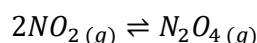


LXI Ogólnopolski Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego

ETAP REJONOWY 11 stycznia 2025 r.

Zadanie A (20 pkt)

Ciśnieniowa stała równowagi K_p reakcji dimeryzacji tlenku azotu(IV)



w temperaturze 298 K wynosi 7,13.

- W zbiorniku o pojemności 2 dm³ umieszczono NO₂ i poddano reakcji dimeryzacji w temperaturze 298 K.
 - Zapisz wyrażenie na bezwymiarową ciśnieniową stałą równowagi tej reakcji. (2 pkt)
 - Oblicz cząstkowe ciśnienia wszystkich gazów w stanie równowagi i całkowite ciśnienie w zbiorniku po ustaleniu się równowagi, jeśli ciśnienie w zbiorniku przed reakcją wynosiło 5,40 bar. (4 pkt)
 - Oblicz równowagowy skład mieszaniny reakcyjnej w procentach molowych. (2 pkt)
- Do zbiornika o pojemności 2 dm³ zawierającego tyle NO₂, ile było początkowo w punkcie 1 dodano 10 g gazowego azotu. Azot nie reaguje z NO₂ ani N₂O₄ (gaz obojętny). Temperatura i objętość układu nie ulega zmianie.
 - W którym kierunku równowaga reakcji dimeryzacji zostanie przesunięta w porównaniu z reakcją bez dodatku N₂? (2 pkt)
 - Oblicz ciśnienia cząstkowe wszystkich gazów obecnych w zbiorniku w stanie równowagi. (4 pkt)
- Do układu w stanie równowagi z p.1, zawierającego NO₂ i N₂O₄ dodano (pod stałym ciśnieniem) 10 g azotu (gazu obojętnego).

W którym kierunku pobiegnie reakcja dla stanu początkowego zawierającego NO₂, N₂O₄ w ilościach obliczonych w punkcie 1 oraz dodany azot w temperaturze 298 i pod stałym sumarycznym ciśnieniem równym całkowitemu ciśnieniu gazów po osiągnięciu równowagi w punkcie 1? Odpowiedź uzasadnij obliczeniami. (6 pkt)

3' Uwaga: jeśli nie rozwiązałaś/eś punktu 1b, załóż, że w mieszaninie znajdowało się 0,5 mola NO₂, 2 mole N₂O₄ oraz 0,5 mola azotu pod ciśnieniem 2 bar. (3 pkt)

Zadanie B (20 pkt)

3 g mieszaniny dwóch białych tlenków pierwiastków na drugim stopniu utlenienia poddano reakcji z kwasem chlorowodorowym. Na rozтворzenie obu tlenków zużyto 62 cm³ kwasu HCl o stężeniu 1 mol/dm³. Taką samą ilość mieszaniny przepłukano wodą na sączku. Masa nierozpuszczonego osadu wynosiła 2 g. Otrzymany roztwór (R1) rozcieńczono do objętości 100 cm³.

Pozostałe 2 g substancji rozтворzono w wodorotlenku potasu używając 49,2 cm³ roztworu KOH o stężeniu 1 mol/dm³.

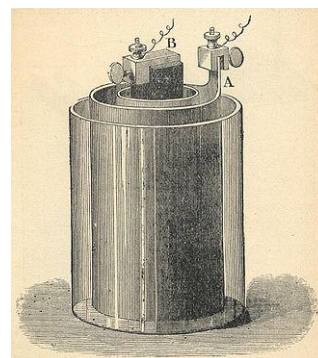
Do 3 g tej samej mieszaniny tlenków dodano 100 ml wody otrzymując roztwór R2. Po pewnym czasie pozostały osad osączone.

Pytania:

1. Podaj wzory tlenków? (6 pkt, po 1 pkt za wzór tlenku, 2 za obliczenia)
2. Jaki był charakter chemiczny tlenków? (2 pkt)
3. Zapisz równania reakcji tlenków z kwasem chlorowodorowym? (4 pkt)
4. Jakie było pH roztworu R1? (2 pkt)
5. Zapisz równanie reakcji odpowiedniego tlenku z wodorotlenkiem potasu? (2 pkt)
6. Jaka była masa osadu pozostała po rozpuszczeniu mieszaniny tlenków w wodzie? (2 pkt)
7. Zapisz równania reakcji, które zaszły w roztworze R2. (2 pkt)

Zadanie C (20 pkt)

Ogniwo Bunsena jest jednym z ogniw, w których zastosowany jest ciekły depolaryzator. Obecnie nie jest już ono stosowane, gdyż konstrukcja zawiera żrące kwasy oraz podczas jego pracy powstają tlenki azotu. Jego budowa zawiera ceramiczne naczynie, w którym znajduje się cylindryczna blaszka cynkowa (A). Katoda umieszczona jest w wewnętrznym ceramicznym naczyniu a stanowi ją obojętna elektroda grafitowa (B). Wewnętrzne naczynie ceramiczne jest porowate co umożliwia przepływ elektronów, natomiast zapobiega mieszanii się elektrolitu z depolaryzatorem. Blaszka cynkowa zanurzona w roztworze elektrolitu – stężonego H_2SO_4 , natomiast elektroda węglowa w roztworze depolaryzatora – HNO_3 .



Podczas pracy powstaje gazowy produkt – tlenek azotu (II), który w kontakcie z powietrzem brunatnieje. Potencjał anody wynosi $-0,76\text{V}$ natomiast katody $0,96\text{V}$.

- 1) Oblicz SEM pracującego ogniwa. (2 pkt)
- 2) Zapisz reakcje zachodzące na katodzie oraz anodzie oraz reakcję sumaryczną. (4 pkt)
- 3) Zapisz schemat ogniwa w konwencji Sztokholmskiej. Uwzględnij stan skupienia substancji biorących udział w reakcjach ogniwa, ładunki elektrod oraz podaj kierunek przepływu elektronów. (4 pkt)
- 4) Zapisz reakcję, w wyniku której gazowy produkt powstający podczas pracy ogniwa ulega brunatnieniu. (2 pkt)
- 5) Oblicz o ile zmniejszy się masa płytki cynkowej, jeżeli w reakcji na katodzie zostanie pobranych $12,04 \cdot 10^{22}$ elektronów. (3 pkt)
- 6) Oblicz jakim pierwiastkiem został zastąpiony cynk, jeżeli w wyniku pracy ogniwa powstało $8,96\text{ dm}^3$ tlenku azotu (II) (odmierzonego w warunkach normalnych), a 100g płytka zmniejszyła masę do 32,56g. Zmiana płytki nie zmieniła stechiometrii reakcji zachodzącej podczas pracy ogniwa. (5 pkt)

Zadanie D (20 pkt)

W trzech probówkach oznaczonych kolejno I-III umieszczono odpowiednio 0,05-molowe roztwory K_3PO_4 , K_2HPO_4 i KH_2PO_4 . Wartości stałych dysocjacji dla kolejnych etapów kwasu ortofosforowego(V), w temperaturze 298K wynoszą:

$$K_{a,1} = 7,5 \cdot 10^{-3},$$

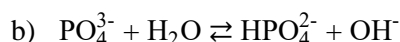
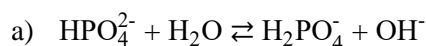
$$K_{a,2} = 6,3 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{a,3} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

W roztworach wodnych, zależnością łączącą stałą dysocjacji kwasowej (K_a) i stałą dysocjacji zasadowej (K_b) jest wyrażenie wynikające z iloczynu jonowego wody: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$

- 1) Określ odczyn roztworów w probówkach I-III (3 pkt)
- 2) Uzasadnij wybór określenia odczynu w każdej z probówek, używając (K_a) i (K_b). (6 pkt)

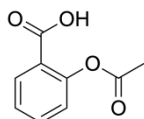
3) Jaką rolę (kwasu czy zasady Brønsteda pełni woda w reakcjach: (4 pkt)



4) Zapisz w formie jonowej skróconej równania zachodzących reakcji, które bezpośrednio decydują o odczynie roztworów w probówkach I-III. (6 pkt)

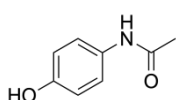
Jakich jonów będzie najwięcej w 0,05-molowym roztworze H_3PO_4 ? (1 pkt)

Zadanie E (20 pkt)



Aspiryna

Aspiryna (kwas acetylosalicylowy) to jeden z najpowszechniej stosowanych leków przeciwbólowych, przeciwzapalnych i przeciwgorączkowych. Po raz pierwszy została zsyntetyzowana w XIX wieku. Ta pochodna miała się stać alternatywą dla salicyny, naturalnego składnika wyciągu z kory wierzby.



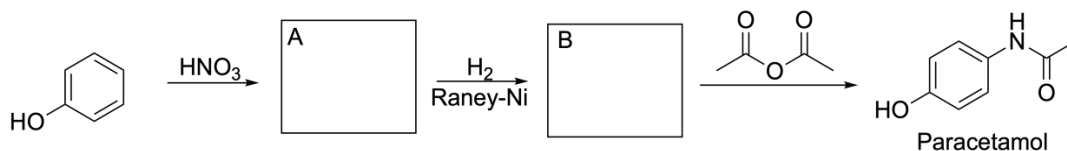
Paracetamol

Kwas acetylosalicylowy otrzymuje się w reakcji kwasu salicylowego z bezwodnikiem octowym w obecności kwasu siarkowego(VI).

- 1) Zapisz równanie reakcji kwasu salicylowego (kwasu 2-hydroksybenzoesowy) z bezwodnikiem octowym ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$). (3 pkt)
- 2) Jaką rolę pełni kwas siarkowy(VI) w opisanej reakcji? (1 pkt)
- 3) Oblicz wydajność reakcji, jeśli do reakcji użyto 10,0 g kwasu salicylowego i 12,0 g bezwodnika octowego, a otrzymano 9,5 g oczyszczonego kwasu acetylosalicylowego. Podaj odpowiedź z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku. (2 pkt)
- 4) Aspiryna jest słabym kwasem o $\text{pK}_a = 3,5$. Zapisz odpowiednie równanie opisujące równowagę kwasowo-zasadową tego związku. (2 pkt)
- 5) Zaznacz, która forma tego leku będzie przeważała w żołądku, w którym panuje $\text{pH} = 1,5$. (2 pkt)

Innym popularnym lekiem przeciwbólowym jest paracetamol. Paracetamol został zsyntetyzowany po raz pierwszy w 1878 w Stanach Zjednoczonych, na Uniwersytecie Johnsa Hopkinsa, przez amerykańskiego chemika Harmona Northropa Morse. W Polsce paracetamol należy do najczęściej sprzedawanych bez recepty leków przeciwbólowych. Możliwe jest jego otrzymywanie wychodząc z fenolu.

- 1) Zaproponuj struktury związków A i B brakujących w przedstawionym schemacie. (3 pkt)



- 2) W reakcji nitrowania może powstać jeszcze jeden główny izomer. Podaj jego strukturę. (1 pkt)
- 3) W przypadku wykorzystania nadmiaru bezwodnika octowego może zajść reakcja prowadząca do diacetylowej pochodnej. Podaj strukturę tej pochodnej. (2 pkt)
- 4) Oblicz pH roztworu paracetamolu o stężeniu 9,3 mg/ml przy założeniu, że pK_a wynosi 9,5. Zapisz odpowiednie równanie reakcji. (4 pkt)

Przykładowe rozwiązania

Zadanie A

Ad1

$$a) \quad K_p = \frac{(p_{N_2O_4}/p^0)}{(p_{NO_2}/p^0)^2}$$

b)

Bilans na podstawie równania reakcji

| | NO ₂ | N ₂ O ₄ |
|----------------------|-----------------|-------------------------------|
| Początkowe ciśnienie | 5,4 | 0 |
| Zmiana | -2x | x |
| W stanie równowagi | 5,4 - 2x | x |

$$K_p = \frac{(p_{N_2O_4}/p^0)}{(p_{NO_2}/p^0)^2} = \frac{x}{(5,4 - 2x)^2} = 7,13$$

Otrzymujemy równanie kwadratowe

$$28,52 \cdot x^2 - 155,04 \cdot x + 208 = 0$$

Rozwiązanie daje $x_1 = 3,03$; $x_2 = 2,41$

Tylko druga wartość ma sens (bo $2x$ musi być mniejsze od 5,4), zatem

$$p_{N_2O_4} = 2,41 \text{ bar}$$

$$p_{NO_2} = 5,4 - 2 \cdot 2,41 = 0,58 \text{ bar}$$

Całkowite ciśnienie po ustaleniu się równowagi

$$p = 2,41 + 0,58 = 2,99 \text{ bar} \approx 3 \text{ bar}$$

c) Liczby moli mieszaniny równowagowej wynoszą odpowiednio

$$n_{NO_2} = \frac{0,58 \cdot 10^5 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 298} = 0,047 \text{ mol}$$

$$n_{N_2O_4} = \frac{2,41 \cdot 10^5 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 298} = 0,195 \text{ mol}$$

$$\text{Suma moli } n = 0,047 + 0,195 = 0,242$$

$$\%x \text{ NO}_2 = 0,047 \cdot 100\% / 0,242 = 19,4 \%$$

$$\%x \text{ N}_2\text{O}_4 = 0,195 \cdot 100\% / 0,242 = 80,6 \%$$

Ad.2.

a) Objętość jest stała, ciśnienie całkowite wzrasta z uwagi na dodatkowe ciśnienie N₂. Dodatek gazu obojętnego przy stałej objętości nie wpływa na stan równowagi, ponieważ ze wzrostem dodatku obojętnego gazu ciśnienie parcjale się nie zmienia:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{całk}}} p_{\text{całk}}$$

$$\frac{p_{całk}}{n_{całk}} = const = \frac{RT}{v}$$

- b) Ciśnienia cząstkowe N_2O_4 i NO_2 w stanie równowagi są takie same jak w p. 1, natomiast ciśnienie cząstkowe azotu:

$$n_{N_2} = 10 \text{ g} / 28,02 \text{ g/mol} = 0,357 \text{ mol}$$

$$p_{N_2} = \frac{nRT}{v} = \frac{0,357 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,002} = 442108 \text{ Pa} = 4,42 \text{ bar}$$

Ad.3.

- a) Przy dodaniu gazu obojętnego do układu o stałym ciśnieniu, objętość układu musi wzrosnąć, aby utrzymać ciśnienie całkowite. Wzrost objętości zmniejsza ciśnienia parcjalne wszystkich gazów w układzie, ponieważ:

$$p_i = \frac{n_i RT}{v}$$

Równowaga przesunie się w kierunku przeciwdziałania tej zmianie, tzn. w kierunku zwiększenia liczby moli gazów (w tym przypadku w kierunku tworzenia NO_2)

- d) Całkowite ciśnienie w stanie równowagi z p.1. wynosi $0,58+2,41=2,99$ (≈ 3 bar). Liczby moli wynoszą odpowiednio

$$n_{NO_2} = \frac{0,58 \cdot 10^5 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 298} = 0,047 \text{ mol}$$

$$n_{N_2O_4} = \frac{2,41 \cdot 10^5 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 298} = 0,195 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = 10 \text{ g} / 28,02 \text{ g/mol} = 0,357 \text{ mol}$$

Całkowita liczba moli reagentów wynosi $0,047+0,195+0,357=0,598$ mol

(po dodaniu azotu przy stałym ciśnieniu wzrasta objętość, a tym samym zmniejszają się ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny)

$$v = \frac{nRT}{p} = \frac{0,598 \cdot 8,314 \cdot 298}{3 \cdot 10^5} \approx 4,98 \text{ dm}^3$$

Cząstkowe ciśnienia wszystkich gazów wynoszą więc

$$p'_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n} \cdot p = \frac{0,047 \cdot 3}{0,598} = 0,24 \text{ bar}$$

$$p'_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n} \cdot p = \frac{0,195 \cdot 3}{0,598} = 0,98 \text{ bar}$$

$$p'_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} \cdot p = \frac{0,357 \cdot 3}{0,598} = 1,78 \text{ bar}$$

Jeśli podstawimy ciśnienia cząstkowe reagentów do ilorazu reakcji:

$$Q = \frac{p'_{N_2O_4}}{(p'_{NO_2})^2} = \frac{0,98}{(0,24)^2} = 17 > K_p$$

Zatem równowaga przesunie się w stronę substratów (dysocjacji N_2O_4).

Dla wersji 3'

Sumaryczna liczba moli $n = 0,5 + 2 + 0,5 = 3$

Ciśnienie $p = 2 \text{ bar}$

Cząstkowe ciśnienia reagentów (azot nie bierze udziału w reakcji)

$$p'_{NO_2} = \frac{0,5}{3} \cdot 2 = \frac{1}{3} \text{ bar}$$

$$p'_{N_2O_4} = \frac{2}{3} \cdot 2 = \frac{4}{3} \text{ bar}$$

$$Q = \frac{p'_{N_2O_4}}{(p'_{NO_2})^2} = \frac{4/3}{(1/3)^2} = 12 > K_p$$

Zatem równowaga przesunie się w stronę substratów.

Zadanie B

- 1) ZnO, BaO
- 2) ZnO – amfoteryczny, BaO – zasadowy
- 3) $ZnO + 2 HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$
 $BaO + 2 HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O$
- 4) $pH = 12,81$
- 5) $ZnO + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4]$ lub $ZnO + 4KOH + H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_6]$
- 6) 1,47 g
- 7) $BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$
 $ZnO + Ba(OH)_2 + H_2O \rightarrow Ba[Zn(OH)_4]$

Zadanie C

- 1) $SEM = 0,96V - (-0,76V) = 1,72V$
- 2) Katoda: $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$
Anoda: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Sumaryczne: $3Zn + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Zn^{2+} + 2NO + 4H_2O$
- 3) $A(-): Zn_{(s)} | Zn_{(aq)}^{2+}, NO_3^-_{(aq)} | NO_{(g)}, C_{(s)} : K(+)$
Przepływ elektronów od anody do katody $A \xrightarrow{e^-} K$
- 4) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
- 5) stosunek moli Zn do moli pobranych elektronów 2:1
0,2 mola elektronów = 0,1 mola Zn
0,1 mola Zn = **6,54 g**
- 6) Liczba moli NO = 0,4 mola.

Stosunek moli metalu X do NO 3:2

Liczba moli X = 0,6 mola

Masa przereagowanego metalu $100\text{g} - 32,56\text{g} = 67,44$

Masa molowa X = $67,44 : 0,6 = 112,4$ -> pierwiastek Kadm (Cd)

Zadanie D

Reakcja a) H_2O pełni rolę kwasu (2pkt), b) H_2O pełni rolę kwasu (2pkt)

Probówka I: Zasadowy (1pkt), $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ (2pkt), uzasadnienie $K_{a,3} < K_{b,3}$ (2pkt)

Probówka II: Zasadowy (1pkt), $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ (2pkt), uzasadnienie $K_{b,2} > K_{a,3}$ (2pkt)

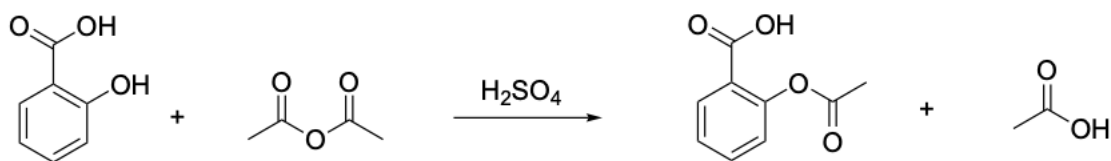
Probówka III: Kwasowy (1pkt), $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ (2pkt), uzasadnienie $K_{a,2} > K_{b,1}$ (2pkt)

W 0,05-molowym H_3PO_4 najwięcej jest H_3O^+ lub H^+ (1pkt)

Zadanie E

Część pierwsza

1)



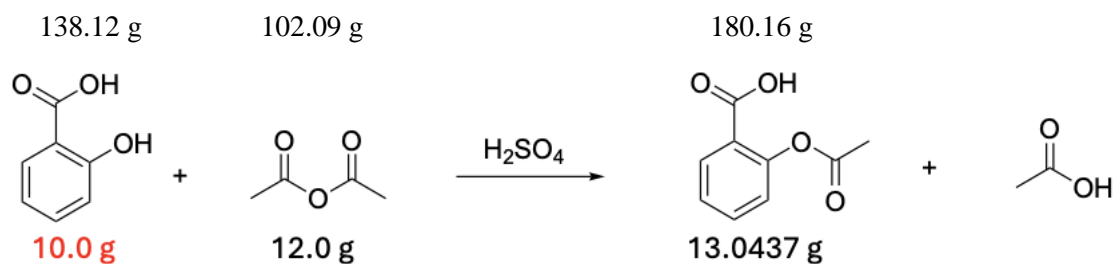
| | |
|--|-------------|
| Punktacja | |
| Poprawny zapis substratów | 2 x 0.5 pkt |
| Poprawny zapis produktów | 2 x 0.5 pkt |
| Umieszczenie wzoru katalizatora nad strzałką | 1 pkt. |

Za poprawne należy uznać: zapis kwasu octowego jako CH_3COOH , zaznaczenie katalizatora jako H^+ , zapis grupy karboksylowej jako $-\text{COOH}$.

2) Kwas siarkowy(VI) pełni rolę katalizatora

| | |
|--|--------|
| Punktacja | |
| Zamieszczenie informacji, że kwas siarkowy(VI) lub jon H^+ są katalizatorem | 1 pkt. |

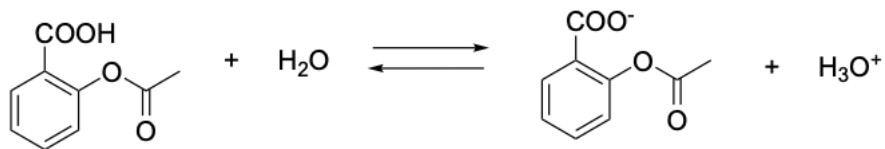
3)



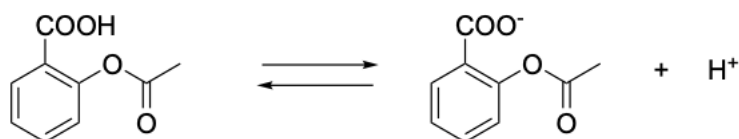
$$\text{Wydajność: } \frac{9.5 \text{ g}}{13.0437} \cdot 100\% = 72.83\%$$

| | |
|---|---------|
| Punktacja | |
| Poprawne wyznaczenie teoretycznej ilości produktu | 1.0 pkt |
| Poprawne wyznaczenie wydajności | 1.0 pkt |

4)

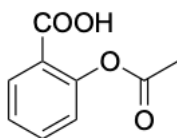


lub



| | |
|------------------------------------|--------|
| Punktacja | |
| Zapis jednej z poprawnych procesów | 2 pkt. |

5)



| | |
|-----------------------|--------|
| Punktacja | |
| Zapis poprawnej formy | 2 pkt. |

Część druga

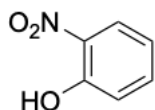
1)

| | |
|---|---|
| A | B |
| | |

| | |
|----------------------------------|---------|
| Punktacja | |
| Poprawne podanie wzoru związku A | 1.5 pkt |
| Poprawne podanie wzoru związku B | 1.5 pkt |

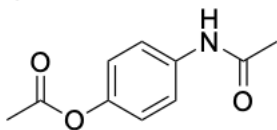
W przypadku: podania dwóch izomerów dla związku A – należy uznać tę odpowiedź za poprawną.

2)



| | |
|--------------------------|---------|
| Punktacja | |
| Poprawne podanie izomeru | 1.0 pkt |

3)

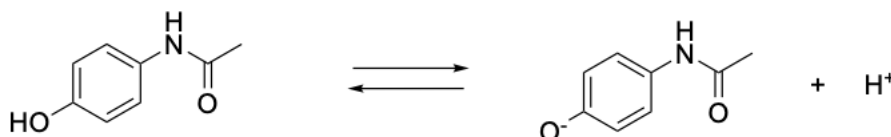


| | |
|------------------------------------|---------|
| Punktacja | |
| Poprawne narysowanie wzoru związku | 2.0 pkt |

4)

Wyznaczenie stężenia molowego związku – $c = 0.0615 \text{ mol/l}$

Zapis odpowiedniego równania:



Lub innego poprawnego (wyrażenie, gdzie wykorzystano $\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$, można uznać za poprawne)

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

Spełniony jest warunek przybliżenia

$$\frac{c}{K_a} > 400$$

Prowadzi to do wyniku:

$$[\text{H}^+] = 4.41 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Czyli pH wynosi **5.36**

| | |
|---|---------|
| Punktacja | |
| Zapis odpowiedniego równania reakcji | 1.0 pkt |
| Zapis odpowiedniego wyrażenia na stałą dysocjacji | 1.0 pkt |
| Wyznaczenie stężenia jonów H^+ | 1.0 pkt |
| Podanie odpowiedniego pH | 1.0 pkt |

W przypadku przeprowadzenia obliczeń prowadzących do poprawnego wyniku, z pominięciem wyznaczenia stężenia jonów H^+ należy przyznać 2.0 pkt. W przypadku wyników odbiegających od tych podanych w odpowiedziach, jednak zbliżonych (gdzie różnica wynika z stosowanych przybliżeń) należy uznać ten wynik za poprawny. Podobnie w przypadku, gdy do uzyskania wyniku zostaną wykonane inne obliczenia tj. rozwiązanie równania kwadratowego.