

LX Ogólnopolski Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego

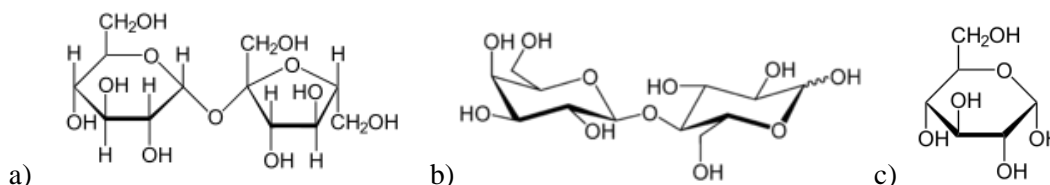
ETAP REJONOWY 13 stycznia 2024 r.

Zadanie A (20 pkt)

- (2 pkt) Zapisz konfigurację elektronową atomu chromu w stanie podstawowym oraz jonu o ładunku +2.
- (2 pkt) Jaką objętość 6,0 M roztworu H_2SO_4 należy dodać do 1 dm³ 1,0 M H_2SO_4 , żeby sporządzić 2 dm³ roztworu tego kwasu o stężeniu 3 mol/dm³?
- (2 pkt) Czas połowicznego rozpadu ^{131}I wynosi 8h. Po jakim czasie aktywność spadnie o 90% względem początkowej aktywności preparatu?
- (2 pkt) Spalanie 0,2 mola ciekłego CS_2 do gazowych CO_2 i SO_2 powoduje wydzielenie 215 kJ ciepła. Ile wynosi entalpia tworzenia CS_2 ? $\Delta H_{\text{tw}} \text{CO}_2 = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{tw}} \text{SO}_2 = -296,8 \text{ kJ/mol}$.
- (2 pkt) Reakcja, zachodząca wg schematu: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ jest egzotermiczna. Czy i jak na stan równowagi reakcji wpłynie a) podwyższenie temperatury, b) dodanie gazu obojętnego (przy zachowanej objętości układu)?
- (2 pkt) Dla reakcji zachodzącej wg równania: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$, wyznaczono początkowe szybkości reakcji (tabela poniżej). Wyznacz wartości x i y w równaniu kinetycznym reakcji: $v = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y$

$[\text{A}]_0$ [mol/dm ³]	$[\text{B}]_0$ [mol/dm ³]	v_0 [mol/(dm ³ ·s)]
0,006	0,04	$3,6 \cdot 10^{-4}$
0,006	0,08	$7,2 \cdot 10^{-4}$
0,003	0,12	$5,4 \cdot 10^{-4}$

- (2 pkt) Który (lub które) z cukrów da (lub dadzą) pozytywny wynik próby Tollensa?



- (2 pkt) Poliwęglany, używane powszechnie przezroczyste tworzywo o dużej odporności mechanicznej, można otrzymać np. przez polikondensację bisfenolu A (2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propanu) z fosgenem (ClCOCl). Narysuj wzór meru poliwęglanu, otrzymanego w tej reakcji.
- (4 pkt) Ile wynosi pH roztworu, powstałego przez zmieszanie 50 cm³ HNO_3 o stężeniu 0,001 mol/dm³ z 50 cm³ NH_3 o stężeniu 0,001 mol/dm³. $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Zadanie B (20 pkt)

Próbkę 9,233 g stopu trzech dwuwartościowych metali roztwarzano w kwasie chlorowodorowym otrzymując Roztwór 1. W czasie reakcji wydzielono się 3,17 dm³ wodoru w przeliczeniu na warunki normalne. Po reakcji nieprzereagowana masa stopu wynosiła 3,873 grama. Pozostałość tę potraktowano stężonym kwasem azotowym(V) i zaobserwowano wydzielenie się brunatnego gazu. Całość stopu uległa rozтворzeniu otrzymując Roztwór 2. Kwaśne roztwory po rozтворzeniu stopu doprowadzono do pH>6 za pomocą zasady sodowej.

Roztwór 1 podzielono na dwie równe części

Po umieszczeniu w zubożonym Roztworze 1 blaszki glinowej obserwuje się reakcję, natomiast żelazo nie reaguje ze składnikami roztworu. Po zakończeniu reakcji masa blaszki zwiększyła się o 1,12 g.

Do Roztworu 1 dodano nadmiar wodorotlenku sodu obserwując wytrącanie białego osadu, przy czym zaobserwowano, że ilość osadu w pewnym momencie była większa niż ilość końcowa, która po wysuszeniu ważyła 2,719 g. Na rozтворzenie osadu zużyto 94 cm³ 1M roztworu HCl.

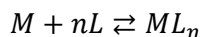
Przeprowadzono elektrolizę Roztworu 2. Na katodzie zredukował się metal o dodatnim potencjale standardowym. Podczas elektrolizy na anodzie wydzielono się 682 cm³ gazu w przeliczeniu na warunki normalne.

1. Zapisz równania reakcji trzech metali z odpowiednimi kwasami. (4 pkt)
2. Zapisz równanie reakcji wytrącania osadu, oraz znikania części osadu po dodaniu NaOH. (4 pkt)
3. Ile metalu osadziło się na płytce glinowej? (2 pkt)
4. Jaki metal uległ redukcji na katodzie podczas elektrolizy? (2 pkt)
5. Zapisz równanie procesu zachodzącego na anodzie i katodzie w czasie elektrolizy. (2 pkt)
6. Podaj skład procentowy stopu. (6 pkt)

Zadanie C (20 pkt)

Na rozpuszczanie związków trudno rozpuszczalnych ma wpływ możliwość tworzenia związków kompleksowych jonu metalu. Sztandarowymi przykładami są tu rozpuszczanie AgCl w wodnym roztworze NH₃ czy też Zn(OH)₂ w roztworach alkalicznych.

Stała trwałości β danego kompleksu to stała równowagi reakcji tworzenia kompleksu z jonu metalu i wolnych ligandów, opisanej równaniem:

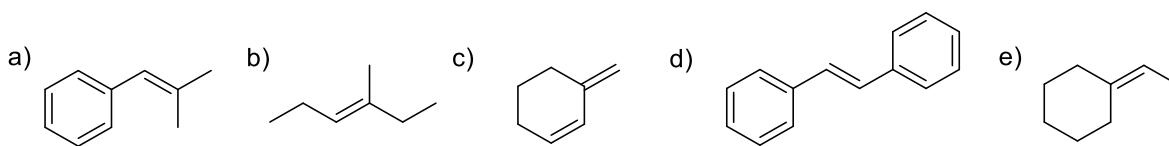


$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

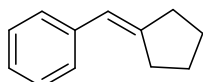
Kiedy trudno rozpuszczalny związek tworzy szereg związków kompleksowych, wtedy całkowita rozpuszczalność jest sumą stężeń wszystkich jonów zawierających kation metalu.

W celu uzyskania roztworu nasyconego w 10 dm³ roztworu wodnego o pH = 10,0 rozpuszczono 5,817 mg pewnego wodorotlenku. W oparciu o odpowiednie obliczenia podaj nazwę związku jeżeli przyjmiesz, że kolejne stałe trwałości hydroksokompleksów wynoszą: β₁ = 1,3·10⁴, β₂ = 1,3·10¹⁰, β₃ = 1,6·10¹⁴, β₄ = 2,5·10¹⁵, natomiast iloczyn rozpuszczalności Me(OH)₂ wynosi K_{SO} = 2·10⁻¹⁶.

1. Jakich związków karbonylowych i jakich ylidów fosforowych należy użyć od otrzymania następujących związków: (10 pkt)



2. Zaproponuj syntezę poniższego alkenu wychodząc z benzenu, cyklopentanu i innych niezbędnych reagentów. Wykorzystaj reakcję Wittiga jako jeden z etapów tej syntezy. Napisz pełne równania reakcji i podaj dokładne warunki. (10 pkt)



Przykładowe rozwiązania

Zadanie A

1. Atom: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

albo: $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$

Jon $2+$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$

albo: $[\text{Ar}]3d^4$

2. W 2 dm^3 $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jest 6 moli H_2SO_4 , w 1 dm^3 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jest 1 mol, zatem potrzeba 5 moli H_2SO_4 . Taka liczba moli jest w $0,833 \text{ dm}^3$. Roztwór powstaje przez odmierzenie 1 dm^3 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,833 \text{ dm}^3$ roztworu 6 M i uzupełnienie wodą do 2 dm^3 .

Uwaga: Z treści zadania nie wynikało, że roztwór wyjściowy powstaje ze zmieszania dwóch roztworów. Częściowo uznana została odpowiedź tych osób, które w ten sposób zrozumiały zadanie i wykazały w odpowiedzi, że otrzymanie w ten sposób roztworu o podanym stężeniu i objętości jest niemożliwe.

3. Po 26,6 h. W pełni punktowana była odpowiedź oparta na prawie rozpadu.

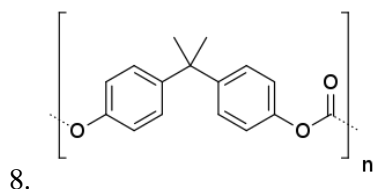
4. $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$ zatem $\Delta H = \Delta H_{\text{tw}} \text{CO}_2 + 2\Delta H_{\text{tw}} \text{SO}_2 - \Delta H_{\text{tw}} \text{CS}_2$

$$\Delta H_{\text{tw}} \text{CS}_2 = \Delta H_{\text{tw}} \text{CO}_2 + 2\Delta H_{\text{tw}} \text{SO}_2 - \Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol} + 2 \times (-296,8 \text{ kJ/mol}) - (-215 \text{ kJ/mol}) = 87,9 \text{ kJ/mol}$$

5. a) przesunięcie w lewo, b) przesunięcie w prawo

6. $y = 1$; $x = 1$

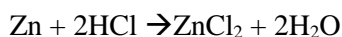
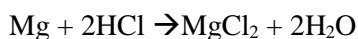
7. Odp: b i c



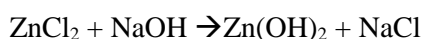
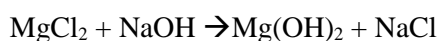
9. $n(\text{NH}_3) = n(\text{HNO}_3) = 0,001 \times 0,05 = 0,00005$ mola
 $[\text{NH}_4^+] = 0,00005 \text{ mol} / 0,1 \text{ dm}^3 = 0,0005 \text{ mol/dm}^3$
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}^+$
 $K_a = x^2 / (0,0005 - x)$
 $\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b = 9,255 \quad K_a = 5,56 \cdot 10^{-10}$
 $x = [\text{H}^+] = 5,27 \cdot 10^{-7}$
 $\text{pH} = 6,28$

Zadanie B

1.



2.



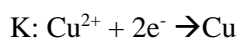
3.

$$m_{\text{Zn}} = 1,545 \text{ g}$$

4.

Cu

5.



6.

$$\text{Mg: } 2,286 \text{ g } 0,094 \text{ mola} \quad 24,73\%$$

$$\text{Zn: } 3,074 \text{ g } 0,047 \text{ mola} \quad 33,32\%$$

$$\text{Cu: } 3,873 \text{ g } 0,061 \text{ mola} \quad 41,95\%$$

Komentarz:

Metal niereagujący z kwasem chlorowodorowym a reagujący z kwasem azotowym(V) to metal o dodatnim potencjale. Na podstawie objętości wydzielonego na anodzie tlenu można policzyć jego masę molową, która wskazuje na miedź.

Dwa pozostałe metale roztwarzają się w kwasie chlorowodorowym, mają zatem ujemne potencjały standardowe. Na podstawie ilości wydzielonego wodoru można policzyć łączną liczbę moli wynoszącą 0,1415.

Jony metali wytrącają wodorotlenki ale jeden z wodorotlenków jest amfoteryczny a drugi zasadowy.

Na podstawie ilości kwasu zużytego do roztworzenia wodorotlenku zasadowego można obliczyć masę molową, która wskazuje na magnez.

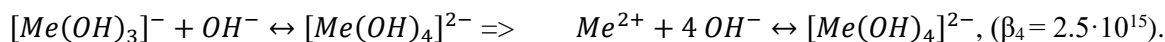
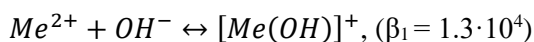
Na podstawie sumy liczby moli można określić liczbę moli drugiego metalu, a uwzględniając łączną masę tych metali, również masę molową wskazującą na cynk.

Uwaga: Roztwór 1 był podzielony na 2 części.

Zadanie C

Odp: $Zn(OH)_2$

Z warunków zadania wiemy, że:



Rozpuszczalność S :

$$S = [Me^{2+}] + [Me(OH)]^+ + [Me(OH)_2] + [Me(OH)_3]^- + [Me(OH)_4]^{2-}$$

Jeżeli stężenia przedstawić za pomocą iloczynu rozpuszczalności $K_{SO} = [Me^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ i kolejnych stałych trwałości kompleksów:

$$\beta_1 = \frac{[Me(OH)]^+}{[Me][OH^-]}, \beta_2 = \frac{[Me(OH)_2]}{[Me][OH^-]^2}, \beta_3 = \frac{[Me(OH)_3]^-}{[Me][OH^-]^3}, \beta_4 = \frac{[Me(OH)_4]^{2-}}{[Me][OH^-]^4},$$

to rozpuszczalność całkowitą możemy zapisać jako:

$$S = K_{SO} \left(\frac{1}{[OH^-]^2} + \frac{1}{[OH^-]} \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 [OH^-] + \beta_4 [OH^-]^2 \right)$$

$$S = 5.85 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow M = 99.4 \text{ g/mol} \Rightarrow Zn(OH)_2.$$

Zadanie D

- A – KIO_3
B – KI
C – HI
D – AgI
E – HIO_3
F – I_2O_5

Równania reakcji

- $I_2 + KOH \rightarrow KI + KIO_3 + H_2O$
- $2I_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4HI$
- $HI + KOH \rightarrow KI + H_2O$
- $KI + AgNO_3 \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$
- $I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$
- $HIO_3 \rightarrow I_2O_5 + H_2O$
- $I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2$
- $HIO_3 + KOH \rightarrow KIO_3 + H_2O$

- Masa wody = $(50,000 - 49,118)g = 0,882 \text{ g}$

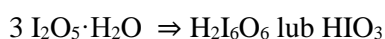
$$\text{Liczba moli wody} = 0,882g / 18 \text{ g/mol} = 0,049 \text{ mol}$$

$$M(I_2O_5) = 334 \text{ g/mol}$$

$$N \text{ moli } I_2O_5 = 49,118g / 334 \text{ g/mol} = 0,147 \text{ mol}$$

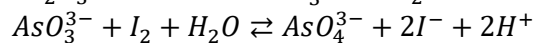
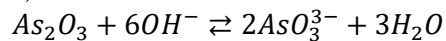
$$N(I_2O_5) / n(H_2O) = 3$$

Zatem

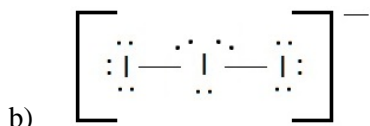
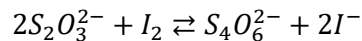
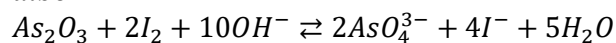


3.

a)



albo



c) v próbki = 10 ml; c $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,1000 M; v $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 8,5 ml

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1000 \times 0,0085 = 0,00085 \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/2 = 0,000425 \text{ mol}$$

$$c(\text{I}_2) = 0,000425 \text{ mol} / 0,010 \text{ dm}^3 = 0,0425 \text{ M}$$

d) Masa próbki = 0,8 g; $v(\text{I}_2)$ = 14,25 ml

$$n(\text{As}_2\text{O}_3) = 1/2 n(\text{I}_2) = 0,0425 \times 0,01425 / 2 = 0,000303 \text{ moli}$$

$$M(\text{As}_2\text{O}_3) = 197,84 \text{ g/mol}$$

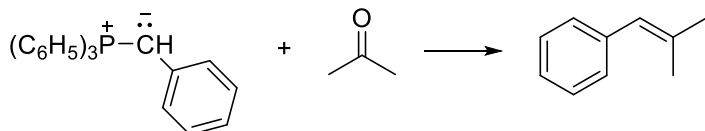
$$\text{Masa}(\text{As}_2\text{O}_3) = 0,000303 \times 197,84 = 0,06 \text{ g}$$

$$\text{Zaw.}\% = 0,06 / 0,8 = 7,5\% \text{ (m/m)}$$

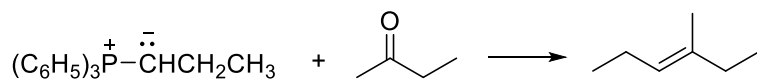
Zadanie E

1.

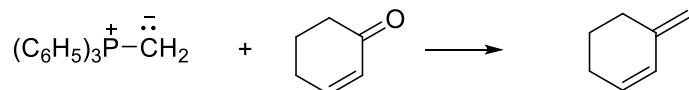
a)



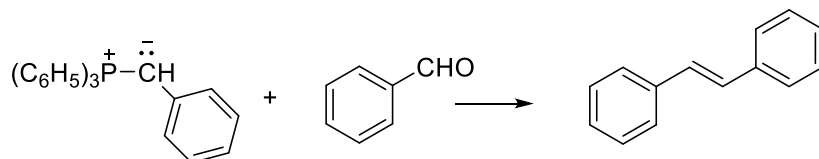
b)



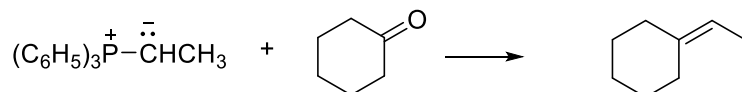
c)



d)



e)



2. Przykładowe rozwiązanie – ogólne schematy reakcji. W odpowiedziach należało, zgodnie z instrukcją, podać pełne równania reakcji.

