

XXIX Konkurs Chemiczny – rozwiązania zadań II etapu

Zadanie 1.

a.

$$k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0.00212 \text{ [d}^{-1}\text{]}$$

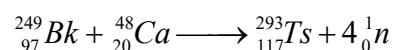
$$m = m_0 \cdot e^{-kt} = 22 \cdot e^{-0.00212 \cdot 14} = 21.357 \text{ [mg]}$$

$$\Delta m = m_0 - m = 22 - 21.357 = 0.643 \text{ [mg]} = 643 \text{ [\mu g]}$$

$$643 \cdot 200 = 128600 \text{ [\$]}$$

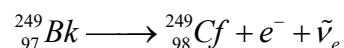
Punktacja: 5 pkt. (w wypadku błędnego przeliczenia jednostek nie przyznawano punktów).

b.



Punktacja: 1 pkt. (akceptowano także zapis bez liczb atomowych; błędy w liczbach atomowych lub masowych dyskwalifikowały odpowiedź).

c.

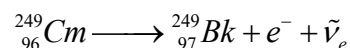
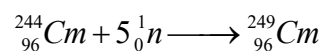


spontaniczne rozszczepienie jądra polega na rozpadzie jądra atomowego na dwa fragmenty o podobnej wielkości, zjawisku towarzyszy emisja kilku neutronów, np.:



Punktacja: 1 pkt. za rozpad β , 2 pkt. za SF (akceptowano także zapis bez liczb atomowych; błędy w liczbach atomowych lub masowych dyskwalifikowały odpowiedź; jeśli wśród produktów SF nie uwzględniono neutronów lub ich liczba przekraczała 10 odejmowano 0,5 pkt.).

d.



Punktacja: 4 pkt. (akceptowano także zapis bez liczb atomowych; błędy w liczbach atomowych lub masowych dyskwalifikowały odpowiedź).

e.

Tenes należy do 17 grupy (fluorowce), zatem wodorek na najprawdopodobniej wzór HTs. Położenie Ts należało ustalić na podstawie liczby atomowej.

Punktacja: 2 pkt.

Zadanie 2.

a.

HA – kwas askorbinowy, A⁻ - anion askorbinianowy

$$M_{HA} = 180.0 \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

$$n = \frac{0.001}{180} = 0.00000556 \text{ [mol]}$$

$$c_0 = \frac{0.00000556}{0.001} = 0.00556 \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$$

sprawdzamy możliwość użycia wzoru uproszczonego

$$\frac{c_0}{K_a} = \frac{0.00556}{10^{-3.5}} = 17.71 < 400$$

musimy stosować pełną wersję równania

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

$$10^{-3.5} = \frac{[H^+]^2}{0.00556 - [H^+]}$$

$$[H^+] = 0.00118 \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$$

$$pH = -\log[H^+] = 2.93$$

Punktacja: 5 pkt. (nie akceptowano wyniku uzyskanego na podstawie wzoru uproszczonego; w wypadku błędnego obliczenia masy molowej odejmowano 2 pkt.).

b.

Wykorzystujemy dane z pkt. a:

$$\alpha = \frac{0.00118}{0.00556} = 0.212$$

Punktacja: 3 pkt. (nie akceptowano wyniku uzyskanego na podstawie wzoru uproszczonego; w wypadku błędnego obliczenia masy molowej odejmowano 1 pkt.).

c.

Wykorzystujemy stężenie aspiryny obliczone w pkt. a. Kwas solny jest kwasem mocnym, a więc ulega całkowitej dysocjacji.

$$[H^+] = c_{HCl} + [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(0.1 + [A^-])[A^-]}{c_0 - [A^-]}$$

$$10^{-3.5} = \frac{0.1[A^-] + [A^-]^2}{0.00556 - [A^-]}$$

$$[A^-] = 0.0000175 \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$$

$$\alpha = \frac{0.0000175}{0.00556} = 0.0031$$

Można także przyjąć, że $[H^+] = c_{HCl}$, ponieważ kwas askorbinowy jest kwasem słabym, więc w wielokrotnie bardziej stężonym roztworze mocnego kwasu ulegnie dysocjacji w znikomym stopniu.

Punktacja: 5 pkt. (w wypadku błędnego obliczenia masy molowej odejmowano 2 pkt.; akceptowano założenie, że stężenie jonów H^+ jest równe stężeniu HCl po uzasadnieniu).

d.

$$[HA] = [A^-]$$

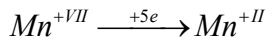
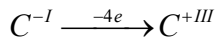
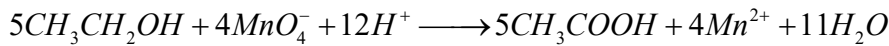
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+]$$

$$pH = pK_a = 3.5$$

Punktacja: 2 pkt.

Zadanie 3.

a.



Punktacja: 2 pkt.

b.

Ze względu na niejednoznaczność polecenia i różne definicje w literaturze akceptowano zarówno wynik w jednostkach masy na jednostkę objętości (stężenie masowe) jak i procent wagowy (nazywane czasami stężeniem procentowym masowym).

Stężenie masowe: W warunkach normalnych (273 K, 1013 hPa) 1 mol gazu doskonałego zajmuje 22,415 dm³. Wykonujemy obliczenia dla tej objętości:

$$V_{\text{CO}_2} = c_v \cdot V = \frac{0.04 \cdot 22.415}{100} = 0.00897 \text{ [dm}^3\text{]}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{22.415} = 0.0004 \text{ [mol]}$$

$$m_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} = 0.0004 \cdot 44 = 0.0176 \text{ [g]}$$

$$c = \frac{m_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{0.0176}{22.415} = 0.000785 \text{ [g} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$$

Stężenie procentowe masowe: Zakładamy skład powietrza 78% N₂, 21% O₂, 1% Ar. W 22,415 dm³ powietrza (w warunkach normalnych) zawartych jest:

$$n_x = \frac{c_x \cdot V_0}{100}$$

$$m_x = n_x \cdot M_x$$

$$m_{\text{N}_2} = 21.84 \text{ [g]}; m_{\text{O}_2} = 6.72 \text{ [g]}; m_{\text{Ar}} = 0.399 \text{ [g]};$$

$$m_{\text{pow}} = \sum m_x = 28.959 \text{ [g]}$$

Znając masę 22,415 dm³ powietrza i masę CO₂ zawartą w tej objętości (patrz obliczenia dla stężenia masowego):

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{pow}}} \cdot 100 = \frac{0.0176}{28.959} \cdot 100 = 0.0608 \text{ [%]}$$

Punktacja: 3 pkt.

c.

Stężenie objętościowe CO₂ w wydychanym powietrzu wynosi 4%, zatem ułamek objętościowy:

$$x_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{pow}}; c_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{pow}} \cdot 100\%$$

$$x_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}}{100} = 0.04$$

dla [ppm] mnożnik wynosi 10⁶, zatem:

$$0.04 \cdot 10^6 = 40000 \text{ [ppm]}$$

Punktacja: 2 pkt.

d.

Stężenie kwasu siarkowego(VI) o gęstości 1,42 [g·cm⁻³] wynosi 52%.

$$m_r = d \cdot V = 1.42 \cdot 1000 = 1420 \text{ [g]}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{c_p \cdot m_r}{100} = \frac{1420 \cdot 0.52}{100} = 738.4 \text{ [g]}$$

taka ilość kwasu zawarta jest w:

$$m_{r2} = \frac{m_{H_2SO_4}}{c_{p2}} \cdot 100 = 753.5 \text{ [g]} \text{ stężonego kwasu siarkowego(VI).}$$

Punktacja: 4 pkt. (w wypadku błędu o >±2% przy odczycie z wykresu odejmowano 1 pkt., nie przyznawano punktów za wynik wyrażony w jednostkach niezgodnych z poleceniem).

e.

Obliczamy zawartość etanolu w przepuszczonym powietrzu (uwzględniając stechiometrię z równania z pkt. a):

$$n_{KMnO_4} = c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = 0.001 \cdot 0.01 = 0.00001 \text{ [mol]}$$

$$n_{C_2H_5OH} = n_{KMnO_4} \cdot \frac{5}{4} = 0.0000125 \text{ [mol]}$$

$$m_{C_2H_5OH} = n_{C_2H_5OH} \cdot M_{C_2H_5OH} = 0.0000125 \cdot 46 = 0.000575 \text{ [g]} = 0.575 \text{ [mg]}$$

Obliczamy objętość przepuszczonego powietrza:

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{0.24}{44} = 0.00545 \text{ [mol]}$$

$$V_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot V_A = 0.00545 \cdot 22.415 = 0.12216 \text{ [dm}^3\text{]}$$

$$V_{pow} = \frac{V_{CO_2}}{c_{CO_2}} \cdot 100 = \frac{0.12216}{4} \cdot 100 = 3.054 \text{ [dm}^3\text{]}$$

Zawartość etanolu (stężenie masowe) w wydychanym powietrzu wynosi:

$$c_{C_2H_5OH} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{V_{pow}} = \frac{0.575}{3.054} = 0.1883 \text{ [mg} \cdot \text{dm}^3\text{]}$$

Punktacja: 6 pkt.

f.

Adsorbent CO₂ musi być nietłoty (jest ważony przed i po adsorpcji), dlatego odpadają roztwory (np.: woda wapienna) – przykładami substancji które można zastosować są Ca(OH)₂ lub NaOH.

Punktacja: 2 pkt.

g.

Adsorbent wody nie może być ciekły (porywanie kropli i przenoszenie ich do ważonej rury z adsorbentem CO₂) ani nie może pochłaniać CO₂. Przykładami substancji spełniającymi ten warunek są żel krzemionkowy, P₂O₄, Na₂SO₄.

Punktacja: 3 pkt.

Zadanie 4.

a.

Masa cząsteczkowa **A** wynosi (obliczenia dla 1 dm³ par substancji):

$$pV = nRT$$

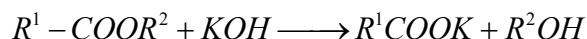
$$101300 \cdot 0.001 = n \cdot 8.314 \cdot (273.15 + 340)$$

$$n = 0.01987 \text{ [mol]}$$

skoro 1 dm³ par ma masę 5.5257 g, to:

$$M = \frac{5.5257}{0.01987} = 278.1 \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Z pkt. b wiemy, że substancja reaguje z wodnym roztworem KOH. Tworzenie się dwóch produktów organicznych i ich właściwości sugerują, że **A** jest estrem. Właściwości **B** wskazują na krótkołańcuchowy alkohol jednowodorotlenowy (stosunkowo niska temperatura wrzenia, zapach, ograniczona mieszalność z wodą), zaś **C** – na sól kwasu karboksylowego (rozpuszczalność w wodzie, zasadowy odczyn roztworów wodnych, wydzielanie osadu po zakwaszeniu). Sprawdzamy, o ile masa produktów jest większa od masy substratu i czy można ją powiązać z ilością przereagowanego KOH:



$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{1}{278.1} = 0.003596 \text{ [mol]}$$

$$\Delta m = (m_B + m_C) - m_A = (0.871 + 0.532) - 0.403 = 0.403$$

$$n_{KOH} = \frac{\Delta m}{M_{KOH}} = \frac{0.403}{56.1} = 0.007184$$

$$\frac{0.007184}{0.003596} \approx 2$$

Cząsteczka **A** zawiera dwie reszty estrowe, w wyniku hydrolizy powstaje jeden ekwiwalent soli dipotasowej kwasu karboksylowego (**C**) i dwa ekwiwalenty alkoholu (**B**).

Masy cząsteczkowe **B** i **C** wynoszą:

$$m_B = n_B \cdot M_B = 2 \cdot n_A \cdot M_B$$

$$0.532 = 2 \cdot 0.003596 \cdot M_B \Rightarrow M_B = 74 \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

$$m_C = n_C \cdot M_C = n_A \cdot M_C$$

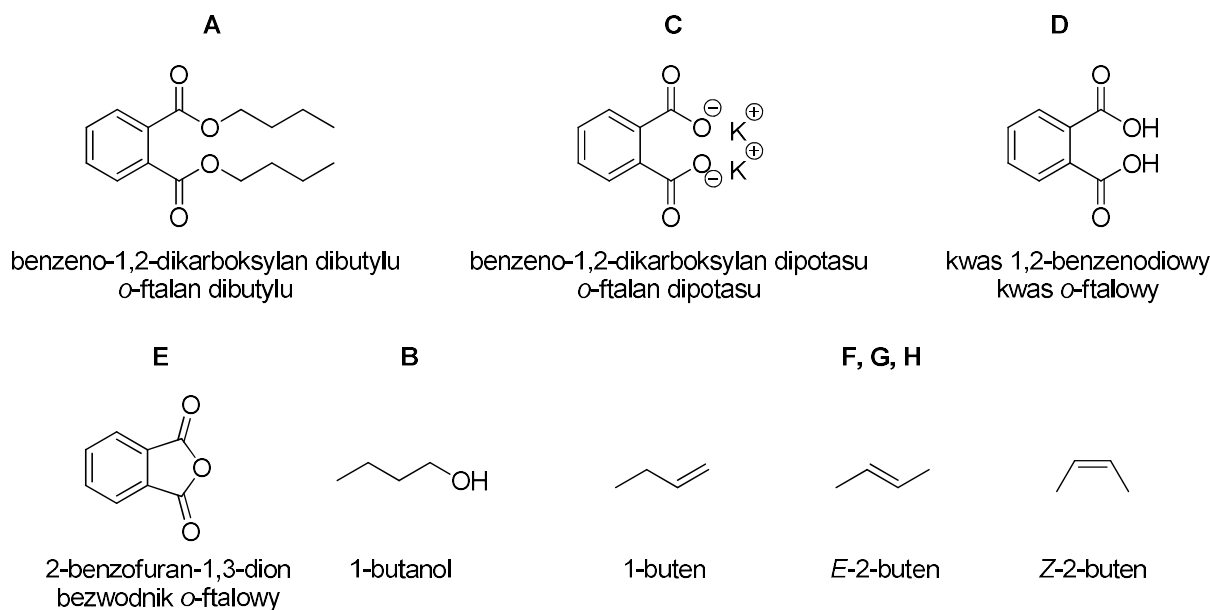
$$0.871 = 0.003596 \cdot M_C \Rightarrow M_C = 242.2 \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Rodnik R^2 ma masę $74 - 17 = 57 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}$, jest to zatem fragment C_4H_9 .

Masa rodnika R^1 wynosi $242.2 - 2 \cdot (12 + 32 + 39.1) = 76 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}$, co sugeruje C_6H_4 .

Po zakwaszeniu roztworu soli **C** wydziela się kwas **D** (wypieranie słabego kwasu karboksylowego przez mocny kwas solny). **D** ulega odwracalnemu odwodnieniu podczas ogrzewania – sugeruje to tworzenie bezwodnika (**E**). Spośród izomerycznych kwasów $C_6H_4(COOH)_2$ tylko kwas 1,2-benzenodiowy (kwas *o*-ftalowy) ulega łatwej dehydratacji (korzystna orientacja grup karboksylowych).

Alkohol **B** to jeden z izomerycznych butanoli. Brak asymetrycznego atomu węgla wyklucza 2-butanol. 2-Metylo-1-propanol (izobutanol) i 2-metylo-2-propanol (*tert*-butanol) podczas dehydratacji tworzą jedynie 2-metylopropen (izobuten). 1-Butanol tworzy podczas dehydratacji trzy alkeny: 1-buten oraz powstające w wyniku przeniesienia wodoru i przegrupowania nietrwałego karbokationu I^o-rządowego: *Z*-2-buten i *E*-2-buten.

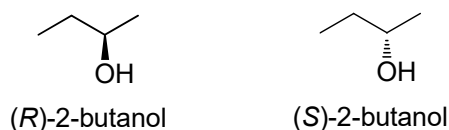


Ze względu na opisywaną w literaturze możliwość przegrupowania podczas dehydratacji izobutanolu akceptowano także taką odpowiedź (A – *o*-ftalan diizobutyłu; B – izobutanol; F, G, H – izobuten, *E*-2-buten, *Z*-2-buten).

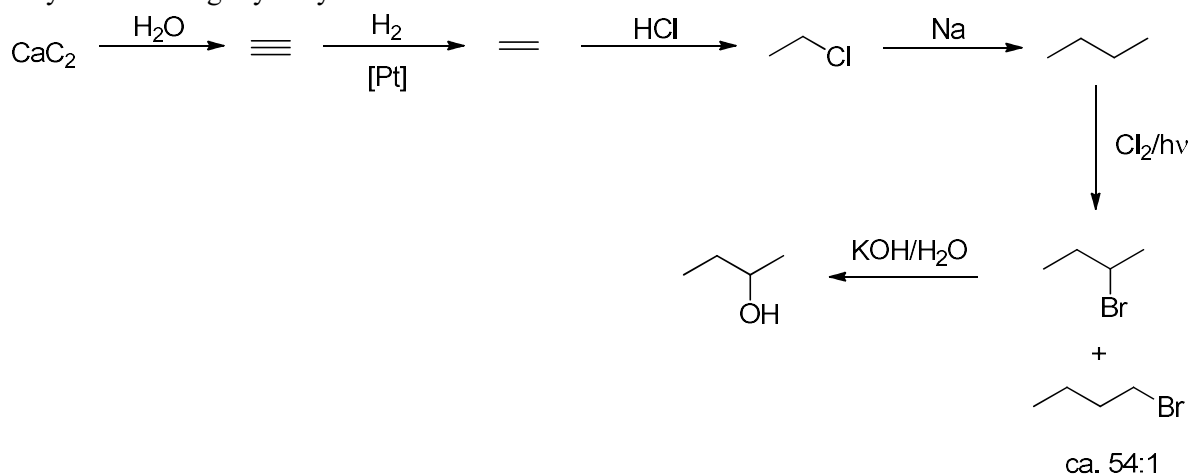
Punktacja: 16 pkt. (po 1 pkt. za każdy wzór i nazwę).

b.

Jedynym przykładem chiralnego izomeru związku **B** jest 2-butanol:



Przykładowa droga syntezy 2-butanolu:



Punktacja: 7 pkt. (po 1 pkt. za struktury izomerów, 5 pkt. za schemat syntezy).

c.

Głównym produktem jest *E*-2-buten. Pierwszorzędowy karbokation butylowy ulega przegrupowaniu do trwalszego karbokationu II° rządowego (przeniesienie atomu wodoru). Podczas eliminacji tworzy się trwalszy, bardziej podstawiony alken (reguła Zajcewa) o mniejszej zawadzie sterycznej (izomer *trans*). W rzeczywistości proporcje izomerów zależą od warunków reakcji, takich jak temperatura i stężenie kwasu, wpływających na szybkość tworzenia kationu i możliwość jego dalszych przekształceń. Jeśli jako odpowiedź w pkt. a. uczestnik podał izobutanol, głównym produktem dehydratacji jest izobuten.

Punktacja: 4 pkt. (2 pkt. za wskazanie dominującego izomeru i 2 pkt. za uzasadnienie).

d.

o-Ftalan dibutyłu (a także *o*-ftalan diizobutyłu) jest stosowany w przemyśle tworzyw sztucznych jako plastyfikator.

Zadanie 5.

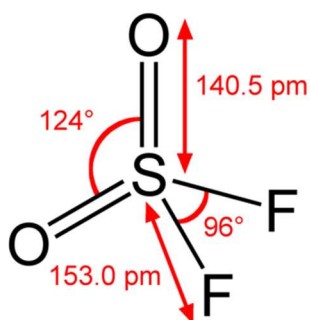
a.

Opis **C** wskazuje na siarkę – występowanie w postaci rodzimej w postaci żółtych kryształów cząsteczkowych, zaś **H₂**A na kwas siarkowy(VI).

D to fluor – biała barwa, późna izolacja w postaci elementarnej wyklucza chlor (pierwiastek ten można także wykluczyć na podstawie obliczenia zawartości tlenu w związku **X**).

Związek **X** hydroлізуje w wytworzeniu jonów F^- i SO_4^{2-} , zawiera zatem siarkę na +VI stopniu utlenienia.

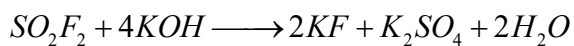
Analiza możliwych połączeń typu SO_nF_m wskazuje dwie możliwe struktury (SO_2F_2 i SOF_4), przy czym tylko jedna zawiera 31,3% wagowego tlenu. **X** to fluorek siarki (SO_2F_2); cząsteczki tego związku mają geometrię tetragonalną:



źródło: wikipedia.pl

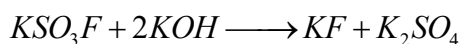
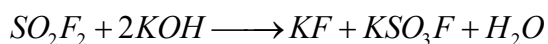
Punktacja: 6 pkt. (5 pkt. za strukturę, 1 pkt. za geometrię).

b.



Punktacja: 1 pkt.

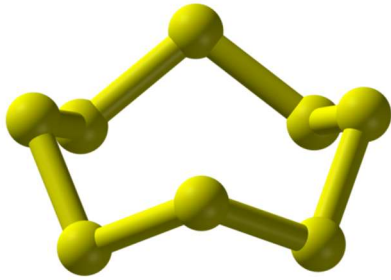
c.



Punktacja: 2 pkt.

d.

Trwałe alotropy siarki zawierają *cyklo*-oktasiarkę, S₈:

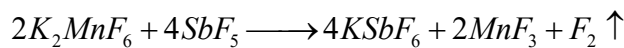


źródło: wikipedia.pl

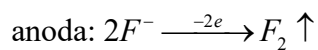
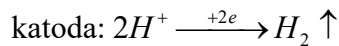
Punktacja: 1 pkt.

e.

Fluor można otrzymać na drodze elektrolizy stopionych soli, najbardziej typowym przykładem jest wodorofluorek potasu lub mieszanina eutektyczna 2HF·KF. Elektroliza wodnych roztworów fluorków nie prowadzi do powstania F₂. Ciekły HF ma zbyt niski stopień dysocjacji dla przeprowadzenia elektrolizy. Fluor można uzyskać także na drodze rozkładu niektórych fluorków kompleksowych.



elektroliza mieszaniny KF/HF:



Punktacja: 3 pkt.

f.

Przykładowe minerały zawierające anion siarczanowy(VI): gips (CaSO₄·2H₂O), anhydryt (CaSO₄), baryt (BaSO₄).

Przykładowe minerały zawierające anion fluorkowy: fluoryt (CaF₂), wiliomit (NaF), kriolit (Na₃[AlF₆]).

Punktacja: 2 pkt. (po 0,5 pkt. za wzór minerału i jego nazwę).

g.

Obliczamy masę molową **Y**, korzystając z informacji o stężeniach roztworu nasyconego (obliczenia dla 1 dm³ wody):

$$m_r = m_{H_2O} + m_Y = 1000 + 2 = 1002 \text{ [g]}$$

$$V_r = \frac{m_r}{d} = \frac{1002}{1.005} = 997.01 \text{ [cm}^3\text{]} = 0.99701 \text{ [dm}^3\text{]}$$

$$n_Y = c \cdot V_r = 0.01219 \cdot 0.99701 = 0.12154 \text{ [mol]}$$

$$M_Y = \frac{m_Y}{n_Y} = \frac{2}{0.12154} = 164.5 \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

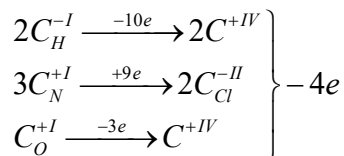
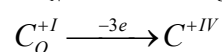
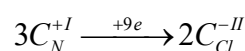
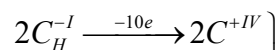
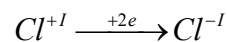
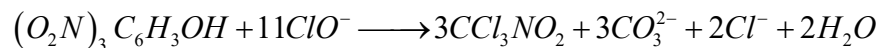
Wiemy, że **Y** jest związkiem organicznym (zawiera węgiel), możemy podejrzewać, że zawiera grupę nitrową oraz atomy chloru (można go otrzymać z nitrometanu lub trójnitrofenolu w reakcji z chloranami(I), albo w reakcji chloroformu z HNO₃); odejmując od 164,5 „znane” fragmenty otrzymujemy: 164,5 – 12 – 46 = 106,5, czyli masa trzech atomów chloru.

Y to CCl₃NO₂, czyli trójchloronitrometan (nitrochloroform).

Punktacja: 6 pkt. (5 pkt. za strukturę, 1 pkt. za nazwę).

h.

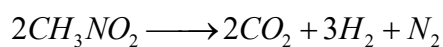
Proces jest reakcją redoks:



Punktacja: 3 pkt.

i.

Zapisujemy równania dwóch możliwych reakcji rozkładu nitrometanu i obliczamy entalpie tych procesów:



$$\Delta H = \frac{2 \cdot (-393) - 2 \cdot (-112)}{2} = -281 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$



$$\Delta H = \frac{2 \cdot (-110) + 2 \cdot (-285) - 2 \cdot (-112)}{2} = -283 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Reakcji uległo:

$$m_{NM} = d \cdot V = 10000 \cdot 1.14 = 11400 \text{ [g]}$$

$$n_{NM} = \frac{m_{NM}}{M_{NM}} = \frac{11400}{61} = 186.885 \text{ [mol]}$$

Biorąc pod uwagę proporcję CO₂ i CO w gazach powybuchowych możemy obliczyć ile nitrometanu uległo rozkładowi wg pierwszej lub drugiej reakcji i obliczyć całkowite ciepło wydzielone podczas eksplozji:

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = 186.885 \text{ [mol]} \\ \frac{n_1}{n_2} = \frac{1.06}{3.22} \end{cases}$$

$$n_1 = 46.284 \text{ [mol]}, n_2 = 140.600 \text{ [mol]}$$

$$Q = 46.284 \cdot (-281) + 140.600 \cdot (-283) = -52795.6 \text{ [kJ]}$$

Punktacja: 4 pkt.