

# LI OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

## ETAP II



### ZADANIE LABORATORYJNE

W probówkach oznaczonych nr 1 – 12 znajdują się, ułożone w przypadkowej kolejności, wodne roztwory podanych niżej **czternastu** substancji. KAŻDA z tych substancji jest obecna w zestawie i każda występuje w nim JEDNOKROTNIE, przy czym:

- w **10-ciu** probówkach znajdują się roztwory **POJEDYNCZYCH** substancji. **(10 substancji)**
- w **dwóch** probówkach znajdują się roztwory zawierające **MIESZANINY DWÓCH** nie reagujących ze sobą (po zmieszaniu) substancji **NIEORGANICZNYCH** **(4 substancje)**

### SUBSTANCJE NIEORGANICZNE:

- |                      |                      |                        |
|----------------------|----------------------|------------------------|
| 1. Chlorek kadmu     | 2. Azotan(V) srebra  | 3. Azotan(V) rtęci(II) |
| 4. Węglan amonu      | 5. Wodorotlenek sodu | 6. Kwas siarkowy(VI)   |
| 7. Bromian(V) potasu | 8. Siarczan(IV) sodu | 9. Bromek potasu       |

### SUBSTANCJE ORGANICZNE:

- |           |                |                    |              |                 |
|-----------|----------------|--------------------|--------------|-----------------|
| 10. Fenol | 11. Octan sodu | 12. Benzoesan sodu | 13. Acetamid | 14. Tioacetamid |
|-----------|----------------|--------------------|--------------|-----------------|

Jedna z mieszanin ma odczyn obojętny, druga ma odczyn silnie kwaśny i nie zawiera utleniacza. Kwas siarkowy(VI) oraz NaOH znajdują się w probówkach oznaczonych cyframi z zakresu 1 – 4. Stężenie NaOH wynosi  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ . Stężenie pozostałych substancji jest zmienne i nie przekracza  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

Na stanowisku indywidualnym znajduje się ponadto 12 pustych probówek, 2 pipetki z polietylenu (lub pipety Pasteura) do odmierzania roztworów i tryskawka z wodą destylowaną.

Na stanowiskach zbiorczych (pod wyciągiem) znajdują się: palnik gazowy oraz łąpa do probówek.

Zastanów się, które substancje nie mogą współistnieć w jednej probówce. (Uwaga! Jony bromianowe tworzą biały osad z kationami srebra, natomiast nie tworzą osadu z kationami rtęci i kadmu). Przeprowadź **niezbędne** reakcje krzyżowe (nie jest konieczne przeprowadzanie wszystkich reakcji krzyżowych). Z przeprowadzonych doświadczeń wyciągaj **na bieżąco** właściwe wnioski i potwierdź je dodatkowymi reakcjami.

- 1) Podaj liczbę możliwych wariantów składu dla mieszaniny kwaśnej i obojętnej, opisując tok rozumowania.
- 2) Podaj, jakie substancje znajdują się w poszczególnych probówkach oznaczonych numerami.
- 3) Podaj uzasadnienie identyfikacji i opis toku rozumowania. Zapach własny substancji nie może być wystarczającą podstawą do jej identyfikacji.
- 4) Zapisz **jonowo** równania reakcji stanowiących podstawę identyfikacji (nie jest wymagana reakcja jonów siarczanowych(IV) z jonami  $\text{Hg}^{2+}$ ). Przy zapisie równań reakcji zaznacz, jakich probówek te reakcje dotyczą. *(Uwaga! w przypadku niewypełnienia podkreślonych zaleceń zawodnik otrzyma za równanie 0 pkt)*

**UWAGA!** *Gospodaruj oszczędnie wydanymi roztworami (masz 20 cm<sup>3</sup> każdego roztworu) i bierz do badań niewielkie ich porcje; ewentualnie rozcieńczaj je wodą. Pamiętaj, aby identyfikacja przeprowadzona została w sposób jednoznaczny i była oparta na kilku sprawdzonych faktach. Niedozwolone jest korzystanie z papierków wskaźnikowych ! Pamiętaj o konieczności zachowania bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz !*

## LI OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP II

ROZWIĄZANIE ZADANIA LABORATORYJNEGO



Przykładowy zestaw substancji :

- |                                      |                   |                         |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 1. Bromian(V) potasu + bromek potasu | 5. Acetamid       | 9. Azotan(V) srebra     |
| 2. Węglan amonu                      | 6. Octan sodu     | 10. Tioacetamid         |
| 3. Wodorotlenek sodu                 | 7. Benzoesan sodu | 11. Siarczan(IV) sodu   |
| 4. Chlorek kadmu + kwas siarkowy(VI) | 8. Fenol          | 12. Azotan(V) rtęci(II) |

## 1) USTALENIE LICZBY WARIANTÓW SKŁADU OBU MIESZANIN

Z warunków zadania wynika, że mieszanina o odczynie mocno kwaśnym musi zawierać kwas siarkowy(VI) i nie może zawierać bromianu(V) potasu ani wodorotlenku sodu. Zmieszanie kwasu siarkowego z octanem sodu (żaden roztwór nie pachnie kwasem octowym) lub siarczanem(IV) disodu (nie wyczuwa się charakterystycznego zapachu ditlenku siarki) również należy wykluczyć. Nie jest także możliwe zmieszanie kwasu siarkowego z węglanem amonu (wydzieliłby się słaby kwas węglowy). Żaden z roztworów nie jest mętny, co wyklucza możliwość wystąpienia obok kwasu siarkowego, azotanu srebra. Możliwe jest więc zmieszanie kwasu siarkowego jedynie z **bromkiem potasu, chlorkiem kadmu lub azotanem rtęci**. Tak więc dla mieszaniny kwaśnej istnieją **3 możliwe warianty składu**.

Mieszanina o odczynie obojętnym nie może zawierać ani kwasu ani NaOH, czyli może zawierać 2 spośród siedmiu substancji nieorganicznych, co dawałoby  $(7 \times 6) / 2 = 21$  możliwych wariantów. Mieszanina nie może jednak zawierać ani substancji o charakterze utleniacza i reduktora (czyli siarczanu(IV) sodu i bromianu(V) potasu (1 wariant)), ani substancji powodujących po zmieszaniu wytrącanie osadów. Należy zatem wykluczyć warianty zawierające mieszaninę siarczanu(IV) sodu z

azotanem(V) srebra lub chlorkiem kadmu lub azotanem(V) rtęci(II) (3 warianty) oraz mieszaniny azotanu srebra z bromkiem potasu i bromianem potasu (2 warianty). Nie mogą występować jednocześnie obok siebie węglan amonu z azotanem srebra lub chlorkiem kadmu lub azotanem rtęci (3 warianty), gdyż roztwory tych substancji tworzą po zmieszaniu osady węglanów.

Tak więc dla mieszaniny obojętnej istnieje  $21 - 9 = 12$  **możliwych wariantów** składu.

## 2) IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI

Należy sprawdzić, która probówka zawiera kwas siarkowy(VI) i jaka jest substancja jemu towarzysząca, a także gdzie znajduje się NaOH. Na początek bierzemy więc pod uwagę jedynie probówki 1, 2, 3 i 4 oraz reakcje roztworów z tych probówek z pozostałymi roztworami.

Tabela wyników reakcji roztworów 1 – 4 z roztworami 1 – 12:

Nr probówki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	X	--	--	żół. (Br <sub>2</sub> )	--	--	--	--	bżół↓	--	--	--
2	--	X	NH <sub>3</sub> ↑	CO <sub>2</sub> ↑	--	--	--	--	bia ↓ ogrz- brun↓	--	--	bżół ↓
3	--	NH <sub>3</sub> ↑	X	bia↓	NH <sub>3</sub> ↑	--	--	--	czar↓	NH <sub>3</sub> ↑	--	żół↓
4	żół. (Br <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub> ↑	bia↓	X	zap octu↑	zap octu↑	bia↓	--	bia↓	zap octu↑ żół↓	SO <sub>2</sub> ↑	--

*Objaśnienia niektórych skrótów stosowanych w tabeli:*

**bia ↓** - biały osad

**ogrz-brun↓** - osad po ogrzaniu brunatnieje

**bżół** - białozółty

**zap** - zapach

W reakcji z kwasem siarkowym(VI), jako mocnym kwasem, powinny wydzielać się bezwodniki słabych kwasów – bezwonny CO<sub>2</sub> (z węglanu amonu), SO<sub>2</sub> o charakterystycznej, ostrej woni (z siarczynu(IV) disodu) oraz kwas octowy (z octanu sodu, acetamidu i tioacetamidu). Kwas benzoowy, słabo rozpuszczalny w wodzie, ulegnie wytrąceniu z roztworu w postaci osadu. Takie

zachowanie w stosunku do pozostałych roztworów wykazuje roztwór z **próbówki 4**, co wskazuje jednoznacznie, że jest w niej **kwasy siarkowy(VI)**.

**Wniosek: w próbówce 4 znajduje się kwas siarkowy(VI) -  $H_2SO_4$**

Wodorotlenek sodu powinien wytrącać trudno rozpuszczalne osady jedynie w reakcji z jonami srebra, kadmu i rtęci (odpowiednio: brunatny  $Ag_2O$ , biały, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika  $Cd(OH)_2$  i żółty  $HgO$ ). Z acetamidem i tioacetamidem oraz węglanem amonu powinien, po ogrzaniu, wydzielać amoniak – bezbarwny gaz o charakterystycznym zapachu. Takie wyniki obserwacji zanotowano dla **roztworu 3**, co jednoznacznie identyfikuje **NaOH**.

**Wniosek: w próbówce 3 znajduje się wodorotlenek sodu - NaOH**

Biały osad powstający w reakcji NaOH z roztworem 4 jest bezpostaciowy, nie rozpuszcza się w nadmiarze wodorotlenku, nie ciemnieje po ogrzaniu. Zarówno  $Ag^+$  jak i  $Hg^{2+}$  tworzą w tych warunkach barwne osady; świadczy to, że w **próbówce 4** wraz z  $H_2SO_4$  **występuje  $CdCl_2$** . Potwierdza to reakcja z roztworem 9, przebiegająca z utworzeniem serowatego, ciemniejącego na świetle osadu chlorku srebra. Powstający żółty osad w reakcji z roztworem 10 również świadczy o obecności w roztworze 4 - obok kwasu siarkowego - jonów kadmu (tworzenie  $CdS$ ) i sugeruje obecność tioacetamidu w próbówce 10.

**Wniosek w próbówce 4 znajduje się chlorek kadmu -  $CdCl_2$**

Zżółknięcie mieszaniny w reakcji roztworu próbówki 4 z roztworem próbówki 1 wskazuje, że pod wpływem kwasu zaszła reakcja pomiędzy bromkami i bromianami. Tak więc, w **próbówce 1** znajduje się **bromian potasu** (zgodnie z treścią zadania utleniacz nie występuje z kwasem).

Ponieważ jony bromkowe nie mogą znajdować się w próbówce 4, gdyż zawartość tej próbówki została już zidentyfikowana (kwas siarkowy + chlorek kadmu), zatem muszą one występować w mieszaninie z bromianem potasu. Potwierdza to reakcja tworzenia żółtawego osadu z roztworem 9. Tak więc **bromki** znajdują się w **próbówce 1** i można przypuszczać, że roztwór 9 zawiera azotan(V) srebra.

**Wniosek: w próbówce 1 znajdują się: bromian i bromek potasu -  $KBrO_3$  i  $KBr$**

W reakcji roztworu z próbówki 4 z roztworem próbówki 2 wydziela się bezbarwny i bezwonny gaz – ditlenek węgla, co jest charakterystyczne dla jonów węglanowych. Sugeruje to, że roztwór w **próbówce 2 zawiera węglan amonu**. Po zmieszaniu roztworu 2 z roztworem NaOH i ogrzaniu, wydziela się bezbarwny gaz o charakterystycznej woni amoniaku. Reakcje węglanu amonu z jonami metali powinny prowadzić do wydzielania białych osadów; w przypadku srebra osad żółknie po ogrzaniu. Zmieszanie roztworu 2 z roztworem 9 powoduje wytrącenie białego, żółknącego po ogrzaniu osadu, co sugeruje, że w próbówce 9 znajduje się azotan srebra i stanowi potwierdzenie przypuszczenia, że w próbówce 9 znajduje się azotan(V) srebra. Zmieszanie roztworu 2 z roztworem 12 powoduje wytrącenie biało-żółtego osadu. Ponieważ jony węglanowe mogą tworzyć osad z jonami rtęci, srebra i kadmu, a dwa ostatnie z nich występują w innych próbkach, można przypuszczać, że w próbówce 12 znajduje się azotan(V) rtęci(II).

**Wniosek: w próbówce 2 znajduje się węglan amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$**

Po zakwaszeniu kwasem siarkowym roztworów z próbek 5 i 6, a następnie ogrzaniu wyczuwa się wyraźny zapach octu. Wydzielający się kwas octowy może pochodzić zarówno od obecnych w badanym roztworze jonów octanowych, jak i od acetamidu (tioacetamid w tych warunkach wydzielalby także siarkowodór). Rozróżnienia tych substancji można dokonać po zmieszaniu tych roztworów z NaOH i ogrzaniu. Tylko w obecności acetamidu będzie wydzielal się amoniak o charakterystycznym zapachu. Ma to miejsce dla próbki 5, co świadczy o obecności acetamidu. W odróżnieniu od węglanu amonu i tioacetamidu roztwór ten nie wytrąca osadów z  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

**Wniosek: w próbówce 5 znajduje się acetamid –  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$**

Wydzielanie zapachu octu po ogrzaniu z kwasem siarkowym sugeruje, że w próbce może znajdować się octan sodu, acetamid lub tioacetamid. Brak wydzielania amoniaku w reakcji roztworu 6 z roztworem NaOH pozwala na jednoznaczne zidentyfikowanie octanu sodu.

**Wniosek: w próbówce 6 znajduje się octan sodu  $\text{CH}_3\text{COONa}$**

Powstające białawe płatki po zakwaszeniu **roztworu 7** za pomocą kwasu siarkowego (próbówka 4) mogą pochodzić od wydzielonego kwasu benzoowego. Roztwór 4 może tworzyć biały osad jedynie

z roztworem NaOH (wodorotlenek kadmu), roztworem soli srebra i benzoesanem sodu. Osad ten rozpuszcza się na gorąco w wodzie (co wskazuje na kwas benzoesowy) a także - po zdekantowaniu roztworu - rozpuszcza się w NaOH (roztwór 3), co eliminuje możliwość obecności soli srebra. Wyniki przeprowadzonych prób jednoznacznie wskazują zatem na **benzoesan sodu**.

**Wniosek: w próbówce 7 znajduje się benzoesan sodu  $C_6H_5COONa$**

Wydzielony w czasie reakcji krzyżowych pomiędzy roztworem 4 ( $H_2SO_4$  i  $CdCl_2$ ) a roztworem 9 charakterystyczny, serowaty osad ciemniejszy na świetle, co jest charakterystyczne dla  $AgCl$ . Sugeruje to obecność  **$AgNO_3$  w próbówce 9**. Potwierdza to reakcja roztworu 9 z roztworem 1, gdzie powstał żółto-biały osad, który zieleńiał na świetle (co jest charakterystyczne dla bromku srebra), a także reakcja roztworu 9 z roztworem 2 (tworzy się węglan srebra, brunatniejący po ogrzaniu). Po zalkalizowaniu roztworu 9 za pomocą NaOH (roztworem 3) powstaje brunatny osad charakterystyczny dla tlenku srebra. Próby te jednoznacznie potwierdzają wcześniej wysunięte przypuszczenie o obecności w próbówce 9 azotanu(V) srebra.

**Wniosek: w próbówce 9 znajduje się azotan srebra  $AgNO_3$**

Wynik reakcji roztworu 4 ( $H_2SO_4$  i  $CdCl_2$ ) z roztworem z **próbówki 10** (po ogrzaniu powstaje żółty osad siarczku kadmu) pozwala przypuszczać, że w próbówce 10 znajduje się tioacetamid. Opary nad roztworem po reakcji mają lekki zapach octu i siarkowodoru. Tioacetamid ulega hydrolizie podczas ogrzewania w wodzie z wydzieleniem siarkowodoru. Potwierdzeniem obecności tioacetamidu w próbówce 10 są wyniki reakcji roztworu 10 z roztworem 9 (powstaje czarny osad siarczku srebra) oraz wynik reakcji roztworu 10 z roztworem 12, gdzie po ogrzaniu wydziela się czarny osad charakterystyczny dla siarczku rtęci.

**Wniosek: w próbówce 10 znajduje się tioacetamid  $CH_3CSNH_2$**

Wydzielanie się bezbarwnego gazu o ostrym zapachu, po zmieszaniu roztworu z próbówki 11 z roztworem zawierającym kwas siarkowy, świadczy o obecności **w roztworze 11 siarczanu(IV) sodu**. Potwierdzeniem tego przypuszczenia może być reakcja pomiędzy azotanem(V) srebra a roztworem 11, w wyniku której powstający początkowo biały osad siarczanu(IV) srebra ciemnieje po

ogrzaniu z wydzieleniem metalicznego srebra. Redukujące właściwości  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  powodują także odbarwienie roztworu bromu (zakwaszony roztwór 1).

**Wniosek: w próbówce 11 znajduje się siarczan(IV) disodu –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$**

W reakcjach krzyżowych z roztworem 4 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{CdCl}_2$ ), dwa roztwory nie wykazują żadnych reakcji – a mianowicie roztwory azotanu(V) rtęci i fenolu. W reakcji z  $\text{NaOH}$  (roztwór 3) roztwór fenolu pozostaje bez zmian, zaś jony  $\text{Hg}^{2+}$  wytrącają żółty osad tlenku (rozkład wodorotlenku do tlenku). Podobnie zachowują się badane dwa roztwory wobec węglanu amonu. Roztwór 2 nie reaguje z roztworem 8 (co sugeruje, że w roztworze 8 znajduje się fenol), natomiast w reakcji z roztworem 12 strąca biały osad, który może być jedynie (wobec wcześniejszej identyfikacji jonów kadmu i srebra) węglanem rtęci(II). W reakcji roztworu 12 z roztworem tioacetamidu wydziela się po ogrzaniu czarny osad, który może być jedynie siarczkiem rtęci.

**Wniosek: w próbówce 12 znajduje się azotan(V) rtęci(II) -  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$**

Metodą eliminacji dochodzi się do stwierdzenia, że fenol znajduje się w próbówce 8. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest wynik reakcji roztworu 8 z zakwaszonym roztworem 1 (roztwór bromu) - obserwuje się odbarwienie roztworu i wytrącanie się galaretowatego osadu, charakterystycznego dla tribromofenolu. Na tej podstawie można jednoznacznie zidentyfikować fenol.

**Wniosek: w próbówce 8 znajduje się fenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$**

3) RÓWNANIA REAKCJI:

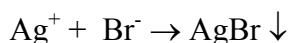
próbówki 1 - 4



bezb

zabarw. pomarańczowe

próbówki 1 - 9



bezb

białożółty, zieleniejący na świetle



próbówki 2 - 3	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
próbówki 2 - 4	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
próbówki 2 - 9	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$ bezb                      żółtawy $\text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{CO}_2$ żółtawy      ciemnobrunatny
próbówki 2 - 12	$\text{CO}_3^{2-} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgCO}_3\downarrow$ bezb                      biały
próbówki 3 - 4	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$ bezb                      biały, trwałe zabarwienie
próbówki 3 - 5	$\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{CH}_3\text{COO}^-$
próbówki 3 - 9	$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow [2\text{AgOH}] \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ bezb                      brunatny
próbówki 3 - 12	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Hg}(\text{OH})_2] \rightarrow \text{HgO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ bezb                      żółty
próbówki 4 - 5	$\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}\uparrow + \text{NH}_4^+$



