



XLIX OLIMPIADA CHEMICZNA

Komitet Główny

Olimpiady Chemicznej

ETAP I

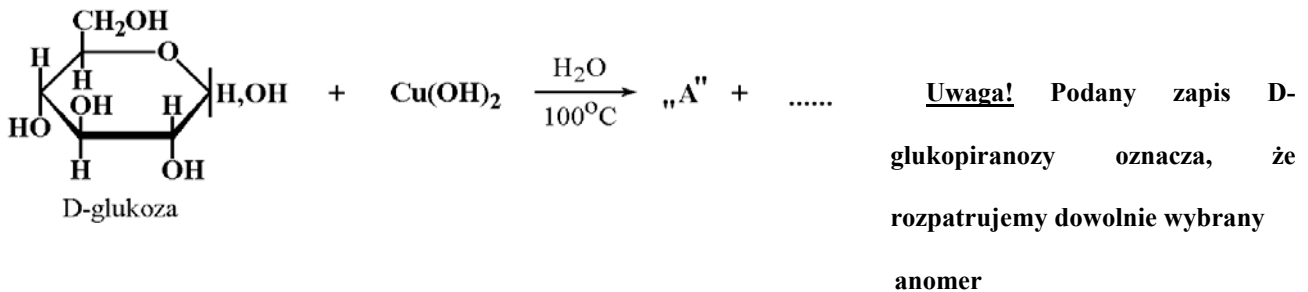
ZADANIA TEORETYCZNE

ZADANIE 1

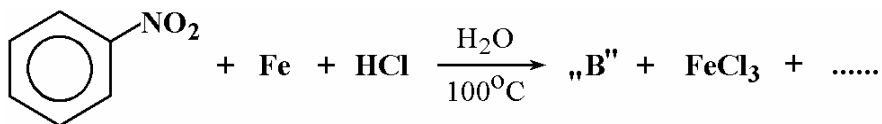
Reakcje utleniania i redukcji w chemii organicznej

Podać wzory strukturalne głównych produktów organicznych **A**, **B**, **C** i **D** następujących reakcji oraz dobrać współczynniki stechiometryczne równań opisujących powstawanie tych produktów.

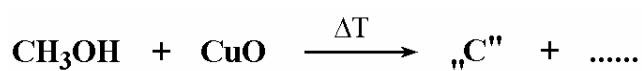
a)



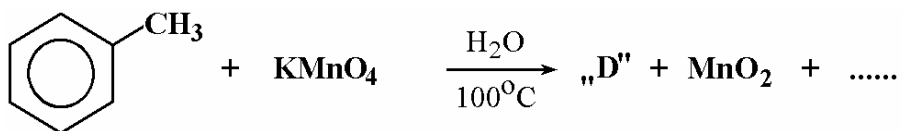
b)



c)



d)



ZADANIE 2

Test z chemii ogólnej

- Wskaż, które z opisywanych zjawisk są przemianami chemicznymi a które fizycznymi. W przypadku przemian chemicznych napisz odpowiednie równania reakcji.
 - Świecenie neonu w reklamie świetlnej.
 - Pokrywanie się czerwonym nalotem gwoźdźcia żelaznego zanurzonego w roztworze CuSO_4 .
 - Osadzanie się warstwy lodu na ściankach zamrażalnika w lodówce.
 - Powstawanie białych dymów w naczyniu z kwasem solnym, do którego wprowadzono opary amoniaku.
- Produktami rozkładu termicznego pewnego związku zawierającego srebro, siarkę i tlen są siarczan(VI) srebra, srebro oraz dwutlenek siarki. Jaki jest stosunek mas $\text{Ag} : \text{S} : \text{O}$ jeśli podczas rozkładu 14,79g tego związku uzyskano 5,39g srebra, 1,60g dwutlenku siarki oraz 7,80g siarczanu(VI) srebra. (podaj przebieg obliczeń prowadzących do końcowego wyniku.)
 - 6,74 : 1 : 1,5
 - 13,48 : 1 : 2
 - 2 : 1 : 3
 - 6,74 : 1 : 3
- Łączna liczba orbitali elektronowych w elektroobojętnym atomie zawierającym 36 elektronów wynosi:
 - 4
 - 13
 - 18
 - 10
 - 23
- W których substancjach występują w stanie ciekłym silniejsze wiązania wodorowe
 - HF czy H_2O
 - HCl czy HBr
 - H_2O czy PH_3 .
- Z podanych poniżej grup związków chemicznych wybierz te, które mogą zachowywać się:
 - jak zasady wg definicji Arrheniusa:

$$\text{NaOH} ; \text{Na}_2\text{O} ; \text{NH}_3 ; \text{SiH}_4 ; \text{CO}_3^{2-} ; \text{CO}_2 ; \text{H}_2\text{S}$$
 - jak zasady wg definicji Brönsteda:

Anion OH^- w NaOH ; anion O^{2-} w Na_2O ; NH_3 ; SiH_4 ; CO_3^{2-} ; CO_2 ; H_2S

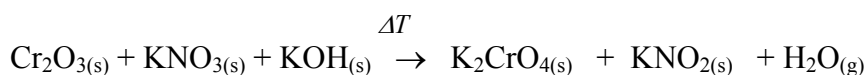
6. Który z wymienionych związków (HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO) jest najmocniejszym kwasem:

- a) HClO_4 b) HClO_3 c) HClO_2 d) HClO e) wszystkie mają jednakową moc

7. Wiadomo, że sól potasowa kwasu HA wykazuje w wodzie odczyn silnie zasadowy, zaś sól potasowa kwasu HB wykazuje w wodzie odczyn obojętny. Która z poniższych reakcji będzie przebiegała w środowisku wodnym ? Odpowiedź uzasadnij.

- a) $\text{HA} + \text{B}^- \rightarrow \text{HB} + \text{A}^-$ b) $\text{HB} + \text{A}^- \rightarrow \text{HA} + \text{B}^-$

8. Zbilansuj następujące równanie chemiczne

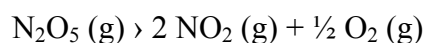


Opisz sposób uzgodnienia współczynników. Wskaż w równaniu utleniacz oraz reduktor.

ZADANIE 3

Kinetyka rozkładu pentatlenku diazotu

Rozkład gazowego N_2O_5 :



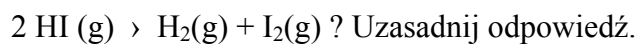
jest jedną z typowych reakcji chemicznych, służących wprowadzeniu podstawowych pojęć kinetyki chemicznej. Przebieg tej reakcji badano wprowadzając próbkę 0,1000 mol N_2O_5 do szczelnego zbiornika o temperaturze 340 K, zaopatrzonego w manometr. Postęp reakcji mierzono za pomocą pomiaru całkowitego ciśnienia panującego w układzie w funkcji czasu i otrzymano następujące wyniki:

t [min]	0	1	2	4	5
$P_{\text{całk}}$ (hPa)	2826,8	4108,7	5003,1	6062,4	6366,1

1. Oblicz stężenie N_2O_5 (w mol/dm^3) dla każdego pomiaru

2. Wykaż, na podstawie odpowiednich obliczeń, że badana reakcja jest pierwszego rzędu względem N_2O_5 i wyznacz jej stałą szybkości (podaj miano !)

3. Odpowiedz na pytanie: czy tą samą metodą można by mierzyć kinetykę reakcji:



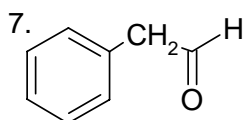
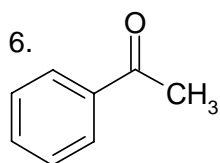
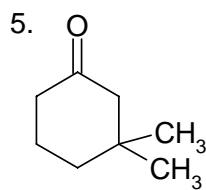
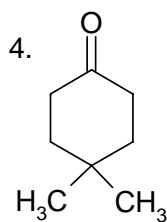
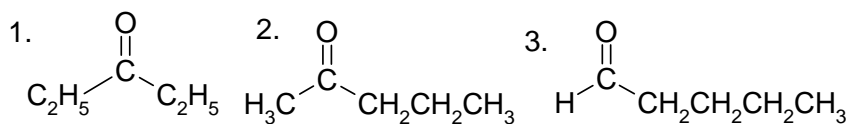
$$R = 8,314 \text{ J/(mol}\times\text{K)}; 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2.$$

ZADANIE 4

Własności alkoholi

A. Podaj wzory strukturalne alkoholi, które należy utlenić aby uzyskać następujące związki

karbonylowe:



B. Wśród utlenianych związków są alkohole czynne optycznie. Wskaż te alkohole, zaznacz

gwiazdkami asymetryczne atomy węgla oraz narysuj stereoizomer R dla związku o budowie acyklicznej.

- C. Które z alkoholi wykażą pozytywny wynik w próbie jodoformowej (z I_2 , OH^-).
- D. Od jakiej cechy alkoholu zależy czy w reakcji utleniania powstanie aldehyd lub keton

ZADANIE 5

Identyfikacja i właściwości soli

Pewna sól nieorganiczna jest żółtopomarańczowym ciałem stałym. Związek ten w postaci kryształów jest półprzewodnikiem wykorzystywanym w czujnikach fotoelektrycznych, stosowany jest też jako pigment malarski.

Związek ten jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, w rozcieńczonych kwasach na zimno i w roztworach zasad. Rozpuszcza się w stężonych roztworach chlorków (i). Rozpuszcza się też na gorąco w rozcieńczonym kwasie azotowym (V) z wytworzeniem jasnożółtej zawiesiny, przy czym wydziela się bezbarwny gaz (ii), brunatniejący w kontakcie z powietrzem (iii). Anion badanej soli w obecności $AgNO_3$ wytrąca się w postaci czarnego osadu (iv), zaś w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego (VI) odbarwia roztwór $KMnO_4$ (v).

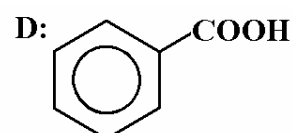
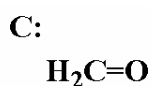
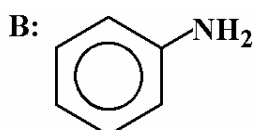
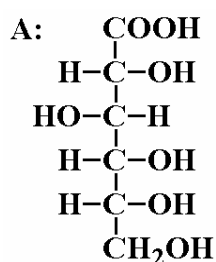
1. Zidentyfikuj analizowany związek. Odpowiedź uzasadnij.
2. Zapisz w postaci jonowej zbilansowane równania reakcji dotyczących operacji oznaczonych (i-v).
3. Podaj barwę światła pochłanianego przez próbkę omawianego związku.

Anion badanej soli, (A^{2-}), jest anionem słabego kwasu dwuprotonowego. Stałe dysocjacji kwasowej wynoszą: $K_{a1} = 8 \cdot 10^{-8}$; $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

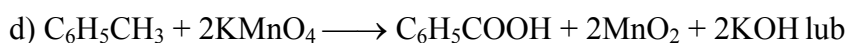
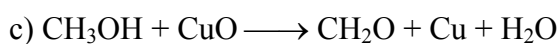
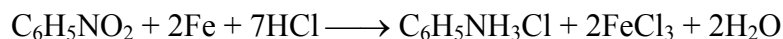
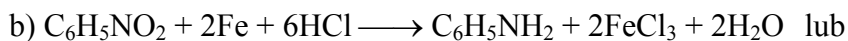
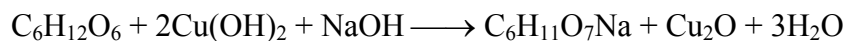
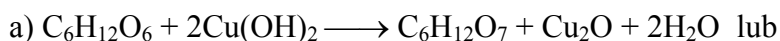
4. Wymień dwie formy spośród A^{2-} , HA^- i H_2A , które dominują w roztworze o $pH = 7$. Jaki jest stosunek stężeń tych form ?
5. Czy jest możliwe takie dobranie pH roztworu, aby udział każdej z trzech wymienionych wyżej form w sumarycznym stężeniu A^{2-} , HA^- i H_2A był jednakowy ? Odpowiedź uzasadnij.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



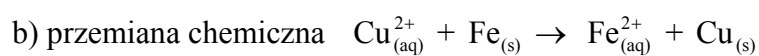
Równania reakcji:



lub w pkt. a), b) i d) poprawny zapis w postaci jonowej.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

1. a) przemiana fizyczna



c) przemiana fizyczna



2. 7,80g Ag₂SO₄ zawiera 5,40g Ag ; 0,80g S oraz 1,60g O

1,60g SO₂ zawiera 0,80g S oraz 0,80g O

Stosunek mas wynosi więc 6,74 : 1 : 1,5. Poprawna jest więc odpowiedź a). Rozkładanym związkim był Ag₂SO₃.

3. Powłoka K: orbital 1s

Powłoka L: orbitale 2s 2p_x 2p_y 2p_z

Powłoka M: orbitale 3s 3p_x 3p_y 3p_z 3d_{x²-y²} 3d_{z²} 3d_{xy} 3d_{xz} 3d_{yz}

Powłoka N: orbitale 4s 4p_x 4p_y 4p_z

Razem 18 orbitali, prawidłowa odpowiedź c).

4. Silniejsze wiązania wodorowe występują w przypadku:

a) HF

b) HCl

c) H₂O

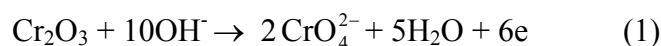
5. Zasady wg Arrheniusa - NaOH

Zasady wg Brönsteda - anion OH⁻, anion O²⁻ ; NH₃ ; CO₃²⁻

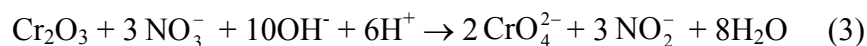
6. Najwyższy stopień dysocjacji ma HClO₄ - prawidłowa jest odpowiedź a)

7. Z przedstawionych danych wynika, że kwas HA jest kwasem słabym zaś kwas HB kwasem mocnym. Przebiega więc reakcja b), w której mocniejszy kwas wypiera kwas słabszy

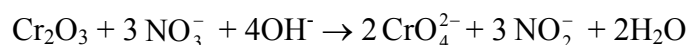
8. Sposób I:



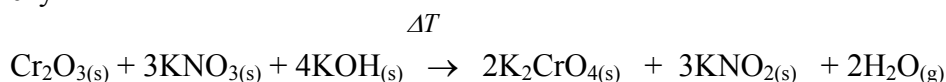
Po wymnożeniu równania (2) przez 3 i zsumowaniu otrzymujemy



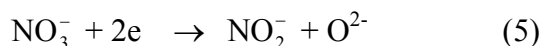
Po uproszczeniu równania (3) uzyskujemy



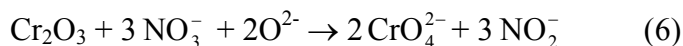
czyli



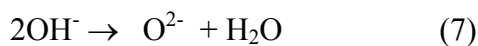
Sposób II :



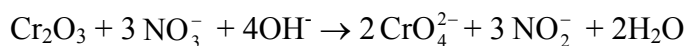
Po wymnożeniu równania (5) przez 3 i zsumowaniu otrzymujemy



Z reakcji (6) wynika, że środowisko reakcji musi być zasadowe (musi występować dodatkowy donor ligandów).



Po wymnożeniu równania (7) przez 2 i zsumowaniu równań (6) i (7) uzyskujemy



Utleniaczem jest NO_3^- (dopuszczalna odpowiedź KNO_3).

Reduktorem jest Cr_2O_3 .

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

1. Ze stechiometrii reakcji wynika, że z Δn moli przereagowanego N_2O_5 powstanie $2\Delta n$ moli NO_2 i $0,5\Delta n$ mola O_2 . Zatem zmiana liczby moli reagentów dla dowolnego czasu t wynosi $(2\Delta n + 0,5\Delta n - \Delta n) = 1,5 \times \Delta n$. Ponieważ całkowite ciśnienie panujące w układzie jest (zgodnie z równaniem Clapeyrona) proporcjonalne do całkowitej liczby moli gazu, dla dowolnego czasu t stosunek ciśnienia aktualnego $P(t)$ do ciśnienia początkowego P_0 wynosi:

$$\frac{P(t)}{P_0} = \frac{n_0 + 1,5\Delta n}{n_0} = 1 + 1,5\alpha$$

gdzie n_0 jest początkową liczbą moli N_2O_5 , a $\alpha = \Delta n/n_0$ jest stopniem jego przereagowania. Z powyższej zależności można obliczyć liczbę moli N_2O_5 dla dowolnego czasu t :

$$n(t) = \frac{n_0}{3} \left(5 - \frac{2P(t)}{P_0} \right)$$

Ze znanej początkowej ilości moli N_2O_5 i początkowego ciśnienia P_0 można wyznaczyć objętość układu:

$$V = n_0RT/P_0 = 0,1 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \times \text{K}) \times 340 \text{ K} / 282680 \text{ Pa} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3.$$

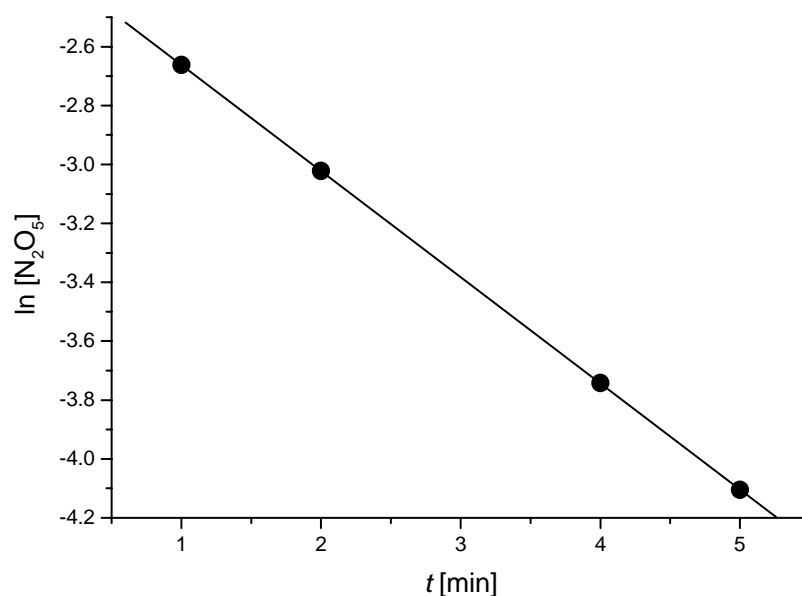
Ostatecznie stężenia N_2O_5 w funkcji czasu wyznacza się z zależności:

$$C(t) = \frac{n_0}{3V} \left(5 - \frac{2P(t)}{P_0} \right)$$

a obliczone wartości zestawione są w tabeli:

t [min]	0	1	2	4	5
$C(N_2O_5)$ [mol/dm ³]	0,1000	0,0698	0,0487	0,0237	0,0165

1. Dla reakcji pierwszego rzędu względem rozważanego reagenta otrzymujemy liniową zależność logarytmu jego stężenia ($\ln C$) od czasu. W równaniu tej prostej jej współczynnik kierunkowy jest równy stałej szybkości reakcji (z przeciwnym znakiem), a wyraz wolny – logarytmowi początkowego stężenia reagenta ($\ln C_0$). W celu potwierdzenia pierwszego rzędu badanej reakcji można wykonać i zanalizować wykres $\ln[N_2O_5]$ w funkcji czasu.



Otrzymujemy prostą o równaniu: $\ln [N_2O_5] = -2,3012 - 0,3605 \times t$

Alternatywnie, **bez sporządzania wykresu**, można sprawdzić, czy stała szybkości k , obliczona z kolejnych eksperymentów, zgodnie z zależnością:

$$k = \frac{\ln[C_0 / C(t)]}{t}$$

jest (w granicach błędu eksperymentalnego) rzeczywiście wartością stałą.

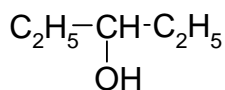
Wykonując takie obliczenia otrzymujemy następujące wartości stałych szybkości: 0,360; 0,360; 0,360; 0,360 (wartości uzyskiwane przez zawodników mogą wykazywać niewielkie różnice, w zależności od przyjętych zaokrągleń dla stężeń). A zatem przebieg reakcji jest zgodny z kinetyką pierwszego rzędu, a stała szybkości reakcji wynosi $0,360 \text{ min}^{-1}$

2. Opisaną w zadaniu metodą eksperymentalną **nie można** zastosować do badania kinetyki dysocjacji jodowodoru ponieważ w jej trakcie praktycznie nie zmienia się całkowite ciśnienie panujące w układzie (w fazie gazowej z dwóch moli substratów powstają dwa mole produktów).

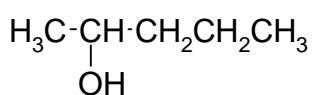
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

A.

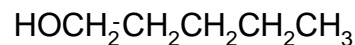
1.



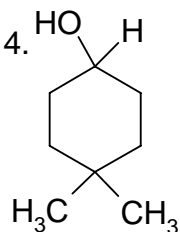
2.



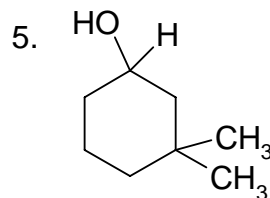
3.



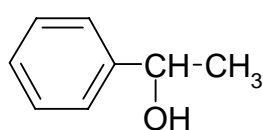
4.



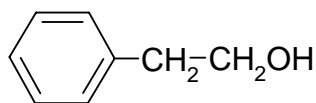
5.



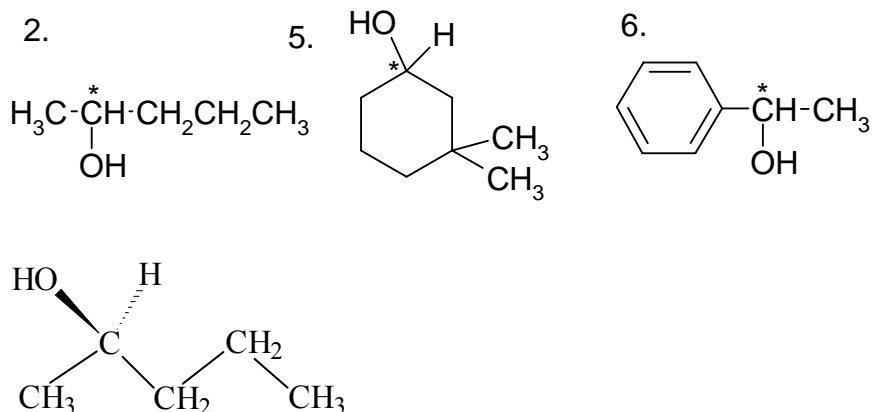
6.



7.



B. Aktywne optycznie alkohole z powyższego zestawu to:



- C. Pozytywny wynik będą dawały te alkohole które będą utleniały się do metyloketonów czyli: 2 i 6.
- D. Rodzaj produktu zależy od rzędowości alkoholu. Pierwszorzędowe będą utleniały się do aldehydów, drugorzędowe do ketonów (przy zastosowaniu odpowiednich środków utleniających).

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

- Barwa związku, jego bardzo mała rozpuszczalność w wodzie oraz roztworach kwasów i zasad, a także właściwości chemiczne opisywane równaniami reakcji (i-ii,iv-v) wskazują, że jest to siarczek kadmu, CdS.
- $\text{CdS} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{CdCl}_4^{2-} + \text{S}^{2-}$
 - $3\text{CdS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$
 - $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ lub $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$
 - $\text{S}^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$
 - $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{S} + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{S} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$,
można uznać: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{S}^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{S} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
- Próbka pochłania światło o barwie dopełniającej, czyli od niebieskiej do fioletowej (w zależności od odcienia barwy próbki).
- Porównując wartości K_{a1} i K_{a2} można stwierdzić, że przy $\text{pH} = 7$ dominują formy HA^- i H_2A .

Wartość K_{a2} jest zbyt mała, aby w tym roztworze mogły pojawić się jony A^{2-} w zauważalnym stężeniu. Ponieważ $K_{a1} = [H^+][HA^-]/[H_2A]$, to $[HA^-]/[H_2A] = K_{a1}/[H^+] = 8 \cdot 10^{-8} / 10^{-7} = 0,8$

5. Równość stężeń form oznaczałaby m.in., że $[HA^-]/[H_2A] = [A^{2-}]/[HA^-] = 1$. Wymagałoby to spełnienia warunku: $K_{a1}/[H^+] = K_{a2}/[H^+] = 1$, czyli $K_{a1} = K_{a2}$. W tym przypadku nie jest to spełnione.

Autorami zadań są: zadanie 1 – Janusz Stepiński, zadanie 2 – Zbigniew Brylewicz, zadanie 3 – Marek Orlik, zadanie 4 – Jacek Jemielity, zadanie 5 – Krzysztof Maksymiuk.