

**ROZWIĄZANIA ZADAŃ ETAPU FINAŁOWEGO
XXII KONKURSU CHEMICZNEGO UAM**

Zadanie 1

a.

Jon triarsenianowy(III) zawiera 70,07% As, zatem na 3 mole As (224,7 g) przypada 96 g O (6 moli). Wynika z tego, że jon ten ma wzór $\text{As}_3\text{O}_6^{3-}$.

$$M(\text{U}_3\text{O}_8) = 842,1 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CuO}) = 79,5 \text{ g/mol}$$

0,1661 U_3O_8 to $1,97 \times 10^{-4}$ mola tego związku i zawiera $5,92 \times 10^{-4}$ mola U, na podstawie składu $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{AsO}_4$ możemy stwierdzić, że 0,1661 g U_3O_8 odpowiada $5,92 \times 10^{-4}$ mola As, czyli $1,97 \times 10^{-4}$ mola jonów $\text{As}_3\text{O}_6^{3-}$ (w 10 cm^3 roztworu).

0,0314 g CuO odpowiada $3,95 \times 10^{-4}$ mola Cu, zatem na 2 atomy Cu przypada 1 jon $\text{As}_3\text{O}_6^{3-}$ (w 10 cm^3 roztworu).

Ilość jonów CH_3COO^- możemy ustalić w oparciu o różnicę masy użytej do analizy próbki zieleni paryskiej (1,0000 g) i obecnych w niej jonów miedzi ($3,95 \times 10^{-4} \times 10 \times 63,5 = 0,2508 \text{ g}$) oraz jonów triarsenianowych(III) ($1,97 \times 10^{-4} \times 10 \times 320,8 = 0,6327 \text{ g}$). Różnica ta wynosi 0,1165 g anionów octanowych, czyli $1,97 \times 10^{-3}$ mola CH_3COO^- w 100 cm^3 roztworu. Drugie podejście opiera się na sumarycznym ładunku jonów w soli podwójnej.

Skład (wzór sumaryczny) badanego związku przedstawić można jako $\text{Cu}_2(\text{As}_3\text{O}_6)(\text{CH}_3\text{COO})$ lub $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_8\text{Cu}_2\text{As}_3$.

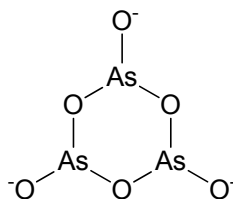
b.

U_3O_8 , podobnie jak tlenki innych metali, ma strukturę polimeryczną, a w kryształach nie można wyróżnić cząsteczek tego związku. Badania krystalograficzne dowodzą, że tlenek ten ma strukturę warstwową z atomami uranu otoczonymi przez 6, 7 lub 8 atomów tlenu (w zależności od położenia w sieci krystalicznej i odmiany polimorficznej). Pomiarzy fizykochemiczne wskazują na to, że atomy U w kryształach U_3O_8 mają stopnie utlenienia +5 i +6, natomiast obliczenia teoretyczne – że nie różnią się one pod tym względem.

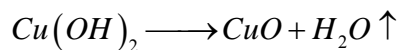
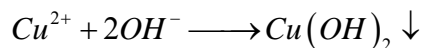
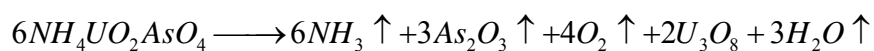
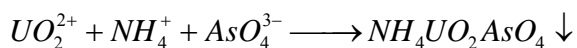
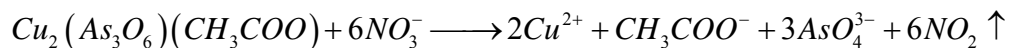
Za poprawne przyjmowano dowolny zaproponowany wzór strukturalny nie zawierający mostków $-\text{O}-\text{O}-$ i $-\text{U}-\text{U}-$, oraz o maksymalnej wartościowości atomów uranu wynoszącej VI.

c.

Jon $\text{As}_3\text{O}_6^{3-}$ ma strukturę analogiczną do jonu $\text{P}_3\text{O}_6^{3-}$. Przypisuje się im strukturę cykliczną:



d.



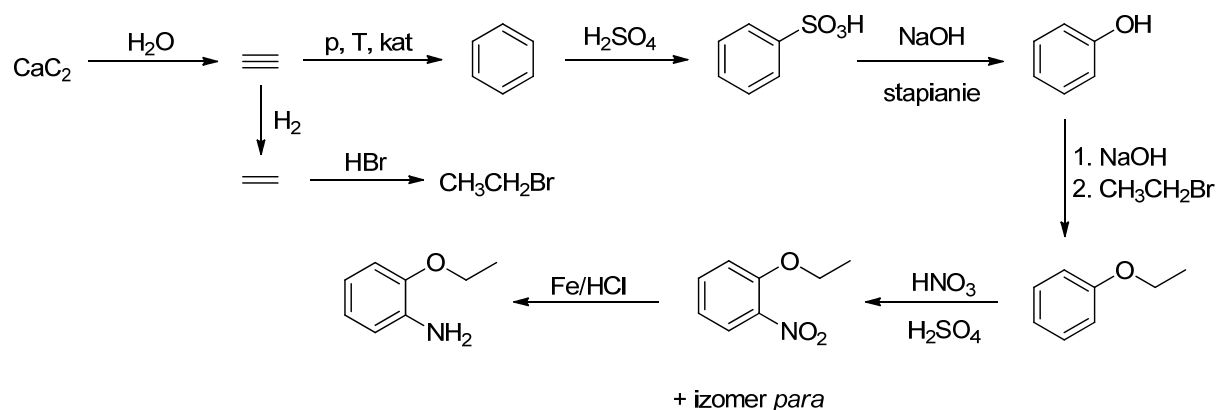
- w wypadku pierwszej reakcji akceptowano zapis obejmujący także utlenianie jonów octanowych, wyłącznie utlenianie jonów $As_3O_6^{3-}$ (bez rozpuszczania zieleni paryskiej) oraz redukcję jonów azotanowych(V) do NO , lub NO_2 ;

- w przypadku równania trzeciego akceptowano rozkład z wydzieleniem As_2O_5 lub/oraz utlenienie NH_3 do N_2 lub NO_2 .

Punktacja: a – 15 pkt.; b – 5 pkt.; c – 10 pkt.; d – 10 pkt. (po 2 pkt. za równanie)

Najczęściej popełniane błędy: zapis wzorów strukturalnych zawierających wiązania U-U lub As-As; pomijanie współczynników w równaniach reakcji.

Zadanie 2



Najczęstsze błędy: pomijanie efektu skierowującego podstawników; sprzężanie (amino)fenolu z etanolem w obecności kwasu

Zadanie 3

a.

$$M(\text{COCl}_2) = 99 \text{ g/mol}$$

$$0,8000 \text{ g fosgenu to } 8,08 \times 10^{-3} \text{ mola}$$

W reakcji hydrolizy nieprzereagowanego fosgenu wydzielono się $0,05 \times 0,013 = 6,5 \times 10^{-4}$ mola jonów Cl^- , co odpowiada $3,25 \times 10^{-4}$ COCl_2 . Wynika z tego, że dysocjacji uległo $7,76 \times 10^{-3}$ mola COCl_2 . Na podstawie podanych danych możemy obliczyć ciśnieniową lub stężeniową stałą równowagi:

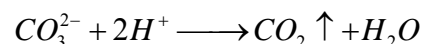
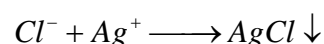
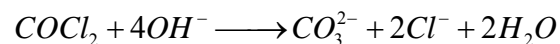
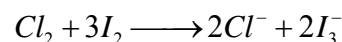
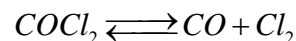
$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

$$K_p = \frac{\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}}{\frac{p_{\text{COCl}_2}}{p^\circ}}$$

ponieważ objętość naczynia wynosi 1 dm^3 , wartości stężeń w stanie równowagi wynoszą $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 7,76 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{COCl}_2] = 3,25 \times 10^{-4}$, zatem $K_c = \mathbf{0,185}$

Wartości p_x obliczamy z równania Clapeyrona, $p = nRT/V$: $p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 56323 \text{ Pa}$, $p_{\text{COCl}_2} = 2359 \text{ Pa}$; wartość ciśnienia standardowego p° wynosi $1 \times 10^5 \text{ Pa}$, zatem $K_p = \mathbf{13,4}$

b.



w drugim równaniu akceptowano zapis z wytworzeniem jodu cząsteczkowego

c.

Ilość wydzielonego I_2 można oznaczyć za pomocą miareczkowania tiosiarczanem(VI) sodu wobec skrobi jako wskaźnika. Nadmiar nieprzereagowanych jonów jodkowych można oznaczyć manganometrycznie (przy zachowaniu warunków gwarantujących nieutlenianie jonów chlorkowych).

d.

Fosgen stosowany był jako gaz bojowy. Obecnie znajduje zastosowanie w syntezie organicznej, do produkcji węglanów organicznych $(\text{RO})_2\text{CO}$, izocyjanianów RNCO , chlorków kwasowych RCOCl , estrów kwasu chloromrówkowego ROCOCl i mocznika.

Punktacja: a – 20 pkt. (wystarczyło obliczyć tylko K_c lub K_p); b – 10 pkt. (po 2 pkt. za równanie); c – 6 pkt.; d – 6 pkt. (po 3 pkt. za zastosowanie).

Najczęstsze błędy: pomijanie p° przy obliczaniu wartości K_p .

Zadanie 4

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

$pH = 5$ oznacza stężenie jonów H^+ wynoszące 10^{-5} M. Przy takim stężeniu możemy zaniedbać efekt autodysocjacji wody.

Ponieważ z 1 mola HNO_3 powstaje 1 mol H^+ , do 100 dm^3 wody należy dodać 10^{-3} mola HNO_3 , czyli $0,063 \text{ g}$. W 100 g roztworu 10% znajduje się 10 g kwasu azotowego(V), zatem należy użyć $0,63 \text{ g}$ roztworu kwasu, czyli $0,63/1,056 = \mathbf{0,597 \text{ cm}^3}$. Ilość jest na tyle mała, że nie ma konieczności wprowadzania poprawek na zmianę objętości wody przygotowywanej do podlewania.

Zadanie 5

$$M(\text{CeO}_2) = 172,1 \text{ g/mol}$$

a.

1157 cm³ mieszaniny gazowej H₂ i CO o stosunku objętościowym 1,7 zawiera $(1,7 \times 1157)/2,7 = 728,5$ cm³ H₂ i $(1,0 \times 1157)/2,7 = 428,5$ cm³ CO. Uwzględniając warunki ciśnienia i temperatury, stanowi to odpowiednio 0,0298 mol H₂ i 0,0175 mol CO.

Ciepło rozkładu wody wynosi 241,8 kJ/mol, natomiast ciepło reakcji redukcji CO₂ wynosi $(-110,5) - (-393,5) = 283$ kJ/mol.

Otrzymanie powyższej mieszaniny gazowej wiąże się z pobraniem:

$$0,0298 \times 241,8 + 0,0175 \times 283 = 12,16 \text{ kJ}$$

W procesie zostało zużytych $(20 \times 60 \times 3,6) + (30 \times 60 \times 0,8) = 5760$ kJ energii słonecznej.

Wydajność procesu wynosi zatem $(12,16/5760) \times 100\% = \mathbf{0,21\%}$.

b.

Gaz syntezowy otrzymuje się w reakcji węgla z parą wodną (zgazowania węgla), gazu ziemnego (metanu) i innych niskocząsteczkowych węglowodorów z parą wodną (reforming parowy) lub zgazowania biomasy.

c.

Gaz syntezowy używany jest jako paliwo, do produkcji metanolu i etanolu, do otrzymywania syntetycznej benzyny (proces Fischera-Tropscha) i w produkcji amoniaku (źródło wodoru).

d.

W reakcji wydzielilo się 580 cm³ czyli 0,0237 mol O₂. W reaktorze znajdowało się 1,4526 mol CeO₂. Po reakcji na 1,4526 mola Ce przypadało 2,8578 mola O, czyli wzór sumaryczny niestechiometrycznego tlenku ma postać **CeO_{1,97}**.

Punktacja: a – 20 pkt.; b – 5 pkt.; c – 6 pkt. (po 3 pkt. za przykład); d – 9 pkt.

Najczęstsze błędy: obliczanie ilości moli produktów gazowych z objętości molowej gazu (22,415 dm³) podczas gdy warunki określone w zadaniu nie są warunkami normalnymi.

Zadanie 6

- a. Ołów zawarty w minerałach U i Th pochodzi głównie z rozpadu tych pierwiastków. ^{232}Th , stanowiący główny naturalny izotop tego pierwiastka (ca. 100%), daje początek torowemu szeregowi promieniotwórczemu, prowadzącemu poprzez szereg nietrwałych izotopów do trwałego ^{208}Pb . Główny izotop uranu (^{238}U ; 99,3%) jest izotopem początkowym szeregu uranowo-radowego, kończącego się na ^{206}Pb , natomiast ^{235}U (0,7%) należy do szeregu uranowo-aktynowego, prowadzącego do ^{207}Pb . Wynika z tego, że skład izotopowy ołowiu zawartego w minerałach toru jest inny, niż w minerałach uranu. W efekcie różnic w masach atomowych, ilość metalu wydzielonego na elektrodach w tych samych warunkach jest różna, choć redukcji ulega taka sama ilość moli jonów Pb^{2+} .
- b. Opisany eksperyment leżał u podstaw odkryć dokonanych przez Marię Skłodowską-Curie. W rudach uranu obecne są produkty jego przemian promieniotwórczych, wśród nich zaś ^{226}Ra (element szeregu uranowo-radowego). Stężenie tego pierwiastka jest zbyt niskie, aby nastąpiło wytrącenie RaSO_4 po dodaniu jonów siarczanowych(VI) do roztworu (nie jest przekraczany iloczyn rozpuszczalności). Po dodaniu jonów Ba^{2+} , wprowadzenie siarczanu(VI) sodu powoduje wytrącenie bardzo trudno rozpuszczalnego BaSO_4 . Podobieństwo chemiczne jonów Ba^{2+} i Ra^{2+} skutkuje współstrącaniem (wbudowywaniem się jonów Ra^{2+} w miejsce jonów Ba^{2+} w sieci krystalicznej BaSO_4). W efekcie prawie cały rad ulega usunięciu z roztworu i skoncentrowaniu w osadzie. Metoda ta nosi nazwę metody nośników.
- c. Radon jest gazem promieniotwórczym. W zależności od izotopu, ulega przemianie alfa do polonu (m.in naturalny ^{222}Rn), przemianie beta do fransu (^{224}Rn) lub wychwytowi elektronu (wg innych źródeł – emisji pozytonu) do astatu (^{211}Rn). Stałe produkty rozpadu Rn ulegają osadzeniu na ściankach naczynia, skąd można je łatwo usunąć na drodze reakcji z HCl.
- d. W wyniku emisji elektronu z izotopu ^{80}Br powstaje stabilny izotop ^{80}Kr , nietypowy zanik aktywności preparatu ^{80}Br nie może być zatem wynikiem rozpadów następczych. Izotop ^{80}Br jest przykładem tzw. izomerii jądrowej. Jądro tego izotopu może występować w dwóch formach – podstawowej ($T_{1/2} = 17,7$ min.) i metastabilnej ^{80m}Br ($T_{1/2} = 4,4$ h). W wyniku pochłonięcia neutronu przez jądro ^{79}Br powstają oba izomery ^{80}Br . W związku z powyższym na krzywej zaniku aktywności obserwujemy dwa odcinki: początkowy – związany głównie z szybkim rozpadem ^{80}Br i dalszy, odpowiadający rozpadowi β izotopu ^{80m}Br (a dokładniej powolnej przemianie izomerycznej ^{80m}Br w ^{80}Br i szybkiemu rozpadowi tego jądra). Zarejestrowana krzywa jest wobec tego złożeniem dwóch zaników eksponencjalnych.

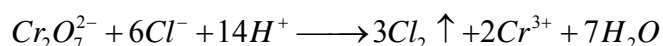
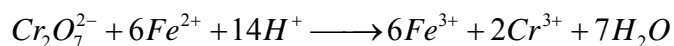
Punktacja: a – 5 pkt.; b – 5 pkt.; c – 5 pkt.; d – 10 pkt.

Zadanie 7

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g/mol}$$

Stężenie użytego w oznaczeniach roztworu utleniacza wynosi 0,02 M.

W pierwszym miareczkowaniu (pkt. a) oznaczano sumę $ChZT_{Cr}$ i zawartości chlorków, w drugim (pkt. b), w obecności jonów Hg^{2+} , tylko $ChZT_{Cr}$.



W 10 cm³ roztworu utleniacza znajdowało się 2×10^{-4} mola jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

W pierwszym miareczkowaniu zużyto $0,0133 \times 0,06 = 7,98 \times 10^{-4}$ mola Fe^{2+} , co odpowiada $1,33 \times 10^{-4}$ mola jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Oznacza to, że z reduktorami obecnymi w wodzie przereagowało $(2,00 - 1,33) \times 10^{-4} = 6,7 \times 10^{-5}$ mola $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Analogicznie, w drugim miareczkowaniu, przereagowało $0,0148 \times 0,06 = 8,88 \times 10^{-4}$ mola Fe^{2+} , co odpowiada $1,48 \times 10^{-4}$ mola jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i zużyciu dichromianu(VI) na utlenienie zanieczyszczeń wynoszącym $(2,00 - 1,48) \times 10^{-4} = 5,2 \times 10^{-5}$ mola $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Skoro na oznaczenie sumy $ChZT_{Cr}$ i zawartości chlorków zużyto $6,7 \times 10^{-5}$ mola $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a na oznaczenie $ChZT_{Cr}$ tylko $5,2 \times 10^{-5}$ mola $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, różnica tych wartości ($1,5 \times 10^{-5}$ mola) została zużyta na utlenienie jonów Cl^- . Odpowiada to 9×10^{-5} mola tych jonów w 10 cm³ badanej wody, czyli 9×10^{-3} mola (**319,5 mg**) w 1 dm³.

Na oznaczenie $ChZT_{Cr}$ zostało zużytych $5,2 \times 10^{-5}$ mola $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Redukcja 1 mola jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ do Cr^{3+} jest jednoznaczna z pobraniem 6 e⁻, zatem jest równoważna 3 molom O (lub 1,5 mola O₂). Wartość $ChZT_{Cr}$ wynosi zatem $5,2 \times 10^{-5} \times 100 \times 1,5 \times 32 \times 1000 = \mathbf{249,6 \text{ mgO}_2 \text{ na } 1 \text{ dm}^3}$.

Punktacja: za obliczenie zawartości Cl^- – 15 pkt.; za obliczenie $ChZT_{Cr}$ – 20 pkt.

Najczęstsze błędy: błędna stechiometria reakcji; nieuwzględnienie ilości jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zużytych na utlenianie chlorków podczas obliczania $ChZT_{Cr}$; przyjmowanie, że jon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ może być źródłem 7 atomów tlenu w reakcji utleniania zanieczyszczeń.