

XXIV Konkurs Chemiczny – etap finałowy

Rozwiązania zadań

Zadanie 1

a.

Początkowy odczyn roztworu i przebieg krzywej miareczkowania wskazują na to, że mamy do czynienia z kwasem organicznym, zawierającym 1 grupę karboksylową.

Zobojętnienie następuje po wprowadzeniu 20 ml roztworu NaOH, co odpowiada $0,02 \times 0,1 = 0,002$ mola zasady. Do miareczkowania pobrano 10 ml roztworu związku **A**, zatem 0,3043 g tego kwasu stanowi 0,002 mola. Masa molowa tego związku wynosi zatem $0,3043/0,002 = 152,1$ g/mol.

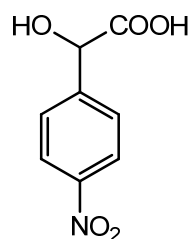
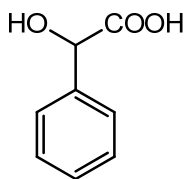
W oparciu o podany skład elementarny możemy ustalić wzór sumaryczny: $C_8H_8O_3$

$$\text{C: } (63,15 \times 152,1)/(100 \times 12) = 8;$$

$$\text{H: } (5,3 \times 152,1)/(100 \times 1) = 8$$

$$\text{O: } ((100-5,3-63,15) \times 152,1)/(100 \times 16) = 3$$

Z warunków zadania wiemy, że kwas **A** jest związkiem aromatycznym (ulega reakcji nitrowania) i jest chiralny. Ze względu na wrażliwość pierścienia furanowego na stężone kwasy nieorganiczne możemy odrzucić struktury, zawierające to ugrupowanie. Związek **A** to zatem kwas 2-fenyl-2-hydroksyetanowy (kwas migdałowy). Grupa alkilowa jest podstawnikiem skierującym w pozycję *orto* i *para*, przy czym ta druga jest bardziej uprzywilejowana. Produkt **B** to kwas 2-(4-nitrofenyl)-2-hydroksyetanowy (kwas 4-nitromigdałowy); akceptowano także produkt *orto* jako poprawną odpowiedź. Reakcji nitrowania towarzyszą procesy uboczne, w tym utlenianie grupy CH-OH.

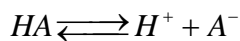


b.

Wartość pK_a możemy policzyć z wartości pH na początku miareczkowania (i), z pH punktu równoważnikowego (PR) (ii) lub z pH dowolnego punktu przed osiągnięciem PR (iii).

ad. i

Kwas HA dysocjuje na jony H^+ i A^- :

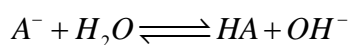
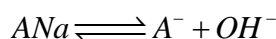


$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]}$$

Na początku miareczkowania pH wynosi 2,1, zatem $[H^+] = 0,0078$ M, natomiast $c_0 = (3,043/152)/0,1 = 0,2$ M. Po podstawieniu do równania uzyskujemy $K_a = 0,00032$, czyli $pK_a = 3,48$.

ad. ii

W punkcie równoważnikowym pH wynosi 8,1 ($pOH = 5,9$). Wynika to z hydrolizy soli (migdałanu sodu), powstałej podczas miareczkowania:



$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA]K_w}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

pomijając autodysocjację wody:

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c_0 - [OH^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

W punkcie równoważnikowym objętość wynosi 30 ml, zatem stężenie soli wynosi 0,067M; po podstawieniu do wzoru $pK_a = 3,37$

ad. iii

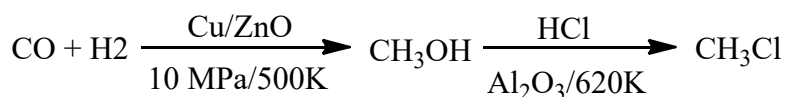
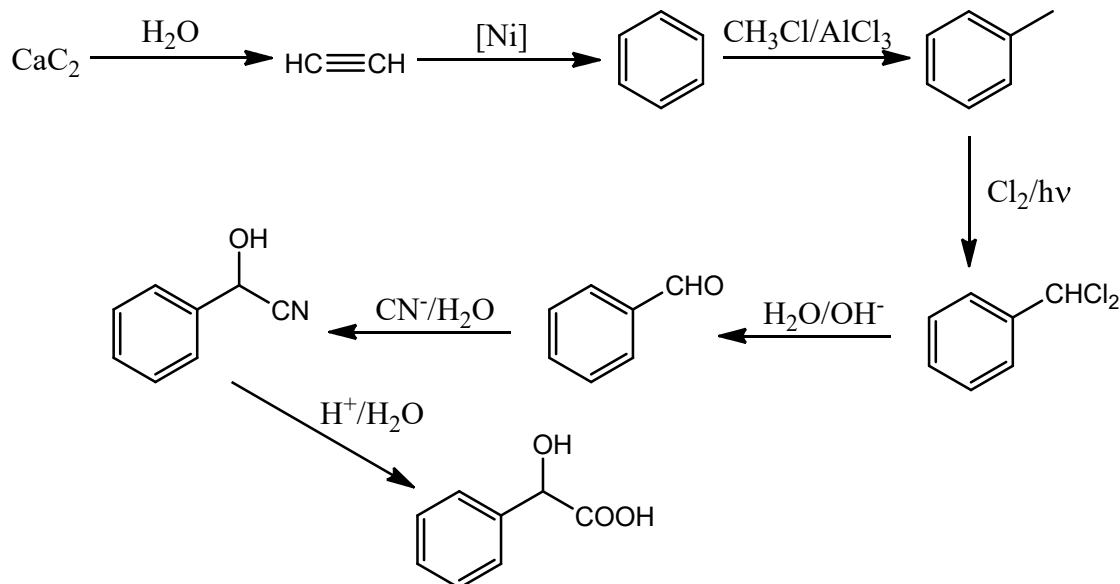
Po dodaniu pewnej objętości roztworu NaOH (mniejszej niż potrzebna do osiągnięcia PR), w roztworze obecna jest mieszanina słabego kwasu (HA) i jego soli z mocną zasadą (ANa). Jest to roztwór buforowy, którego pH wynosi:

$$pH = pK_a - \log \frac{c_{HA}}{c_{ANa}}$$

Po wprowadzeniu 10 ml roztworu NaOH $[HA] = [ANa]$, a $pH = 3,4$. Wynika z tego, że pK_a kwasu wynosi 3,4.

c.

Akceptowano dowolną, poprawną drogę syntezy, np.:



Najczęściej popełniane błędy: identyfikowanie produktu **B** jako *meta* podstawionego; pomijanie lokantów w nazwach związków; nieuwzględnianie rozcieńczenia roztworu w przypadku obliczeń pK_a metodą opisaną w p. (ii); używanie do syntezy nieistniejących substratów, na przykład monochlorku kwasu szczawiowego lub α -halogenoalkoholi.

Punktacja: ustalenie wzoru **A** – 10 p.; ustalenie wzoru **B** – 2 p.; nazwy systematyczne **A** i **B** – po 2 p.; obliczenie pK_a – 10 p.; zaproponowanie dowolnego, poprawnego schematu syntezy – 10 p.

Zadanie 2

Po dodaniu ok. 8,75 g KBrO_3 (167 g/mol) następuje koniec zmian temperatury, co świadczy o nasyceniu roztworu. Temperatura roztworu wynosi wówczas $15,9^\circ\text{C}$. Zmiana temperatury wynosiła zatem $4,1^\circ\text{C}$. Stężenie soli wynosi $(8,75/167)/((128+8,75)/1000) = 0,3831 \text{ M}$, zatem $K_{so} = [\text{K}^+][\text{BrO}_3^-] = (0,3831)^2 = 0,1468$.

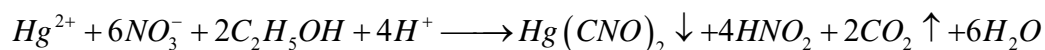
Całkowita masa roztworu w momencie osiągnięcia nasycenia wynosiła 136,75 g. Zmiana temperatury o $4,1^\circ\text{C}$ wiązała się z pochłonięciem $136,75 \times 4,1 \times 4,19 = 2349 \text{ J}$. Entalpia rozpuszczania bromianu wynosi zatem $2349/(8,75/167) = 44,8 \text{ kJ/mol}$.

Najczęściej popełniane błędy: nieuwzględnianie masy dodanej substancji w obliczeniach stężenia (przy gęstości 1 g/cm^3 objętość roztworu wynosi $136,75 \text{ cm}^3$, a nie 128 cm^3); nieuwzględnianie masy dodanej substancji w obliczeniach ciepła rozpuszczania.

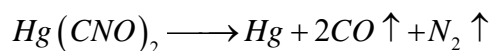
Punktacja: obliczenie iloczynu rozpuszczalności – 10 p.; obliczenie entalpii rozpuszczania – 10 p.

Zadanie 3

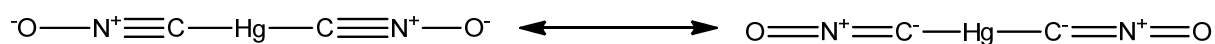
a.



b.



c.



d.

$$\Delta H = \Delta H_{tw}(\text{produkty}) - \Delta H_{tw}(\text{substraty}) = 2 \times \Delta H_{tw}(\text{CO}) - \Delta H_{tw}(\text{Hg}(\text{CNO})_2)$$

$$\Delta H_{tw}(\text{CO}) = \Delta H_{tw}(\text{CO}_2) - \Delta H_{sp}(\text{CO}) = -111 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = -222 - 386 = -608 \text{ kJ/mol}$$

Punktacja: równanie reakcji syntezy piorunianu rtęci(II) – 5 p.; równanie reakcji rozkładu piorunianu rtęci(II) – 2 p.; wzór strukturalny piorunianu rtęci(II) – 3 p.; obliczenie entalpii rozkładu – 10 p.

Zadanie 4

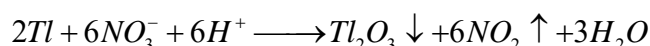
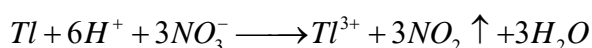
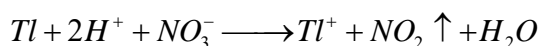
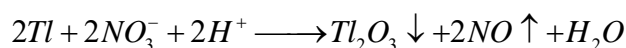
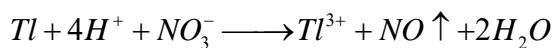
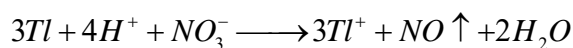
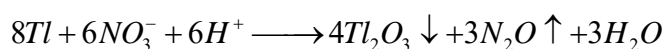
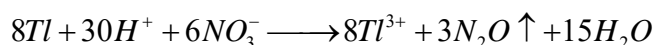
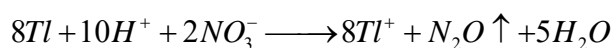
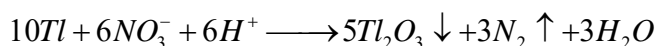
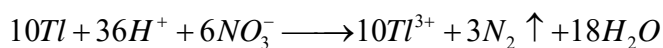
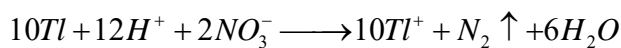
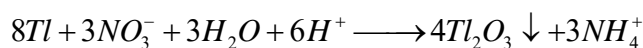
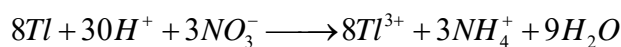
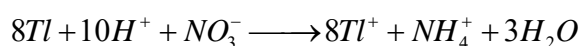
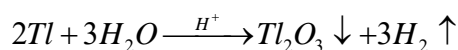
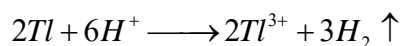
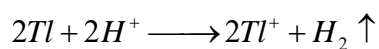
W reakcji tal może ulec utlenieniu do jonów Tl^+ lub Tl^{3+} . Jako produkt reakcji redukcji może powstać wodór, jon amonowy, tlenek azotu(II), tlenek azotu(IV), tlenek azotu(I) lub azot. Reakcja może przebiegać bądź z pasywacją powierzchni metalu, bądź z wytworzeniem rozpuszczalnych soli.

- a. W wypadku pasywacji nie obserwujemy rozpuszczania się metalu. Może być zauważalna zmiana wyglądu powierzchni próbki. W procesie pasywacji może powstawać wyłącznie Tl_2O_3 , gdyż Tl_2O jest dobrze rozpuszczalny.
- b. Jony Tl^+ w roztworze można wykryć, dodając do mieszaniny poreakcyjnej chlorek, bromek lub jodek sodu. W obecności jonów talu(I) wytrąci się trudno rozpuszczalny osad halogenku talu(I).
- c. Powstanie jonów Tl^{3+} można potwierdzić alkalizując lub rozcieńczając roztwór. W obu przypadkach wytrąci się osad wodorotlenku talu(III) lub azotanu(V) hydroksotalu(III).
- d. Jeśli obserwujemy roztwarzanie się talu w kwasie azotowym(V), ale nie obserwujemy wydzielania gazu, mamy najprawdopodobniej do czynienia z redukcją jonów azotanowych(V) do jonów amonowych. Obecność jonów amonowych w mieszaninie poreakcyjnej potwierdzimy, alkalizując roztwór wodorotlenkiem sodu. Wydzielający się amoniak można wykryć powonieniem, lub zwilżonym papierkiem wskaźnikowym, umieszczonym u wylotu naczynia.

Jeśli obserwujemy wydzielanie się gazowych produktów, zbieramy je w probówce nad wodą (lub nasyconym roztworem chlorku sodu).

- e. Jeśli wydzielający się gaz jest brunaty, produktem redukcji jonów azotanowych(V) jest tlenek azotu(IV).
- f. Jeśli wydzielający się gaz jest bezbarwny, ale w kontakcie w powietrzem brunatnieje, produktem reakcji talu z kwasem azotowym(V) jest tlenek azotu(II). Obecność NO można potwierdzić, wytrząsając zebrany gaz z wodą w obecności powietrza – powstający kwas azotowy(III) można wykryć np. w reakcji z zakwaszonym roztworem siarczanu(VI) żelaza(II).
- g. Jeśli wydzielający się gaz jest bezbarwny i palny, produktem badanej reakcji jest wodór.
- h. Jeśli wydzielający się gaz jest bezbarwny, niepalny ale podtrzymujący palenie (test z tłącym się łuczywkiem), świadczy to o powstawaniu tlenku azotu(I).

- i. Wydzielanie się gazu bezbarwnego, niepalnego i niepodtrzymującego palenia świadczy o powstawaniu azotu. Obecność azotu można potwierdzić, prażąc w atmosferze badanego gazu magnez lub lit, a powstały azotek zidentyfikować w reakcji z wodą (powstaje amoniak).



Najczęściej popełniane błędy: wymienianie wśród produktów reakcji gazowego amoniaku (nie uwalnia się ze środowiska kwaśnego) lub kwasu azotowego(III) (ulega rozkładowi w środowisku kwaśnym).

Punktacja: za wskazanie metody identyfikacji każdego z możliwych produktów – po 2 p. (w sumie 16 p.); za wskazanie możliwości pasywacji metalu – 2 p.; za każde równanie reakcji – po 1 p. (w sumie 18 p.)

Zadanie 5

$$M(^{206}\text{PbO}) = 222 \text{ g/mol}; M(^{238}\text{UO}_2) = 270 \text{ g/mol}; M(^{238}\text{UO}_3) = 286 \text{ g/mol}$$

W 100 g minerału zawartych jest:

$$9,72/222 = 4,378 \times 10^{-2} \text{ mol Pb}$$

$$N = (38,23/270) + (50,42/286) = 31,789 \times 10^{-2} \text{ mol U}$$

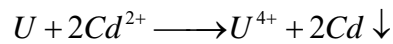
zatem początkowa zawartość ^{238}U wynosiła $N_0 = 36,167 \times 10^{-2} \text{ mol U}$.

Stała szybkości reakcji rozpadu promieniotwórczego wynosi $k = \ln 2/T_{1/2} = 1,55 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$.

Korzystając z zależności $N = N_0 e^{-kt}$, obliczamy $t = 8,32 \times 10^8 \text{ lat}$.

Punktacja: 15 p.

Zadanie 6



$$M(CdSO_4) = 208,5 \text{ g/mol}$$

Stężenie Cd w rtęci ogniwa opisanego w podpunkcie a wynosi:

$$(0,0000189/112,4)/(0,1/13,6) = 2,287 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Stężenie elektrolitu wynosi:

$$(76/208,5)/((100+76)/1,7)/1000 = 3,539 \text{ M}$$

$$SEM = E_{katoda} - E_{anoda}$$

zatem, dla dwóch ogniw opisanych w zadaniu mamy:

$$SEM^1 = E_{NEK} - E_{Cd(Hg)/Cd^{2+}}^1 = E_{NEK} - \left(E_{Cd(Hg)/Cd^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd]_1} \right) = 0,244 - \left(E_{Cd(Hg)/Cd^{2+}}^0 + \frac{8,314 \times 291}{2 \times 96500} \ln \frac{3,539}{0,00002287} \right) = 0,724$$

$$SEM^2 = E_{NEK} - E_{Cd(Hg)/Cd^{2+}}^2 = E_{NEK} - \left(E_{Cd(Hg)/Cd^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd]_2} \right) = 0,244 - \left(E_{Cd(Hg)/Cd^{2+}}^0 + \frac{8,314 \times 291}{2 \times 96500} \ln \frac{3,539}{[Cd]_2} \right) = 0,735$$

rozwiązując powyższy układ równań uzyskujemy:

$$E_{Cd(Hg)/Cd^{2+}}^0 = -0,630 \text{ V}; [Cd]_2 = 5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Uranu przed reakcją wymiany było w rtęci $(5,5 \times 10^{-5})/2 = 2,75 \times 10^{-5} \text{ M}$.

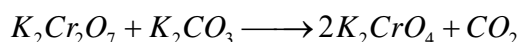
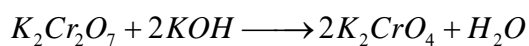
W 1 dm³ roztworu znajdowało się zatem $2,75 \times 10^{-5} \times 238 = 0,00654 \text{ g U}$, zatem stężenie tego pierwiastka wynosiło $(0,00654/(13,6 \times 1000)) \times 100\% = 4,8 \times 10^{-5}\%$.

Punktacja: 25 p.

Zadanie 7

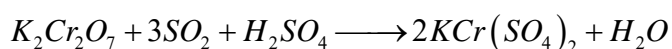
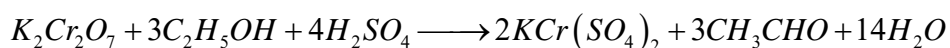
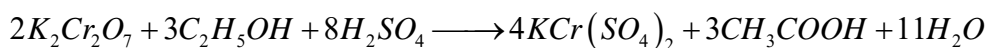
a.

Chromian(VI) potasu można uzyskać dodając do roztworu dichromianu(VI) potasu roztwór wodorotlenku potasu lub węglanu potasu do zmiany barwy mieszaniny z pomarańczowej na żółtą i zatężając roztwór. Wytrącający się osad chromianu(VI) potasu należy odsączyć i wysuszyć. Produkt można oczyścić przez krystalizację.



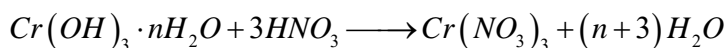
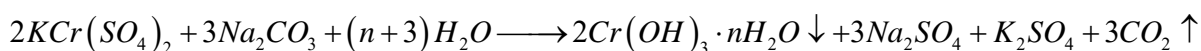
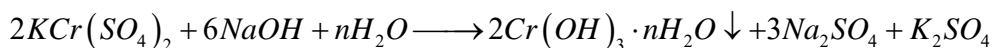
b.

Do roztworu dichromianu(VI) potasu, zawierającego nadmiar kwasu siarkowego(VI) należy dodać nadmiar czynnika redukującego, np.: etanolu, lub nasycać tlenkiem siarki(IV). Po zatężeniu roztworu uzyskuje się kryształy siarczanu(VI) chromu(III) i potasu (1:1). Produkt można oczyścić przez krystalizację.



c.

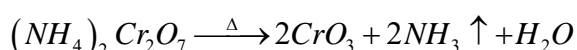
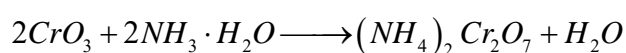
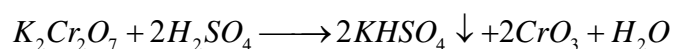
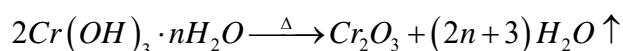
Aby uzyskać azotan(V) chromu(III) do roztworu siarczanu(VI) chromu(III) i potasu (1:1) należy dodać roztwór węglanu sodu lub wodorotlenku sodu (uwaga, nie należy dodawać nadmiaru reagenta). Wytrącony osad uwodnionego wodorotlenku chromu(III) należy odsączyć, przemyć wodą i rozpuścić w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Po zatężeniu roztworu wydzielone kryształy produktu należy odsączyć. Produkt można oczyścić przez krystalizację.



d.

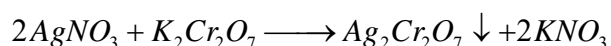
Tlenek chromu(III) można otrzymać przez prażenie uwodnionego wodorotlenku chromu(III) (podpunkt c), lub termiczny rozkład dichromianu(VI) amonu. Aby uzyskać dichromian(VI) amonu, do dichromianu(VI) potasu należy dodać nadmiar stężonego kwasu siarkowego,

odsączyć wydzielony wodorosiarczan(VI) potasu i pozostawić mieszaninę do krystalizacji. Uzyskany osad tlenku chromu(VI) należy odsączyć i rozpuścić w wodnym roztworze amoniaku (roztwór powinien być pomarańczowy, a jego odczyn musi być lekko kwaśny). Po zatężeniu wydzielone kryształy dichromianu(VI) amonu należy odsączyć i wysuszyć. Stały dichromian(VI) amonu należy wyprażyć. Stały tlenek chromu(III) należy wygotować w rozcieńczonym roztworze kwasu solnego, a następnie w wodzie.



e.

Do wodnym roztworu azotanu(V) srebra, zakwaszonego kwasem azotowym(V), należy dodać roztwór dichromianu(VI) potasu. Wytrącony osad dichromianu(VI) srebra należy odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć.



Najczęściej popełniane błędy: brak informacji o warunkach prowadzenia reakcji (*pH*, stechiometria reagentów, użycie roztworu lub czystych substancji); brak informacji o reagencie użytym do zmiany odczynu (za nieprawidłowe uznawano odpowiedzi że „należy zalkalizować środowisko” w przypadku punktu **a** – wymagano określenia, że należy to zrobić za pomocą KOH; analogicznie w punkcie **b** należało określić, że do należy dodać nadmiar kwasu siarkowego(VI) do mieszaniny reakcyjnej); stosowanie nadtlenu wodoru jako reduktora dichromianu(VI) potasu; użycie nadmiaru wodorotlenku do strącania osadu $Cr(OH)_3$; użycie jonów chloranowych(VII) do wytrącania kationów K^+ z mieszaniny reakcyjnej (rozpuszczalność $KClO_4$ w wodzie jest na tyle duża, że produkt zawierałby nadal znaczne ilości jonów K^+).

Punktacja: za podanie metody syntezy i izolacji – po 3 p.; za równanie/równania reakcji do każdego podpunktu – po 2 p.