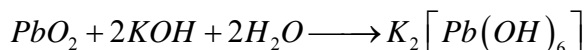
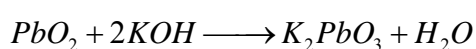
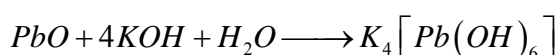
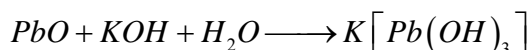
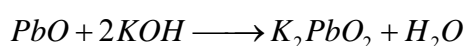
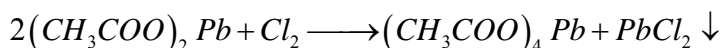
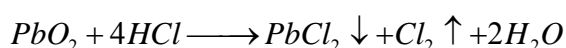
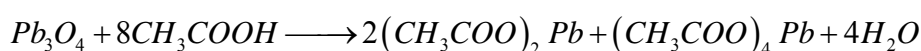
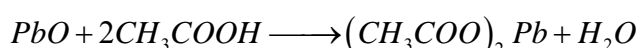
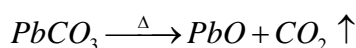
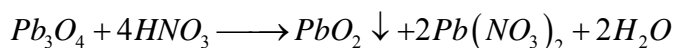
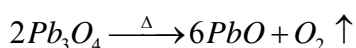
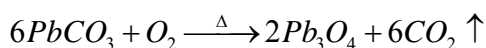
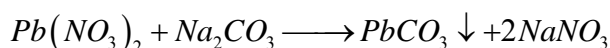


**ROZWIĄZANIA ZADAŃ II ETAPU XXII KONKURSU CHEMICZNEGO DLA
UCZNIÓW SZKÓŁ PONADGIMNAZJALNYCH**

Zadanie 1

- A – $PbCO_3$ węglan ołowiu(II);
 B – Pb_3O_4 tlenek diłowiu(II) ołowiu(IV), tetratlenek triłowiu;
 C – PbO_2 tlenek ołowiu(IV);
 D – PbO tlenek ołowiu(II);
 E – K_2PbO_2 ołowian(II) potasu (poprawne są także inne produkty reakcji, zawierające ołów(II) w formie anionowej, na przykład $K[Pb(OH)_3]$ trihydroksyołowian(II) potasu lub $K_4[Pb(OH)_6]$ heksahydroksyołowian(II) potasu);
 F – $(CH_3COO)_4Pb$ octan ołowiu(IV), etanian ołowiu(IV);
 G – $(CH_3COO)_2Pb$ octan ołowiu(II), etanian ołowiu(II);
 H – $PbCl_2$ chlorek ołowiu(II);
 I – K_2PbO_3 ołowian(IV) potasu (poprawne są także inne produkty reakcji, zawierające ołów(IV) w formie anionowej, na przykład $K_2[Pb(OH)_6]$ heksahydroksyołowian(IV) potasu)

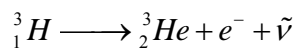


Najczęstsze błędy: wielu uczestników nie uwzględniło danych z punktu **b** i identyfikowało związek **B** jako Pb_2O_3 ; związek **H** był często niepoprawnie rozpoznawany jako PbCl_4 , który nie spełnia warunków zadania.

Punktacja: za nazwę każdego ze związków – 1 p.; za wzór każdego ze związków – 1 p.; za każde równanie reakcji – 2 p.

Uwaga: Za zadanie 1 można było w sumie uzyskać 40 p., a nie 38 p. (jak podano na karcie z zadaniami).

Zadanie 2



akceptowano także zapis ${}^3\text{T}$ lub ${}^3_1\text{T}$

$$T_{1/2} = 12,33 \text{ lat} = 1,94552604 \times 10^8 \text{ s}$$

$$k = \ln 2 / T_{1/2} = 3,563 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

W ciągu pierwszej sekundy przemianie uległo $6,7 \times 10^{10}$ atomów, zatem:

$$N_0 - N_t = N_0 - N_0 e^{-kt} = 6,7 \times 10^{10}$$

$$N_0 = (6,7 \times 10^{10}) / (1 - e^{-kt}) = 1,88 \times 10^{19} \text{ atomów}$$

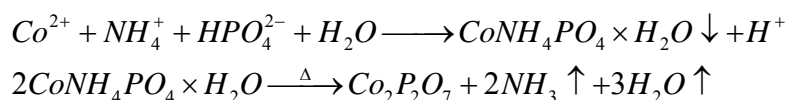
Początkowa zawartość trytu wynosiła zatem:

$$(1,88 \times 10^{19}) / (6,0221 \times 10^{23}) = 31 \mu\text{mol}$$

Najczęstsze błędy: wielu uczniów obliczało zawartość trytu w oparciu o prostą proporcję, nie uwzględniając charakteru kinetyki rozpadu promieniotwórczego.

Punktacja: 5 p. za równanie przemiany jądrowej trytu; 20 p. za obliczenie zawartości ${}^3\text{H}$.

Zadanie 3



$$M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 291 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 291,8 \text{ g mol}^{-1}$$

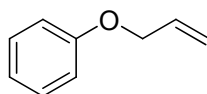
zatem 0,3345 g difosforanu(V) kobaltu(II) to 1,1463 mmol. Uwzględniając stechiometrię reakcji, taka ilość powstanie z 2,2926 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, czyli 0,6672 g tej substancji.

Wynika z tego, że z 0,6672 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ po pochłonięciu wody powstało 1,0000 g roztworu, zatem 0,6672 g soli pochłania 0,3328 g wody. 400 g sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II) pochłonęło zatem 199,5203 g wody.

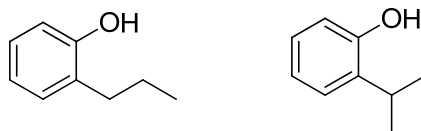
Punktacja: po 2 p. za równania reakcji; 10 p. za obliczenie ilości pochłoniętej wody

Zadanie 4

W wyniku reakcji fenolu z wodorotlenkiem sodu powstaje fenolan sodu, reagujący z bromkiem allilu z wytworzeniem eteru allilowo-fenyłowego (**A**):



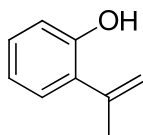
W wyniku ogrzewania powstaje izomer tego związku (**B**). Związek ten reaguje z KOH, stechiometria reakcji wynosi 1:1, możemy zatem przypuszczać, że jest on fenolem. Uleganie reakcji addycji Br_2 wskazuje na obecność wiązania $\text{C}=\text{C}$ nie wchodzącego w skład układu aromatycznego. Również w reakcji uwodornienia do cząsteczki **B** przyłączana jest tylko 1 cząsteczka H_2 , co potwierdza obecność fragmentu alkenowego. Zachowany jest jednocześnie aromatyczny fragment cząsteczki (zniszczenie układu aromatycznego podczas izomeryzacji wiązało by się z obecnością kilku reaktywnych wiązań $\text{C}=\text{C}$ w produkcie **B**). Związek **D** zawiera 1,2-dipodstawiony pierścień benzenowy (izomer 1,4- w procesie nitrowania prowadziłby do powstania 2 izomerów, izomer 1,3- do powstania czterech izomerów, przy czym trzy występowałyby w mieszaninie poreakcyjnej w znaczących ilościach – zawierające grupy NO_2 w obu pozycjach *ortho* oraz pozycji *para* względem grupy $-\text{OH}$). Możliwe struktury związku **D** to 2-propylofenol lub 2-(2-propylo)fenol:



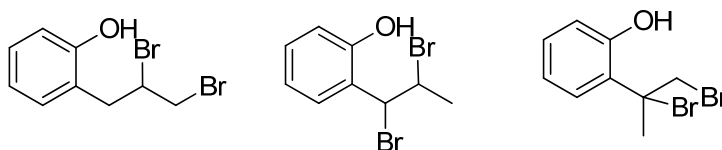
Pierwszy z nich mógłby powstać w wyniku uwodornienia 2-allilofenolu lub 2-(1-propen-1-yl)fenolu:



natomiast drugi – z 2-(propen-2-yl)fenolu:



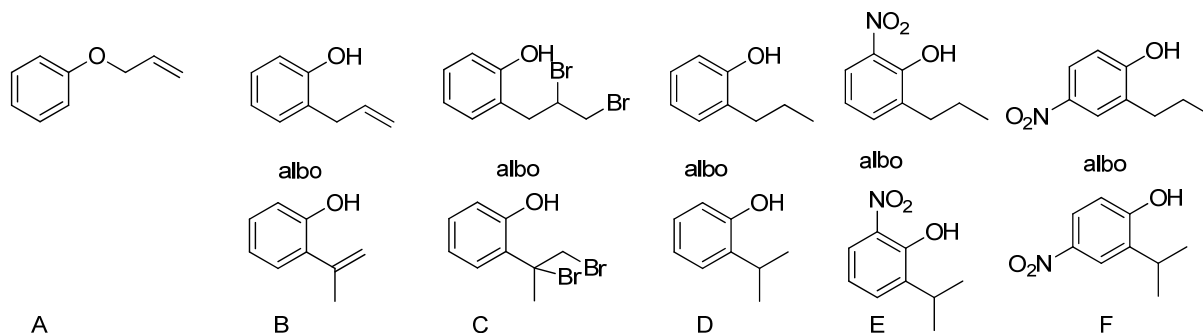
W wyniku reakcji z Br_2 powyższych alkenów otrzymamy odpowiednio:



Tylko pierwsza i trzecia dibromopochodna może występować jako mieszanina tylko 2 stereoizomerów.

Spośród nitropochodnych **E** i **F** izomer 2-nitro ma intensywne, żółtopomarańczowe zabarwienie, natomiast izomer 4-nitro jest praktycznie bezbarwny.

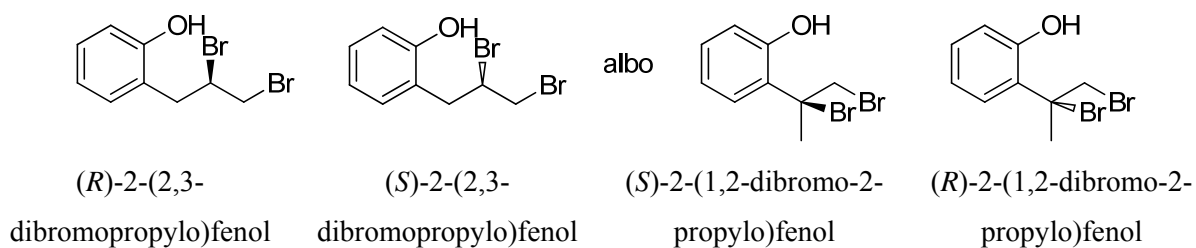
Związki **A-F** spełniające warunki zadania to zatem:



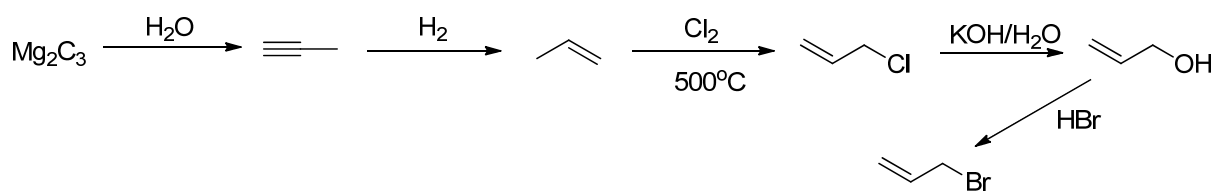
Przy czym rzeczywistym produktem przegrupowania związku **A** (tzw. przegrupowania Claisena) jest 2-allylofenol.

Niższą temperaturę topnienia ma izomer **E**. Jest to efekt tworzenia się wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych między grupą $-OH$ a $-NO_2$. Izomer 4-nitro (**F**) tworzy międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, stabilizujące strukturę kryształu i podnoszące temperaturę topnienia.

Enancjomery **C**:



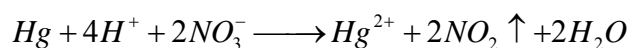
Bromek allilu można otrzymać na przykład w wyniku poniższego ciągu reakcji (akceptowano każdą poprawną merytorycznie metodę syntezy):



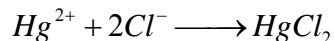
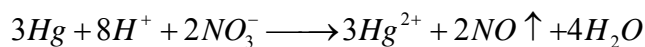
Najczęstsze błędy: mylenie reakcji eteryfikacji z reakcją alkirowania metodą Friedla-Craftsa; przyjmowanie, że **B** jest stereoizomerem, a nie izomerem **A**; zapis reakcji w podpunkcie **d** bez zaznaczenia, w których przypadkach powstają mieszaniny produktów (i używanie w kolejnych etapach izomerów/produktów powstających w rzeczywistości w śladowych ilościach).

Punktacja: po 2 p. za wzory produktów **A-F**; po 1 p. za wzory enancjomerów; po 2 p. za określenie konfiguracji enancjomerów; 5 p. za wyjaśnienie różnic w temperaturach topnienia produktów **E** i **F**; 10 p. za propozycję syntezy bromku allilu.

Zadanie 5



lub



Podstawą oznaczeń merkurymetrycznych jest powstawanie słabo zdysocjowanego chlorku rtęci(II).

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$$

W $13,4 \text{ cm}^3$ titranta znajduje się $0,0134 \times 0,4353/58,5 = 0,0997 \text{ mmol NaCl}$, które przereagują z $0,0499 \text{ mmol Hg}^{2+}$. W świetlówce znajduje się zatem $0,0499 \times 200,6 = 10 \text{ mg}$ rtęci.

Najczęstsze błędy: wielu uczniów zapisywało równanie reakcji utleniania rtęci metalicznej kwasem azotowym(V) do jonów rtęci(I) lub dirtsęci(I) – taka reakcja zachodzi wyłącznie w obecności nadmiaru metalicznej rtęci, niecałkowite rozpuszczenie rtęci uniemożliwia z kolei obliczenie zadania; pomijanie stechiometrii w obliczaniu wyniku miareczkowania.

Punktacja: po 2 p. za równania reakcji; 10 p. za obliczenie zawartości Hg.

Zadanie 6

Korzystając z równania na stałą równowagi reakcji dysocjacji, otrzymujemy wyrażenie:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 + [H^+]K - c_0 = 0$$

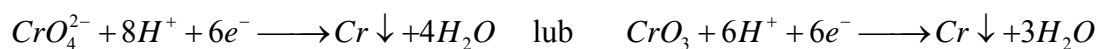
zatem, znając wartość K kwasu borowego ($5,75 \times 10^{-10}$), obliczamy wartość $[H^+] = 7,585 \times 10^{-6}$ mol, stąd pH roztworu kwasu borowego o stężeniu 0,1 M wynosi 5,12.

Dla roztworu zawierającego kwas borowy i nadmiar gliceryny przeprowadzamy analogiczne obliczenia (nie musimy wprowadzać dodatkowych zmiennych – z treści zadania wynika, że w obecności 20-krotnego nadmiaru gliceryny „kwas borowy obecny w próbce zachowuje się podczas miareczkowania jak jednoprotonowy kwas o pK_a wynoszącym 4,20”). Uzyskujemy wartości $[H^+] = 2,481 \times 10^{-3}$ mol, $pH = 2,60$.

Najczęstsze błędy: próby uwzględnienia stężenia gliceryny oraz równowag z jej udziałem w obliczeniu drugiej części zadania; stosowanie wzoru uproszczonego do obliczania wartości $[H^+]$ bez sprawdzenia możliwości zastosowania tego przybliżenia.

Zadanie 7

Mechanizm elektrowyredukcji jonów chromianowych(VI) do chromu metalicznego jest skomplikowany i nie do końca poznany. Obejmuje powstawanie jonów poli(chromianowych), ich adduktów z siarczanami(VI) oraz jonów Cr^{3+} . Dlatego ograniczmy się do najprostszego zapisu:



W wyniku reakcji wydzielilo się 0,3772 g chromu. Przez elektrolizer przepłynął ładunek:

$$5 \times 20 \times 60 = 6000 \text{ C}$$

1 mol elektronów to 96 500 C, czyli w reakcji wzięło udział 0,06218 mole e^- . Ponieważ na redukcję 1 mola Cr^{VI} do Cr^0 potrzeba 6 moli elektronów, przy teoretycznej wydajności procesu powinno wydzielic się 0,01036 mol Cr, czyli 0,5389 g. Wydajność reakcji wynosi zatem:

$$100\% \times 0,3772/0,5389 = 70\%$$

Najczęstsze błędy: większość uczestników traktowała proces redukcji Cr^{+6} do Cr^0 jako reakcję trójelektronową.