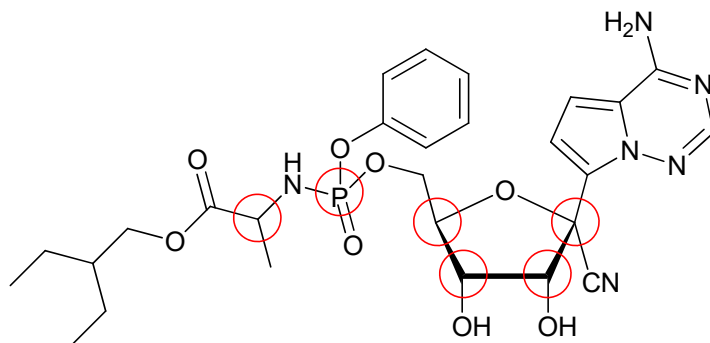


## XXVI Konkurs Chemiczny

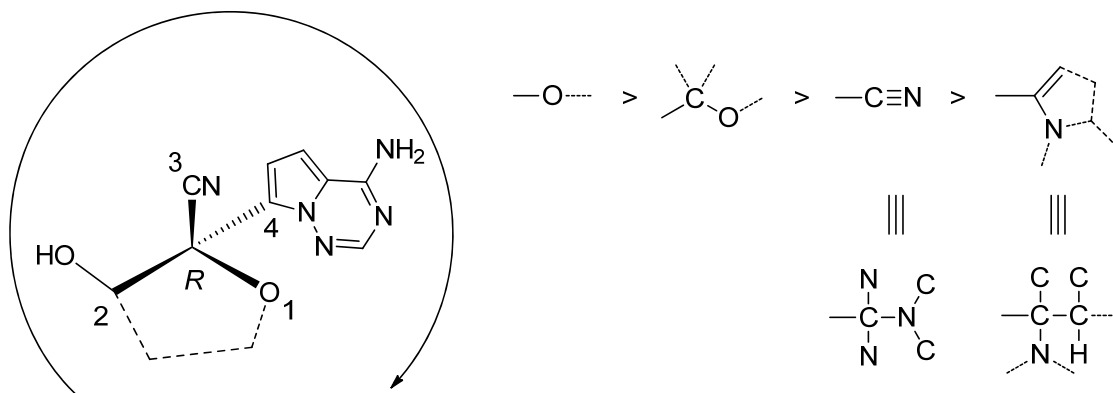
### II etap – rozwiązanie zadań

#### Zadanie 1

a. Centra chiralności zaznaczono okręgami (atom fosforu grupy fosforamidowej cechuje się geometrią tetraedryczną, co wobec związania z nim czterech różnych podstawników powoduje, że jest on także centrum chiralności).

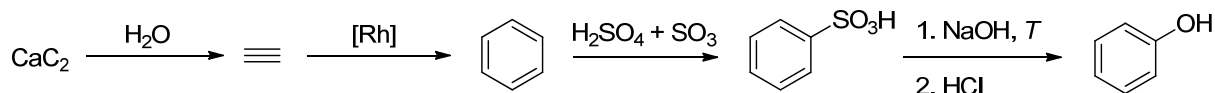


Anomeryczny atom węgla ma konfigurację absolutną *R*:

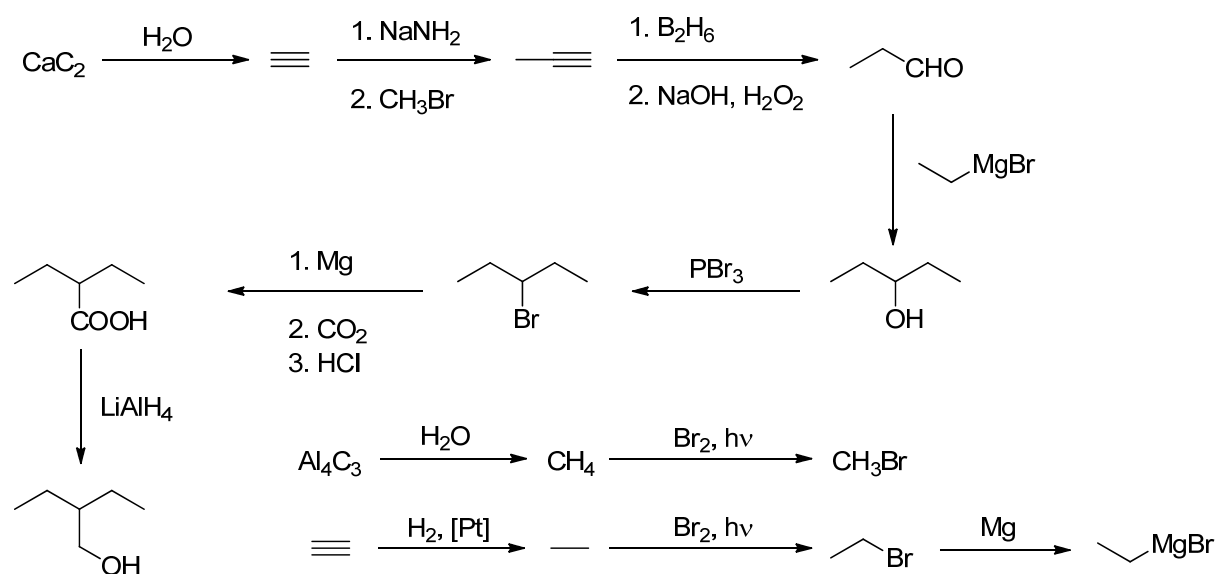


**Punktacja:** za wskazanie każdego centrum chiralności na atomie węgla: 1 p.; za wskazanie centrum chiralności na atomie fosforu: 3 p.; za wskazanie atomu, który nie stanowi centrum chiralności: -0,5 p.; za określenie konfiguracji absolutnej węgla anomerycznego: 5 p. (jeśli uczestnik określił konfigurację na wszystkich asymetrycznych atomach węgla, nie wskazując węgla anomerycznego otrzymywał tylko 2,5 p.).

b. Przykładowa synteza fenolu:

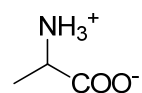


Przykładowa synteza 2-etylo-1-butanolu:



**Punktacja:** synteza fenolu: 5 p., synteza 2-etylo-1-butanolu: 15 p. Za poprawne uznawano reakcje dające się przeprowadzić i prowadzące do oczekiwanego produktu, a nie do złożonej mieszaniny wielu pochodnych, jak na przykład mieszane reakcje Wurtza, reakcje halogenowania złożonych alkanów lub alkoholi, reakcje z metalami lub związkami metaloorganicznymi dla halogenoalkoholi etc.

c. Aminokwasem wchodzącym w skład cząsteczki remdesiviru jest alanina (kwas 2-aminopropionowy):



**Punktacja:** 2 p. Za poprawne uznawano podanie nazwy systematycznej lub zwyczajowej.

## Zadanie 2

1 t nawozu to 1 000 000 g, co uwzględniając gęstość stanowi 733 138 cm<sup>3</sup> (733,138dm<sup>3</sup>).

Biorąc pod uwagę dane z zadania, w takiej objętości zawartych jest:

$$113,636 \text{ kg N} \Rightarrow 8,0593 \text{ kmol}$$

$$81,378 \text{ kg Ca} \Rightarrow 2,0294 \text{ kmol}$$

$$13,196 \text{ kg Mg} \Rightarrow 0,5430 \text{ kmol}$$

$$0,733 \text{ kg B} \Rightarrow 0,0679 \text{ kmol}$$

$$0,220 \text{ kg Zn} \Rightarrow 0,0033 \text{ kmol}$$

Obliczenia rozpoczynamy od pierwiastków, które pochodzą z jednego składnika:

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61,8 \text{ g/mol}$$

$$m = 0,068 * 61,8 = 4,196 \text{ kg H}_3\text{BO}_3$$

$$M(\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}) = 287,5 \text{ g/mol}$$

$$m = 0,003 * 287,5 = 0,949 \text{ kg ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$$

$$M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 164,3 \text{ g/mol}$$

$$m = 2,0294 * 164,3 = 333,430 \text{ kg Ca}(\text{NO}_3)_2$$

biorąc pod uwagę, że mamy do dyspozycji 45% roztwór, musimy użyć:

$$m = (333,43 * 100) / 45 = 740,956 \text{ kg roztworu, czyli:}$$

$$V = 740,956 / 1,45 = 511,004 \text{ dm}^3 \text{ roztworu}$$

$$M(\text{MgCO}_3) = 84,3 \text{ g/mol}$$

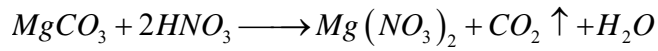
$$m = 0,5430 * 84,3 = 45,775 \text{ kg MgCO}_3$$

ponieważ dostępna sól zawiera 8% wagowych wody, do produkcji użyjemy:

$$m = (45,775 * 100) / 92 = 49,755 \text{ kg uwodnionego składnika}$$

Węglan magnezu nie rozpuszcza się w wodzie, zatem substancję należy rozpuścić w kwasie azotowym(V).

$$M(\text{HNO}_3) = 63,1 \text{ g/mol}$$



$$m = 2 \cdot 0,5430 \cdot 63,1 = 68,727 \text{ kg HNO}_3, \text{ co stanowi:}$$

$$m = 68,727 \cdot 100/63 = 108,932 \text{ kg 63\% roztworu, czyli:}$$

$$V = 108,932/1,39 = 78,368 \text{ dm}^3$$

$$\text{Jednocześnie wydzieli się } m = 0,5430 \cdot 44 = 23,892 \text{ kg CO}_2.$$

Azot do mieszaniny wprowadzamy w postaci  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{HNO}_3$ :

$$n = 2 \cdot 2,0294 + 2 \cdot 0,5430 = 5,1448 \text{ kmol N, brakuje zatem:}$$

$$\Delta n = 8,0593 - 5,1448 = 2,9135 \text{ kmol, co uzupełnimy } 1,4568 \text{ kmol NH}_4\text{NO}_3$$

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80,2 \text{ g/mol}$$

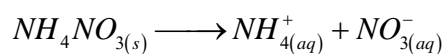
$$m = 1,4568 \cdot 80,2 = 116,835 \text{ kg NH}_4\text{NO}_3$$

Całkowita masa mieszaniny wynosi:

$$m = 4,196 + 0,949 + 740,956 + 108,932 + 49,755 + 116,835 - 23,892 = 997,731 \text{ kg, należy zatem dodać jeszcze } m = 1000 - 997,731 = 2,269 \text{ kg wody.}$$

**Punktacja:** po 3 p. za każdy ze składników; nie uwzględniano odpowiedzi wyrażonych w molach, akceptowano tylko jednostki masy i/lub objętości.

### Zadanie 3



$$\Delta H = \left( \Delta H_{tw} \left( \text{NH}_4^+_{(aq)} \right) + \Delta H_{tw} \left( \text{NO}_3^-_{(aq)} \right) \right) - \Delta H_{tw} \left( \text{NH}_4\text{NO}_{3(s)} \right) = 25,7 \text{ kJ/mol}$$

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80,2 \text{ g/mol}$$

$$n = 50/80,2 = 0,6234 \text{ mol}$$

$$\Delta H = 16,02 \text{ kJ}$$

Całkowita masa roztworu wynosi 0,200 kg, zatem temperatura roztworu zmieni się o:

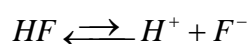
$$\Delta T = 16,02 / (0,2 * 4,2) = 19,07 \text{ K} = 19,07^\circ\text{C}$$

Końcowa temperatura mieszaniny wynosi zatem  $T = 20 - 19,07 = 0,93^\circ\text{C}$

**Punktacja:** 15 p.; za poprawne wyliczenie wartości ciepła reakcji rozpuszczania i dysocjacji przyznawano 3 p.

#### Zadanie 4

a.



$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]} = 10^{-3,17} = 0,000676$$

$$M(HF) = 20 \text{ g/mol}$$

$$\text{Stężenie molowe 10\% HF wynosi } c_0 = (100/20) * 1,032 = 5,16 \text{ mol/dm}^3$$

Rozwiązując powyższe równanie kwadratowe uzyskujemy  $[H^+] = 0,0587 \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $pH = 1,23$ .

**Uwaga:** Akceptowano rozwiązanie uproszczone:

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \approx \frac{[H^+]^2}{c_0} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a c_0}$$

po wykazaniu, że można takie uproszczenie zastosować.

b.

Ponieważ kwas solny jest kwasem mocnym, przyjmujemy jego całkowitą dysocjację, zatem:

$$[HCl] = [H^+] = 0,0587 \text{ mol/dm}^3$$

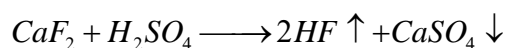
$$M(HCl) = 36,5 \text{ g/mol}$$

Widzimy, że stężenie procentowe kwasu wynosi poniżej 1%, zatem korzystając z wykresu możemy przyjąć  $d \approx 1 \text{ g/cm}^3$ .

$$c_{HCl} = (0,0587 * 36,5 / 1000) * 100\% = 0,214\%$$

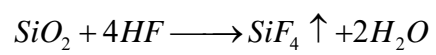
c.

Do otrzymywania fluorowodoru można użyć fluorytu, fluorku wapnia ( $CaF_2$ ):

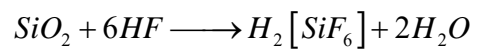


**Uwaga:** Za poprawne przyjmowano każde rozwiązanie, wykorzystujące naturalnie występujący fluorek, np.:  $MgF_2$  (sellait),  $NaF$  (villauimit),  $BaF_2$  (frankdiksonit) i mocny kwas.

d.



lub



**Punktacja:** a – 10 p.; b – 5 p.; c – 2 p.; d – 3 p.

### Zadanie 5

a.

1 g związku **A** to  $n = 1/347,7 = 2,876 \times 10^{-3}$  mol

**A** może zawierać H, N, P i Cl. Identyfikacja związków **B**, **C** i **D** pozwala ograniczyć skład **A** do N, P i Cl.

Na podstawie informacji zawartych w zadaniu można ustalić, że **B** to amoniak (NH<sub>3</sub>).

Z 1 g **A** otrzymujemy  $n = (101325 \cdot 0.0001934) / (8.314 \cdot 273,15) = 8,629 \times 10^{-3}$  mol NH<sub>3</sub>, zatem z 1 mola **A** powstają 3 mole NH<sub>3</sub>.

Dane w treści zadania pozwalają zidentyfikować **C** jako AgCl.

$M(\text{AgCl}) = 143,4$  g/mol

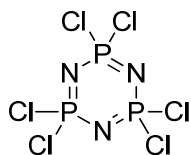
$n = 2,4745/143,4 = 1,7256 \times 10^{-2}$  mol AgCl, zatem 1 mol **A** zawiera 6 moli atomów Cl.

Produkt **D** to Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

$M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164$  g/mol

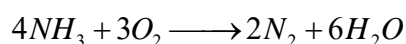
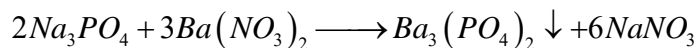
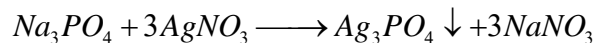
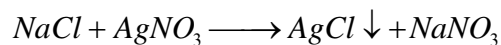
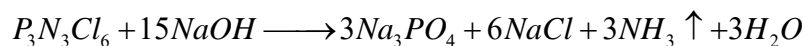
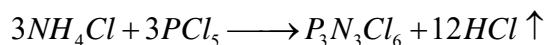
$n = 1,4141/164 = 8,623 \times 10^{-3}$  mol atomów P, czyli w 1 molu **A** zawartych jest 3 mol P.

Produkt **A** ma zatem wzór sumaryczny P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>. Słabe właściwości utleniające P<sup>V</sup> i redukujące N<sup>III</sup> (duża trwałość termodynamiczna tych stopni utlenienia) pozwalają wykluczyć reakcję redoks, zatem **A** jest produktem cyklokondensacji (1,1,3,3,5,5-heksachlorocyklotrifosfazen), zachodzącej między PCl<sub>5</sub> i NH<sub>3</sub> z eliminacją HCl:





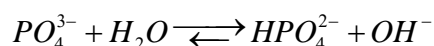
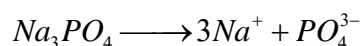
b.



**Uwaga:** W wypadku spalania  $\text{NH}_3$  akceptowano także  $\text{NO}_2$  lub  $\text{NO}$  jako produkt(y) reakcji.

c.

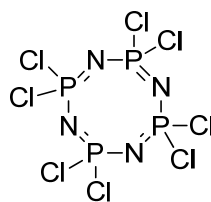
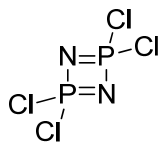
Pierwsza stała dysocjacji kwasu fosforowego(V) pozwala zaklasyfikować go jako kwas średniej mocy, natomiast dwie kolejne przypadają na obszar kwasów (bardzo) słabych ( $pK_{a1} = 2,1$ ;  $pK_{a2} = 7,2$ ;  $pK_{a3} = 12,4$ ). W związku z tym jony  $\text{PO}_4^{3-}$  powstające podczas dysocjacji fosforanu(V) sodu zachowują się jak silne zasady Brønsteda i ulegają hydrolizie anionowej z wytworzeniem jonów  $\text{OH}^-$ :



W roztworach zasadowych (np.: 0,1 M roztwór  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) istotne znaczenie ma jedynie pierwszy stopień hydrolizy, czyli powstawanie jonów  $\text{HPO}_4^{2-}$ , udział jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  jest o 4 rzędy wielkości mniejszy, a formy  $\text{H}_3\text{PO}_4$  całkowicie pomijalny.

d.

Przykładami homologów mogą być odpowiednie struktury di- lub tetrameryczne:



e.

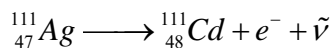
$$T_{1/2} = 7,45 \text{ d} = 6,4368 \times 10^5 \text{ s}$$

$$k = \ln(2)/T_{1/2} = 1,0769 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kt} = \frac{N_0 - A}{N_0}$$

Wartość aktywności  $A = 8,7 \times 10^9$  możemy przyjąć za stałą, podobnie jak wartość  $N_0$  (roztwór pozostaje w równowadze z osadem),  $t = 1$  s. Po obliczeniach uzyskujemy  $N_0 = 8,08 \times 10^{15}$  atomów  $^{111}\text{Ag}$  w  $1 \text{ cm}^3$ . W  $1 \text{ dm}^3$  znajduje się zatem  $8,08 \times 10^{18}$  atomów, czyli  $1,34 \times 10^{-5}$  mola jonów  $\text{Ag}^+$ ; tyle wynosi też rozpuszczalność molowa  $\text{AgCl}$ :  $S = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

Iloczyn rozpuszczalności wynosi  $K_{so} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 1,8 \times 10^{-10}$ ,  $pK_{so} = 9,74$ .



Roztwór emituje elektrony, czyli promieniowanie  $\beta^-$ . Rozpadowi  $\beta$  towarzyszy także emisja antyneutrin (związana z przemianą neutronu w proton). Jak w wypadku absolutnej większości jąder niestabilnych, rozpadowi towarzyszy emisja fotonów promieniowania  $\gamma$ , związanych z przejściem jądra potomnego ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego.

#### **Punktacja:**

a. – 17 p.; b. – po 2 p. za równanie (łącznie 12 p.); c. – 8 p. (odejmowano punkty za brak informacji o mocy  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , brak równania dysocjacji  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  poprzedzającej hydrolizę oraz uwzględnienie hydrolizy jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  która w środowisku zasadowym praktycznie nie zachodzi); d. – 7 p.; e – 7 p. za obliczenie rozpuszczalności molowej, 3 p. za obliczenie  $K_{so}$ , 2 p. za wskazanie promieniowania  $\beta^-$ , 3 p. za wymienienie także promieniowania  $\gamma$  (razem 15 p.).

## Zadanie 6

**Uwaga:** Tak jak określono w treści pytania i podkreślono w trakcie zawodów, oczekiwano zwięzłego ale konkretnego opisu: jaką metodę wykorzystam, jak to zrobię (jakiego sprzętu użyję, jakich odczynników, jakie warunki eksperymentu są kluczowe) oraz jakich rezultatów się spodziewam.

**a.** Siarczany(VI) baru i strontu są nierozpuszczalne w wodzie oraz praktycznie nierozpuszczalne w kwasach mineralnych i organicznych. Dlatego za wszelkie metody oparte na rozpuszczaniu/roztwarzaniu nie przyznawano punktów. Również duża odporność termiczna tych soli oraz skłonność do tworzenia nadtlenków podczas prażenia wyklucza pomiar ubytku masy podczas ogrzewania jako metodę analityczną.

Najprostszą metodą, pozwalającą rozróżnić baryt i celestyn, jest analiza płomieniowa. Przykład prawidłowej odpowiedzi może wyglądać tak:

- próbkę badanego minerału sproszkuję starannie w moździerzu, uzyskany proszek zwilżę stężonym kwasem solnym;
- drucik platynowy umieszczę w płomieniu palnika, aby sprawdzić, czy jest oczyszczony (w razie konieczności pozbędę się zanieczyszczeń przez kilkukrotne zanurzenie w stężonym HCl i wyżarzenie w płomieniu);
- na końcówkę drucika naniosę badaną próbkę, którą umieszczę w płomieniu, będę obserwował zabarwienie płomienia, wywołane przez wzbudzone atomy Sr lub Ba (barwę mogę wzmocnić, przez zanurzenie pozostałości wyprażonej na druciku w kwasie solnym i ponowne umieszczenie drucika w płomieniu);
- w wypadku celestynu oczekuję karminowoczerwonej barwy płomienia, w wypadku barytu – barwy zielonej/zielonożółtej.

**Pubktacja:** 5 p.; punkty odejmowano m.in. za stwierdzenia „rozpuszczę próbkę w.... przed analizą”, „przeprowadzę analizę spaleniową”, „próbka spala się charakterystycznym płomieniem”, za wskazanie niewłaściwego sprzętu do przeprowadzenia analizy płomieniowej (łyżeczka do spalań, łąpa laboratoryjna, pręcik szklany etc.).

**b.** Najprostszą metodą pozwalającą zidentyfikować  $\text{CH}_3\text{COOI}$  i  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{TI}$  jest wykorzystanie różnic w ich właściwościach redukujących, np.: w reakcji z  $\text{KMnO}_4$ . Przykładowe rozwiązanie:

- niewielką ilość badanej soli rozpuszczę w kilku  $\text{cm}^3$  wody destylowanej (stężenie uzyskanego roztworu powinno wynosić ca. 1%);
- uzyskany roztwór zakwaszę kilkoma kroplami rozcieńczonego (1-2 M) kwasu siarkowego(VI);
- do roztworu będę dodawał kroplami rozcieńczony (<0,1 M) roztwór manganianu(VI) potasu i będę obserwował zmiany;
- w wypadku octanu talu(II) zaobserwuję odbarwienie (zanik fioletowej barwy) dodanego manganianu(VII) potasu;

- utleniacz musi być użyty w niedomiarze, reakcja może przebiegać z pewnym opóźnieniem (odbarwienie zaobserwuję po kilkudziesięciu sekundach).

Inną możliwością jest wykorzystanie różnic w rozpuszczalności chlorków talu:  $TiCl$  wytrąca się z roztworów wodnych,  $TiCl_3$  jest rozpuszczalny (ale w podwyższonej temperaturze ulega rozkładowi z wydzieleniem  $TiCl$ ). Analiza elementarna jest oczywiście doskonałą metodą pozwalającą rozróżnić octany talu, jednakże jej zaproponowanie wiązało się z koniecznością opisu jej przeprowadzenia.

**Punktacja:** 5 p.; punkty odejmowano m.in. za pominięcie informacji o zakwaszeniu roztworu, użycie do zakwaszenia kwasów utleniających ( $HNO_3$ ) lub redukujących ( $HCl$ ), niepodkreślenie konieczności użycia  $KMnO_4$  w niedomiarze, w postaci rozcieńczonego roztworu.

c. Rozwiązania „X ma wyższą temperaturę wrzenia niż Y”, „X reaguje z A, a Y nie” nie były uznawane za poprawne. Sam fakt różnicy w temperaturze wrzenia nie pozwala ustalić, czy mamy do czynienia z X czy z Y, o ile zmierzonej wartości nie porównamy z wielkościami zawartymi w tablicach fizykochemicznych lub nie odniesiemy do wartości zmierzonej dla próbki wzorcowej. Podobnie różnice w reaktywności nie są podstawą do rozróżnienia izomerów, chyba że uczestnik opisał (poprawnie) oczekiwane obserwacje. Wykorzystanie technik spektroskopowych, proponowane przez niektórych uczestników, było punktowane, pod warunkiem podania prawidłowych różnic, oczekiwanych dla widm obu związków (np.: obecność trójprotonowego singletu w okolicach 2,0-2,5 ppm w widmie nikotyny, pochodzącego od grupy  $-CH_3$ ) oraz podania podstawowych informacji o przebiegu eksperymentu (np.: kilkadziesiąt mg badanego związku rozpuszczę w deuterowanym chloroformie i wykonam widmo  $^1H$  NMR).

Przykładowe rozwiązanie zadania:

- próbkę badanego związku umieszczę w małej probówce, probówkę umieszczę w łaźni olejowej, bezpośrednio obok próbki zamontuję termometr tak, aby zbiorniczek rtęci był na wysokości cieczy w probówce;
- do próbki wrzucę kawałek porowatej porcelany i rozpocznę powolne ogrzewanie łaźni olejowej, obserwując jednocześnie zachowanie próbki;
- w chwili zaobserwowania wrzenia odczytam temperaturę na termometrze, następnie przerwę ogrzewanie i ochłodzę łaźnię, a potem pomiar powtórzę 2-3 krotnie;
- zmierzoną wartość temperatury wrzenia porównam z wartościami podawanymi dla nikotyny i anabazyny w tablicach fizykochemicznych.

**Punktacja:** 7 p.

d. Rozwiązanie pytania o rozróżnienie izomerycznych butanoli może być podobne do odpowiedzi na pytanie o izomeryczne alkaloidy w punkcie poprzednim (np.: pomiar temperatur charakterystycznych i porównanie z danymi literaturowymi). Głównym problemem dla uczestników było uwzględnienie w odpowiedzi wszystkich możliwych izomerów: *n*-butanolu (1-butanolu), *sec*-butanolu (2-butanolu),

izo-butanolu (2-metylopropanolu) i tert-butanolu (2-metylo-2-propanolu). Ponadto 2-butanol może występować w postaci enancjomerów lub ich mieszaniny w różnych proporcjach (rozwiązania tego problemu analitycznego nie oczekiwano od uczestników). Z poprawnych (choć nie wyczerpujących wszystkich problemów analitycznych) metod identyfikacji uczestnicy najczęściej proponowali próbę Lukasa (nie pozwala ona jednak rozróżnić dwóch alkoholi 1° rzędowych). Wszelkie próby polegające na utlenianiu alkoholi i identyfikacji powstających związków karbonylowych uznawano za niepoprawne, o ile nie podano szczegółów przeprowadzenia reakcji i izolacji produktów.

**Punktacja:** 7 p.

e. Do określenia stężenia  $H_2SO_4$  najbardziej przydatne wydają się być trzy metody:

- pomiar gęstości – w opisie procedury powinna się znaleźć informacja o użytym sprzęcie pomiarowym (do pomiaru objętości: pipeta jednomiarowa, kolba miarowa lub piknometr, do pomiaru masy: waga analityczna lub zastosowanie areometru o skali dostosowanej do mierzonej gęstości), porównaniu z danymi tablicowymi i uwzględnieniu temperatury, wpływającej na wynik pomiaru oraz o ograniczonej przydatności metody w wypadku roztworów silnie rozcieńczonych;

- miareczkowanie alkacymetryczne – w opisie powinna znaleźć się informacja o użytym titrancie (NaOH lub KOH o znanym stężeniu, typowo ca. 0,1-0,2 M), wskaźniku, stosowanym sprzęcie miarowym (biureta, pipeta jednomiarowa, kolba miarowa). Punkty odejmowano także za niewskazanie na konieczność dobrania rozcieńczenia próbki do warunków analizy.

- analiza wagowa – jony siarczanowe(VI) można wytrącić w postaci siarczanu(VI) baru dodając nadmiar  $BaCl_2$ , osad odsączyć na sączku analitycznym lub zważonym lejku piankowym, przemyć wodą, wysuszyć (w przypadku sączenia na lejku) lub wyprażyć (sączenie na bibule) do stałej masy i zważyć. Podobnie jak w wypadku metody wolumetrycznej, ilość lub rozcieńczenie użytej próbki należy dobrać tak, aby ilość wytrąconego osadu nie była zbyt mała lub zbyt duża.

Pomiar pH-metryczny nie nadaje się do określenia stężenia  $H_2SO_4$  (m.in. przez trudne do uwzględnienia efekty związane z aktywnością jonów  $H^+$  oraz niepełną dysocjacją kwasu w roztworach stężonych).

**Punktacja:** 5 p.