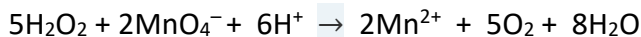
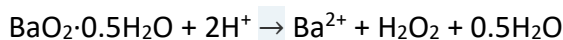
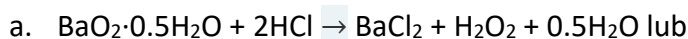
$$m_{Cr} = 5 cm^3 \cdot 7,2 \frac{g}{cm^3} = 36 \text{ g}$$

$$k = \frac{M}{n \cdot F}; \quad k = \frac{51,996 \frac{g}{mol}}{3 \cdot 96484 \frac{C}{mol}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{g}{C}$$

$$t = \frac{m}{k * I} = \frac{36 \text{ g}}{1,8 \cdot 10^{-4} \frac{g}{C} \cdot 21 A} = 9523,8 s = 158,7 \text{ min}$$

Zadanie B

1.

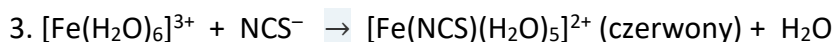
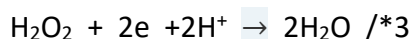
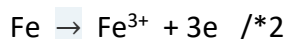
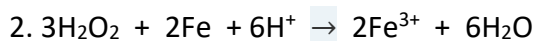
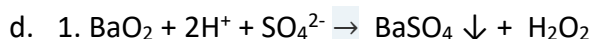
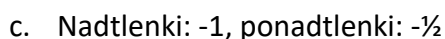


$$m = 5/2 * C * V * M$$

$$M(\text{BaO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}) = 178.33 \text{ g/mol}; \quad M(\text{O}_2^{2-}) = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{Wartość teoretyczna: } 32/178.33 * 100\% = \mathbf{17.94\%}$$

$$\text{Wartość faktyczna: } 100 * (5CVM) / (2m_{\text{naważki}}) = \mathbf{17.49\%}$$



Uznawane było każde równanie pokazujące, że powstaje kompleks z tiocyjanianami, bez względu na ilość tiocyjanianów podanych w produkcie.

Zadanie C

Jeśli iloczyn rozpuszczalności soli Me_mA_n opisuje wyrażenie $K_{SO} = [\text{Me}]^m[\text{A}]^n$ wówczas wygodnie jest skorzystać z zależności:

$$S^{(m+n)} = \frac{K_{SO}}{m^m n^n} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_p}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_p} K_{a_{p-1}}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a_p} K_{a_{p-1}} K_{a_{p-2}}} + \dots \right)^n$$

Gdzie S jest rozpuszczalnością molową,

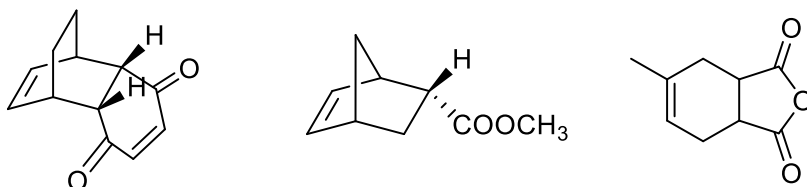
$$\text{a } K_{a_p} = \frac{K_w}{K_{b1}}; \quad K_{a_{p-1}} = \frac{K_w}{K_{b2}}; \quad \dots$$

ostatecznie $S = 4.48 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

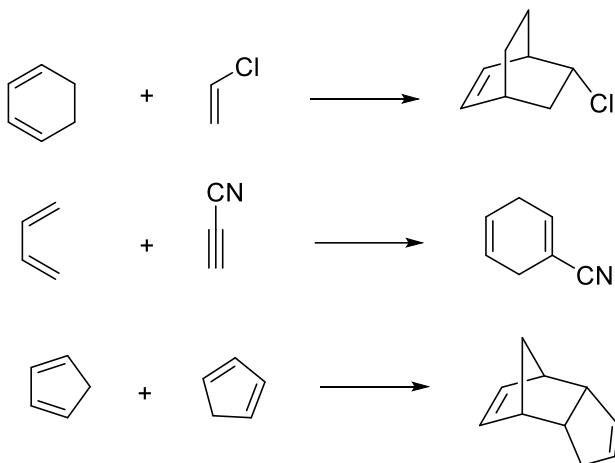
Zadanie D

1.

a) Maksymalna liczba punktów przyznana za prawidłowo narysowane struktury z zaznaczoną stereochemią endo.



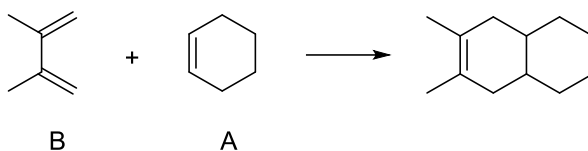
b)



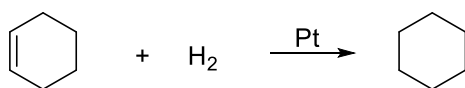
2. Związki B i D mogą mieć różne struktury. W przypadku związku D – punkty przyznane są tylko za podanie wzoru alkinu terminalnego, ponieważ tylko taki spełnia wszystkie warunki zadania.

A - cykloheksen; B - 2,3-dimetylobuta-1,3-dien; C - 1-metylocyklopenten, D - heks-1-yn

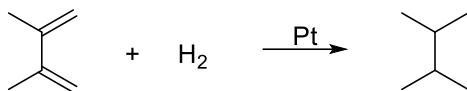
a)



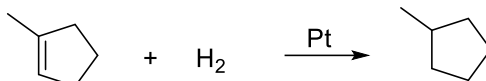
b)



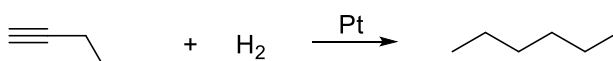
A



B

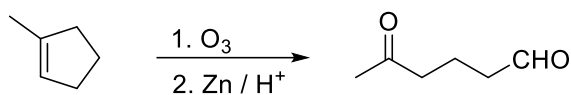


C



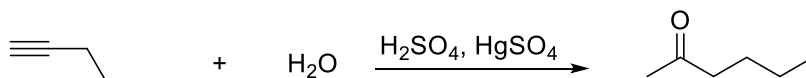
D

c)

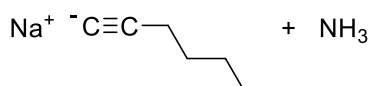
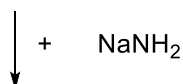


C

d)



D



Zadanie E

1. a) $58 \cdot x + 60 \cdot y + 61 \cdot 0,0114 + 62 \cdot 0,0363 + 64 \cdot 0,0093 = 58,69$

$x + y = 1 - (0,0114 + 0,0363 + 0,0093) = 0,943$

stąd

$x = 0,7156 = 71,56\%$

$y = 0,943 - x = 0,2274 = 22,74\%$

b) Błąd wynika z zaokrąglenia mas nuklidów.

2. a) ${}^{63}_{28}\text{Ni} \rightarrow {}^{63}_{29}\text{Cu} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$ (dopuszczalne równanie bez antyneutrino)

b) Ponieważ w detektorze ECD powstaje strumień elektronów, wykrywane są grupy elektrofilowe, czyli te atomy/grupy, w których występuje deficyt ładunku ujemnego. Grupy

te przyłączają tworzone w wyniku jonizacji przez materiał promieniotwórczy elektrony, powodując zmianę sygnału.

$$c) t = 33 \text{ miesiące} = 2,75 \text{ lat}$$

$$A_0 = 3700000000 \text{ Bq}$$

$$A(t) = 3630000000 \text{ Bq}$$

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$\lambda = \ln(A_0/A(t))/t$$

$$\lambda = 0,0069455 \text{ rozp/rok}$$

$$T_{1/2} = \ln(2)/\lambda = 99,8 \text{ lat} \approx 100 \text{ lat}$$

$$A = \lambda \cdot N \rightarrow N = A/\lambda$$

$$\lambda = 0,0069455 \text{ rozp/rok} = 2,202 \cdot 10^{-10} \text{ rozp/s}$$

$$N = 1,68 \cdot 10^{18}$$

$$\text{Masa} = (1,68 \cdot 10^{18} \cdot 63 \text{ g/mol}) / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

3. Masa jest w przybliżeniu stała, zatem początkowa masa Ni-59 = 0,08+5,04 = 5,12 g

$$N_0/N = 5,12/0,08 = 64$$

Można zauważyć, że $64=2^6$ czyli minęło 6 okresów połowicznego rozpadu, czyli

$$t = 6 \cdot 76000 = 456000 \text{ lat}$$

lub z równania

$$N=N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$t = \ln(N_0/N)/\lambda$$

$$\lambda = \ln 2/t_{1/2} = 9,12 \cdot 10^{-6} \text{ rozp/rok}$$

$$t = \ln(64)/9,12 \cdot 10^{-6} = 456000 \text{ lat}$$

4. ^{57}Ni emituje pozytony, zatem produktem rozpadu β^+ jest ^{57}Co