



XXII Konkurs Chemiczny dla Uczniów Szkół Ponadgimnazjalnych

Etap finałowy

Zadanie 1

Zieleń paryska to trujący, szmaragdowozielony pigment będący bezwodną solą mieszaną octanu i triarsenianu(III) miedzi(II). Przez lata związek ten był popularnym barwnikiem używanym w malarstwie (m.in. przez Van Gogha i Moneta) oraz szeroko stosowanym insektycydem. Ze względu na toksyczność został wycofany z użycia. W celu ustalenia składu zieleni paryskiej 1,0000 g barwnika rozpuszczono w stężonym kwasie azotowym(V), a uzyskany roztwór uzupełniono wodą destylowaną do objętości 100 cm³. W podanych warunkach związki As(III) utleniają się do As(V).

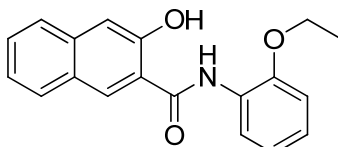
W celu oznaczenia zawartości arsenu do 10 cm³ uzyskanego roztworu dodano, po zalkalizowaniu, nadmiar roztworu octanu uranylu (octanu dioksouranu(VI)). Wytrącony osad arsenianu(V) uranylu i amonu, NH₄UO₂AsO₄, odsączono i wyprażono przy dostępie powietrza, uzyskując 0,1661 g U₃O₈.

W celu oznaczenia zawartości miedzi do 10 cm³ próbki dodano nadmiar roztworu wodorotlenku sodu. Wytrącony osad wodorotlenku miedzi(II) odsączono i wyprażono. Otrzymano 0,0314 g tlenku miedzi(II).

- Ustal wzór sumaryczny zieleni paryskiej.
- Zaproponuj wzór strukturalny U₃O₈.
- Zaproponuj wzór strukturalny jonu triarsenianowego(III) wiedząc, że ma on ładunek -3, a zawartość arsenu w tym jonie wynosi 70,07%.
- Zapisz równania reakcji o których mowa w treści zadania.

Zadanie 2

Naftol AS-PH to związek wykorzystywany jako prekursor licznych barwników organicznych.



Naftol AS-PH

Otrzymuje się go przez kondensację kwasu 3-hydroksy-2-naftalenokarboksylowego z 2-etoksyaniliną. Zaproponuj syntezę 2-etoksyaniliny z substratów nieorganicznych.

Zadanie 3

Z naczynia o pojemności 1 dm^3 usunięto powietrze i wprowadzono $0,8000 \text{ g}$ fosgenu (COCl_2). Naczynie ogrzano do 600°C i pozostawiono w tej temperaturze do czasu ustalenia się równowagi dysocjacji fosgenu na chlor i tlenek węgla(II). Następnie zawartość naczynia szybko ochłodzono, co pozwoliło „zamrozić” osiągnięty stan równowagi (w naczyniu po ochłodzeniu nie zachodzi reakcja syntezy fosgenu). Zawartość naczynia przepuszczono kolejno przez płuczki: pierwszą z roztworem jodku potasu i drugą z roztworem wodorotlenku sodu. W pierwszej płuczce adsorpcji ulega tylko jeden ze składników mieszaniny, w drugiej hydrolizie ulega fosgen (w wyniku reakcji powstaje mieszanina chlorku i węglanu sodu). Ciecz z drugiej płuczki zakwaszono kwasem azotowym(V), w celu usunięcia jonów węglanowych, a następnie zmiareczkowano za pomocą $0,05 \text{ M}$ roztworu AgNO_3 , zużywając 13 cm^3 titranta.

- a. Oblicz stałą równowagi reakcji dysocjacji fosgenu w temperaturze 600°C (załóż, że reagenty zachowują się jak gazy doskonałe).
- b. Zapisz równania reakcji, o których mowa w treści zadania.
- c. Przy pomocy jakiej metody analitycznej można oznaczyć ilość produktu powstałego w pierwszej płuczce?
- d. Podaj dwa zastosowania fosgenu.

Zadanie 4

Kaktusiarstwo (hobbystyczna hodowla kaktusów) jest bardzo wymagającym zajęciem. Nawet z pozoru tak prosta czynność, jak podlewanie roślin, wymaga starannego przygotowania wody. Wynika to, między innymi, z faktu, iż niektóre kaktusy są roślinami lepiej wzrastającymi w warunkach niewielkiego zakwaszenia gleby i dobrze jest podlewać je wodą z dodatkiem substancji regulujących pH , które powinny wynosić około $5,0$ jednostki. Oblicz jaką objętość kwasu azotowego(V) ($C_p = 10\%$, $d = 1,056 \text{ g/cm}^3$) musi zostać dodana przez kaktusiarza do 100 dm^3 wody demineralizowanej ($pH = 7,0$), aby przygotować roztwór o właściwościach odpowiednich do podlewania jego roślin.

Zadanie 5

Gaz syntezowy (mieszanka tlenku węgla(II) i wodoru) jest jednym z kluczowych substratów w przemysłowej syntezie organicznej. Klasyczne metody otrzymywania gazu syntezowego są energochłonne i niekorzystne z punktu widzenia ochrony środowiska. Aktualnie prowadzone badania mają na celu znalezienie nowych metod produkcji gazu syntezowego w oparciu o odnawialne źródła energii i „zielone”, obojętne dla środowiska, substraty. Kryteria te spełnia technologia „Solar-Jet”, wykorzystująca światło słoneczne jako źródło energii oraz wodę i tlenek węgla(IV) jako substraty. Katalizatorem w tym procesie jest tlenek ceru(IV), który ogrzewany w reaktorze słonecznym ulega częściowemu rozkładowi z wytworzeniem tlenu oraz niestechiometrycznego tlenku ceru (CeO_x ; $x < 2$). Drugi etap procesu polega na reakcji tak otrzymanego tlenku z mieszaniną tlenku węgla(IV) i pary wodnej, w wyniku której CeO_2 ulega odtworzeniu, a gazowe substraty ulegają redukcji do składników gazu syntezowego. W laboratoryjnym modelu reaktora umieszczono 250 g tlenku ceru(IV). W wyniku naświetlania przez 20 min. światłem słonecznym o mocy promieniowania 3,6 kW z CeO_2 wydzieliło się 580 cm³ tlenu. W drugim etapie (trwającym 30 min.) moc promieniowania wynosiła 0,8 kW, a w procesie redukcji powstało 1157 cm³ gazu syntezowego o stosunku objętościowym H₂:CO wynoszącym 1,7. Podane objętości i parametry termodynamiczne odnoszą się do parametrów standardowych (298 K, 101300 Pa). Załóż, że substraty gazowe spełniają kryteria gazu doskonałego.

- a. Oblicz wydajność energetyczną procesu produkcji gazu syntezowego w oparciu o podane ciepła tworzenia: $\Delta H_{tw}(CO_2) = -393,5$ kJ/mol, $\Delta H_{tw}(CO) = -110,5$ kJ/mol, $\Delta H_{tw}(H_2O_{gaz}) = -241,8$ kJ/mol.
- b. Podaj jeden przykład konwencjonalnej metody otrzymywania gazu syntezowego.
- c. Podaj dwa przykłady zastosowania gazu syntezowego.
- d. Ustal wzór sumaryczny niestechiometrycznego tlenku ceru powstającego podczas procesu.

Zadanie 6

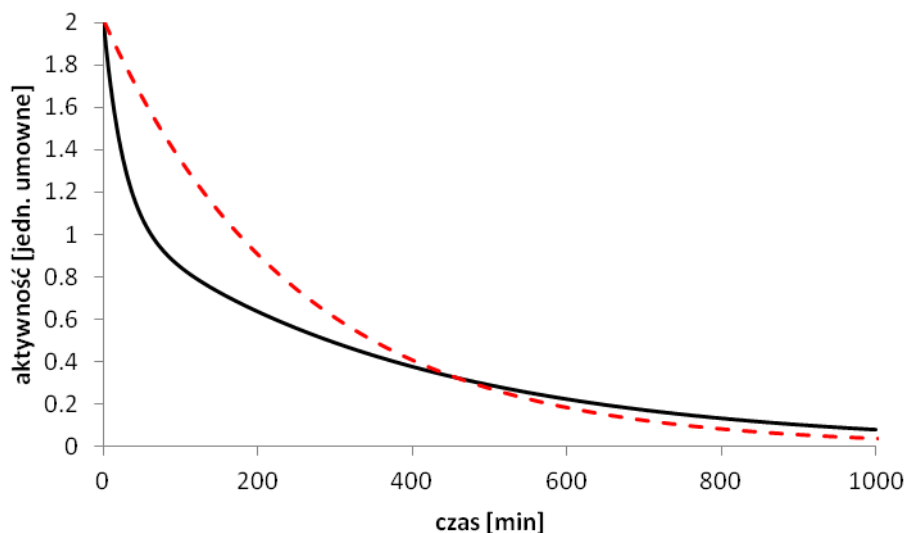
Wyjaśnij opisane poniżej fakty eksperymentalne:

a. W wyniku rozpuszczenia w kwasie azotowym(V) blendy smolistej (uraninitu, UO_2) uzyskano roztwór, z którego wytrącono ołów (stanowiący zanieczyszczenie tego minerału) w postaci chlorku ołowiu(II). Taką samą procedurę przeprowadzono dla torytu ($(\text{Th}, \text{Ca}_2)\text{SiO}_3 \times 3,5 \text{H}_2\text{O}$). Otrzymane próbki chlorku ołowiu(II) rozpuszczono w wodzie i poddano elektrolizie. Stwierdzono, że po przepuszczeniu ładunku 10 C przez roztwór PbCl_2 uzyskany z blendy smolistej, na elektrodzie wydzielilo się 10,68 mg Pb. W tych samych warunkach elektroliza PbCl_2 uzyskanego z torytu pozwoliła uzyskać 10,78 mg Pb.

b. Dodanie do roztworu blendy smolistej (UO_2) w kwasie azotowym(V) roztworu siarczanu(VI) sodu nie powoduje wytrącenia osadu. Jeśli jednak do roztworu blendy smolistej w HNO_3 dodamy azotanu(V) baru, a następnie roztworu Na_2SO_4 , otrzymujemy osad. Osad ten wykazuje znaczną aktywność promieniotwórczą, natomiast aktywność przesączu uzyskanego po wytrącaniu jest mniejsza niż wyjściowego roztworu UO_2 . Stwierdzono, że uzyskany osad nie zawiera uranu.

c. W platynowym naczyniu umieszczono gazowy radon. Po kilku dniach gaz usunięto. Stwierdzono, że ścianki naczynia wykazują radioaktywność, zanikającą po przemyciu kwasem solnym.

d. Próbkę izotopu ^{79}Br naświetlano wiązką neutronów. W wyniku reakcji powstaje β -promieniotwórczy izotop ^{80}Br . Badając radioaktywność uzyskanego materiału stwierdzono, że jej zmiany w czasie (linia ciągła) nie mają charakteru funkcji eksponencjalnej (krzywa przerywana).



Zadanie 7

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (*ChZT*) jest pojęciem umownym używanym do określenia ogólnej zawartości substancji organicznych i niektórych nieorganicznych (np. soli żelaza(II), siarczków, azotanów(III) itp.) w wodzie wodociągowej i/lub w ściekach. Ilość oznaczanych substancji wyraża się w mg tlenu pobranego z utleniacza na dm^3 badanej próbki (mgO_2/dm^3). W metodzie tej stosuje się zamiennie dwa utleniacze: manganian(VII) potasu (oznaczenie to zwane jest utlenialnością) lub dichromian(VI) potasu (oznaczenie zwane *ChZT_{Cr}*). W pierwszym przypadku udaje się uzyskać jedynie wartości około 60% teoretycznego zapotrzebowania tlenu, dlatego utlenialność stosowana jest raczej do przybliżonego określania zawartości analitów. Znacznie dokładniejsza jest metoda *ChZT_{Cr}*, która pozwala utlenić, w zależności od warunków prowadzenia reakcji, od 95 do 100% oznaczalnych substancji. Metoda ta nie pozwala na utlenienie benzenu i jego analogów, pirydyny, związków heterocyklicznych zawierających azot, mocznika, parafin, naftalenów itp. Aby uczulić metodę na łańcuchowe związki alifatyczne stosuje się dodatek siarczanu(VI) srebra(I), jako katalizatora. W oznaczeniu przeszkadza obecność jonów chlorkowych, które w warunkach reakcji utleniają się ilościowo do wolnego chloru, zwyżając tym samym wartość *ChZT_{Cr}*. W celu maskowania jonów chlorkowych stosuje się dodatek siarczanu(VI) rtęci(II), który kompleksuje jony chlorkowe uniemożliwiając im reakcję z dichromianem(VI) potasu. Procedurę oznaczenia prowadzi się poprzez gotowanie analizowanej próbki z dodatkiem nadmiaru roztworu utleniacza w obecności około 10 molowego kwasu siarkowego(VI), a następnie odmiareczkuje się nadmiar jonów dichromianowych(VI) za pomocą mianowanego roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) i amonu (tzw. sól Mohra; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) wobec ferroiny (kompleks 1,10-fenatroliny z Fe^{2+}) jako wskaźnika. W celu zbadania *ChZT_{Cr}* oraz zawartości jonów chlorkowych w wodzie pobranej z rzeki wykonano dwa oznaczenia:

- Próbkę o objętości 10 cm^3 umieszczono w kolbie okrągłodennej, dodano 10 cm^3 roztworu dichromianu(VI) potasu (otrzymanego poprzez rozpuszczenie 5,8840 g soli w takiej ilości wody destylowanej aby uzyskać 1 dm^3 roztworu) oraz 27 cm^3 kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem siarczanu(VI) srebra(I) (otrzymanego poprzez rozpuszczenie 11 g soli w 1 dm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 98%) i otrzymaną mieszaninę ogrzano i utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 10 minut. Po ostudzeniu dodano ferroiny i miareczkowano roztworem soli Mohra o stężeniu 0,06 M zużywając jej $13,3 \text{ cm}^3$.
- Próbkę o objętości 10 cm^3 umieszczono w kolbie okrągłodennej, dodano 10 cm^3 roztworu dichromianu(VI) potasu z dodatkiem siarczanu(VI) rtęci(II) (otrzymanego poprzez rozpuszczenie 5,8840 g dichromianu(VI) potasu i 20 g siarczanu(VI) rtęci(II) oraz 100 cm^3 98% kwasu siarkowego(VI) w takiej ilości wody destylowanej aby uzyskać 1 dm^3 roztworu) oraz 27 cm^3 kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem siarczanu(VI) srebra(I) (otrzymanego poprzez rozpuszczenie 11 g soli w 1 dm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 98%) i otrzymaną mieszaninę ogrzano i utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 10 minut. Po ostudzeniu dodano ferroiny i miareczkowano roztworem soli Mohra o stężeniu 0,06 M zużywając jej $14,8 \text{ cm}^3$.

Oblicz wartość *ChZT_{Cr}* oraz zawartość jonów chlorkowych w badanej wodzie (w mg/dm^3).

Punktacja:

Zadanie 1	40	pkt.
Zadanie 2	20	pkt.
Zadanie 3	42	pkt.
Zadanie 4	10	pkt.
Zadanie 5	40	pkt.
Zadanie 6	25	pkt.
Zadanie 7	35	pkt.
Łącznie	212	pkt.

Czas trwania zawodów: 180 min.

UWAGA: Masy atomowe należy zaokrąglić do pierwszego miejsca po przecinku!

H 1,008																	He 4,003
Li 6,941	Be 9,012											B 10,811	C 12,011	N 14,067	O 15,999	F 18,998	Ne 20,180
Na 22,990	Mg 24,305											Al 26,982	Si 28,086	P 30,974	S 32,066	Cl 35,453	Ar 39,948
K 39,098	Ca 40,078	Sc 44,956	Ti 47,867	V 50,941	Cr 51,996	Mn 54,938	Fe 55,845	Co 58,933	Ni 58,693	Cu 63,546	Zn 65,39	Ga 69,723	Ge 72,61	As 74,922	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,80
Rb 85,468	Sr 87,62	Y 88,906	Zr 91,224	Nb 92,906	Mo 95,94	Tc 98,906	Ru 101,07	Rh 102,905	Pd 106,42	Ag 107,868	Cd 112,411	In 114,818	Sn 118,710	Sb 121,760	Te 127,60	I 126,904	Xe 131,29
Cs 132,905	Ba 137,327	La 138,906	Hf 178,49	Ta 180,948	W 183,84	Re 186,207	Os 190,23	Ir 192,217	Pt 195,078	Au 196,967	Hg 200,59	Tl 204,383	Pb 207,2	Bi 208,980	Po 208,982	At 209,987	Rn 222,018
Fr 223,020	Ra 226,025	Ac 227,028															

Lantanowce

Ce 140,116	Pr 140,908	Nd 144,24	Pm 146,915	Sm 150,36	Eu 151,964	Gd 157,25	Tb 158,925	Dy 162,50	Ho 164,930	Er 167,26	Tm 168,934	Yb 173,04	Lu 174,967
Th 232,038	Pa 231,036	U 238,029	Np 237,048	Pu 244,064	Am 243,061	Cm 247,070	Bk 247,070	Cf 251,080	Es 252,083	Fm 257,095	Md 258,098	No 259,101	Lr 260,105

Aktynowce

TABELA ROZPUSZCZALNOŚCI

	NO_2^-	NO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-	F^-	CN^-	SCN^-	S^{2-}	CH_3COO^-	OH^-	CO_3^{2-}	$(\text{COO})_2^{2-}$	SO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
Na^+																		
K^+																		
NH_4^+																		
Mg^{2+}						C					B	B				B	A	
Ca^{2+}						D					A	B	C	A	A	B	C	
Ba^{2+}						D	A					B	B	D	C	B		A
Al^{3+}	H					A	H		H	H	B	H				C		
Cr^{3+}	H						H		H	H	B	H	A		B	C		
Zn^{2+}							B		C		B	B	B			B	B	B
Mn^{2+}							B		B		B	B	A			B	D	B
Co^{2+}							B		C		B	B	B		B	B	D	D
Fe^{2+}							B		B		B	B	B			B	D	D
Fe^{3+}	H						B		B	H	B	H	B			C		D
Ag^+	A		D	D	D		B	B	C	A	B	B	B	A	C	B	D	D
Pb^{2+}			A	C	C	B	B	A	C		B	B	B	B	B	B	A	B
Hg_2^{2+}	A		D	D	D		B	B	C	A	B	B	B	A	B	B		
Hg^{2+}			A	A	D				D		B	B	B		C	B	D	
Cu^{2+}						B	B	B	C		B	B	B			B		D
Bi^{3+}	H		H	H	B				C	H	B	H	B	H	B	C	D	D
Cd^{2+}							B	A	C		B	B	B		B	B	B	B
Sn^{2+}	H					B			B		B	B	B		B	B	D	D

A – trudno rozpuszczalny w wodzie

B – nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w kwasach organicznych i nieorganicznych

C – nierozpuszczalny w wodzie i kwasach organicznych, rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych

D – nierozpuszczalny w wodzie i kwasach

H – związek ulega hydrolizie

brak oznaczenia oznacza dobrą rozpuszczalność