

XVIII KONKURS CHEMICZNY

II Etap rozwiązania zadań

Zadanie 1

a.

Znając gęstość obliczamy, iż 1 dm^3 roztworu to $1000 \times 1,03 = 1030 \text{ g}$.

Zawartość siarczanu miedzi to $(4,5 \times 1030)/100 = 46,35 \text{ g CuSO}_4$

Ponieważ $M(\text{CuSO}_4) = 159,5 \text{ g/mol}$, a $M(\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}) = 249,5 \text{ g/mol}$, potrzebujemy:

$$\begin{array}{rcl} 159,5 \text{ g} & - & 249,5 \text{ g} \\ 46,35 \text{ g} & - & x \text{ g} \end{array}$$

$$x = 72,5 \text{ g pięciowodnej soli}$$

pH roztworu wynosi 2, zatem stężenie jonów H^+ wynosi $1 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Ponieważ kwas siarkowy(VI) dysocjuje z wytworzeniem 2 jonów H^+ , potrzebujemy 5×10^{-3} mola H_2SO_4 ($M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g/mol}$):

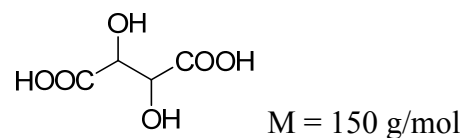
$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol} & - & 98 \text{ g} \\ 5 \times 10^{-3} \text{ mol} & - & x \text{ g} \end{array}$$

$$x = 0,49 \text{ g}$$

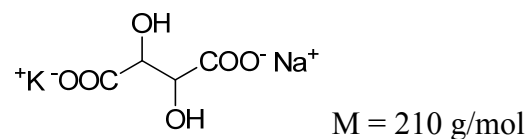
ponieważ dysponujemy 96% kwasem siarkowym(VI), musimy użyć $(0,49 \times 100)/96 = 0,51 \text{ g}$ tego roztworu, co stanowi $0,51/1,84 = 0,277 \text{ cm}^3$.

b.

Kwas winowy ma wzór:



zaś jego sól mieszana:



1 kg roztworu zawiera $(35 \times 1000)/100 = 350$ g winianu sodu i potasu, co stanowi $350/210 = 1,67$ mola. Do jego otrzymania potrzebujemy równe ilości moli kwasu winowego ($1,67 \times 150 = 250,5$ g), NaOH ($1,67 \times 40 = 66,8$ g) i KOH ($1,67 \times 56 = 93,5$ g).

Ponadto potrzebujemy dodatkową ilość KOH, co wynika ze składu odczynnika. 1000 g roztworu to $1000/1,25 = 800$ cm³, zawiera on $(800 \times 5,5)/1000 = 4,4$ mola KOH, czyli 246,4 g.

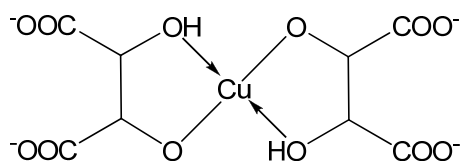
Do przygotowania roztworu należy użyć 250,5 g kwasu winowego, 66,8 g NaOH, 339,9 g KOH i 342,8 g wody.

c.

Wiemy, że:

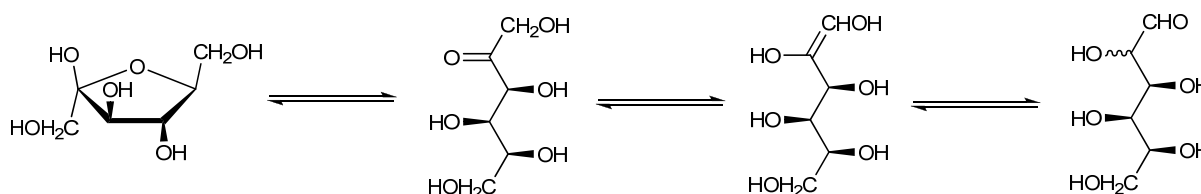
- w środowisku silnie zasadowym kwas winowy występuje w postaci dianionu, ładunki są zlokalizowane w obrębie grup karboksylowych;
- miedź(II) tworzy głównie kompleksy płaskokwadratowe, o liczbie koordynacyjnej 4 (np.: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$);
- miedź chętnie tworzy połączenia z 1,2-diolami (*vide* reakcja $\text{Cu}(\text{OH})_2$ z sacharydami lub gliceryną);

Wnioskujemy, że w skład kompleksu wchodzi jon Cu^{2+} i dwa ligandy, pochodzące od kwasu winowego. Ponieważ finalny kompleks ma ładunek -4, miedź musi związać się z jedną z grup hydroksylowych liganda wiązaniem koordynacyjnym, z drugą zaś – kowalencyjnym.



d.

Odczynnik Fehlinga reaguje z cukrami redukującymi, czyli takimi, które posiadają w swojej postaci łańcuchowej grupę aldehydową. Warunku tego nie spełnia cukier **5**, którego oba atomy C-1 są zablokowane poprzez wiązanie glikozydowe, nie może on zatem odtworzyć grupy -CHO, oraz cukier **3**, który jest ketozą (w swojej postaci łańcuchowej zawiera krupę ketonową). Ketozy ulegają jednak w środowisku zasadowym reakcji epimeryzacji:



W efekcie, po pewnym czasie również cukier **3** daje pozytywny wynik reakcji Fehlinga.

Punktacja: a – 10 pkt.; b – 10 pkt.; c – 15 pkt.; d – 10 pkt.

Zadanie 2

$$M(\text{AgCl}) = 143,3 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ g/mol}$$

Mamy:



po dodaniu roztworu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wytrąca się osad BaSO_4 :

$$0,1163/233,4 = 0,00049829 \text{ mola}$$

zaś wprowadzenie AgNO_3 powoduje wytrącenie AgCl :

$$0,2859/143,3 = 0,00199512 \text{ mola}$$

Ilość miedzi obliczamy z informacji o czasie trwania elektrolizy:

$$q = 1828 \times 1 = 1828 \text{ C}$$

$$1 \text{ mol e}^- \quad - \quad 96500 \text{ C}$$

$$x \text{ mol} \quad - \quad 1828 \text{ C}$$

$$x = 0,01894301 \text{ mola e}^-$$

ponieważ na wydzielenie 1 mola Cu potrzeba 2 moli e^- , w roztworze było $0,01894301/2 = 0,00947150$ mola Cu^{2+} .

Ilość jonów OH^- w mineralu obliczamy z warunku elektroobojętności substancji (ładunki „+” i „-” muszą się równoważyć):

$$n(\text{OH})^- = 2 \times 0,00947150 - (0,00199512 + 2 \times 0,00049829) = 0,0159513 \text{ mola}$$

Stosunek jonów w conellicie wynosi zatem: $0,00947150:0,00049829:0,00199512:0,0159513$

w celu znalezienia najmniejszych liczb naturalnych, opisujących ten związek dzielimy powyższe wartości przez najmniejszą z nich ($0,00049829$) i dostajemy: $19:1:4:32$

Pozostaje obliczyć ilość wody hydratacyjnej. Obliczamy masę poszczególnych jonów wchodzących w skład związku:

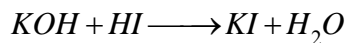
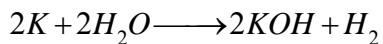
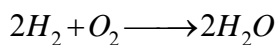
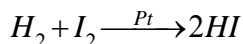
$$0,00947150 \times 63,5 + 0,00049829 \times 96,1 + 0,00199512 \times 35,5 + 0,0159513 \times 17 = 0,99133 \text{ g}$$

zatem woda stanowi $1 - 0,99133 = 0,00867$ g, czyli $0,00048$ mola. Rzeczywisty wzór conellitu to $\text{Cu}_{19}(\text{OH})_{32}\text{Cl}_4\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$.

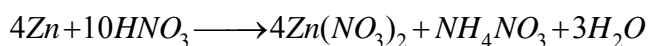
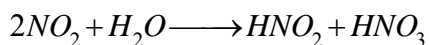
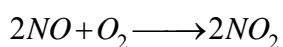
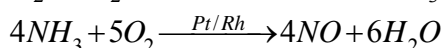
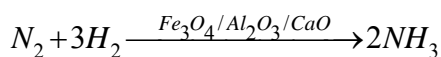
Punktacja: za obliczenie liczby moli Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O , OH^- – po 10 pkt.; za obliczenie liczby moli Cu^{2+} 15 pkt.; za podanie wzoru conellitu – 5 pkt.

Zadanie 3

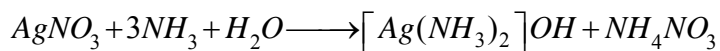
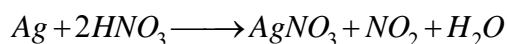
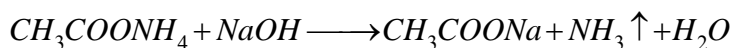
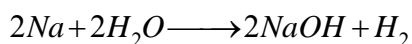
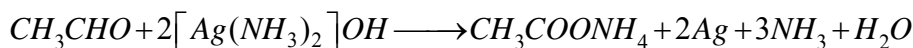
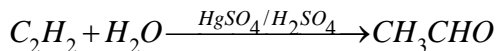
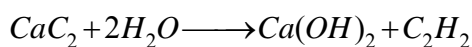
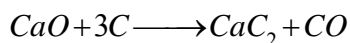
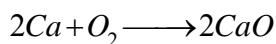
i.



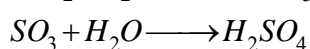
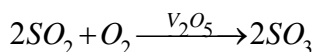
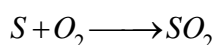
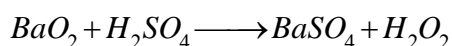
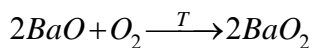
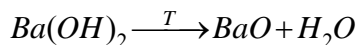
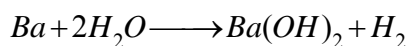
ii.



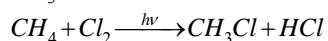
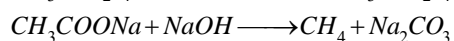
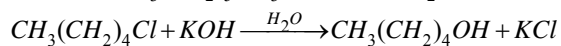
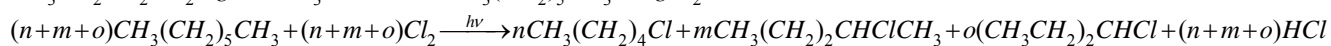
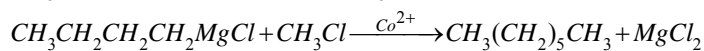
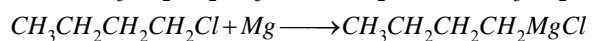
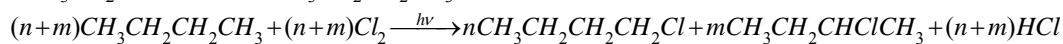
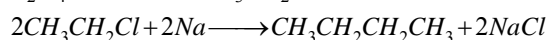
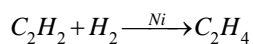
iii.



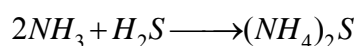
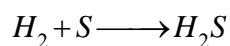
iv.



v.



vi.



Punktacja: za i, ii, iii, vi – po 5 pkt.; za iv, v – po 10 pkt.

Akceptowano dowolną, poprawną merytorycznie drogę syntezy. Nie wymagano powtarzania syntez, zapisanych w innych podpunktach zadania. Nie wymagano otrzymywania katalizatorów, stosowanych w reakcjach.

Zadanie 4

i.

Jod będąc związkiem niepolarnym słabo rozpuszcza się w wodzie. W wodnych roztworach jodku potasu zachodzą reakcje:



etc.

Powstałe sole, zawierające jony polijodkowe są dobrze rozpuszczalne.

ii.

Etanol z wodą tworzy tzw. mieszaninę azeotropową o składzie 96% etanolu i 4% wody. Jest to mieszanina cieczy, wrząca w stałej temperaturze bez zmiany składu. Temperatura wrzenia mieszaniny azeotropowej etanol-woda wynosi 78,15°C, etanol wrze w 78,3°C zaś woda w 100°C. Podczas destylacji wodnych roztworów etanolu, otrzymanych w procesie przemysłowej fermentacji alkoholowej, pierwszy destyluje azeotrop o podanym powyżej składzie, następnie zaś (po usunięciu z wrzącej mieszaniny całej ilości etanolu) woda. Nie można, w procesie zwykłej destylacji, zateńczyć etanolu do stężenia powyżej 96%.

iii.

Biały fosfor łatwo rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak olej czy nafta. Duże powinowactwo do rozpuszczalników niepolarnych jest jedną z przyczyn dużej toksyczności białego fosforu, który łatwo przenika przez błony lipidowe i akumuluje się w tkankach bogatych w tłuszcz.

iv.

W wodzie wodociągowej rozpuszczone są sole, głównie wodorowęglany wapnia i magnezu. Jony wodorowęglanowe uczestniczą w równowadze:



Rozpuszczalność gazów maleje wraz ze wzrostem temperatury. Ogrzanie wody powoduje zatem zmniejszenie stężenia rozpuszczalnego CO_2 , co skutkuje przesunięciem równowagi powyższej reakcji w prawo. Węglany wapnia i magnezu są nierozpuszczalne w wodzie, ulegają więc wytrąceniu (węglan magnezu ulega ponadto hydrolizie z wydzieleniem wodorotlenku magnezu).

Zadanie 5

Obliczamy liczbę moli tlenu:

$$n = (96\,700 \times 0,0000132) / (8,314 \times 306) = 0,0005 \text{ mola}$$



ilość ta powstaje z 0,001 mola H_2O_2 .

W czasie 1 s rozkładowi ulega $(1 \times 10^{-3}) / 600 = 1,67 \times 10^{-6}$ mola H_2O_2 .

Przeliczając aktywność na 1 kg, uzyskujemy:

0,1 g	-	$1,67 \times 10^{-6}$ mola H_2O_2
1000 g	-	x mol

$$\text{aktywność} = 0,0167 \text{ mol/kg} = 16,7 \text{ mmol/kg}$$

$1,67 \times 10^{-6}$ mola H_2O_2	-	x g
1 mol	-	34 g

$$x = 0,000057 \text{ g}$$

zatem aktywność, w przeliczeniu na 1 g bulwy ziemniaka, wynosi 0,00057 g/g.

Zadanie 6

1,2 mg Fe w 1 ml czyli 1,2 g w 1 dm³. Stężenie molowe wynosi zatem $1,2/(55,8 \times 1) = 0,0215$ mol/dm³.

$$K = [\text{FeEDTA}^-]/[\text{EDTA}^{4-}][\text{Fe}^{3+}]$$

równowagowe stężenie żelaza $[\text{Fe}^{3+}]$ ma wynosić $< 0,001$ mol/dm³. W tych warunkach stężenie formy związanej wynosi $> 0,0215 - 0,001 = 0,0205$ mola/dm³.

$$10^{25} = 0,0205/([\text{EDTA}^{4-}] \times 0,001)$$

równowagowe stężenie wolnego EDTA wynosi wówczas:

$$[\text{EDTA}^{4-}] = 2,05 \times 10^{-24} \text{ mol/dm}^3$$

całkowite stężenie EDTA⁴⁻ wynosi $0,0205 + 2,05 \times 10^{-24} \approx 0,0205$ mol/dm³.

W 100 cm³ znajduje się $0,0205 \times 0,1 = 0,00205$ mola EDTA⁴⁻, $M(\text{H}_4\text{EDTA}) = 292$ g/mol, należy zatem dodać $0,00205 \times 292 = 0,599$ g H₄EDTA.

UWAGA: Nie przyznawano punktów za rozwiązanie, jeśli uczestnik nie uzasadnił, iż równowagowe stężenie $[\text{EDTA}^{4-}]$ jest zanedbywalnie małe.