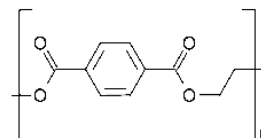


52. Ogólnopolski Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego – Etap rejonowy

ZADANIE A (20 pkt)

1. pKa fenoloftaleiny w temp. pokojowej wynosi 9,3. a) Oblicz stosunek stężenia formy anionowej do formy kwasowej w roztworze o pH=8,2 i pH=10. b) Wyjaśnij zmianę barwy tego wskaźnika w tym zakresie pH.

2. Podaj, z jakiego(jakich) monomeru (ów) można otrzymać polimer przedstawiony obok. Jaki to rodzaj polimeryzacji i do jakiego typu polimerów jest zaliczany ten polimer?



3. Jaki związek jest głównym produktem addycji bromowodoru do 5-metylo-heks-2-enu? Podaj wzór półstrukturalny i nazwę związku.

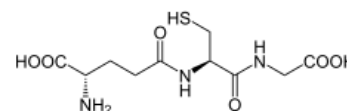
4. Czas połowicznej przemiany pewnej reakcji I rzędu wynosi 1,5 godziny. Ile czasu potrzeba, żeby 94% substratu uległo przereagowaniu?

5. W jakim środowisku reakcja $\text{AsO}_2^- + \text{I}_2 + \dots = \text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^- + \dots$ zachodzi w stronę prawą, a w jakim w stronę lewą? Zapisz zbilansowane równanie reakcji.

6. Iloczyn rozpuszczalności węglanu manganu (II) w temp. 25°C wynosi $2 \cdot 10^{-11}$. Ile maksymalnie gramów tej soli rozpuści się w 1 dm³ roztworu w temperaturze 25°C ?

7. Stosując metodę VSEPR określ liczbę par elektronowych wiązań i wolnych par atomu centralnego w cząsteczce SOCl_2 i określ jej strukturę przestrzenną.

8. Glutation jest peptydem o wzorze podanym obok. Jakie są produkty całkowitej hydrolizy tego peptydu (podaj wzory strukturalne)

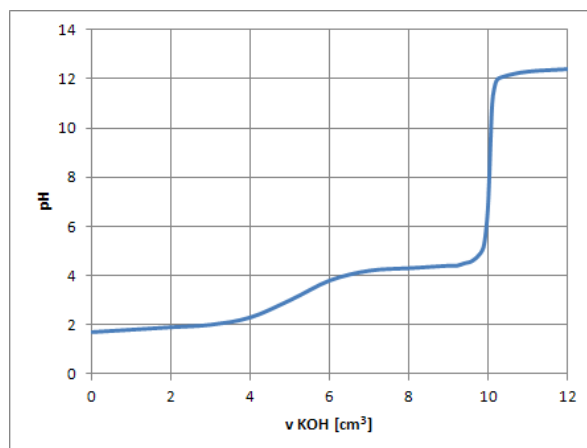


9. Chlor rozpuszczony w roztworze NaOH w temp. 15°C ulega reakcji dysproporcjonacji. Reakcję tę używa się do otrzymywania pewnego produktu stosowanego m.in. w gospodarstwie domowym. Zapisz równanie tej reakcji.

10. W cząsteczce winyloacetyleny (but-1-en-3-yn) jest wiązań typu σ i wiązań typu π (podaj liczbę wiązań). Narysuj wzór tego związku i określ hybrydyzację każdego z atomów węgla w tej cząsteczce.

ZADANIE B (15 pkt)

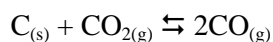
Związek **A** zawiera 2,23% wodoru, 26,67% węgla i 71,10% tlenu (% wag). Podczas miareczkowania próbki 0,112 g tego związku roztworem KOH o stężeniu 0,2500 mol/dm³ otrzymano krzywą jak na rysunku obok.



- 1) Wyznacz empiryczny wzór związku **A**.
- 2) Na podstawie wyników miareczkowania oblicz masę molową związku **A** i podaj jego wzór sumaryczny.
- 3) Produktami reakcji związku **A** z K₂Cr₂O₇ w środowisku kwaśnym są jony chromu (III) oraz tlenek węgla (IV). Napisz zbilansowane równanie tej reakcji w formie jonowej oraz opisz, jak zmieni się barwa roztworu podczas tej reakcji.
- 4) Jaka objętość tlenku węgla (IV) powstanie w temperaturze 20°C i przy ciśnieniu 990 hPa, gdy 0,451 g związku **A** przereaguje z nadmiarem K₂Cr₂O₇? Uwaga: Załóż, że tlenek węgla (IV) można potraktować jak gaz idealny.

ZADANIE C (20 pkt)

Węgiel i tlenek węgla (IV) umieszczono w zbiorniku o pojemności 2,0 dm³ w temperaturze 1160 K. W zbiorniku zaszła reakcja według równania:



W czasie procesu mierzono ciśnienie w zbiorniku. Po osiągnięciu równowagi pozostała jeszcze pewna ilość węgla. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli poniżej:

Czas [godziny]	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Całkowite ciśnienie w zbiorniku [bar]	5,00	6,26	7,09	7,75	8,50	8,50

- 1) Zapisz wyrażenie na stałą równowagi, K_p , tej reakcji.
- 2) Oblicz początkową liczbę moli tlenku węgla (IV) (załóż, że objętość stałego węgla można pominąć).
- 3) W stanie równowagi w tej temperaturze cząstkowe ciśnienie CO_{2(g)} w mieszaninie reakcyjnej wyniosło 1,60 bara. Oblicz cząstkowe ciśnienie tlenku węgla (II) oraz stałą równowagi reakcji, K_p .
- 4) Oblicz entalpię reakcji $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{(g)}$ i określ, w jaki sposób obniżenie temperatury reakcji wpłynie na stan równowagi tej reakcji: równowaga przesunie się w stronę produktu, cofnie w stronę substratów, nie ulegnie zmianie.
 $\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} \quad \Delta H = -110,0 \text{ kJ}$
 $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} \quad \Delta H = -394,0 \text{ kJ}$
- 5) W innym eksperymencie dotyczącym tej samej reakcji zbiornik poj. 2,0 dm³ zawierał początkowo 10,0 g C_(s) oraz CO_(g) i CO_{2(g)}, których ciśnienia cząstkowe wynosiły 2,00 bary (każdego z nich) w temp. 1160 K. Czy ciśnienie cząstkowe CO_{2(g)} zmniejszy się, zwiększy czy pozostanie bez zmian po osiągnięciu stanu równowagi? Uzasadnij odpowiedź obliczeniami.

Uwaga: Załóż, że wszystkie gazy można potraktować jak gazy idealne.

ZADANIE D (10 pkt)

Wśród związków o wzorze sumarycznym $C_4H_{10}O$ są cztery izomery konstytucyjne, należące do grupy alkoholi. Rzędowość alkoholi można określić na podstawie reakcji, jakim ulegają. Oprócz analizy produktów takich reakcji jak utlenianie pomocne mogą okazać się inne reakcje, jak Lucasa (reakcji z chlorkiem cynku w stężonym kwasie solnym w temperaturze pokojowej), oraz reakcja jodoformowa, stosowana najczęściej do identyfikacji metyloketonów H_3C-CO- , a której ulegają również alkohole, zawierające grupę $-OH$ w podobnym położeniu.

- 1) Narysuj wzory półstrukturalne i podaj nazwy systematyczne oraz zwyczajowe tych alkoholi. Wskaż, które z nich są optycznie czynne i narysuj wzory ich enancjomerów.
- 2) O alkoholach **A**, **B**, **C** i **D** wiadomo, że:
 - a) Alkohol **A** można otrzymać m.in. w reakcji addycji wody do but-1-enu.
 - b) W reakcji z dichromianem (VII) potasu w przypadku związków **A**, **B** i **D** następuje zmiana zabarwienia na zielone, alkohol **C** nie reaguje.
 - c) Alkohol **C** w próbie Lucasa reaguje szybko, powstaje zmętnienie roztworu. W przypadku alkoholu **A** zmętnienie występuje po dłuższym czasie, związki **B** i **D** nie reagują.
 - d) Alkohol **A** ulega reakcji jodoformowej (alkaliczny roztwór jodu w jodku potasu) z wtrąceniem żółtego osadu trijodometanu. Pozostałe alkohole nie reagują.
 - e) Temperatury wrzenia alkoholi **A-D** podane są w tabeli niżej. Alkohol **B** ma nieco wyższe napięcie powierzchniowe i wyższą lepkość niż **D**.

Alkohol	A	B	C	D
T_{wrz} , °C	98-100	108	82-83	116-119

Na podstawie podanych w p.2. informacji zidentyfikuj alkohole **A**, **B**, **C** i **D**. Podaj symbol, nazwę alkoholu oraz wyjaśnij swój tok rozumowania podczas identyfikacji związków, podając, które informacje pozwoliły ci zidentyfikować dany związek.

- 3) Napisz równania reakcji zachodzących w p. 2a i 2b. Nazwij produkty reakcji w p.2b.
- 4) Który z alkoholi: **A**, **B**, **C** czy **D** powinien najlepiej rozpuszczać się w wodzie? Uzasadnij.
- 5) Związek **E**, będący bezbarwną cieczą, również posiada wzór sumaryczny $C_4H_{10}O$, nie jest jednak alkoholem. Stosowany jest m.in. jako rozpuszczalnik. Napisz wzór półstrukturalny tego związku i podaj jego nazwę zwyczajową i systematyczną.

ZADANIE E (15 pkt)

Wanad jest pierwiastkiem przejściowym, charakteryzującym się tym, że występuje na kilku stopniach utlenienia, tworząc barwne roztwory o kolorze zależnych od stopnia utlenienia. Możliwość występowania wanadu na różnych stopniach utlenienia została wykorzystana m.in. w redoksowych bateriach wanadowych.

- 1) Napisz wzór elektronowy atomu wanadu w stanie podstawowym i na najwyższym stopniu utlenienia.
- 2) Otrzymano 50 cm^3 roztworu soli wanadu na najwyższym stopniu utlenienia przez rozpuszczenie $0,102\text{ g}$ wanadu w kwasie azotowym. Roztwór miał kolor żółty. Otrzymaną sól wanadu poddano redukcji, uzyskując roztwór barwy fioletowej. 10 ml tego roztworu zmiareczkowano za pomocą $KMnO_4$ o stężeniu $0,025\text{ mol/dm}^3$ w środowisku kwaśnym (mangan przechodzi do Mn^{2+}). Na przejście z powrotem do żółtego roztworu zużyto $9,62\text{ cm}^3$ roztworu $KMnO_4$. W celu wyznaczenia stopnia utlenienia wanadu w fioletowym roztworze należy obliczyć :
 - i) liczbę moli MnO_4^- zużytych w miareczkowaniu
 - ii) stosunek moli jonów wanadu do MnO_4^- w tym miareczkowaniu

- iii) zmianę stopnia utlenienia wanadu w tej reakcji oraz stopień utlenienia wanadu w fioletowym roztworze.
- 3) W baterii wanadowej po jednej stronie membrany oddzielającej roztwory krąży roztwór zawierający VO^{2+} i VO_2^+ (w środowisku kwaśnym), natomiast po drugiej – roztwór zawierający jony V^{2+} i V^{3+} . Membrana zabezpiecza przed przechodzeniem jonów wanadu z jednej komory do drugiej, pozwala natomiast na swobodne przenikanie jonów wodorowych. Podczas rozładowania akumulatora po jednej stronie roztwór zmienia kolor z żółtego na niebieski, a po drugiej z fioletowego w zielony.
- a) Określ stopień utlenienia wanadu w jonach VO^{2+} i VO_2^+ .
- b) Na podstawie informacji z p.2 i 3 wydedukuj, jaką barwę mają wszystkie występujące w akumulatorze kationy wanadu. Podaj stopień utlenienia i kolor.
- c) Napisz reakcje redoks zachodzące podczas rozładowania akumulatora w każdej z komór i reakcję sumaryczną.
- 4) Wiedząc, że kation barwy fioletowej tworzy akwakompleksy o liczbie koordynacyjnej 6, napisz wzór takiego jonu kompleksowego. Jaką strukturę przestrzenną ma ten jon?
- 5) Tlenek wanadu na najwyższym stopniu utlenienia ma właściwości amfoteryczne. Zapisz reakcje tego tlenku z kwasem siarkowym (VI) oraz wodorotlenkiem sodu. *Uwaga: wanad na wyższych stopniach utlenienia występuje w postaci oksokationów, patrz opis wyżej.*

ZADANIE F (20 pkt)

Węglowodór **A** w warunkach normalnych jest bezbarwną, oleistą cieczą. W wyniku całkowitego spalania 1 mola **A** powstaje $179,2\text{dm}^3 \text{CO}_2$ i $24,08 \cdot 10^{23}$ cząsteczek H_2O .

- Związek **A** reaguje z bromem w środowisku wodnym jak i wobec katalizatora (np. FeBr_3) tworząc różne produkty.
- W wyniku reakcji uwodornienia tworzy węglowodór **B**, który utleniany manganianem(VII) potasu tworzy związek **C** o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Związek **C** w reakcji z wodnym roztworem NaOH daje produkt stosowany jako popularny konserwant żywności.
- Produkt polimeryzacji związku **A** stosowany jest do produkcji opakowań i izolacji.
- W wyniku addycji wody do związku **A** powstaje związek **D** zawierający asymetryczny atom węgla.
- Utlenianie związku **A** przy użyciu nadtlenokwasów, np. kwasu m-chloroperoksybenzoesowego prowadzi do epoksydu **E**.

Na podstawie podanych informacji należy:

1. Podać wzór sumaryczny i strukturalny związku **A** oraz jego nazwę zwyczajową i systematyczną.
2. Napisać równanie reakcji związku **A** z wodą bromową.
3. Napisać równanie reakcji otrzymania związku **B** ze związku **A**.
4. Podać wzór związku **C** i jego nazwę zwyczajową i systematyczną.
5. Podać nazwę polimeru związku **A**.
6. Podać wzory przestrzenne dwóch enancjomerów związku **D**.
7. Podać wzór związku **E**.