

LV Ogólnopolski Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego

ZADANIA ETAPU REJONOWEGO WRAZ Z PROPONOWANYMI ROZWIĄZANIAMI

Zadanie A (10×2pkt=20 pkt)

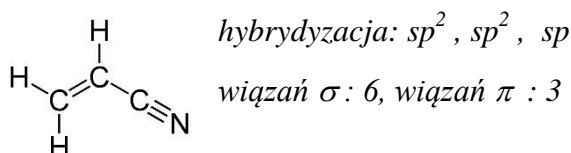
1. a) Podaj konfigurację elektronową jonu Fe^{3+} ; b) Ile niesparowanych elektronów posiada atom żelaza w stanie podstawowym?



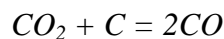
2. Stężenie amoniaku można oznaczyć przez miareczkowanie roztworem HCl. Który wskaźnik (lub wskaźniki) należy wówczas zastosować? a) oranż metylowy (zakres zmiany barwy 3,0–4,4), b) czerwień metylowa (4,4–6,2), błękit tymolowy (8,0–9,6) czy d) fenoloftaleina (8,4–10)?

W punkcie końcowym miareczkowania roztwór jest słabo kwaśny ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$), zatem wskazane jest użycie wskaźników o pH zmiany barwy < 7 , czyli a lub b

3. Narysuj wzór strukturalny akrylonitrylu (nitryl kwasu akrylowego, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$). Ile wiązań σ i π jest w tej cząsteczce? Określ hybrydyzację każdego z atomów węgla w tej cząsteczce.



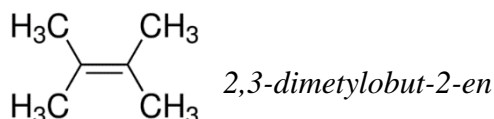
4. Zbiornik zawierał CO_2 w temperaturze 1000K i ciśnieniu równym 0,5 atm. Część CO_2 uległa konwersji z grafitem do CO. Ile wynosi ciśnieniowa stała równowagi, K_p tej reakcji w 1000 K, jeśli w stanie równowagi ciśnienie całkowite wynosiło 0,8 atm?



$$0,5-x + 2x = 0,8 \quad x = 0,3$$

$$K_p = (0,6)^2 / 0,2 = 1,8$$

5. Narysuj schemat związku, jaki powstanie w wyniku eliminacji bromowodoru z 2-bromo-2,3-dimetylobutanu, zachodzącej zgodnie z regułą Zajcewa. Podaj jego nazwę systematyczną.



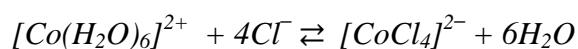
6. Ile wynosi pH nasyconego roztworu $\text{Co}(\text{OH})_2$? Iloczyn rozpuszczalności $\text{Co}(\text{OH})_2$ wynosi $5,9 \cdot 10^{-15}$.

$$[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5,9 \cdot 10^{-15} \quad [\text{Co}^{2+}] = x \quad [\text{OH}^-] = 2x \quad x \cdot (2x)^2 = 5,9 \cdot 10^{-15}$$

$$x = 1,14 \cdot 10^{-5} \quad [\text{OH}^-] = 2,28 \cdot 10^{-5} \quad p\text{OH} = 4,64$$

$$p\text{H} = 14 - 4,64 = 9,36$$

7. Zapisz jonowo reakcję, która zachodzi podczas dodawania kwasu solnego do roztworu wodnego chlorku kobaltu. Reakcji tej towarzyszy zmiana barwy z różowej na niebieską.



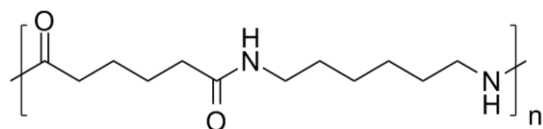
8. Dla reakcji zachodzącej według równania: $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, a którą opisuje równanie kinetyczne: $v = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$, o ile wzrośnie/zmaleje szybkość reakcji, jeśli stężenie wodoru zostanie podwojone, a stężenie NO zostanie zmniejszone o połowę?

$$v' = k[2\text{H}_2][\frac{1}{2}\text{NO}]^2 = \frac{1}{2}v \quad \text{Szybkość reakcji będzie dwa razy mniejsza.}$$

9. Entalpia tworzenia MgO wynosi -602 kJ/mol . Ile ciepła wydzieli się/zostanie pochłonięte podczas rozkładu $20,15 \text{ g MgO}$ pod stałym ciśnieniem, zachodzącego według równania: $2\text{MgO}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$20,15 \text{ g MgO} = 0,5 \text{ mola MgO, zatem } \Delta H = -0,5 \cdot \Delta H_{\text{tw}} = 301 \text{ kJ (proces endotermiczny)}$$

10. Narysuj wzór meru polimeru otrzymanego w wyniku kondensacji kwasu heksanodiowego z 1,6-diaminoheksanem. Do jakiego typu (pod względem budowy chemicznej) należy ten polimer?



poliamid

Zadanie B

Po rozpuszczeniu $1,998 \text{ g}$ próbki zawierającej Cl^- i ClO_4^- w wodzie otrzymano $250,0 \text{ cm}^3$ roztworu R. Zawartość jonów chlorkowych można oznaczyć metodą Mohra, gdzie titrantem jest azotan(V) srebra(I), a jako wskaźnik wykorzystuje się chromian(VI) potasu. Natomiast słabo rozpuszczalny w wodzie siarczan(VI) wanadu(III) jest stosowany do redukcji jonów ClO_4^- do Cl^- . Stwierdzono, że po takiej reakcji w roztworze znajdują się jony VO^{2+} , a papierek uniwersalny barwi się na czerwono.

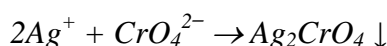
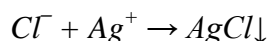
1. Zapisz jonowo równania reakcji przebiegających w czasie oznaczania zawartości jonów chlorkowych metodą Mohra. Zakładając, że w roztworze znajdowały się jony sodowe zapisz równania reakcji cząsteczkowo (4 pkt)
2. Zapisz jonowo przebieg reakcji redukcji jonów ClO_4^- do Cl^- , przy użyciu siarczanu(VI) wanadu(III). (6 pkt)
3. Z roztworu R pobrano próbkę o objętości $50,00 \text{ cm}^3$ i zmiareczkowano za pomocą $13,97 \text{ cm}^3$ roztworu azotanu(V) srebra(I) o stężeniu $0,08551 \text{ mol/dm}^3$. Do drugiej porcji

roztworu R, o objętości 50,00 cm³, dodano siarczan(VI) wanadu(III), a następnie przeprowadzono miareczkowanie przy pomocy wyżej wspomnianego roztworu azotanu(V) srebra(I) zużywając go w ilości 40,12 cm³. Wyznacz procentową zawartość jonów Cl⁻ i ClO₄⁻ w badanej próbce. (10 pkt)

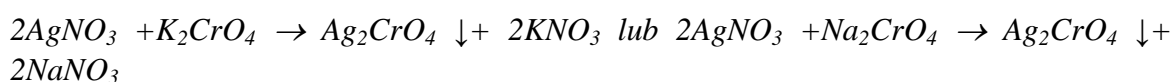
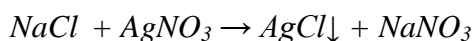
Propozycja rozwiązania:

1. Metoda Mohra:

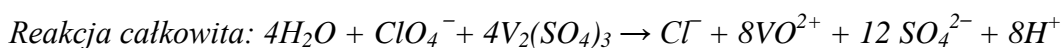
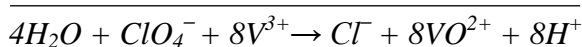
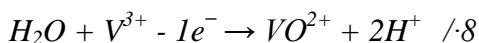
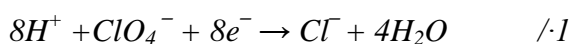
Równania reakcji zapis jonowy:



Równania reakcji zapis cząsteczkowy:



2. Reakcja redukcji ClO₄⁻ do Cl⁻, zapis jonowy:



3. $mp = 1,998 \text{ g}$

$$V_R = 250,0 \text{ cm}^3$$

1) $V_p = 50,00 \text{ cm}^3$

$$V_{\text{AgNO}_3} = 13,97 \text{ cm}^3 = 13,97 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$c_{\text{AgNO}_3} = 0,08551 \text{ mol/dm}^3$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = 1,195 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{Cl}^-}$$

$$n_{\text{Cl}^-} (\text{całk}) = 5 \cdot n_{\text{Cl}^-} = 5,973 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Cl}^-} (\text{całk}) \cdot M_{\text{Cl}^-} = 0,2118 \text{ g}$$

$$\% \text{ Cl}^- = 10,60\%$$

2) $V_p = 50,00 \text{ cm}^3$

$$V_{\text{AgNO}_3} = 40,12 \text{ cm}^3$$

$$c_{\text{AgNO}_3} = 0,08551 \text{ mol/dm}^3$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = 3,431 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{Cl}^-}^{(2)} = n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{ClO}_4^-}$$

$$n_{\text{ClO}_4^-} = 3,431 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,195 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,236 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{ClO}_4^-} (\text{całk}) = 5 \cdot n_{\text{ClO}_4^-} (\text{całk}) = 11,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m\text{ClO}_4^- = n\text{ClO}_4^- (\text{całk}) \cdot M_{\text{ClO}_4^-} = 1,112 \text{ g}$$

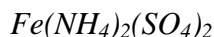
$$\% \text{ClO}_4^- = 55,64\%$$

Zadanie C

Jednym z parametrów jakości wody i ścieków jest chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), będące umownym pojęciem oznaczającym ilość tlenu w mg na dm³ próbki, pobranego z utleniacza na utlenienie substancji organicznych i niektórych substancji nieorganicznych. W oznaczeniu ChZT mogą być stosowane dwa utleniacze: dichromian(VI) potasu i manganian(VII) potasu. Metoda chromianowa polega na dodaniu do badanej próbki siarczanu(VI) rtęci(II), nadmiaru mianowanego roztworu dichromianu(VI) potasu oraz stężonego kwasu siarkowego(VI) z siarczanem(VI) srebra. Uzyskana mieszanina roztworów utrzymywana jest w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez dwie godziny.

Po upływie dwóch godzin próbkę należy ochłodzić, a nadmiar nieprzereagowanego dichromianu(VI) potasu oznaczyć metodą miareczkową za pomocą roztworu soli Mohra, czyli siarczanu(VI) amonu i żelaza(II) wobec ferroiny jako wskaźnika (zmiana barwy z zielono-niebieskiego na czerwono-brunatne). Analogicznie oznacza się próbkę ślepa, czyli wodę destylowaną.

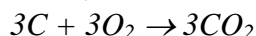
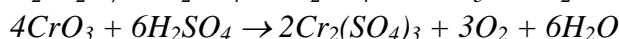
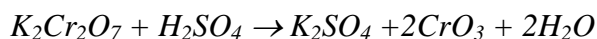
1. Napisz wzór sumaryczny soli Mohra. Jest to sól podwójna. (1pkt)



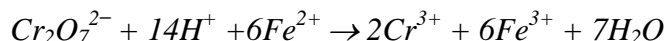
2. Zapisz i uzgodnij cząsteczkowe równanie reakcji utleniania węgla za pomocą dichromianu(VI) potasu w środowisku kwasu siarkowego(VI). (3pkt)



lub



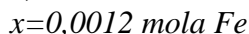
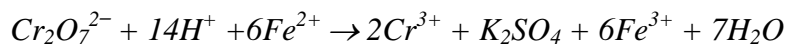
3. Zapisz i uzgodnij jonowe równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania, wiedząc że jon amonowy nie bierze udziału w reakcji. (3pkt)



4. Oblicz miano soli Mohra (w mol/dm³), jeśli na zmiareczkowanie 10 cm³ roztworu dichromianu(VI) potasu o stężeniu 0,02 mol/dm³ dla 3 równoległych oznaczeń zużyto odpowiednio 24,3 cm³, 24,0 cm³, 24,5 cm³ roztworu tej soli. (4pkt)

$$c = n/V$$

$$n = c \cdot V = 0,02 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,01 \text{ dm}^3 = 0,0002 \text{ mola}$$



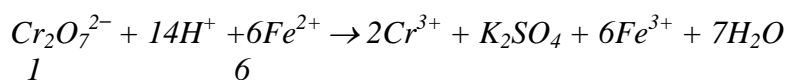
$$c = n/V = 0,0012 \text{ mola} / 0,0243 \text{ dm}^3 = 0,049 \text{ mol/dm}^3$$

5. Oblicz wartość parametru ChZT w mg/dm^3 , jeśli na zmiareczkowanie próbki ścieku w trzech równoległych oznaczeniach zużyto odpowiednio $18,4 \text{ cm}^3$, $18,1 \text{ cm}^3$, $18,2 \text{ cm}^3$ soli Mohra o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$, a na zmiareczkowanie próbki ślepej zużyto $24,0 \text{ cm}^3$ tego roztworu. Objętości zarówno próbki badanej, jak i ślepej wynosiły $10,0 \text{ cm}^3$. (5 pkt)

W metodzie chromianowej odmiareczkuje się nadmiar nieprzereagowanego dichromianu(VI) potasu, zatem V:

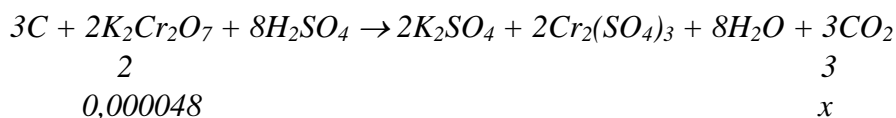
$$V = V_{\text{śl}} - V_{\text{pr}} = 24 \text{ cm}^3 - 18,2 \text{ cm}^3 = 5,8 \text{ cm}^3 = 0,0058 \text{ dm}^3$$

$$n \text{ soli Mohra} = c \cdot V = 0,05 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,0058 \text{ dm}^3 = 0,00029 \text{ mola}$$



$$\begin{array}{ccc} 1 & & 6 \\ x & & 0,00029 \text{ mola} \end{array}$$

$$x = 0,000048 \text{ mola}$$



$$x = 0,000072 \text{ mola}$$

$$c = n/V = 0,000072 \text{ mola} / 0,01 \text{ dm}^3 = 0,0072 \text{ mol/dm}^3$$

Jednostką ChZT jest ilość tlenu w mg na dm^3 próbki, zatem $0,0072 \text{ mol/dm}^3 \cdot 32000 \text{ mg/mol} = 230,4 \text{ mg/dm}^3$

6. Potencjał utleniania dichromianu(VI) potasu zależy od pH roztworu. Rośnie on wraz ze stężeniem jonów H^+ w roztworze. Oblicz wartość potencjału utleniania układu przy $\text{pH}=0$, w temperaturze 90°C jeżeli równanie Nernsta przyjmuje postać

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^x}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

gdzie:

E^0 – potencjał standardowy, $+1,33 \text{ V}$

T – temperatura [K]

n – liczba elektronów

x – współczynnik stechiometryczny w równaniu reakcji

F – stała Faradaya, $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

R – uniwersalna stała gazowa, $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ – stężenie molowe jonów dichromianowych [mol/dm^3]

$[\text{Cr}^{3+}]$ – stężenie molowe jonów chromianowych [mol/dm^3].

Stężenie molowe formy zredukowanej wynosi $0,002 \text{ mol/dm}^3$, natomiast dla formy utlenionej wynosi ono $0,1 \text{ mol/dm}^3$. (4 pkt)

$$pH=0$$

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$[H^+]=1$$

$$T=363,15K$$

$$n = 6$$

$$x = 14$$

Po podstawieniu do wzoru uzyskujemy wynik: $+1,382 V$

Zadanie D

Pewien metal M tworzy dwa chlorki w postaci hydratów $MCl_2 \cdot 2H_2O$ i $MCl_2 \cdot 6H_2O$. Zawartości wagowe chloru w tych chlorkach mają się do siebie jak 1,4898 : 1. Oblicz jaki to metal. Podaj wzory sumaryczne i nazwy systematyczne obydwu hydratów. Oblicz stężenie molowe jonów M^{2+} i Cl^- w roztworze, jeżeli w 160g wody rozpuszczono 40 g sześciowodnego hydratu otrzymując roztwór o gęstości $1,11 \text{ g/cm}^3$.

Przykładowe rozwiązanie:

$$\begin{aligned} MCl_2 \cdot 2H_2O \\ M+71+36 = 100\% \\ 71 = a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} MCl_2 \cdot 6H_2O \\ M+71+108 = 100\% \\ 71 = b \end{aligned}$$

po 2pkt za proporcję

$$a/b = 1,4898/1$$

2 pkt za odpowiedni zapis równania

$$\text{stąd } M = 40$$

2 pkt

$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ chlorek wapnia-woda(1/2)

po 1 pkt za wzór po 1 pkt za nazwę

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ chlorek wapnia-woda(1/6)

$[M^{2+}]$

219g hydratu zawiera 1mol jonów Ca^{2+} i 2 mole jonów Cl^-

$$\begin{aligned} 40g \text{ hydratu} \\ x = 0,1826 \text{ mola } Ca^{2+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x \\ y = 0,3653 \text{ mola } Cl^- \end{aligned}$$

po 2 pkt za liczbę moli

$$V_{\text{roztworu}} = m/d = 0,1802 \text{ dm}^3$$

2 pkt za V

$$[Ca^{2+}] = 1,0133 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[Cl^-] = 2[Ca^{2+}]$$

po 1 pkt za stężenie

Zadanie E

1. Utlenianie pewnego alkoholu **A** prowadzi do powstania związku karbonylowego **B**, którego masa cząsteczkowa jest o 2,703% mniejsza od masy cząsteczkowej wyjściowego alkoholu. Izomer alkoholu **A**, alkohol **C** w wyniku utlenienia daje związek karbonylowy **D**, o takiej samej różnicy mas jak w przypadku związków **A** i **B**. Związki **B** i **D** odróżnić można wykonując próbę haloformową, której ulega tylko związek **B**.

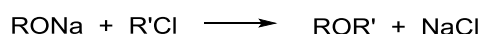
- Podaj wzory półstrukturalne i nazwy systematyczne związków **A**, **B**, **C**, **D**. (4 pkt)
- Napisz pełne równanie reakcji utleniania alkoholu **A** do związku karbonylowego **B** przy użyciu KMnO_4 uwzględniając bilans elektronowo-jonowy. (2 pkt)
- Napisz pełne równanie reakcji na próbę haloformową dla związku **B**. (2 pkt)
- Zaproponuj metodę syntezy związku **B** z odpowiedniego alkinu. Napisz dokładne równanie reakcji, zaznacz warunki. (2 pkt)

2. „Ketony nie poddają się działaniu większości utleniaczy, ale ulegają wolno zachodzącym reakcjom rozszczepienia po potraktowaniu ich gorącym alkalicznym roztworem KMnO_4 . Pęknięciu ulega wiązanie C-C sąsiadujące z grupą karbonylową i powstają kwasy karboksylowe. Z ketonów niesymetrycznych otrzymuje się mieszaninę produktów.” Chemia Organiczna John McMurry


Podaj produkt/produkty (wzory półstrukturalne) utleniania następujących ketonów: (4 pkt)

- 4-metylopentan-2-on
- propanon
- cykloheksanon.

3. Etery to związki o wzorze ROR' , które mogą powstać w wyniku ostrożnego odwadniania alkoholi prowadzonego w niskich temperaturach. Powszechną metodą syntezy eterów jest reakcja Williamsona, czyli reakcja podstawienia nukleofilowego między alkoholanami i pierwszorzędowymi halogenkami alkilowymi.

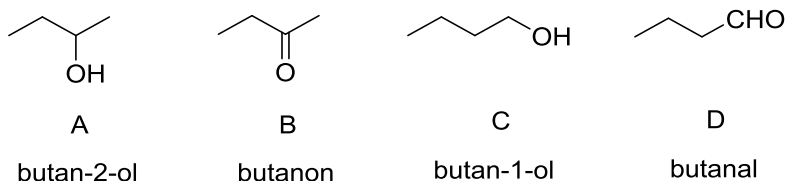


Napisz pełne równania reakcji powstawania następujących eterów: (6 pkt)

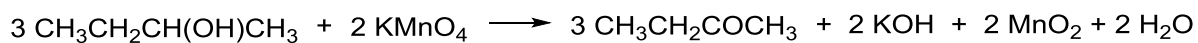
- eter cyklopentylowo-metylowy
- eter etylowo-fenylowy
- tetrahydrofuran ().

Rozwiązanie:

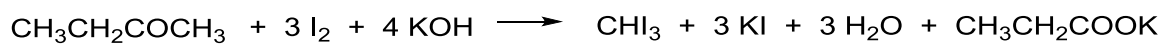
1a) 4 pkt



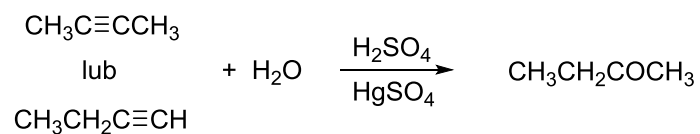
b) 2 pkt



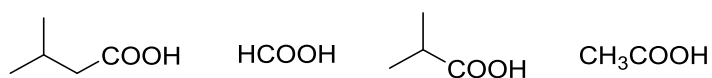
c) 2 pkt



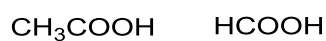
d) 2 pkt



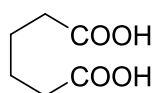
2a) 4 pkt



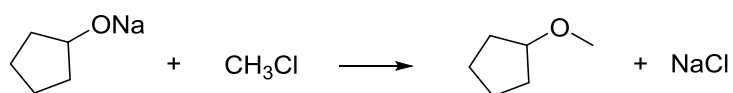
b)



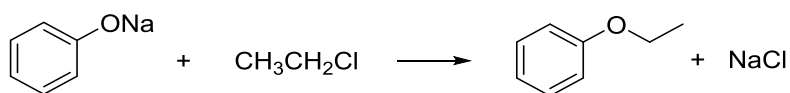
c)



3a) 6 pkt



b)



c)

