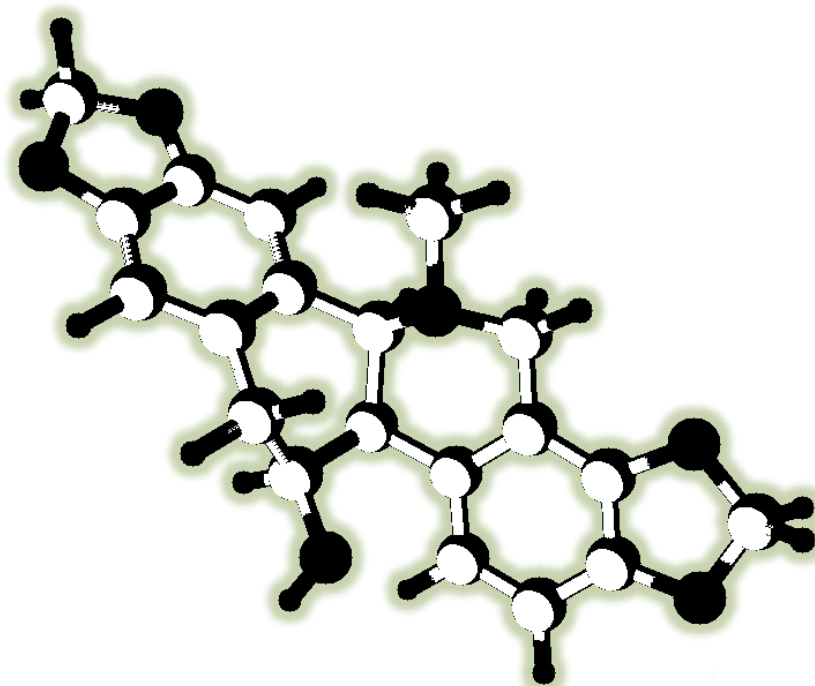


# CHEMIA NIEORGANICZNA



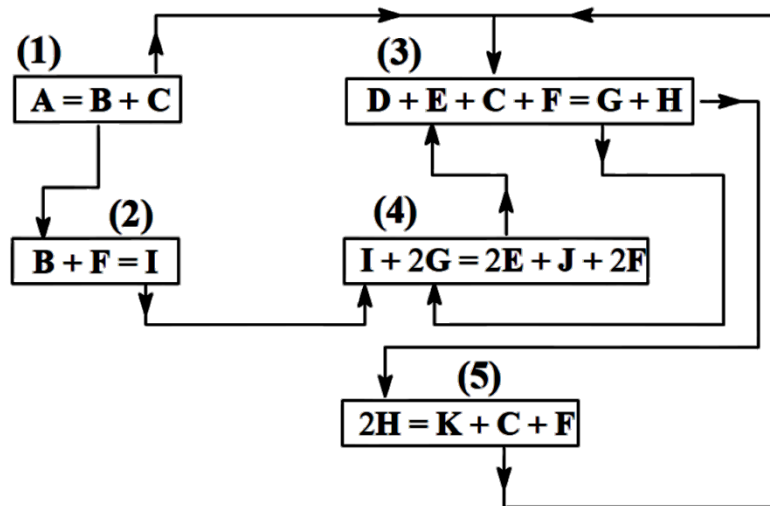
ZADANIA OBLICZENIOWE

## Etap 0. i 1.

### ZADANIE 1.

#### Proces technologiczny

Związek **K** jest używany w wielu dziedzinach przemysłu. Surowcami w technologicznym procesie otrzymywania tego związku są: solanka, wapień i woda amoniakalna. Poniżej przedstawiono reakcje zachodzące w procesie technologicznym.



Masy molowe występujących w procesie związków wynoszą odpowiednio [g/mol]:

**A** = 100      **B** = 56      **C** = 44      **D** = 58,5      **E** = 17      **F** = 18  
**G** = 53,5      **H** = 84      **I** = 74      **J** = 111      **K** = 106

Masy molowe pierwiastków tworzących te związki wynoszą odpowiednio [g/mol]:

**H** = 1      **C** = 12      **N** = 14      **O** = 16      **Na** = 23      **Cl** = 35,5      **Ca** = 40

#### Polecenia:

- Podać wzory związków oznaczonych literami: **A – K**.
- Wyjaśnić jak i dlaczego przebiega proces (3):  $D + E + C + F = G + H$

### ZADANIE 2.

#### Analiza tlenku arsenu

Zanieczyszczoną krzemionką próbkę heksatlenku tetraarsenu o masie 1,0010 g rozpuszczono w roztworze wodorotlenku sodowego o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Tak uzyskany roztwór doprowadzono za pomocą HCl do  $\text{pH} = 9$  i dodano do niego  $100 \text{ cm}^3$  wodnego roztworu jodu o stężeniu  $0,1010 \text{ mol/dm}^3$ . Nadmiar jodu odmiareczkowano  $33,5 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $0,0303 \text{ mol/dm}^3$ .

#### Polecenia:

- Jaka była rzeczywista procentowa zawartość heksatlenku dwuarsenu w rozpuszczonej próbce?
- Napisz w postaci jonowej równania reakcji biegnących w trakcie analizy próbki.

### ZADANIE 3.

#### Związki gazu szlachetnego

Już w 1933 roku na podstawie rozważań o strukturze elektronowej cząsteczek ustalono, że powinny istnieć trwałe połączenia kryptonu, ksenonu i radonu z najbardziej elektroujemnymi pierwiastkami. Jednak dopiero w 1960 r angielski chemik Neil Bartlett dokonał przełomowej syntezy zmieniającej pogląd chemików na trwałość „oktetu elektronowego”. Punktem wyjścia tego odkrycia była reakcja gazowego tlenu z bardzo silnym utleniaczem  $Z_1$  będącym związkiem platyny. Porównanie energii jonizacji cząsteczki  $O_2$  z energią jonizacji jednego z gazów szlachetnych doprowadziło do wniosku, że możliwa powinna być reakcja pomiędzy gazem szlachetnym  $P_1$  a związkiem  $Z_1$  (*Reakcja 1*). Bartlett stwierdził, że jedynym produktem tej reakcji jest stabilny w temperaturze pokojowej, czerwono-pomarańczowy, stały związek  $Z_2$  o budowie jonowej. Związek ten w reakcji z wodą ulega gwałtownej hydrolizie wydzielając gazowy pierwiastek  $P_1$ , tlen, zakwaszający środowisko reakcji związek  $Z_3$  oraz dwutlenek platyny (*Reakcja 2*).

Ogrzewając, naświetlając lub poddając wyładowaniom elektrycznym mieszaninę gazów  $P_1$  oraz  $P_2$  uzyskuje się połączenia obu pierwiastków. W zależności od zastosowanej stechiometrii powstają połączenia, w których gaz szlachetny jest na +II ( $Z_4$ ), +IV ( $Z_5$ ) lub +VI ( $Z_6$ ) stopniu utlenienia (*Reakcje 3, 4, 5*). Związek  $Z_6$ , w którym  $P_1$  jest na +VI stopniu utlenienia poddany hydrolizie (nadmiar wody) przekształca się w połączenie  $Z_7$ . Jedynym dodatkowym produktem tej reakcji jest związek  $Z_3$  (*Reakcja 6*). Związek  $Z_7$  jest w roztworach wodnych bardzo silnym utleniaczem. Po dodaniu  $Ba(OH)_2$  do zawierającego roztworu  $Z_7$  wytrąca się osad  $Z_8$ , w którym  $P_1$  jest na +VIII stopniu utlenienia. W wyniku tej reakcji uwalnia się również gazowy  $P_1$ , tlen oraz woda (*Reakcja 7*).

Wiedząc, że:

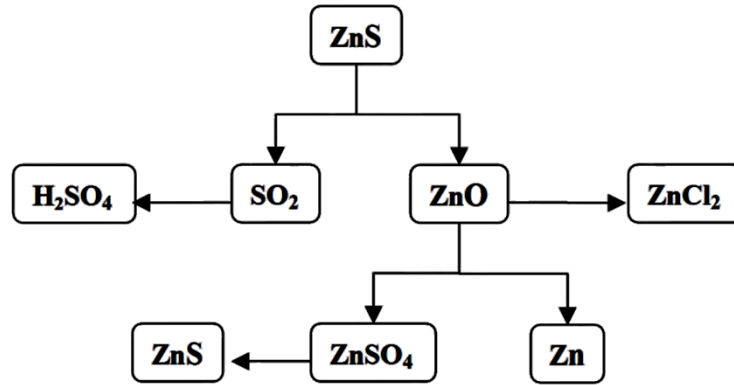
- platyna w utleniaczu  $Z_1$  występuje na +VI stopniu utlenienia oraz, że w skład tego związku wchodzi pierwiastek  $P_2$ ,
  - masa molowa związku  $Z_1$  wynosi 309,09, a masa molowa związku  $Z_2$  wynosi 440,39,
- wykonaj poniższe polecenia.

#### Polecenia:

1. Zapisz cząsteczkowo równania reakcji 1 – . Ustal wzory chemiczne oraz podaj nazwy wszystkich substancji oznaczonych symbolami  $Z_i$  i  $P_i$ . Dla reakcji 2 i 7 przedstaw uzasadnienie doboru współczynników (równania połówkowe). Wskaż, jakie funkcje pełnią w równaniach poszczególnych reagenty
2. Jaka jest budowa przestrzenna:
  - a) anionu istniejącego w związku  $Z_8$ ?
  - b) związków  $Z_4$  oraz  $Z_5$ ?

**ZADANIE 4.****Otrzymywanie związków cynku**

Rudy cynkowe występują w przyrodzie głównie w postaci blendy cynkowej ZnS (sfalerytu lub wurcytu). Zawierają one jednak tak znaczne domieszki tzw. złoże, że aby otrzymać z nich czysty cynk lub jego pochodne należy poddać rudę procesowi flotacji. Na przedstawionym poniżej schemacie zaprezentowano szereg substancji, które można otrzymać w wyniku przeróbki blendy cynkowej.



Dysponujesz wzbogaconą rudą cynkową oraz wodą, węglem (koksem), tlenem z powietrza, gazowym chlorowodorem oraz wszelkimi niezbędnymi urządzeniami.

Polecenia:

- Zaproponuj schemat procesów pozwalających na uzyskanie wszystkich podanych poniżej związków. Napisz równania reakcji opisujące te procesy.
- Podaj nazwy systematyczne wszystkich otrzymywanych substancji.
- Ile metalicznego cynku i kwasu siarkowego można otrzymać z 1 tony blendy cynkowej zawierającej 55% właściwego minerału? Załóż 30% wydajność otrzymywania metalicznego cynku oraz 90% wydajność otrzymywania kwasu siarkowego(VI).

**ZADANIE 5.****Termiczny rozkład związku nieorganicznego**

Po dodaniu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  do roztworu zawierającego jony  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  oraz amoniak, wytrąca się biały krystaliczny osad, trudno rozpuszczalny w wodzie, ale dobrze rozpuszczalny w kwasach. W wysokiej temperaturze osad ten ulega rozkładowi, przy czym masa substancji stałej (bezwodnej) obniża się o 19%. Jednym z produktów rozkładu jest gaz o charakterystycznym zapachu, powodujący niebieskie zabarwienie zwilżonego uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

Polecenia:

- Zapisz jonowo równanie reakcji przebiegającej po dodaniu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  do roztworu  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NH}_3$ . Podaj wzór wytrąconego osadu. Zapisz jonowo równanie reakcji rozpuszczenia tego osadu w roztworze mocnego kwasu.
- Zidentyfikuj gaz powstający w reakcji termicznego rozkładu osadu.
- Zapisz równanie reakcji rozkładu termicznego osadu i podaj wzór otrzymanego produktu stałego.
- Stały produkt rozkładu termicznego jest solą. Zapisz wzór strukturalny kwasu, od którego pochodzi anion soli.

**ZADANIE 6.****Mieszanina oziębiająca**

Rozpuszczanie w wodzie pewnej bezwodnej, krystalicznej soli **X** następuje z wydzielaniem znacznych ilości ciepła. Jej forma uwodniona w trakcie tego samego procesu rozpuszczania, pochłania ciepło, co spowodowało, że mieszanina hydratu soli **X** z lodem stanowi układ oziębiający za pomocą którego, można uzyskać stosunkowo niską temperaturę.

Aby określić przybliżony skład stosowanej mieszaniny oziębiającej, 10,000 g tej mieszaniny rozpuszczono w wodzie. Mieszaninę doprowadzono za pomocą roztworu amoniaku do  $\text{pH} = 6,0$  i do tak otrzymanego roztworu dodano około 10% nadmiar jonów szczawianowych  $\blacktriangledown$ (A). Uzyskany osad **O**<sub>1</sub> odsączono, przemyto roztworem szczawianu amonu i prażono w temperaturze 500°C  $\blacktriangledown$ (B).

Do roztworu **R**<sub>1</sub> pozostałego po odsączeniu osadu **O**<sub>1</sub> dodano nadmiaru azotanu(V) srebra  $\blacktriangledown$ C. Uzyskaną mieszaninę osadów oddzielono od roztworu, przemyto wodą, po czym dodano do niej nadmiar HCl o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>  $\blacktriangledown$ (D).

Nierozpuszczalny w kwasie osad **O**<sub>2</sub> oddzielono od roztworu, przemyto wodą i suszono w temperaturze 120°C, zaś uzyskany po oddzieleniu osadu **O**<sub>2</sub>, roztwór **R**<sub>2</sub>, ogrzano do około 70°C, po czym miareczkowano roztworem KMnO<sub>4</sub> o stężeniu 0,05000 mol/dm<sup>3</sup> do wystąpienia trwałego słabo różowego zabarwienia  $\blacktriangledown$ (E).

Masa osadu **O**<sub>1</sub> po procesie prażenia wyniosła 2,525 g, zaś do miareczkowania roztworu **R**<sub>2</sub> zużyto 6 cm<sup>3</sup> roztworu KMnO<sub>4</sub>.

Ponadto wiadomo, że:

- wodny roztwór soli **X** nie reaguje z HCl, H<sub>2</sub>S ani (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.
- pierwiastek będący kationem w soli **X** barwi płomień palnika na ceglastoczerwono.
- anion w soli **X** jest prostym jednopierwiastkowym anionem.
- dodanie do niewielkiej ilości roztworu soli **X** kilku kropeł CCl<sub>4</sub> i następnie kilku kropeł świeżo przygotowanej wody chlorowej nie powoduje zmiany zabarwienia warstwy organicznej.
- hydrat soli **X** stosowany w mieszaninie oziębiającej ma masę molową równą 219,08 g/mol.

Polecenia:

- a) Napisz równania (o ile jest to możliwe w formie jonowej) wszystkich reakcji zaznaczonych znakiem  $\blacktriangledown$ .
- b) Oblicz skład mieszaniny oziębiającej. Podaj sposób wykonania obliczeń.
- c) Podaj liczbę gramów szczawianu amonu wprowadzonego w początkowej fazie do 10 g roztworu soli **X**.
- d) Podaj wzór chemiczny oraz nazwę hydratu soli **X**.
- e) Korzystając z danych zawartych w poniższej tabeli określ jaką minimalną temperaturę można osiągnąć za pomocą mieszaniny o składzie określonym w punkcie b).

|                                    |      |      |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| g CaCl <sub>2</sub> / g mieszaniny | 5    | 10   | 15    | 20    | 25    | 30    | 32,5  |
| Temp. zamarzania [°C]              | -2,4 | -5,9 | -11,0 | -16,6 | -29,9 | -48,0 | -51,0 |

## ZADANIE 7.

### Rozkład termiczny soli

Sól potasowa **X**, jest bezbarwnym, krystalicznym ciałem stałym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Stosowana jest powszechnie jako nawóz, a także jako czynnik konserwujący mięso. Ze względu na silne właściwości utleniające używana jest również do produkcji materiałów pirotechnicznych. Próbkę soli **X** umieszczono w tyglu stalowym i ogrzewano przez dłuższy czas w temperaturze około 450°C. Zauważono, że sól uległa najpierw stopieniu, po czym zaobserwowano rozkład termiczny charakteryzujący się powolnym wydzielaniem bezbarwnego gazu. Pozostałe produkty reakcji, ochłodzone do temperatury pokojowej uległy zestaleniu. Stwierdzono, że są one bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Roztwór wodny produktów reakcji, lekko zakwaszony kwasem siarkowym, reaguje natychmiast z roztworem jodku potasu z wydzielaniem jodu.

Aby określić skład, naważkę stałych produktów reakcji o masie 0,3352 g rozpuszczono w wodzie i miareczkowano zakwaszonym roztworem  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu 0,1000 mol/dm<sup>3</sup>. Do miareczkowania zużyto 7,2 cm<sup>3</sup> tego roztworu.

#### Polecenia:

- Podaj wzór i nazwę soli **X**.
- Podaj równanie reakcji rozkładu termicznego soli **X**.
- Napisz równania reakcji (w formie jonowej) zachodzących w roztworze po dodaniu roztworu KI oraz w czasie miareczkowania roztworem  $\text{KMnO}_4$
- Oblicz stopień przemiany soli **X** w reakcji rozkładu termicznego.

## ZADANIE 8.

### Związki chloru na różnych stopniach utlenienia

Próbkę chloranu(V) potasu umieszczono w tyglu platynowym i ogrzewano przez długi czas w temperaturze około 380°C. Zauważono, że w czasie ogrzewania próbka najpierw stopiła się, a po pewnym czasie uległa ponownie zestaleniu. Stwierdzono również, że rozkładowi chloranu(V) potasu nie towarzyszyło wydzielanie się produktów gazowych. Po ochłodzeniu, próbkę produktu o masie 15,00 g przeniesiono do zlewki i rozpuszczono w 100 g wody destylowanej w temperaturze 20°C. Pomimo intensywnego mieszania część próbki nie uległa rozpuszczeniu. nierozpuszczony osad (produkt **A**) odsączono, przemyto alkoholem etylowym i po wysuszeniu zważono. Masa tego osadu wynosiła 11,22 g. Stwierdzono także, że roztwór wodny otrzymany po rozpuszczeniu części próbki (produkt **B**) lekko zakwaszony kwasem azotowym odbarwia roztwór  $\text{KMnO}_4$ , oraz że nie zawiera on chloranów(V).

#### Polecenia:

- Podaj wzory i nazwy związków **A** oraz **B**, powstających podczas ogrzewania chloranu(V) potasu. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź odpowiednimi obliczeniami. Przyjmij, że rozpuszczalność związku **A** w 100 g wody, w temperaturze 20°C, wynosi 1,50 g.
- Napisz równanie reakcji rozkładu chloranu(V) potasu zachodzącej w warunkach opisanych w zadaniu.
- Napisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze zawierającym produkt **B**, do którego dodano  $\text{KMnO}_4$  i zakwaszono.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

K – 39,10 g/mol

Cl – 35,45 g/mol

O – 16,00 g/mol

**ZADANIE 9.****Jonowy tlenek chloru**

Chlor tworzy szereg bardzo reaktywnych tlenków, rozkładających się gwałtownie z wydzieleniem chloru i tlenu. Jednym z nich jest związek **A** mający w temperaturze pokojowej postać oleistej, czerwono-brunatnej cieczy (t.t. 3,5°C). Tlenek ten zawiera 42,48 % mas. chloru. W fazie gazowej występuje on jako monomer, natomiast w fazie ciekłej tworzy dimery. W fazie stałej tlenek **A** posiada budowę jonową i należy traktować go jako sól – chloran(VII). Budowa ta znajduje odzwierciedlenie w niektórych reakcjach, np. w reakcji z wodą, w której powstaje mieszanina dwóch kwasów tlenowych. Tlenek **A** można otrzymać np. poprzez termiczny rozkład chloranu(VII) ksenonu(II), w wyniku którego oprócz związku **A** powstaje m.in. wolny ksenon.

Polecenia:

- Podaj wzory oraz nazwy związku **A** w fazie gazowej, ciekłej i stałej (nazwę soli).
- Napisz równanie reakcji tlenku **A** z wodą i bezwodnym fluorowodorem.
- Przedstaw budowę przestrzenną kationów oraz anionów występujących w związku **A** w fazie stałej.
- Napisz równanie reakcji otrzymywania tlenku **A** z chloranu(VII) ksenonu(II).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Cl – 35,45 g/mol                      O – 16,00 g/mol

**ZADANIE 10.****Stop żelaza**

Próbkę sproszkowanego stopu żelaza z miedzią o masie 2,447 g umieszczono w zlewce i zadano około 150 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 5 mol/dm<sup>3</sup>. Po zakończeniu roztwarzania stopu roztwór przesączono. Do przesącza dodano około 10 cm<sup>3</sup> roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% i roztwór ogrzewano przez kilka minut. Do otrzymanego roztworu o barwie żółtej dodawano porcjami, intensywnie mieszając, roztwór amoniaku do uzyskania zasadowego odczynu. Wytrącony, czerwono-brunatny osad związku **A** przesączono i przemyto kilkakrotnie gorącą wodą z dodatkiem amoniaku. Uzyskany osad wysuszono w temperaturze około 45°C do uzyskania stałej masy – 3,659 g. Otrzymany związek **B** umieszczono w tyglu platynowym i wygrzewano przez 3 godziny w temperaturze 1050°C, w atmosferze wodoru. Próbkę poreakcyjną ochłodzono w strumieniu wodoru i zważono. Ubytek masy wyniósł 37,14%.

Polecenia:

- Napisz równanie(a) reakcji zachodzących podczas roztwarzania badanego stopu w kwasie solnym.
- Napisz reakcję w formie jonowej nadtlenu wodoru z roztworem otrzymanym po roztworzeniu stopu.
- Zaproponuj wzory związków **A** oraz **B**. Odpowiedź uzasadnij.
- Napisz reakcję jaka zachodzi podczas ogrzewania związku **B** w atmosferze wodoru.
- Oblicz skład badanego stopu (w ułamkach atomowych).

W obliczeniach należy zanieść rozpuszczalności związków w wodzie oraz przyjąć następujące wartości mas molowych:

Fe – 55,85 g/mol      Cu – 63,55 g/mol      O – 16,00 g/mol      H – 1,01 g/mol

**ZADANIE 11.****Analiza stopu**

Poddano analizie biały, lekki stop. Odważkę stopu rozpuszczono całkowicie w roztworze NaOH o stężeniu 20%, przy czym wydzielał się bezbarwny gaz. Po rozcieńczeniu roztworu dodano do niego siarczku sodu. Wydzielony biały osad odsączono i przemyto rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu do zaniku jonów siarczkowych. Sączek z osadem wrzucono do kolby stożkowej ze szlifem zawierającej kwas solny i znaną ilość jodu. Po pewnym czasie odmiareczkowano jod roztworem tiosiarczanu sodu o znanym stężeniu wobec skrobi jako wskaźnika.

Polecenia:

- Podaj nazwy metali, z których składał się stop.
- Napisz równania reakcji zachodzących podczas rozpuszczania stopu, przy strącaniu osadu siarczku, w kolbie z zakwaszonym roztworem jodu oraz w czasie miareczkowania roztworem tiosiarczanu.
- Oblicz procentową zawartość składników w stopie, jeśli wiadomo, że masa próbki stopu wynosiła 0,2508 g, liczba moli jodu w kolbie to 2,500 milimola, a w miareczkowaniu zużyto 16,8 cm<sup>3</sup> titranta o stężeniu 0,1013 mol/dm<sup>3</sup>.
- Oceń, czy dysponując wagą, cylindrem miarowym o pojemności 1 dm<sup>3</sup> oraz roztworem kwasu solnego, można byłoby określić przybliżony skład procentowy stopu.

**ZADANIE 12.****Związki glinu**

Próbkę metalicznego glinu roztworzono w kwasie solnym. Po odparowaniu części wody z roztworu wykrystalizowały bezbarwne kryształy soli **A**, która zawierała 11,2% glinu, 39,8% tlenu, 44,1% chloru. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono, że sól **A** jest zbudowana z kationów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej wynoszącej 6. Próbkę otrzymanego związku poddano następnie rozkładowi termicznemu i stwierdzono, że proces ten zachodzi wieloetapowo. Jednym z produktów pośrednich jest związek **B**, którego powstawaniu towarzyszy 75,2% ubytek masy i wydzielanie się między innymi chlorowodoru. Ogrzewanie związku **B** w wyższej temperaturze prowadzi do utworzenia tlenku glinu.

Polecenia:

- Podaj wzór soli **A** i potwierdź go odpowiednimi obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania glinu w kwasie solnym prowadzącej do powstania soli **A**.
- Naszkiecuj i omów budowę przestrzenną kationu soli **A**.
- Wiedząc, że związek **B** nie zawiera chloru podaj jego wzór oraz napisz reakcję jego powstawania podczas rozkładu termicznego soli **A**. Odpowiedź uzasadnij.
- Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór soli **A** ma odczyn kwaśny. Odpowiedź uzasadnij w oparciu o odpowiednie równanie reakcji zapisane w formie jonowej.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Al – 26,98 g/mol

Cl – 35,45 g/mol

O – 16,00 g/mol

H – 1,008 g/mol



**ZADANIE 13.****Sole kwasu borowego**

Kwas borowy  $H_3BO_3$  jest bardzo słabym kwasem o  $pK_a = 9,25$ . W roztworach wodnych reaguje on z zasadami nie jako donor kationów wodorowych, lecz jako akceptor jonów wodorotlenkowych, w wyniku czego powstają aniony hydroksoboranowe. Aniony te łatwo ulegają reakcjom kondensacji z wydzieleniem wody konstytucyjnej, które prowadzą do powstawania złożonych polianionów. W tych związkach atom boru wykazuje zarówno liczbę koordynacyjną 3 jak i 4.

Z roztworu wodnego, do którego wprowadzono  $H_3BO_3$  i NaOH w stosunku molowym 1:1,1 krystalizuje (po zateżeniu) uwodniona sól **A1**. W wyniku suszenia nad  $P_2O_5$ , w temperaturze  $80^\circ C$ , sól **A1** traci wodę hydratacyjną, czemu towarzyszy ubytek masy równy  $\Delta m_1 = 26,1\%$  i powstaje sól **A2**. Związek ten ogrzewany w temperaturze ok.  $400^\circ C$  zmniejsza swoją masę o  $\Delta m_2 = 35,4\%$ , co odpowiada całkowitemu uwolnieniu wody konstytucyjnej. W następstwie tego procesu krystalizuje cykliczny oksoboran sodu (sól **A3**), w którym atom boru ma liczbę koordynacyjną 3. Czysta sól **A3** może być również otrzymana w wyniku ogrzewania w tyglu platynowym  $Na_2CO_3$  i  $H_3BO_3$  zmieszanych w stosunku molowym 1:2. Związek **A3** rozpuszcza się łatwo w wodzie, ulegając w rozcieńczonych roztworach całkowitej hydrolizie.

Polecenia:

- Podaj wzory związków **A1**, **A2** i **A3**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj wzór i budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze związków **A1** i **A2**.
- Napisz równania reakcji zachodzących w czasie rozkładu termicznego związku **A1**, oraz reakcji pomiędzy  $Na_2CO_3$  i  $H_3BO_3$ .
- Wiedząc, że w skład anionu oksoboranowego soli **A3** wchodzi trzy atomy boru zaproponuj jego budowę przestrzenną.
- Napisz równanie reakcji hydrolizy soli **A3** (w formie jonowej i cząsteczkowej) i określ odczyn tego roztworu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Na – 22,99 g/mol      B – 10,81 g/mol      O – 16,00 g/mol      H – 1,008 g/mol

**ZADANIE 14.****Reakcja gazowych pierwiastków**

Mieszanina chloru i wodoru ma w warunkach normalnych gęstość  $1 \text{ g/dm}^3$ . Mieszaninę zapalono i – po oziębieniu – rozpuszczono otrzymany produkt reakcji w wodzie, otrzymując  $1 \text{ dm}^3$  roztworu. Po dodaniu  $500 \text{ cm}^3$  0,1 molowego roztworu wodorotlenku sodu wartość współczynnika pH otrzymanego roztworu była równa 2.

Polecenie: Obliczyć objętość (w warunkach normalnych) mieszaniny chloru i wodoru użytej do reakcji.

Przyjąć masę molową wodoru = 1 g/mol, masę molową chloru = 35,5 g/mol i traktować obydwie pierwiastki jak gazy doskonałe.

**ZADANIE 15.****Ferrokrzem**

Ferrokrzem jest stopem żelaza z krzemem, otrzymywanym w procesie prażenia tlenków żelaza z krzemionką i węglem.

Próbkę rozdrobnionego ferrokrzemu o masie 24,80 g ogrzewano w piecu rurowym, przez który przepuszczano osuszony chlor. W wyniku reakcji powstawał gazowy związek **A**, który skraplał się w zimnej strefie pieca i był zbierany w kolbie destylacyjnej. W rurze reakcyjnej stwierdzono natomiast obecność stałego, związku **B**. Zawartość chloru w związkach **A** i **B** wynosiła odpowiednio 83,47% i 65,57%.

Otrzymany związek **A** w postaci gazowej przepuszczano przez reaktor, do którego wprowadzano równocześnie pary cynku. W wyniku reakcji otrzymano mieszaninę stałych produktów zawierającą głównie substancje **C** oraz **D**. Mieszaninę rozdrobniono i zadano kwasem solnym. Pozostały szary osad przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną i wysuszono. Był to produkt **C**, którego masa wyniosła 2,77 g.

Polecenia:

- Podaj wzory związków **A** i **B** uzasadniając je stosownymi obliczeniami.
- Napisz równanie reakcji chloru z ferrokrzemem. Przyjmij, że w tym stopie na  $x$  moli krzemu przypada  $y$  moli żelaza.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **A** z wodą.
- Związek **B** w fazie gazowej tworzy dimeryczne cząsteczki, które nie są płaskie. Wiedząc, że liczba koordynacyjna każdego centrum koordynacji w tej cząsteczce wynosi 4, przedstaw jej budowę przestrzenną za pomocą rysunku lub krótkiego opisu.
- Napisz równanie reakcji substancji **A** z metalicznym cynkiem.
- Podaj wzory substancji **C** i **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- Oblicz skład procentowy ferrokrzemu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Si – 28,09 g/mol      Cl – 35,45 g/mol      Fe – 55,85 g/mol      Zn – 65,37 g/mol

**ZADANIE 16.****Związki siarki**

Do kolby zawierającej 40 cm<sup>3</sup> bezwodnego etanolu wprowadzono 1,173 g metalicznego potasu i mieszano do uzyskania klarownego roztworu, po czym przez kilka minut przez kolbę przepuszczano osuszony siarkowódór. Następnie otrzymany roztwór podzielono na dwie części.

Do jednej z nich dodano eter etylowy. Wydzielone, białe kryształy związku **A** odsączono, przemyto eterem, wysuszono i poddano analizie elementarnej. Zawartość potasu w związku **A** wynosiła 54,17% mas.

Do drugiej porcji roztworu dodano 0,962 g sproszkowanej siarki i ogrzewano przez około godzinę. Klarowny roztwór zatężono i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone pomarańczowo-czerwone kryształy soli potasowej **B** odsączono, przemyto etanolem i wysuszono nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Masa osadu wyniosła 1,127 g. Analiza wykazała, że zawartość potasu w związku **B** wynosi 32,78% mas, natomiast siarki 67,22% mas.

Ze względu na bardzo dużą higroskopijność związków **A** i **B** wszystkie opisane wyżej czynności wykonano w atmosferze azotu.

Polecenia:

- Podaj wzory związków **A** i **B**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej wszystkie równania reakcji prowadzące do otrzymania soli **A** i **B**.
- Podaj w formie jonowej równanie reakcji, której równowaga ustala się w wodnym roztworze związku **A**.
- Zaproponuj budowę przestrzenną anionu soli **B**.
- Zakładając, że wszystkie reakcje otrzymywania soli **B** zachodzą ilościowo, oblicz wydajność procesu krystalizacji.

W obliczeniach załóż, że wszystkie reakcje zachodzą ilościowo oraz przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,01 g/mol    C – 12,01 g/mol    O – 16,00 g/mol    S – 32,07 g/mol    K – 39,10 g/mol

**ZADANIE 17.****Ustalenie składu mieszaniny węglan wapnia - tlenek wapnia**

Mieszanina CaO i CaCO<sub>3</sub> przereagowała całkowicie z HCl w stosunku stechiometrycznym, przy czym wydzielilo się 8,04 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> w temperaturze 290 K i pod ciśnieniem 120 kPa, a masa otrzymanego CaCl<sub>2</sub> była o 50,61% większa od masy mieszaniny wyjściowej. Jaka masę wody zawiera 1-molowy wodny roztwór HCl o gęstości d = 1,02 g/cm<sup>3</sup> użyty do reakcji? W obliczeniach należy zaniedbać rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w wodzie.

Masy molowe [g/mol]: C – 12      H – 1      O – 16      Ca – 40,1      Cl – 35,45

**ZADANIE 18.****Analiza mieszaniny soli**

Otrzymano do analizy zielonkawy roztwór, przygotowany z dwóch czystych soli nieorganicznych. Badaną próbkę przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dopełniono wodą do kreski i starannie wymieszano otrzymując roztwór **P**. Po sprawdzeniu odczynu okazało się, że roztwór jest niemal obojętny. W celu identyfikacji soli oraz oznaczenia zawartości jednego z anionów wykonano szereg działań, które przedstawiono poniżej.

1. Identyfikację rozpoczęto od reakcji kationów z amoniakiem. Pobrano 1 cm<sup>3</sup> roztworu **P** i ostrożnie, po kropli, dodawano roztworu amoniaku. Powstający początkowo zielonkawy osad rozpuścił się, roztwór przybrał szaroniebieską barwę.
2. Potwierdzenia identyfikacji dokonano w oparciu o reakcję kationów z NaOH. Do 1 cm<sup>3</sup> roztworu **P** dodano ok. 1 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>. Pobrano pipetką ok. 0,5 cm<sup>3</sup> klarownego roztworu znad zielonkawego osadu i ostrożnie, małymi porcjami, zakwaszono kwasem solnym o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>. Po dodaniu ok. 1 cm<sup>3</sup> kwasu zaobserwowano powstawanie osadu. Osad ten rozpuścił się po dodaniu większej ilości kwasu.
3. W celu identyfikacji anionów porcję badanego roztworu **P** zakwaszono kwasem azotowym(V) (nie obserwowano żadnej reakcji), po czym podzielono na dwie części. Do jednej dodano roztworu azotanu(V) srebra, do drugiej roztworu chlorku baru. Otrzymano białe osady, z AgNO<sub>3</sub> serowaty, ciemniejący na świetle, z BaCl<sub>2</sub> drobnokrystaliczny.
4. Aby oznaczyć ilość jednego z anionów pobrano 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu **P**, dodano ok. 50 cm<sup>3</sup> wody i 1 cm<sup>3</sup> 5% roztworu chromianu(VI) potasu, przy czym roztwór przyjął jasnożółte zabarwienie. Miareczkowano próbkę roztworem azotanu(V) srebra o stężeniu 0,0500 mol/dm<sup>3</sup>. Podczas miareczkowania powstawało białe zmętnienie. Miareczkowanie zakończono w momencie zmiany zabarwienia zawiesiny na brunatne, zużywając 24,50 cm<sup>3</sup> titranta.

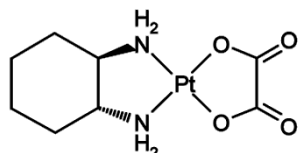
*Wskazówka:* Rozpuszczalność soli srebra maleje w następującym porządku: azotany(V), siarczany(VI), chromiany(VI), chlorki, tiocyjaniany, bromki, jodki.

**Polecenia:**

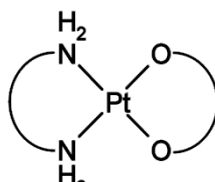
- a) Wyciągnij wnioski z przeprowadzonych doświadczeń i obserwacji. Podaj równania zachodzących reakcji.
- b) Podaj skład jakościowy oraz ilość, w g, jonów znajdujących się w badanym roztworze, oznaczonych przez miareczkowanie.
- c) Wyjaśnij rolę chromianu(VI) potasu w miareczkowaniu.

**ZADANIE 19.****Izomeria związków kompleksowych chromu**

Anion szczawianowy  $C_2O_4^{2-}$  wywodzi się z dość mocnego dikarboksyłowego kwasu szczawiowego  $H_2C_2O_4$ . Wchodzi w skład wielu soli i wykazuje obok właściwości redukujących silne właściwości kompleksotwórcze. Tworzy szereg trwałych kompleksów, w których zazwyczaj wiąże się z kationem metalu jako ligand chelatowy – dwukleszczowy. Przykładem takiego związku jest płaski kwadratowy bischelatowy kompleks platyny(II), zawierający obok ligandu szczawianowego drugi ligand chelatowy w postaci (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocykloheksanu (rys. 1).

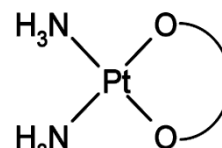


rys. 1

Wzór (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocykloheksanu

rys. 2

Uproszczony wzór



rys. 3

Forma cis

Związek ten, znany jako oxaliplatyna, stosowany jest szeroko w terapii antynowotworowej. Farmakologiczne działanie oxaliplatyny polega na tworzeniu kompleksów z DNA co uniemożliwia replikację DNA i podział komórki.

Budowę kompleksów chelatowych przedstawia się często w formie uproszczonej zaznaczając łukiem fragmenty pierścieni chelatowych łączące atomy donorów, co pokazano na rys. 2. W kompleksach o strukturze płaskiego kwadratu obecność ligandu dwukleszczowego uniemożliwia wystąpienie formy trans (rys. 3), natomiast w kompleksach oktaedrycznych o odpowiednim składzie, mogą występować oba izomery geometryczne.

Do roztworu wodnego otrzymanego przez rozpuszczenie 24 g dwuwodnego kwasu szczawiowego z dodatkiem 10 g jednowodnego szczawianu dipotasu dodawano porcjami roztwór zawierający 8 g dichromianu(VI) dipotasu. W wyniku reakcji otrzymano ciemnozielony roztwór, który następnie zatężono. Po ochłodzeniu wydzielono uwodnione kryształy soli potasowej **P**<sub>1</sub> zawierającej 24,3% potasu, 10,8% chromu i 15,0% węgla. W wyniku suszenia nad  $P_2O_5$  w temperaturze 80°C sól **P**<sub>1</sub> utraciła wodę hydratacyjną czemu towarzyszył ubytek masy wynoszący 10,1%. W drugiej reakcji, prowadzonej w ten sam sposób ale bez dodatku szczawianu dipotasu wyodrębniono czerwone kryształy uwodnionej soli potasowej **P**<sub>2</sub>, która zawierała 10,9% potasu, 14,6% chromu, 13,4% węgla i 25,2% wody.

**Polecenia:**

- Napisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze wodnym zawierającym dichromian(VI) dipotasu i kwas szczawiowy. Określ, jakie reakcje będą zachodziły w obecności nadmiaru jonów szczawianowych.
- Wiedząc, że chrom w omawianych połączeniach występuje w postaci prostych, trwałych kinetycznie anionów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej 6, podaj wzór soli **P**<sub>1</sub> i **P**<sub>2</sub> uwzględniający część kationową i anionową oraz wodę hydratacyjną.
- Naszkiej budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze związku **P**<sub>1</sub>.
- Naszkiej budowę przestrzenną możliwych izomerów geometrycznych anionu kompleksowego występującego w soli **P**<sub>2</sub>.
- Wskaż, które z wymienionych w punktach c) i d) oktaedrycznych kompleksów chelatowych będą wykazywały izomerię optyczną. Odpowiedź krótko uzasadnij. Naszkicuj w uproszczony sposób budowę przestrzenną odpowiednich enancjomerów.

## ZADANIE 20.

### Minerały krzemianowe

Krzemiany występują powszechnie na Ziemi tworząc wiele różnorodnych minerałów. Badając jeden z takich minerałów stwierdzono, że jest on jednorodnym związkiem **A** o następującym składzie: 48,9% Fe, 3,8% Mg, 14,5% Si i 32,8% O.

#### Polecenia:

- Ustal wzór sumaryczny tego krzemianu.
- Jakie jony (rodzaj i ładunek) wchodzi w skład tej soli?
- Jak można wyjaśnić nietypowy stosunek zawartości Fe i Mg w tym związku ?
- Istnieje wiele analogów związku **A**, w których stosunek liczby moli Fe do Mg może być praktycznie dowolny, przy tym samej zawartości Si i O wyrażonej w % molowych (atomowych). Jakie cechy atomów (jonów) Fe i Mg decydują o możliwości wystąpienia tego zjawiska?
- Zapisz wzór związku **B**, analogu związku **A**, w którym atomy Fe są zastąpione atomami Mg (taki minerał również występuje w przyrodzie).
- Minerały krzemianowe ulegają procesom wietrzenia (rozkładu) pod wpływem wody i  $\text{CO}_2$ . Zapisz jonowo zbilansowane równanie reakcji takiego rozkładu dla związku **B**, wiedząc, że jedynym nierozpuszczalnym w wodzie produktem jest  $\text{SiO}_2$ .
- Dlaczego wśród ditlenków grupy węglowców,  $\text{SiO}_2$  jest substancją stałą, natomiast  $\text{CO}_2$  jest gazem?

Uwaga! Masy molowe należy w obliczeniach przyjąć z dokładnością podaną w dostępnej tabeli układu okresowego.

## ZADANIE 21.

### Stechiometria związków żelaza

Do dwóch naczyń (I i II), w których znajdowało się po  $100 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{FeCl}_2$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ , dodano jednakowe ilości roztworu  $\text{NaOH}$ , powodując całkowite wytrącenie osadów. W naczyniu I reakcja przebiegała przy pełnym dostępie powietrza (należy przyjąć, że składa się ono tylko z azotu i tlenu), a w naczyniu II – w warunkach beztlenowych. Zauważono, że po wytrąceniu się osadów, masa mieszaniny w naczyniu I stopniowo wzrastała, a mieszaniny w naczyniu II zmniejszała się, gdy wydzieliał się palny gaz. Po ustaleniu się mas obu mieszanin stwierdzono, że przyrost masy w naczyniu I wyniósł  $\Delta m_{\text{I}}$ , a ubytek w naczyniu II,  $\Delta m_{\text{II}}$ .

Otrzymane stałe produkty z obu naczyń odsączono, dokładnie usunięto z nich wodę, po czym oznaczono je odpowiednio jako związek **A** i związek **B**. Stosunek mas molowych tych substancji  $M_{\text{A}} : M_{\text{B}}$  równy jest  $20 : 29$ . Analiza wykazała, że zawierają one tylko żelazo i tlen, przy czym stosunek zawartości (masowej) żelaza w związku **B** do zawartości żelaza w związku **A** wynosi  $30 : 29$ .

Polecenia:

- Napisz jonowo równanie reakcji wytrącania osadu w naczyniach I i II.
- Zaproponuj równanie reakcji wyjaśniające wzrost masy mieszaniny I i na tej podstawie oblicz wartość  $\Delta m_I$ .
- Podaj wzór związku A.
- Wyznacz wzór chemiczny (stechiometrię) substancji **B** i określ, jakie jony wchodzi w jej skład.
- Zaproponuj równanie reakcji tworzenia finalnej substancji **B** z pierwotnego osadu.
- Oblicz, ile wyniósł ubytek masy mieszaniny reakcyjnej w naczyniu II ( $\Delta m_{II}$ ), spowodowany wydzieleniem się gazu.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

Fe – 56 g/mol      O – 16 g/mol      H – 1 g/mol.

**ZADANIE 22.****Synteza i hydroliza soli**

Próbkę metalicznego, sproszkowanego magnezu umieszczono w piecu, przez który przepuszczano czysty, gazowy amoniak i ogrzewano przez dłuższy czas w temperaturze około 600°C. W wyniku reakcji otrzymano żółty produkt (związek **A**), który znajduje zastosowanie m.in. jako katalizator w syntezie regularnej odmiany azotku boru (borazonu). Reakcji syntezy związku **A** towarzyszył przyrost masy próbki o 38,44%.

Następnie związek **A** poddano działaniu wody, co spowodowało wytrącenie się białej, galaretowatej zawiesiny związku **B** i wydzielanie gazu **X**. Gaz ten ma charakterystyczny zapach i jest dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Otrzymaną zawiesinę odparowano do sucha, po czym wyprażono do stałej masy w temperaturze 800°C. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych powstałego produktu stwierdzono, że ma on budowę jonową o strukturze krystalicznej typu NaCl.

Polecenia:

- Podaj wzór i nazwę związku A.
- Napisz równania reakcji otrzymywania oraz hydrolizy związku A.
- Zidentyfikuj gaz X i określ jego charakter chemiczny według teorii Brönsteda. Podaj równanie reakcji ilustrujące równowagę, jaka ustala się w roztworze wodnym tego gazu.
- Wiedząc, że w temperaturze 21°C iloczyn rozpuszczalności związku **B** wynosi  $K_{so} = 2 \cdot 10^{-11}$ , oblicz jego rozpuszczalność, wyrażoną w g/100 g wody. Przyjmij, że gęstość nasyconego roztworu związku **B** jest równa gęstości wody.
- Napisz równanie reakcji zachodzącej podczas prażenia związku **B**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Mg – 24,30 g/mol      N – 14,01 g/mol      H – 1,01 g/mol      O – 16,00 g/mol

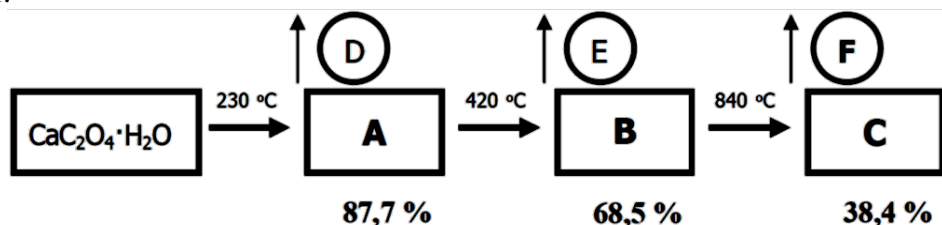
**ZADANIE 23.****Sole wapnia**

Wapń należy do pierwiastków najbardziej rozpowszechnionych w litosferze. Jako jeden z makroelementów, wchodzi też w skład większości żywych organizmów. W przyrodzie występuje więc wiele soli tego metalu.

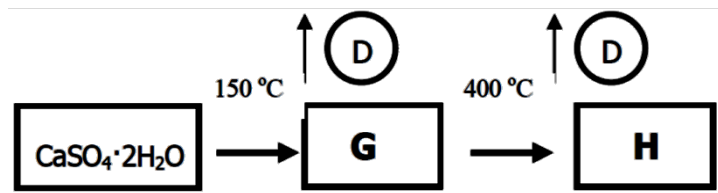
Szczawian wapnia, sól słabego kwasu  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (lub  $(\text{COOH})_2$ ) jest białą, krystaliczną substancją, stanowiącą główny składnik kamieni nerkowych. Kamicy nerkowej może sprzyjać m. in. dieta bogata w szczawiany lub kwas szczawiowy: szczaw, rabarbar, szpinak, buraki, a także w pewnym stopniu herbata i kakao. Siarczan(VI) wapnia tworzy dihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i w tej postaci znany jest jako minerał gips, stosowany m.in. do produkcji materiałów budowlanych.

Na poniższych schematach przedstawione są przemiany, jakim te sole ulegają podczas coraz silniejszego ogrzewania. Prostokątne ramki w schematach symbolizują stałe produkty reakcji, a kółka – substancje, które w warunkach prowadzenia tych przemian, wydzielają się jako gazy. Podane w schemacie I wielkości procentowe oznaczają masę kolejno powstających związków stałych (w coraz wyższych temperaturach), wyrażoną jako procent masy wyjściowego hydratu szczawianu wapnia ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Schemat I:

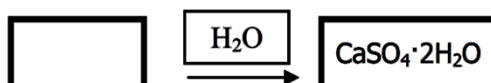


Schemat II:



Polecenia:

- Masz do dyspozycji roztwory następujących substancji: NaOH, KCl, HCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz stałe sole wapnia: CaSO<sub>4</sub> lub CaCO<sub>3</sub>. Wybierz spośród nich jeden roztwór oraz jedną sól wapnia, tak, aby po zmieszaniu tych odczynników w roztworze było możliwie największe stężenie jonów Ca<sup>2+</sup>. Napisz odpowiednie równanie reakcji.
- Zidentyfikuj substancje A – H.
- Napisz jonowo równania reakcji ilustrujące zachowanie związku B wobec:
  - stosowanych łącznie substancji D i F.
  - stosowanych łącznie substancji D i NH<sub>4</sub>Cl.
- Uzupełnij poniższy schemat wpisując w pustą ramkę odpowiedni symbol literowy A – H odnoszący się do substancji rozpatrywanych w zadaniu.



W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Ca – 40,08 g/mol

C – 12,01 g/mol

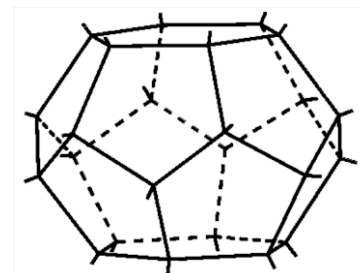
O – 16,00 g/mol

H – 1,01 g/mol



**ZADANIE 24.****Klatrat chloru**

Chlor jest gazem dość dobrze rozpuszczalnym w wodzie. W roztworze nazywanym wodą chlorową, jest on rozpuszczony głównie fizycznie, a tylko w niewielkim stopniu ulega reakcji z wodą. W temperaturach niższych niż  $8^{\circ}\text{C}$  z wody chlorowej można wydzielić krystaliczny hydrat chloru, przy czym w zależności od warunków prowadzenia krystalizacji otrzymuje się związki o różnym składzie. Ze względu na swoją budowę związki takie nazywane są klatratami (od łacińskiego słowa *clathratus* – zamknięty w klatce).



Na rysunku przedstawiono fragment struktury klatratu chloru – „klatkę” utworzoną z 24 połączonych ze sobą cząsteczek wody (w węzłach przedstawionej sieci znajdują się atomy tlenu cząsteczek wody), wewnątrz której może znaleźć się cząsteczka  $\text{Cl}_2$  lub inna cząsteczka o zbliżonych rozmiarach, np.  $\text{CH}_4$ .

Z roztworu wody chlorowej wykrystalizowano jasnożółty klatrat chloru, którego gęstość wynosiła  $1,310\text{ g/cm}^3$ . W celu wyznaczenia jego składu chemicznego wykonano jodometryczne oznaczenie chloru zgodnie z poniższym opisem. Do kolby stożkowej zawierającej  $50\text{ cm}^3$  wody pozbawionej chlorków dodano około 2 g jodku potasu (KI) i  $25\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $2\text{ mol/dm}^3$ , a następnie wprowadzono próbkę hydratu chloru o masie 0,1649 g. Otrzymany roztwór miareczkowano roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $0,100\text{ mol/dm}^3$ , w obecności wskaźnika skrobiowego i zużyto  $18,90\text{ cm}^3$  titranta.

**Polecenia:**

- Podaj równanie reakcji ilustrujące równowagę, jaka ustala się w roztworze wody chlorowej.
- Napisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas jodometrycznego oznaczenia chloru.
- Określ, jakie oddziaływania międzycząsteczkowe są głównie odpowiedzialne za tworzenie się „klatki” z cząsteczek wody?
- Podaj skład stechiometryczny otrzymanego hydratu w przeliczeniu na 46 cząsteczek wody (taka liczba cząsteczek wody jest równa liczbie cząsteczek wody w komórce elementarnej kryształu hydratu).
- Oblicz gęstość klatratu metanu analogicznego do opisanego klatratu chloru, zakładając, że w obu hydratych wszystkie klatki są zajęte przez pojedyncze cząsteczki gazów.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Cl – 35,45 g/mol

H – 1,01 g/mol

O – 16,00 g/mol

C – 12,01 g/mol

**ZADANIE 25.****Reakcje kondensacji**

Dwie bezwodne sole  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zmieszano w stosunku molowym 1:2 i ogrzewano przez dłuższy czas w temperaturze około  $500^\circ\text{C}$ , w atmosferze powietrza. W wyniku reakcji kondensacji masa próbki zmniejszyła się o 8,92%.

Stałym produktem reakcji jest biały, krystaliczny związek **X**, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Stosowany jest on m.in. w proszkach do prania, jako środek zmiękczający wodę oraz sekwestrant (związek kompleksujący jony metali).

Próbkę soli **X** o masie  $m_1 = 0,938$  g rozpuszczono w wodzie. Otrzymany roztwór, wykazujący odczyn silnie zasadowy, zakwaszono kwasem solnym i pozostawiono na kilkanaście godzin. Następnie w celu ilościowego oznaczenia fosforanów(V), roztwór zadano nadmiarową ilością mieszaniny magnezowej (amoniakalny roztwór chlorków magnezu i amonu). Wytrącony osad soli o wzorze  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (ortofosforan(V) magnezu i amonu) odsączono, przemyto i wyprażono w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$  do uzyskania stałej masy, która wyniosła  $m_2 = 0,851$  g. Produktem tej kondensacji była sól **Y**, zawierająca tylko jeden rodzaj kationów.

**Polecenia:**

- Napisz równanie reakcji otrzymywania soli **X**. Potwierdź poprawność wzoru soli **X**, przeprowadzając odpowiednie obliczenia.
- Wyjaśnij przyczynę zasadowego odczynu roztworu soli **X** i napisz w formie jonowej odpowiednie równanie reakcji.
- Napisz w formie jonowej równanie reakcji, prowadzącej do powstania jonów wodorofosforanowych(V) w roztworze soli **X**.
- Napisz równanie reakcji kondensacji, prowadzącej do powstania soli **Y**. Potwierdź poprawność wzoru soli **Y**, za pomocą odpowiednich obliczeń.
- Zaproponuj budowę przestrzenną anionu soli **Y** wiedząc, że atom fosforu ma liczbę koordynacyjną 4. Przedstaw krótki opis struktury tego anionu lub odpowiedni rysunek.
- Aniony soli **X** i **Y** należą do wspólnego szeregu polifosforanów(V). Podaj wzór ogólny anionów tego szeregu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,01 g/mol   O – 16,00 g/mol   P – 30,97 g/mol   Na – 22,99 g/mol   Mg – 24,31 g/mol

**ZADANIE 26.****Alotropia**

Odważono dwie próbki soli: 5,04 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i 9,61 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Naważki te umieszczono w dwóch oddzielnych naczyniach i każdą z soli rozpuszczono w  $100 \text{ cm}^3$  wody. Do zlewki zawierającej siarczek sodu dodano około  $15 \text{ cm}^3$  20% roztworu kwasu siarkowego(VI), a następnie rozpoczęto wkraplanie roztworu siarczanu(IV) sodu, intensywnie mieszając. Wytrącony, jasnożółty osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono do stałej masy w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ , w atmosferze argonu. Masa osadu odpowiadała  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mola otrzymanego produktu **A**, a wydajność procesu wyniosła 66,7%.

Równoległe wykonano eksperyment, w którym do schłodzonego roztworu tiosiarczanu sodu dodawano stopniowo stężony kwas solny. Podczas reakcji zaobserwowano wydzielanie się bezbarwnego gazu o charakterystycznym zapachu oraz wytrącanie się szaro-żółtego osadu. Stałe produkty reakcji odsączono, przemyto wodą, a następnie rozpuszczono w niewielkiej ilości toluenu. Wytrącane pomarańczowe kryształy **B** przemyto i wysuszono.

Na podstawie dalszych badań ustalono, że produkty **A** i **B** są odmianami alotropowymi pewnej substancji, a badania przeprowadzone z wykorzystaniem spektrometru masowego pozwoliły ustalić, że masa molowa substancji **B** wynosi około 192 g/mol.

Różne odmiany alotropowe substancji **A** i **B** stanowią kryształy złożone z cząsteczek  $Y_x$  (gdzie  $x$  może przyjmować wartości 2, 6, 7, 8, 18, 20 i inne), czyli kryształy molekularne. Cząsteczki  $Y_x$  istnieją także po stopieniu kryształów, a nawet po przeprowadzeniu substancji **A** lub **B** do fazy gazowej. Twoim zadaniem będzie wyznaczenie wartości  $x$  dla produktu **A** i **B** oraz określenie struktury elektronowej oraz przestrzennej cząsteczek występujących w tych substancjach.

Polecenia:

- Napisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w zakwaszonym roztworze zawierającym siarczan(IV) sodu oraz siarczek sodu.
- Podaj wzór sumaryczny i nazwę substancji **A**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj wzór sumaryczny i nazwę substancji **B**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji pomiędzy tiosiarczanem sodu i kwasem solnym. Załóż, że jedynym produktem gazowym jest ditlenek siarki(IV).
- Przedstaw wzór elektronowy cząsteczki substancji **A** oraz narysuj jej budowę przestrzenną.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,01 g/mol

O – 16,00 g/mol

S – 32,07 g/mol

Na – 22,99 g/mol

## ZADANIE 27.

### Krystalizacja szkła

W wyniku stopienia kwarcu z węglanem disodu w temperaturze około 850 – 900°C powstaje szkło sodowe. Jego ogrzewanie powyżej temperatury 1000°C prowadzi do krystalizacji szkła (odszklenia).

Proces ten zachodzi również w temperaturze pokojowej, jest jednak w tych warunkach bardzo powolny i jego skutki można dostrzec dopiero w szklach bardzo starych. Szkło ulegające krystalizacji mętnieje i staje się bardziej kruche.

Dwie mieszaniny, składające się z czystego piasku kwarcowego i węglanu disodu zmieszane w różnych proporcjach, ogrzewano w temperaturze około 1100°C przez kilkadziesiąt godzin. W wyniku reakcji otrzymano dwie białe, krystaliczne sole **A** i **B**. Na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, że zawartość sodu i krzemu w tych solach wynosiła odpowiednio: w soli **A** – 49,96% i 15,26% i w soli **B** – 37,67% i 23,01%. Na podstawie dodatkowych badań stwierdzono, że w wyniku wygrzania próbki szkła sodowego w temperaturze około 1100°C powstaje również sól **B**. Sole **A** i **B** rozpuszczają się dobrze w wodzie, tworząc silnie zasadowe roztwory.

#### Polecenia:

- Podaj wzory związków **A** oraz **B** i potwierdź je odpowiednimi obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji otrzymywania soli **A**.
- Zaproponuj metodę otrzymywania związku **B** z soli **A** (napisz odpowiednie równanie reakcji w formie cząsteczkowej).
- Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór soli **A** ma odczyn zasadowy. Odpowiedź uzasadnij, podając odpowiednie równanie reakcji zapisane w formie jonowej.
- Zaproponuj budowę przestrzenną anionów soli **A** oraz **B** (w obu anionach liczba koordynacyjna dla centrum koordynacji wynosi 4).
- Opisz krótko różnicę w budowie szkła sodowego oraz krystalicznego krzemianu sodu (dla uproszczenia przyjmij, że skład chemiczny obu faz jest identyczny) i na tej podstawie wyjaśnij, na czym polega proces odszklenia szkła sodowego.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Si – 28,09 g/mol

Na – 22,99 g/mol

O – 16,00 g/mol

**ZADANIE 28.****Związki cyny**

Próbkę sproszkowanej, metalicznej cyny białej o masie 1,90 g rozтворzono w stężonym kwasie solnym. Otrzymany kwaśny roztwór rozcieńczono niewielką ilością wody i dodawano do niego małymi porcjami stały węglan sodu, aż do momentu osiągnięcia lekko zasadowego odczynu. W wyniku reakcji wytrącił się biały osad, który podczas ogrzewania mieszaniny poreakcyjnej bez dostępu powietrza, w temperaturze około 120°C, przekształcił się w niebiesko-czarny związek **A**. Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono w temperaturze 120°C, w atmosferze azotu. Jego masa wyniosła 1,52 g.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że związek **A** bardzo łatwo rozтворя się zarówno w kwasie solnym o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>, jak i w roztworze NaOH. Otrzymane roztwory wykazują silne właściwości redukujące, na przykład roztwór kwaśny ulega reakcji z dichromianem(VI). Natomiast w wyniku ogrzewania 0,81 g związku **A** ze stechiometryczną ilością stałego NaOH bez dostępu powietrza powstaje biała, krystaliczna sól **B**. Reakcji towarzyszy 12,2% ubytek masy.

Polecenia:

- Napisz w formie jonowej równanie reakcji rozтворzania metalicznej cyny w kwasie solnym.
- Zaproponuj wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami, zakładając, że wydajność otrzymywania związku **A** z metalicznej cyny wyniosła 70,53%.
- Na podstawie opisanych reakcji związku **A** z kwasem solnym oraz wodorotlenkiem sodu określ jego właściwości kwasowo-zasadowe. Podaj równania opisanych reakcji w formie jonowej. Ustalając wzór produktu reakcji związku **A** z NaOH, weź pod uwagę, że liczba koordynacyjna dla cyny(II) wynosi 4, podobnie jak dla cynku(II), ale jednocześnie uwzględnij różnicę w konfiguracji elektronowej cyny(II) i cynku(II).
- Napisz w formie jonowej równanie reakcji, która zaszła po dodaniu dichromianu(VI) sodu do roztworu otrzymanego w wyniku rozтворzania związku **A** w kwasie solnym.
- Podaj wzór soli **B**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Określ, jaki odczyn będzie wykazywał wodny roztwór soli **B**. Odpowiedź krótko uzasadnij.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Sn – 118,69 g/mol

Na – 22,99 g/mol

O – 16,00 g/mol

H – 1,008 g/mol

## Etap 2.

### ZADANIE 29.

#### Nawóz sztuczny

Należy otrzymać sztuczny nawóz do kwiatów, w którym stosunek wagowy pierwiastków  $N : P : K = 1,5 : 1 : 2$ , mając do dyspozycji 26,4 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , zawierającego 20% zanieczyszczeń i 20 g  $\text{KNO}_3$ . Jaką największą ilość nawozu można otrzymać z powyższych ilości surowców?

Masy molowe [g/mol]: N – 14            O – 16            Na – 23            P – 31            K – 39

### ZADANIE 30.

#### Analiza stopu

W skład pewnego stopu (brązu) wchodzi następujące metale: miedź, cyna, cynk oraz ołów. Aby określić jego skład chemiczny, odważkę o masie 1,9870 g poddano następującej analizie:

- Całość zmielono i potraktowano mieszaniną stężonego kwasu azotowego(V) oraz wody (1 : 1 wag.). Po zakończeniu procesu roztwarzania, uzyskaną mieszaninę zagotowano i ostudzono. Otrzymano **roztwór 1** oraz **osad 1**.
- Osad 1**, który zawierał metal  $\text{M}_1$ , po oddzieleniu od roztworu przemyto, wysuszono a następnie wyprażono w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$  do stałej masy. Masa osadu po prażeniu wyniosła 0,1766 g.
- Do **roztworu 1** dodano nadmiar roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$  i całość gotowano do uzyskania białych dymów  $\text{SO}_3$ , po czym ostudzono, dodano wody i zagotowano. Uzyskano **osad 2** oraz **roztwór 2**.
- Osad 2**, zawierający metal  $\text{M}_2$ , oddzielono przez odwirowanie, wysuszono a następnie wyprażono w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  do stałej masy. Masa tak otrzymanego preparatu wyniosła 0,1745 g.
- Roztwór 2** doprowadzono do  $\text{pH} = 1$  i nasycano siarkowodorem do całkowitego wytrącenia się osadu zawierającego metal  $\text{M}_3$ . Uzyskano **osad 3** oraz **roztwór 3**.
- Osad 3**, po dokładnym przemyciu rozpuszczono na gorąco w kwasie siarkowym(VI) o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ . Tak uzyskany roztwór doprowadzono buforem octanowym do  $\text{pH} = 5$ , dodano jodku potasu w nadmiarze a wydzielony w reakcji jod odmiareczkowano za pomocą roztworu tiosiarczianu sodowego w obecności skrobi jako wskaźnika. Na zmiareczkowanie zużyto  $23,70 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu  $1,0150 \text{ mol/dm}^3$ .
- Roztwór 3** doprowadzono do  $\text{pH} = 7$  i ponownie nasycano siarkowodorem do pełnego wytrącenia się białego osadu zawierającego metal  $\text{M}_4$ . Uzyskany osad przemyto, wysuszono oraz wyprażono przy dostępie powietrza w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$ . W wyniku ogrzewania uzyskano 0,2473 g białego osadu zawierającego metal  $\text{M}_4$ .

#### Polecenia:

- Napisz wszystkie równania reakcji, które wykorzystano do analizy stopu. Reakcje przebiegające w roztworze wodnym przedstaw w postaci jonowej.
- Przypisz oznaczeniom  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ ,  $\text{M}_3$ ,  $\text{M}_4$  odpowiadające im nazwy metali.
- Oblicz skład procentowy wziętego do analizy brązu.

**ZADANIE 31.****Analiza wapienia**

Powstające w wyniku nagromadzenia się dużych ilości węglanowych szkieletów wapienie organogeniczne należą do najbardziej rozpowszechnionych skał na świecie. W Polsce występują one m.in.: na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej, w Górach Świętokrzyskich, Tatrach, Pieninach i Sudetach. Głównym składnikiem wapieni jest oczywiście węglan wapnia (zwykle w postaci kalcytu). Poza  $\text{CaCO}_3$  w skład większości wapieni wchodzi również doloomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), kwarc ( $\text{SiO}_2$ ), a czasami również piryt ( $\text{FeS}_2$ ).

50,00 g próbkę wapienia składającego się z czterech wymienionych minerałów poddano następującej obróbce chemicznej:

- Całą próbkę roztworzono w mieszaninie kwasu chlorowodorowego (solnego) oraz azotowego(V). W wyniku procesu roztwarzania z roztworu wydzielilo się 33,33 g gazu  $\mathbf{G}_1$ . Na dnie naczynia stwierdzono istnienie osadu  $\mathbf{Os}_1$ , którego masa po oddzieleniu od roztworu wyniosła 10,63 g.
- W celu całkowitego wydzielenia żelaza uzyskany roztwór zadano amoniakiem, chlorkiem amonu, a następnie siarczkiem amonu. Otrzymany roztwór oddzielono od zawierającego żelazo osadu, zakwaszono kwasem chlorowodorowym, ogrzano do wrzenia a następnie ostudzono.
- Do uzyskanego w punkcie b) klarownego roztworu dodano nadmiaru siarczanu(VI) sodu. W wyniku tego na dnie naczynia wydzielił się biały osad  $\mathbf{Os}_2$ . Osad oddzielono od roztworu i zważono. Jego masa wyniosła 45,96 g.
- Uzyskany w punkcie c) roztwór odparowano do sucha i ogrzewano do zaniku białych dymów. Otrzymane białe kryształy rozpuszczono w wodzie, a do tak uzyskanego roztworu dodano nadmiaru wodorotlenku sodu. Na dnie naczynia wydzielił się biały osad  $\mathbf{Os}_3$ , którego masa po oddzieleniu od roztworu wyniosła 3,16 g

Wskazówki:

*Głównymi składnikami utleniania pirytu kwasem azotowym(V) są: kwas siarkowy(VI), dinitlenek azotu, sól żelaza na +III stopniu utlenienia. Załóż, że rozpuszczalność wszystkich występujących w zadaniu trudno rozpuszczalnych osadów, jak też gazów, jest równa zeru.*

Polecenia:

- Podaj skład chemiczny gazu  $\mathbf{G}_1$  oraz osadów  $\mathbf{Os}_1$ ,  $\mathbf{Os}_2$ ,  $\mathbf{Os}_3$ .
- Zapisz, o ile to możliwe w postaci jonowej, wszystkie reakcje zachodzące w punktach a), c) i d).
- Oblicz procentową zawartość poszczególnych minerałów w badanej próbce wapienia. Przedstaw sposób rozumowania prowadzący do końcowych wyników.
- Jaką funkcję pełni w punkcie b) układ: amoniak – chlorek amonu? Odpowiedź uzasadnij podając odpowiednie równania reakcji.

## ZADANIE 32.

### Historyczne doświadczenia

W pewnej pracy naukowej ogłoszonej w 1754 r. opisano następujące doświadczenia (nazwy substancji podawane są zgodnie z nomenklaturą używaną w tamtych czasach):

- Podczas silnego ogrzewania **biała magnezja** przekształca się w **magnezję paloną**, przy czym magnezja palona waży dwa razy mniej niż użyta **magnezja biała** (dokładność ważenia z XVIII w.)
- Podczas traktowania **białej magnezji** kwasem siarkowym następuje silne burzenie się i powstaje **sól gorzka**.
- **Magnezja palona** tworzy z kwasem siarkowym również tę samą sól, lecz bez burzenia się
- Jeśli na **gorzką sól** podziała się **potażem** to strąca się osad **magnezji białej**, a **kamień siarczany** można oddzielić z roztworu przez odparowanie.
- Pod działaniem kwasu siarkowego na **potaż** następuje burzenie się i powstaje **kamień siarczany**.

Z doświadczeń tych wysnuto wniosek, że w skład **białej magnezji** wchodzi jakaś lotna substancja (nazwano ją **powietrzem zestalonym**), która wydziela się z **białej magnezji** na przykład podczas jej prażenia.

Ponad 230 lat później poznano inną interesującą właściwość **magnezji palonej**. Stwierdzono, że związek ten powszechnie uważany za „typową” zasadę może w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury reagować jak kwas. W wyniku przebiegającej w fazie stałej, w wysokiej temperaturze, reakcji **magnezji palonej** z tlenkiem potasu otrzymano **związek X**. Związek ten składa się z prostego anionu (o budowie izoelektronowej z serią anionów charakterystycznych dla okresu, do którego należy kation **magnezji palonej**) oraz sześciu identycznych kationów.

Masa molowa związku **X** wynosi 322,89 g/mol, zaś **kamienia siarczanego** - 174,26 g/mol.

Na podstawie powyższego opisu podaj:

1. Obecne nazwy systematyczne oraz wzory chemiczne – **białej i palonej magnezji, soli gorzkiej, potażu, kamienia siarczanego, powietrza zestalonego** oraz **związku X**
2. Równania wszystkich opisanych reakcji
3. Budowę elektronową (wzór kreskowy) anionu należącego do **związku X** oraz jego budowę przestrzenną.
4. Wiedząc, że dzienne zapotrzebowanie człowieka na kation **magnezji palonej** oraz **białej** wynosi 300 mg oraz znając rozpuszczalności **magnezji białej** w wodzie (95 mg/dm<sup>3</sup>) oblicz, na ile lat wystarczyłyby dla wszystkich Polaków (40 mln ludzi) zasoby tego pierwiastka rozpuszczonego w wodzie pochodzącej z Bałtyku, gdyby woda ta była „bardzo twarda”, tzn. była roztworem nasyconym **magnezji białej**. Objętość wody zawartej w Bałtyku wynosi około 22 tys. km<sup>3</sup>.
5. Jaką objętość (w km<sup>3</sup>) zajęłoby w warunkach normalnych **powietrze zestalone**, które zostałoby uzyskane przez rozłożenie całej **magnezji białej** rozpuszczonej Bałtyku, tak jak w punkcie 4. Jaka to będzie część (%) całkowitej objętości Morza Bałtyckiego?

*Uwaga! W obliczeniach masy molowe należy zaokrąglić do drugiego miejsca po przecinku.*

*Odpowiedzi w punktach 4 i 5 uzasadnić obliczeniami.*



**ZADANIE 33.****Ciekawy kompleks**

Związek **X** jest połączeniem, w którym centrum **zarówno części anionowej jak i kationowej** stanowi ten sam **pierwiastek A**, występujący na dwóch różnych stopniach utlenienia. W skład związku **X**, poza występującym w centrach koordynacji pierwiastkiem **A**, wchodzi jeszcze trzy lekkie pierwiastki **B**, **C** i **D** (o masach atomowych poniżej 23 u), stanowiące składniki otaczających pierwiastek centralny dwupierwiastkowych ligandów. **Pierwiastek B**, podobnie jak pierwiastek **A**, występuje **zarówno w części anionowej jak i kationowej** związku **X**. Pierwiastek **C** występuje w części kationowej, zaś pierwiastek **D** – w części anionowej.

Znajdujący się w otoczeniu koordynacyjnym, w części kationowej, ligand **L<sub>1</sub>** ulega, między innymi, następującym reakcjom charakterystycznym:

1. Gazowy związek **L<sub>1</sub>** rozpuszczony w wodzie tworzy roztwór **R** o odczynie alkalicznym.
2. Dodanie do roztworu zawierającego kationy  $\text{Ag}^+$  roztworu **R** powoduje wytrącenie się białego osadu, który po chwili brunatnieje. Osad ten ulega roztworzeniu w nadmiarze dodawanego odczynnika.

Roztwór **R** dodawany w niewielkich ilościach do soli zawierającej kation  $\text{A}^{2+}$  powoduje wytrącenie z roztworu zielononiebieskiego osadu, który łatwo się rozpuszcza w nadmiarze odczynnika, tworząc roztwór o ciemno niebieskim zabarwieniu.

Metaliczny pierwiastek **A** umieszczony w rozcieńczonym roztworze  $\text{HNO}_3$  początkowo nie roztwarza się z dużą prędkością, jednak po ogrzaniu reakcja przebiega szybko z wydzieleniem bezbarwnego gazu, który po krótkiej chwili brunatnieje.

Analiza elementarna związku **X** wykazała, że zawiera on 52,54% wag. **A**, 30,89% wag. **B**, 3,33% wag. **C** oraz 13,24% wag. **D**. Masa molowa związku **X** wynosi 362,83 g/mol.

**Polecenia:**

- a) Wiedząc, że  $\frac{2}{3}$  atomów pierwiastka **A** znajduje się w części kationowej związku **X**, a pierwiastek **A** w części kationowej znajduje się na niższym stopniu utlenienia niż w części anionowej związku **X**, podaj wzór chemiczny związku **X**. Wzór ten powinien uwzględnić rozkład ligandów w tym związku. Przedstaw tok rozumowania pozwalający określić, jakimi pierwiastkami są **A**, **B**, **C** i **D** oraz niezbędne obliczenia.
- b) Napisz, o ile to możliwe w formie jonowej, równania wszystkich (siedmiu) opisywanych w treści zadania reakcji chemicznych.
- c) Zaproponuj wszystkie możliwe przestrzenne rozmieszczenie ligandów w części anionowej jak i kationowej związku **X**. Potraktuj wszystkie ligandy jako punkty w przestrzeni, które mają zdolność do tworzenia wiązań poprzez jedną parę elektronów. Załóż, że liczba koordynacyjna pierwiastka **A** równa się liczbie ligandów znajdujących się przy centrum koordynacji.

**ZADANIE 34.****Związki siarki**

W 100 g wody rozpuszczono 93,3 g uwodnionego siarczanu(IV) sodu o wzorze  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i otrzymany roztwór umieszczono w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Do roztworu dodano 12,0 g siarki (lekko zwilżonej alkoholem) i otrzymaną zawiesinę gotowano przez dłuższy czas. Po zakończeniu reakcji gorący roztwór przesączono. Przesącz po zatężeniu ochłodzono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ . Otrzymano 59,6 g krystalicznej, bezbarwnej soli **X**.

Stwierdzono, że związek ten poddany ostrożnemu suszeniu pod próżnią zmniejsza swoją masę o około 36,3%.

Związek **X** ma właściwości redukujące i jest często stosowany w przemyśle do usuwania chloru. Stąd też wzięła się jego potoczna nazwa *antychlor*. Próbkę 0,923 g ługu (roztworu) pokryształacyjnego rozcieńczono wodą i nasycono gazowym chlorem. Roztwór poreakcyjny, wykazujący odczyn kwasowy, zadano następnie nadmiarową ilością roztworu chlorku baru. Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono. Masa osadu wyniosła 1,120 g.

Polecenia:

- Napisz, w formie skróconej jonowej, równanie reakcji jonów siarczanowych(IV) z siarką elementarną.
- Podaj wzór sumaryczny związku **X**.
- Przedstaw na rysunku strukturę anionu występującego w soli **X**.
- Zakładając, że reakcja syntezy soli **X** zachodzi ilościowo, oblicz, jaka była wydajność procesu krystalizacji.
- Napisz, w formie skróconej jonowej, równanie reakcji chloru z głównym składnikiem ługu pokryształacyjnego.
- Oblicz rozpuszczalność soli **X** w wodzie, w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  i podaj ją w:
  - procentach masowych, w przeliczeniu na bezwodną sól;
  - molach soli na 1 kg roztworu.

Wartości mas molowych wynoszą:

Na – 22,99 g/mol   Ba – 137,33 g/mol   S – 32,07 g/mol   O – 16,00 g/mol   H – 1,008 g/mol

**ZADANIE 35.****Związki azotu**

W wyniku reakcji spalania amoniaku w tlenie zachodzącej w temperaturze około 800°C w obecności katalizatora platynowo-rodowego powstaje związek **A**, który w warunkach normalnych jest bezbarwnym gazem.

W dwóch naczyniach sporządzono dwie różne mieszaniny związku **A** z gazowym tlenem. W naczyniu I zmieszano 560 cm<sup>3</sup> gazu **A** z 280 cm<sup>3</sup> tlenu, a w naczyniu II 560 cm<sup>3</sup> gazu **A** z 140 cm<sup>3</sup> tlenu. W obu naczyniach zaobserwowano w temperaturze pokojowej powstawanie brunatnego produktu gazowego.

Po zakończeniu reakcji do obu naczyń wprowadzono po 60 cm<sup>3</sup> roztworu KOH o stężeniu 0,5 mol/dm<sup>3</sup> i tak długo wytrząsano, aż wszystkie gazy całkowicie przereagowały (nie stwierdzono powstania nowych produktów gazowych).

Uzyskane w ten sposób roztwory zobojętniono rozcieńczonym kwasem azotowym(V), a następnie zatężono i ostrożnie odparowano do sucha. Obie otrzymane stałe mieszaniny (I i II) składały się z KNO<sub>3</sub> oraz bezwodnej soli **B**.

Lekko zakwaszony roztwór soli **B** odbarwia roztwór KMnO<sub>4</sub> i reaguje z roztworem KI.

Polecenia:

- Podaj wzór związku **A** i równanie reakcji jego otrzymywania.
- Podaj równanie reakcji spalania amoniaku bez obecności katalizatora
- Podaj równanie reakcji związku **A** z tlenem. Podaj równania reakcji zachodzących w roztworze KOH, w naczyniach I i II, podkreśl wzór soli **B** i podaj jej zawartość w obu roztworach (w molach). Przyjmij, że objętość molowa wszystkich użytych gazów w warunkach reakcji wynosi 22,4 dm<sup>3</sup>/mol.
- Oblicz zawartość KNO<sub>3</sub> oraz soli **B** (w ułamkach molowych) w każdej z otrzymanych mieszanin (I i II).
- Naszkiecuj przestrzenne rozmieszczenie atomów w anionie soli **B** i opisz krótko jego budowę podając przybliżoną wartość kąta (kątown) pomiędzy występującymi w nim wiązaniami.
- Podaj w formie jonowej równania reakcji soli **B** z KMnO<sub>4</sub> oraz z KI.

**ZADANIE 36.****Reakcja z powietrzem?**

W tyglu platynowym umieszczono próbkę metalicznego sodu i ogrzewano przez dłuższy czas w atmosferze osuszonego, pozbawionego CO<sub>2</sub> powietrza, w temperaturze około 400°C. Równocześnie w drugim piecu ogrzewano próbkę tlenku pewnego metalu **X** (berylowca) w takiej samej atmosferze, ale w nieco wyższej temperaturze, wynoszącej około 600°C.

Po ochłodzeniu otrzymane produkty reakcji poddano badaniom dyfrakcyjnym i stwierdzono, że w pierwszej próbce występuje tylko jedna faza krystaliczna – związek **A**, natomiast próbka druga zawiera związek **B** oraz niewielką ilość nieprzereagowanego tlenku metalu **X**. Na podstawie otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego próbki oszacowano zawartość tego tlenku w mieszaninie poreakcyjnej na kilka % masowych. Stwierdzono także, że związki **A** i **B** mają budowę jonową i zawierają takie same aniony.

Próbkę związku **A** poddano działaniu wody i otrzymano roztwór, który miał odczyn zasadowy. Podczas przygotowywania tego roztworu nie zaobserwowano wydzielania się gazu, ale gdy dodano do niego zakwaszony roztwór manganianu(VII) potasu, gaz się wydzielał.

Próbkę mieszaniny poreakcyjnej zawierającej związek **B** roztworzono w wodzie otrzymując roztwór **R<sub>B</sub>**, który zadano nadmiarem kwasu siarkowego(VI). Wytrącony biały osad odsączono, przemyto i wysuszono. Masa osadu była o 38,2% większa od masy użytej próbki.

Sporządzono roztwór wodorotlenku chromu(III) w NaOH i po dodaniu do niego roztworu związku **A** lub **B** zaobserwowano zmianę barwy roztworu z zielonej na żółtą.

Polecenia:

- Podaj nazwę metalu **X**. Odpowiedź uzasadnij uwzględniając przedstawione w treści zadania właściwości chemiczne substancji oraz potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Zapisz równania reakcji zachodzących podczas ogrzewania metalicznego sodu oraz tlenku metalu **X**.
- Wyjaśnij dlaczego roztwór wodny związku **A** ma odczyn zasadowy i zapisz w formie jonowej odpowiednie równanie reakcji.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji zachodzących podczas:
  - otrzymywania roztworu **R<sub>B</sub>**,
  - mieszania tego roztworu z kwasem siarkowym(VI).
- Zapisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze związku **A** po dodaniu do niego zakwaszonego roztworu manganianu(VII) potasu.
- Zapisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas:
  - roztwarzania wodorotlenku chromu(III) w NaOH,
  - dodawania do tego roztworu, roztworu związku **A** lub **B**.
- Oblicz stopień przereagowania tlenku metalu **X** w reakcji prowadzonej w powietrzu w temperaturze około 600°C.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

O – 16,00 g/mol

S – 32,07 g/mol

Mg – 24,31 g/mol

Ca – 40,08 g/mol

Sr – 87,62 g/mol

Ba – 137,33 g/mol

**ZADANIE 37.****Aktywny metal**

Pierwiastek **X** jest bardzo szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, ale występuje wyłącznie w postaci związków. Zawierają one tylko jeden izotop tego pierwiastka, w którym liczba neutronów jest o jeden większa od liczby protonów. W stanie wolnym **X** jest srebrzystobiałym metalem, odpornym na działanie wody i powietrza, ale łatwo reagującym z mocnymi zasadami oraz stężonymi roztworami niektórych kwasów (np. z kwasem solnym).

Próbkę metalu **X** o masie  $m_1 = 4,1819$  g wprowadzono do wodnego roztworu NaOH. Podczas roztwarzania metalu wydzielilo się  $V_1 = 5,211$  dm<sup>3</sup> gazu (w przeliczeniu na warunki normalne). Otrzymany klarowny roztwór nasycano gazowym CO<sub>2</sub>, w trakcie czego wytrącał się biały osad związku **A**. Po zakończeniu reakcji osad odsączono, przemyto wodą i ostrożnie wysuszono w temperaturze 120°C. Otrzymano  $m_2 = 12,0906$  g związku **A**.

Związek **A** ogrzewano najpierw w temperaturze 150°C i stwierdzono, że uległ on reakcji kondensacji do związku **B**, a ubytek masy wyniósł  $\Delta_1 = 23,1\%$ . Wygrzewanie związku **B** w temperaturze około 500°C prowadzi do powstania produktu **C** w postaci odmiany polimorficznej znanej jako odmiana  $\gamma$  (gamma). Ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię związek  $\gamma$ -**C** jest powszechnie wykorzystywany jako katalizator o wszechstronnym działaniu lub też jako nośnik katalizatorów. Powyżej 1000°C faza regularna  $\gamma$ -**C** przekształca się w heksagonalną odmianę polimorficzną –  $\alpha$ -**C**. Jest to najtrwalsza odmiana związku **C** odporna na działanie nawet stężonych zasad i kwasów, charakteryzująca się dużą twardością i wysoką temperaturą topnienia (2050°C). Przez stapianie  $\alpha$ -**C** z niewielkim dodatkiem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ok. 0,1%) można otrzymać pięknie zabarwione sztuczne kamienie szlachetne mające również zastosowanie w technice laserowej. Całkowity ubytek masy po wygrzewaniu w temperaturze 1100°C wyniósł  $\Delta_2 = 34,6\%$  (względem masy związku **A**).

Do roztworu wodnego otrzymanego w reakcji **X** z NaOH<sub>(aq)</sub>, wziętych w stosunku molowym 1:3, dodano ostrożnie nadmiar kwasu fluorowodorowego. Z kwaśnego roztworu wykryształizowała trudnorozpuszczalna bezwodna sól sodu **D**, występująca w przyrodzie jako minerał, stosowana m.in. jako topnik w elektrolitycznym procesie otrzymywania metalu **X** ze związku **C**.

**Polecenia:**

- Zidentyfikuj pierwiastek **X** i wyznacz jego masę molową w g/mol (z dokładnością do 0,01 g/mol). Określ liczbę masową (A) naturalnego izotopu pierwiastka **X** oraz jego liczbę atomową (Z).
- Napisz w formie cząsteczkowej i jonowej równania reakcji zachodzących podczas roztwarzania metalu **X** w roztworze NaOH i nasycania otrzymanego roztworu gazowym CO<sub>2</sub>. Podaj wzór związku **A** i potwierdź jego skład za pomocą odpowiednich obliczeń.
- Podaj wzory związków **B** i **C**. Napisz równania reakcji zachodzących w trakcie rozkładu termicznego związku **A** do związku **B** oraz związku **A** do związku **C**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj wzór i zaproponuj budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze związku **D**. Napisz w formie cząsteczkowej, równania reakcji zachodzących w trakcie otrzymywania związku **D**.
- Wyjaśnij, dlaczego metal **X** jest odporny na działanie wody i powietrza.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,008 g/mol            O – 16,00 g/mol            F – 19,00 g/mol            Na – 22,99 g/mol

oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych  $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/mol

**ZADANIE 38.****Kolorowe związki chromu**

Próbka metalicznego chromu o masie 6,81 g całkowicie przereagowała z gazowym chlorowodorem w temperaturze powyżej 600°C. Stałym produktem tej reakcji był bezbarwny związek **A**, który otrzymano w ilości 16,1 g.

Po rozpuszczeniu związku **A** w odtlenionej wodzie, zakwaszonej kwasem solnym, powstał niebieski roztwór. Roztwór ten stopniowo zmieniał swoją barwę. Zaobserwowano, że zmiana barwy następowała znacznie szybciej, gdy pozostawał on w kontakcie z powietrzem.

Po pewnym czasie, kiedy zachodzące reakcje przebiegły do końca, roztwór rozdzielono na dwie części i przeprowadzono krystalizację w zróżnicowanych warunkach temperatury, stężenia oraz pH. W ten sposób otrzymano dwa różne produkty: fioletową sól **B** i zieloną sól **C**, przy czym analiza elementarna wskazała, że skład pierwiastkowy obu soli jest identyczny.

Kryształy soli **B** i **C** przechowywano w eksykatorze nad stężonym kwasem siarkowym. Po dłuższym czasie stwierdzono, że masa soli **C** zmalała o  $\Delta m = 13,5\%$  i ustaliła się, zaś sól **B** nie zmieniła swojego składu. Tak otrzymane związki **C**<sub>1</sub> i **B** użyto do sporządzenia dwóch roztworów wodnych o takim samym stężeniu wynoszącym 1,20 g/dm<sup>3</sup>. Następnie odmierzo no po 100 cm<sup>3</sup> tych roztworów, które miareczkowano roztworem AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,100 mol/dm<sup>3</sup> wobec chromianu(VI) potasu zużywając odpowiednio 5,2 i 13,5 cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>.

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji zachodzącej pomiędzy chlorowodorem a chromem prowadzącej do utworzenia związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Napisz równania reakcji zachodzących w roztworze wodnym związku **A** bez dostępu powietrza i w jego obecności.
- Wiedząc, że chrom w omawianych połączeniach występuje w postaci trwałych kinetycznie kationów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej 6, podaj jeden ogólny wzór dla soli **B** i **C**<sub>1</sub> uwzględniający część kationową i anionową. Na jego podstawie przedstaw wzór określający zależność liczby moli jonów Ag<sup>+</sup> zużytych podczas miareczkowania ( $n_{Ag}$ ) od liczby moli chromu w próbce ( $n_{Cr}$ ).
- Podaj wzory związków **B**, **C** i **C**<sub>1</sub> wyraźnie wskazując wzory kationów. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Naszkluj budowę przestrzenną możliwych izomerów geometrycznych kationu kompleksowego występującego w solach **C** i **C**<sub>1</sub>.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,008 g/mol

O – 16,00 g/mol

Cl – 35,45 g/mol

Cr – 52,00 g/mol

**ZADANIE 39.****Popularny pierwiastek i jego związki**

Pierwiastek **X** jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych na Ziemi. W przyrodzie występuje jednak wyłącznie w postaci związków. W stanie wolnym otrzymuje się go z tlenku poprzez redukcję węglem prowadzoną w wysokiej temperaturze. W temperaturach powyżej 1900 °C, w reakcji z nadmiarem węgla tworzy trwały związek **A** zawierający 30% mas. węgla. Pierwiastek **X** jest odporny na działanie większości kwasów z wyjątkiem mieszaniny kwasów azotowego i fluorowodorowego. Roztwarza się natomiast bardzo łatwo w gorących roztworach mocnych zasad.

W temperaturze pokojowej **X** gwałtownie reaguje również z fluorem tworząc gazowy fluorek **B**. Fluorek ten można też otrzymać podczas rozkładu termicznego soli wywodzących się z kwasu **C**, który powstaje w wyniku roztwarzania **X** w mieszaninie kwasów azotowego i fluorowodorowego. W reakcji roztworu kwasu **C** z węglanem baru wytrąca się bezwodna, trudnorozpuszczalna sól **D**, która rozkłada się w temperaturze około 500 °C z ubytkiem masy wynoszącym około 37%.

Pierwiastek **X** reaguje w wyższych temperaturach z wieloma metalami. Z litowcami i wapniowcami powstają związki o budowie jonowej, w których **X** tworzy zróżnicowane strukturalnie podsieci anionowe. Na przykład, w reakcji z potasem tworzy się związek **E** zawierający aniony o strukturze klatkowej, izoelektronowe z cząsteczkami fosforu występującymi w jego odmianie alotropowej zwanej fosforem białym. Z wapniem tworzy między innymi związek **F** zawierający proste, izolowane aniony. Związek **F** gwałtownie reaguje z wodą oraz z kwasami, a głównym gazowym produktem reakcji jest wodór. Obok wodoru w reakcji powstają również niewielkie ilości gazowego związku pierwiastka **X**.

Polecenia:

- Zidentyfikuj pierwiastek **X** na podstawie informacji zawartych w treści zadania oraz podaj wzór związku **A**.
- Napisz równania reakcji otrzymywania **X** i jego roztwarzania w  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ .
- Podaj wzory związków **B**, **C** i **D**. Wzór soli **D** potwierdź obliczeniami i napisz równanie reakcji rozkładu termicznego tej soli.
- Narysuj budowę przestrzenną cząsteczki fluorku **B** oraz anionu występującego w strukturze soli **D**.
- Podaj wzór związku **E** i narysuj wzór elektronowy anionu występującego w jego strukturze.
- Określ wzór związku **F** i napisz w formie cząsteczkowej dwa równania jego reakcji z wodą prowadzące do powstania:
  - wodoru.
  - gazowego związku pierwiastka **X**.

**ZADANIE 40.****Tlenowe związki jodu**

Próbkę czystego, krystalicznego jodu o masie 10,1 g zadano nadmiarem stężonego kwasu azotowego(V). Mieszaninę długo ogrzewano w temperaturze ok. 70°C w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Z otrzymanego jasnożółtego roztworu po zateżeniu wykrystalizowano bezbarwny związek **A** w ilości 6,3 g. Związek ten ogrzewany w temperaturze 250°C ulega odwodnieniu do związku **B** występującego w postaci białej, krystalicznej substancji. Ubytek masy podczas tej reakcji wynosi około 5%. Związek **B** rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie tworząc kwaśny roztwór, z którego po zubożeniu za pomocą NaOH można wykrystalizować związek **C** (w postaci bezwodnej). W temperaturach powyżej 500°C zachodzi rozkład termiczny związku **C**, podczas którego wydziela się bezbarwny gaz i powstaje sól **D**. Mieszaninę związków **C** i **D** można bardzo łatwo otrzymać roztwarzając jod w wodnym roztworze NaOH. Sól **D** tworzy kryształy o typie strukturalnym NaCl, a ich gęstość wynosi  $\rho = 3,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

W wyniku nasycania gazowym chlorem gorącego roztworu wodnego zawierającego związek **C** i NaOH w stosunku stechiometrycznym 1:4 zachodzi reakcja utleniania jodu. Z otrzymanego roztworu po ochłodzeniu wytrąca się produkt **E**. Jest to bezwodna diwodorosól sodowa słabego kwasu tlenowego **F**.

Roztwór zawierający 0,1664 g kwasu **F** zakwaszono kwasem siarkowym(VI) i dodano nadmiar roztworu jodku potasu. Wydzielony jod odmiareczkowano używając 29,20 cm<sup>3</sup> roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o stężeniu 0,200 mol·dm<sup>-3</sup>.

Polecenia:

- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji otrzymywania związku **A** i oblicz jej wydajność.
- Podaj równanie reakcji odwodnienia związku **A** i potwierdź je odpowiednimi obliczeniami.
- Napisz w formie jonowej równania połówkowe i równanie sumaryczne reakcji roztwarzania jodu w roztworze NaOH. Podaj wzory związków **C** i **D** i uzasadnij odpowiedź.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji rozkładu termicznego związku **C**.
- Naszkiej komórkę elementarną soli **D**. Oszacuj promień jonowy anionów wiedząc, że promień jonowy Na<sup>+</sup> dla liczby koordynacyjnej 6 wynosi 1,02 Å.
- Podaj wzór soli **E** i zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji jej otrzymywania.
- Podaj wzór kwasu **F**. Odpowiedź potwierdź obliczeniami.
- Narysuj budowę przestrzenną cząsteczki kwasu **F**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych [g/mol]:

H – 1,01

O – 16,00

I – 126,90

Na – 22,99



## Etap 3.

### ZADANIE 41.

#### Analiza mieszaniny soli sodowych

Pewna substancja **X** jest mieszaniną trzech soli sodowych **S<sub>a</sub>**, **S<sub>b</sub>** oraz **S<sub>c</sub>**. W solach tych nie występują atomy wodoru, zaś aniony wszystkich soli zawierają atomy tlenu.

Sól **S<sub>a</sub>** roztwarza się w kwasach z wydzielaniem gazu. Dodanie do wodnego roztworu soli **S<sub>a</sub>** roztworu  $\text{AgNO}_3$  powoduje wytrącanie się białego, rozpuszczalnego w  $\text{HNO}_3$  osadu. Osad ten ogrzewany w roztworze, z którego go wytrącono, przekształca się w czarny osad natomiast z roztworu wydziela się gaz o charakterystycznym ostrym zapachu.

Anion **S<sub>b</sub>** ma w fazie stałej budowę łańcuchową. Roztwór wodny tej soli ma odczyn alkaliczny. Ogrzewanie soli **S<sub>b</sub>** w tyglu platynowym z roztworem HF prowadzi do utworzenia lotnego połączenia z fluorem. Denko tygla platynowego pokryte wodą trzymane w parach połączenia z fluorem pokrywa się warstwą galaretowatego osadu, natomiast w warstwie wodnej można zidentyfikować pewien mocny dwuprotonowy kwas. Masa molowa soli **S<sub>b</sub>** wynosi 122,1 g/mol.

Próbka soli **S<sub>c</sub>** rozpuszczona w wodzie ma również alkaliczny odczyn. Ogrzewana powoduje wytrącenie się z roztworu osadu będącego uwodnionym tlenkiem. W wyniku stapiania **S<sub>c</sub>** z węglem pod warstwą sody kalcynowanej uzyskuje się kruchy metal z charakterystycznym białym nalotem. Podstawowe połączenie tego metalu z wodorem o stechiometrii  $\text{AH}_3$  jest silnie trującym gazem o zapachu siarkowodoru. Masa molowa soli **S<sub>c</sub>** wynosi 192,8 g·mol<sup>-1</sup>, zaś wspomniany metal występuje w niej na maksymalnym stopniu utlenienia.

#### Analiza ilościowa

W celu ustalenia składu chemicznego mieszaniny **X** 5 g tej substancji poddano analizie ilościowej, polegającej na działaniu nadmiaru 5 mol·dm<sup>-3</sup> kwasu solnego. Początkowo reakcję z HCl prowadzono na zimno, a po pewnym czasie roztwór dodatkowo ogrzano. Wydzielony w wyniku tych procesów gaz przepuszczano przez 50 cm<sup>3</sup> roztworu **R<sub>1</sub>**.

Roztwór **R<sub>1</sub>** otrzymano w kolbie miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, rozpuszczając w niej 29,8 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 25 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego(VI) i dopełniając kolbę wodą do kreski. Roztwór **R<sub>1</sub>**, przez który przepuszczano gaz zmiareczkowano następnie roztworem uzyskanym z rozpuszczenia 148,2 g siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) w kolbie o pojemności 250 cm<sup>3</sup> po dopełnieniu kolby do kreski 1 mol·dm<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Do zmiareczkowania zużyto 31 cm<sup>3</sup> roztworu  $\text{FeSO}_4$ .

Osad uzyskany w wyniku roztwarzania mieszaniny **X** w HCl oddzielono od roztworu. Roztwór doprowadzono za pomocą NaOH do pH = 2, po czym przepuszczano przezeń strumień siarkowodoru. W trakcie strącania utrzymywano stałe pH. Wytrącony pomarańczowy osad oddzielono od roztworu, przemyto 0,01 mol·dm<sup>-3</sup> HCl, alkoholem i suszono do stałej masy w temperaturze 120°C. Masa tak uzyskanego osadu wyniosła 0,22 g.

#### Polecenia:

1. Jakie sole wchodziły w skład mieszaniny **X**? Odpowiedź uzasadnij
2. Napisz wszystkie reakcje wymienione w części wstępnej. O ile to możliwe, reakcje przedstaw w postaci jonowej.
3. Napisz równania reakcji zachodzących podczas analizy ilościowej.
4. Oblicz zawartość **S<sub>a</sub>**, **S<sub>b</sub>** oraz **S<sub>c</sub>** w badanej mieszaninie. Przedstaw sposób obliczeń.

**ZADANIE 42.****Synteza i analiza związku kompleksowego**

A. Metaliczny pierwiastek **X** rozтворя się w rozcieńczonym roztworze HCl z wydzielaniem wodoru. Po odparowaniu części roztworu wydzielili się kryształy uwodnionej soli **Y**. Ogrzewając porcję tych kryształów o masie 6,00 g w celu całkowitego odwodnienia stwierdzono, że ich masa osiąga minimalną wartość 3,28 g. Z pozostałej części uwodnionych kryształów pobrano dwie identyczne próbki o masie 100 mg każda do oddzielnych kolbek Erlenmeyera i rozpuszczono w wodzie. Jedną z tych próbek zmiareczkowano argentometrycznie, zużywając  $15,25 \text{ cm}^3$   $0,0551 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Drugą próbkę zmiareczkowano kompleksometrycznie, zużywając  $8,24 \text{ cm}^3$   $0,0510 \text{ mol/dm}^3$  roztworu EDTA.

1. Na podstawie powyższych danych zidentyfikuj pierwiastek **X** i jego sól **Y**. Odpowiedź uzasadnij na drodze odpowiednich obliczeń.

B. Ciekły związek chemiczny **Z** o zapachu przypominającym amoniak zawiera w cząsteczce 13,44% H, 39,95% C i 46,61% N. Wodny roztwór tej substancji wykazuje odczyn zasadowy. Próbkę roztworu zawierającą 21,6 mg związku **Z** miareczkowano  $0,1000 \text{ mol/dm}^3$  roztworem kwasu solnego i zaobserwowano, że krzywa miareczkowania wykazuje dwa następujące po sobie punkty równoważności - pierwszy dla  $V_{\text{HCl}} = 3,59 \text{ cm}^3$  a drugi – dla  $V_{\text{HCl}} = 7,18 \text{ cm}^3$ .

2. Na podstawie powyższych informacji zidentyfikuj związek **Z** i zaproponuj jego wzór strukturalny. Odpowiedź uzasadnij na drodze odpowiednich obliczeń.

C. Próbkę kryształów **Y** rozpuszczono w wodnym roztworze **Z** i przez kilka godzin przepuszczano przez ten roztwór powietrze, po czym dodano nieco kwasu solnego i całość zateżono do rozpoczęcia krystalizacji. Wydzielone kryształy rozpuszczono w wodzie i dodano niewielką ilość  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , co spowodowało wytrącenie kryształów ubocznego produktu, które odsączono jako zbędne. Do pozostałego przesączu dodano następnie odpowiednią ilość bromku sodu, co spowodowało wytrącenie żółtych kryształów ostatecznego produktu – jednordzeniowego związku kompleksowego **T**. Odsączone kryształy **T** wysuszono dla całkowitego pozbawienia ich wody krystalizacyjnej. Analiza elementarna wykazała, że bezwodny **T** zawiera 12,30 % wag. **X**, 5,07 % wag. wodoru, 50,04 % wag. bromu, 17,55 % wag. azotu i 15,04 % wag. węgla. Roztwór  $\text{AgNO}_3$  wytrąca z roztworu **T** lekko żółtawy osad. Roztwór **T** wykazuje zapach podobny do amoniaku dopiero po dodaniu stężonego NaOH i ogrzaniu.

3. Ustal wzór sumaryczny związku **T**, podaj jon centralny, skład jonu kompleksowego i pozostałych jonów. Odpowiedź uzasadnij na podstawie odpowiednich obliczeń, analizy danych doświadczalnych i przebiegu syntezy.

D. Badając dalej produkt **T** stwierdzono, iż powstaje on w postaci mieszaniny izomerów, które można rozdzielić na drodze odpowiednich reakcji chemicznych.

4. Określ typ izomerii odpowiadający kompleksowi **T**, naszkicuj wzory przestrzenne możliwych izomerów i ustal, czy i jakie elementy symetrii (osie, płaszczyzny, środek symetrii) wykazuje omawiany tu jon kompleksowy.

Masy molowe:

H – 1,01      C – 12,01      N – 14,01      O – 16,00      Br – 79,90      Cl – 35,45 g/mol

Pozostałe masy molowe – w załączonym układzie okresowym.

**ZADANIE 43.****Polskie rudy miedzi**

Polskie rudy miedzi mają unikatowy w skali światowej skład chemiczny i mineralogiczny. Są to praktycznie rudy polimetaliczne. Jednak wiele rzadkich pierwiastków traconych jest w procesie flotacji. Tworzące się w tym procesie pęcherzyki powietrza wynoszą minerały zawierające metale użyteczne na powierzchnię w postaci piany, natomiast odpad, tzw. skała płonna, opada na dno.

W zadaniu zajmiemy się hipotetyczną obróbką skały płonnej. Dla uproszczenia zadania założymy, że składa się ona z kwarcu ( $\text{SiO}_2$ ), siarczku rutenu(IV) i siarczku osmu(VI).

- a) Około 1 kg skały bardzo dokładnie zmielono, umieszczono w dużym autoklawie i zadano nadmiar roztworu HCl. Autoklaw zamknięto, usunięto z niego powietrze, a jego zawartość ogrzano i poddano działaniu ciśnienia (argon). Całą mieszaninę intensywnie mieszano. Po zakończeniu reakcji autoklaw ochłodzono, doprowadzono do wyrównania ciśnienia, przepłukując jednocześnie autoklaw argonem w celu usunięcia gazów poreakcyjnych. Zakładamy, że w trakcie tego procesu żaden z pierwiastków nie zmienił swojego stopnia utlenienia.
- b) Mieszaninę poddano filtracji, a z uzyskanego w jej wyniku roztworu **X** usunięto nadmiar HCl i zatężono go do objętości około  $10 \text{ cm}^3$ . Do tak otrzymanego roztworu dodano  $10 \text{ cm}^3$  hydrazyny, cały czas roztwór intensywnie mieszając. W wyniku egzotermicznej reakcji uzyskano stały produkt, który odsączono, przemyto wodą, alkoholem etylowym i eterem i suszono na powietrzu.
- c) Badania uzyskanego produktu wykazały, że jest on mieszaniną dwóch kompleksowych związków **K<sub>1</sub>** i **K<sub>2</sub>**. Pierwszy z nich jest związkiem rutenu, drugi - związkiem osmu. W obu substancjach platynowce występują w części kationowej. W skład tych kationów, poza jednym atomem rutenu lub osmu, wchodzi jako ligandy azot i amoniak. W przypadku obu kationów liczba koordynacyjna atomu centralnego (Ru, Os) wynosi 6, zaś stopień utlenienia centrów koordynacji jest równy 2. Oba ligandy, azot i amoniak, pochodzą z rozkładu hydrazyny.
- d) Stwierdzono, że kompleks zawierający ruten (**K<sub>1</sub>**) ma masę molową równą  $285,1 \text{ g/mol}$ , a masa molowa kompleksu zawierającego osm (**K<sub>2</sub>**) równa jest  $385,2 \text{ g/mol}$ .

**Polecenia:**

1. Podaj wzory cząsteczkowe kompleksów **K<sub>1</sub>**, **K<sub>2</sub>** oraz ich nazwy. Przedstaw sposób obliczenia liczby ligandów w kompleksach **K<sub>1</sub>** i **K<sub>2</sub>**
2. Napisz jonowo reakcje hydrazyny ze związkami rutenu i osmu zawartymi w roztworze **X**. Przedstaw sposób bilansowania, podaj odpowiednie równania połówkowe, wskaż substancje pełniące w reakcjach funkcje utleniaczy i reduktorów.
3. Narysuj budowę przestrzenną kationów wchodzących w skład związków **K<sub>1</sub>** oraz **K<sub>2</sub>**. Podaj budowę ewentualnych izomerów. Przy rozpatrywaniu budowy przestrzennej ligandy traktuj jako punkty.
4. Podaj nazwę figury geometrycznej, jaką kreślą w przestrzeni ligandy zgromadzone wokół centrów koordynacji kationów w związkach **K<sub>1</sub>** oraz **K<sub>2</sub>**.

W obliczeniach masy atomowe należy zaokrąglić do jednego miejsca po przecinku.

**ZADANIE 44.****Struktura trzech podobnych kompleksów**

Trzy kompleksowe sole, fioletowa  $S_1$ , ciemnozielona  $S_2$  oraz jasnozielona  $S_3$  są stałymi solami zawierającymi pierwiastek  $X$ .

Aby określić skład oraz budowę wspomnianych soli, próbkę każdej z nich rozpuszczono w  $500\text{ cm}^3$  wody, a następnie po  $100\text{ cm}^3$  świeżo przygotowanych roztworów wprowadzono odpowiednio do zlewek  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ . Do każdej ze zlewek dodano  $200\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,3000\text{ mol/dm}^3$ .

We wszystkich zlewkach wytrącił się biały nierozpuszczalny w  $\text{HNO}_3$ , fioletowiejący w świetle dziennym osad ( $\blacktriangledown$ ). Osad ten natychmiast po wytrąceniu oddzielono od roztworu, przemyto rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego(V), po czym wysuszono do stałej masy w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ .

Po odsączeniu osadów, roztwory zawierające pozostałość po solach  $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$ , wraz z nadmiarem  $\text{AgNO}_3$ , zostawiono na noc w przykrytych zlewkach.

Po upływie 24 godzin stwierdzono, że w zlewie  $Z_1$  brak jest osadu, a w pozostałych zlewkach wytrącił się biały serowaty osad identyczny z tym, który uzyskano poprzedniego dnia. Osad ten oddzielono i poddano obróbce takiej, jak dnia poprzedniego. Masy próbek poszczególnych soli oraz masy uzyskanych osadów podano w poniższej tabeli.

|                                | $S_1$ [g] | $S_2$ [g] | $S_3$ [g] |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Masa próbki                    | 13,22     | 9,91      | 11,24     |
| Masa osadu 1                   | 21,33     | 5,33      | 12,09     |
| Masa osadu 2 (po 24h)          | 0         | 10,66     | 6,05      |
| Ubytek masy (dotyczy punktu 5) | 5,36      | 4,02      | 4,56      |

Aby określić skład związków  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , próbki ich roztworów poddano analizie. Stwierdzono, że:

1. Dodanie roztworu  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,5\text{ mol/dm}^3$  do tych roztworów nie powoduje zauważalnych zmian.
2. Nasycanie roztworów doprowadzonych do  $\text{pH} = 3$  siarkowodorem nie powoduje zauważalnych zmian.
3. Dodanie do roztworów doprowadzonych do  $\text{pH} = 5 \div 6$  roztworu siarczku amonu powoduje wytrącenie w każdej próbce szarzielonego osadu ( $\blacktriangledown$ ) rozpuszczalnego zarówno w  $\text{HCl}$ , jak i  $\text{NaOH}$ . Odrobinę takiego osadu zmieszano z węglanem sodu, umieszczono w platynowym tygielku i prażono w płomieniu z dostępem powietrza ( $\blacktriangledown$ ). Uzyskany żółty stop roz tarto i roztworzono w niewielkiej ilości wody. Do tak uzyskanego, żółtego roztworu dodano kilka kropel roztworu  $\text{AgNO}_3$ , w wyniku czego, wytrącił się brunatno-czerwony osad ( $\blacktriangledown$ ).
4. Dodanie do poszczególnych roztworów  $\text{NaOH}$  powoduje **jedynie** wytrącenie się identycznego jak w poprzednim punkcie szarzielonego osadu.
5. Ogrzewanie w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  próbek soli  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  o podanej w tabeli masie, powoduje utworzenie w każdym przypadku identycznych czerwono-fioletowych kryształów ( $\blacktriangledown$ ). Analiza gazów wydzielających się w trakcie ogrzewania wykazała, że jest to jedna substancja. Jej masa molowa wynosi  $18,01\text{ g/mol}$ . W przedstawionej powyżej tabeli podano ubytki masy zaobserwowane w trakcie ogrzewania próbek poszczególnych soli.

Wiedząc, że:

- w skład soli  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  wchodzi tylko jeden rodzaj anionów,
- ligandami są proste związki lub proste jony nieorganiczne,
- liczba koordynacyjna wokół jonu centralnego dla wszystkich soli wynosi sześć,
- jony kompleksowe wchodzące w skład soli  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  są inertne,

podaj:

- Jaki jest ogólny skład chemiczny soli  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ? Wzór przedstaw w postaci  $Me(L_1)_n(L_2)_m\dots$  gdzie  $Me$  – centrum koordynacji,  $L_i$  –  $i$ -ty ligand. Podaj sposób określenia tego składu.
- Podaj wzory cząsteczkowe poszczególnych soli wskazujące na różnice pomiędzy nimi. Przedstaw sposób rozumowania prowadzący do takich wniosków.
- Napisz wszystkie reakcje chemiczne zaznaczone w treści zadania znakiem ( $\blacktriangledown$ ). O ile to możliwe reakcje zapisuj w postaci jonowej.
- Jaką budowę przestrzenną będą miały kationy soli  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ . Wskaż możliwość istnienia ewentualnych izomerów.

## ZADANIE 45.

### Identyfikacja związku nieorganicznego

Związek chemiczny **A** składający się z dwóch pierwiastków jest w warunkach normalnych gazem i ma gęstość  $d = 1,232 \text{ g/dm}^3$ . Związek **A** reaguje z wodą tworząc, między innymi, kwas **K**. Rozpuszczalność tego kwasu w wodzie, w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  wynosi  $6,4 \text{ g/100 g}$  wody. Przez  $500 \text{ cm}^3$  wody przepuszczono w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  2 mole związku **A**, w sposób zapewniający całkowite przereagowanie.

Podać:

- Wzór i nazwę związku **A**. Odpowiedź uzasadnić.
- Równanie reakcji związku **A** z wodą oraz wzór i nazwę systematyczną kwasu **K**.
- Masę kryształów kwasu **K** wydzielonych po zakończeniu reakcji.

Związek **A** można traktować jak gaz doskonały.

Masy molowe w [g/mol]: H = 1,0   He = 4,0   Li = 6,9   Be = 9,0   B = 10,8   C = 12  
N = 14   O = 16   F = 19,0   Ne = 20,2   Na = 23,0   Mg = 24,3   Al = 27,0

**ZADANIE 46.****Reakcje fosforu**

Uwodniony wodorotlenek baru o wzorze  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  w ilości 12,00 g rozpuszczono w 120 g wody i umieszczono w kolbie. Do roztworu dodano ostrożnie 3,00 g białego fosforu i ogrzewano kilka godzin do jego całkowitego rozтворzenia. Wydzielający się bardzo toksyczny gaz o intensywnym zapachu pochłaniano w zakwaszonym roztworze manganianu(VII) potasu. Masa roztworu w czasie reakcji wzrosła o około 0,82 g. Po zakończeniu reakcji roztwór w kolbie nasycono gazowym  $\text{CO}_2$  w celu usunięcia nadmiaru wodorotlenku baru. Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono. Jego masa wyniosła 0,339 g.

Klarowny przesącz zatężono, dodano niewielką ilość alkoholu etylowego i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy soli barowej **A** odsączono, przemyto wodą z etanolem i osuszono. Stwierdzono, że związek ten poddany ostrożnemu suszeniu pod próżnią w temperaturze ok.  $110^\circ\text{C}$  zmniejsza swoją masę o 6,3%.

Próbkę związku **A** o masie 2,000 g rozpuszczono następnie w 50 g wody i zadano nadmiarem kwasu siarkowego(VI). Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono. Masa osadu wyniosła 1,636 g.

Przesącz zawierający jako główny składnik kwas **B** (o silnych właściwościach redukujących) użyto do reakcji z roztworem siarczanu(VI) miedzi(II). W wyniku reakcji wytrącił się drobnokrystaliczny osad o czerwono-brunatnej barwie. Wysuszony osad poddano badaniom dyfrakcyjnym i stwierdzono, że zawiera on głównie krystaliczną heksagonalną fazę związku **C** o strukturze typu wurcytu ( $\text{ZnS}$ ).

Związek **C** znany jest jako reagent uwodorniający. W stanie wilgotnym łatwo ulega utlenieniu. Analiza wykazała, że zawartość miedzi w związku **C** wynosiła 98,44%<sub>mas</sub>.

Polecenia:

- Podaj sumaryczne wzory związków **A** i **B**, zakładając, że jedynym produktem gazowym reakcji fosforu była fosfina (fosfan) o wzorze  $\text{PH}_3$ .
- Podaj równanie reakcji roztwarzania fosforu.
- Zaproponuj strukturę cząsteczki kwasu **B**, wiedząc, że otrzymana sól jest jedyną solą, jaką tworzy bar z tym kwasem.
- Zaproponuj wzór związku **C**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

|                   |                 |                  |                 |
|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Ba – 137,33 g/mol | S – 32,07 g/mol | O – 16,00 g/mol  | C – 12,01 g/mol |
| P – 30,97 g/mol   | H – 1,008 g/mol | Cu – 63,55 g/mol |                 |

**ZADANIE 47.****Reakcje chlorowców**

A. Próbkę jodku potasu o masie 9,13 g rozpuszczono w 100 g gorącej wody. Do roztworu dodano 13,96 g jodu i intensywnie mieszano do całkowitego rozтворzenia. Otrzymany roztwór zatężono, a następnie ochłodzono do temperatury około 2°C i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone ciemnobrązowe kryształy soli **A** odsączono, przemyto i osuszono. Próbkę uwodnionego związku **A** o masie 0,950 g rozpuszczono w wodzie i otrzymany roztwór miareczkowano 0,2 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  w obecności wskaźnika skrobiowego, zużywając 21,7  $\text{cm}^3$  titranta.

a) Podaj wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.

B. Gorący roztwór jodku potasu o dużym stężeniu nasycano gazowym chlorem, aż do momentu, kiedy wytrącony początkowo brunatny osad uległ rozтворzeniu. Na zakończenie do roztworu wprowadzono niewielką porcję stałego jodku potasu. Z otrzymanego roztworu po ochłodzeniu do temperatury około 0°C, wykrysztalizowano pomarańczowe kryształy uwodnionej soli **B**. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono, iż anion soli **B** ma analogiczną budowę przestrzenną jak anion soli **A**. Ustalono także, że związek ten jest nietrwały na powietrzu, a w atmosferze ochronnej ulega rozkładowi w około 215°C. Próbkę soli **B** o masie 15,32 g wygrzano w atmosferze azotu w temperaturze 250°C, a masa próbki po reakcji wyniosła 4,48 g. Otrzymanym produktem był biały, dobrze rozpuszczalny w wodzie związek, którego wodny roztwór po zmieszaniu z roztworem  $\text{AgNO}_3$  daje biały, serowaty osad rozpuszczalny między innymi w amoniaku.

b) Ustal stechiometrię związku **B**.

c) Napisz równania reakcji otrzymywania oraz rozkładu związku **B**.

C. Badania konduktometryczne roztworu jodu w pirydynie wykazały, że przewodzi on prąd elektryczny. W celu identyfikacji jonów występujących w tym roztworze wykonano następujące doświadczenie. Roztwór jodu w pirydynie przeniesiono do rozdzielacza, dodano chloroform, a następnie wodny roztwór chloranu(VII) srebra. Po kilku minutach wytrząsania roztwór wodny, w którym strącił się żółty osad trudno rozpuszczalnego związku, oddzielono od warstwy chloroformu. Roztwór chloroformowy przeniesiono do krystalizatora i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy soli **C** (chloranu(VII)) odsączono, przemyto i wysuszono. Próbkę związku **C** o masie 0,946 g rozpuszczono w wodzie i dodano kilka gramów jodku potasu. Powstały jod odmiareczkowano roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o stężeniu 0,2 mol/ $\text{dm}^3$ , zużywając 24,6  $\text{cm}^3$  titranta. Analiza struktury krystalicznej związku **C** wykazała, że budowa przestrzenna jego kationu jest analogiczna jak anionów w solach **A** i **B**.

d) Przeprowadź odpowiednie obliczenia i podaj wzór związku **C**.

e) Napisz równanie reakcji zachodzącej w roztworze jodu w pirydynie.

f) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji otrzymywania soli **C**.

g) Określ jaką budowę przestrzenną mają aniony soli **A** i **B** oraz kation soli **C**. Odpowiedź uzasadnij.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

K – 39,10 g/mol      I – 126,90 g/mol      Cl – 35,45 g/mol      O – 16,00 g/mol

N – 14,01 g/mol      C – 12,01 g/mol      H – 1,01 g/mol

**ZADANIE 48.****Związki boru**

Z wodnego roztworu otrzymanego w wyniku zobojętniania 40% roztworu kwasu tetrafluoroborowego za pomocą wodorotlenku litu wykrystalizowano bezwodną sól **A**. Związek **A** w ilości  $m_1 = 11,25$  g ogrzewano w temperaturze ok.  $350^\circ\text{C}$ , a wydzielający się gaz (związek **B**) pochłaniano w eterze dietylowym. Stały produkt rozkładu termicznego (związek **C**) miał masę  $m_2 = 3,1128$  g. Roztwór eterowy związku **B** wykorzystano w kolejnych reakcjach, które prowadzono w atmosferze gazu obojętnego ( $\text{N}_2$ ).

W reakcji I użyto reagentów w stosunku molowym 3:4 ( $\text{LiH} : \text{B}$ ). Otrzymano gazowy związek **D**, a z roztworu po odparowaniu eteru wykrystalizował związek **A**. Związek **D** jest bardzo reaktywnym, toksycznym gazem o gęstości  $1,23 \text{ kg/m}^3$  (w warunkach normalnych), utleniającym się w atmosferze powietrza i reagującym łatwo z wodą.

Do reakcji II wzięto  $0,763$  g  $\text{LiH}$  i  $1/5$  część otrzymanego eterowego roztworu związku **B**. W trakcie reakcji, w której nie wydzielał się gaz, powstał, między innymi, związek **E** o budowie jonowej. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano następnie roztwór eterowy zawierający  $1,90$  g fluorowodoru trimetyloaminy. Po odparowaniu eteru z produktów reakcji wydzielono przez sublimację biały, krystaliczny związek **F**. W pozostałym produkcie stwierdzono obecność jedynie związku **C**. Analiza elementarna związku **F** wykazała, że zawiera on  $14,8\%$  B,  $49,4\%$  C i  $19,2\%$  N.

W reakcji III do  $1/6$  części eterowego roztworu związku **B** dodano  $1,182$  g trimetyloaminy. Rozpuszczalnik odparowano, a uzyskany związek **G** oczyszczono przez sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano  $2,31$  g związku **G** w postaci heksagonalnych kryształów, izotypowych z kryształami związku **F**.

Polecenia:

- Podaj równanie reakcji rozkładu termicznego związku **A** oraz wzór związków **B** i **C**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- Określ wzór związku **D** i napisz równanie reakcji jego otrzymywania (reakcja I). Przedstaw strukturę przestrzenną związku **D** oraz opisz wiązania w nim występujące.
- Napisz równanie reakcji związku **D** z wodą.
- Podaj wzór związku **E** i napisz równanie reakcji jego otrzymywania (reakcja II). Zaproponuj budowę przestrzenną anionu występującego w jego strukturze. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- Określ wzór związku **F** i napisz równanie reakcji jego otrzymywania. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- Przedstaw strukturę przestrzenną związku **G**. Oblicz wydajność reakcji otrzymywania tego związku.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H –  $1,008 \text{ g/mol}$

B –  $10,81 \text{ g/mol}$

N –  $14,01 \text{ g/mol}$

C –  $12,01 \text{ g/mol}$

F –  $19,00 \text{ g/mol}$

Li –  $6,94 \text{ g/mol}$

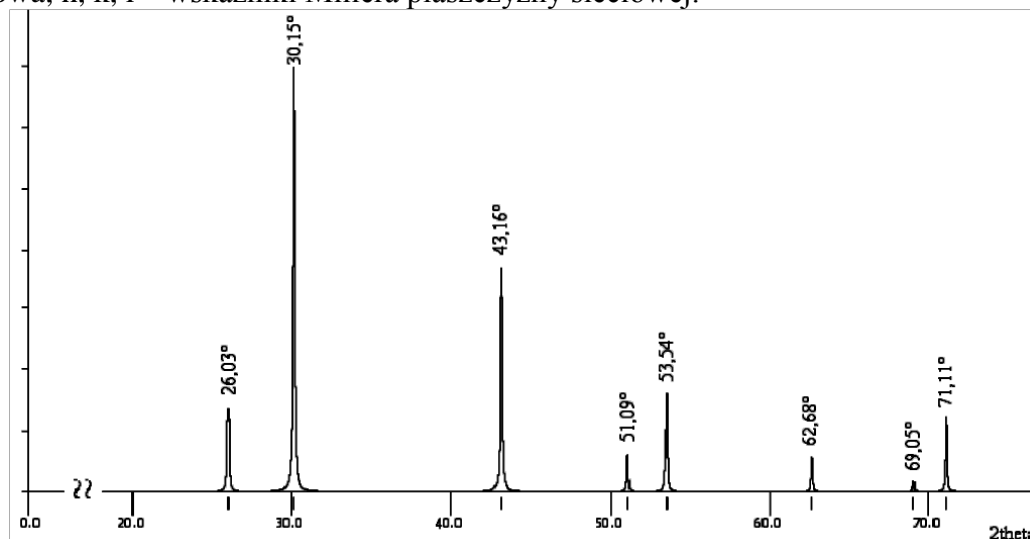
oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych  $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ .



**ZADANIE 49.****Analiza rentgenostrukturalna**

Do roztworu, uzyskanego przez rozpuszczenie ditlenku selenu(IV) w wodzie, dodano roztwór azotanu(V) strontu w stosunku molowym 1:1. Roztwór zobojętniono amoniakiem, a wytrącony osad soli **A** przemyto kilkakrotnie wodą, wysuszono w temperaturze 200°C i zważono. Następnie otrzymaną sól **A** umieszczono w kwarcowej łądce i ogrzewano przez około 3h w temperaturze 860°C w piecu rurowym, przez który przepuszczano osuszony amoniak. Stwierdzono, że ubytek masy wyniósł 22,4%. Otrzymany produkt poddano badaniu z zastosowaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej. Na poniższym rysunku przedstawiono dyfraktogram proszkowy badanej próbki (z użyciem promieniowania  $\text{CuK}\alpha_1$  o długości fali  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Na podstawie analizy uzyskanego obrazu dyfrakcyjnego stwierdzono, że badana próbka składa się z jednej fazy krystalicznej – beztlenowej soli **B**, która jest izostrukturalna z NaCl.

Chlorek sodu krystalizuje w układzie regularnym (grupa przestrzenna  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). W wypadku sieci translacyjnej typu F dopuszczalne są refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych, dla których wszystkie wskaźniki Millera są parzyste lub wszystkie są nieparzyste (zero uważa się za liczbę parzystą). Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma następującą postać:  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ , gdzie:  $a$  – parametr komórki elementarnej;  $d_{hkl}$  – odległość międzypłaszczyznowa;  $h, k, l$  – wskaźniki Millera płaszczyzny sieciowej.

**Polecenia:**

- Napisz w formie cząsteczkowej równania wszystkich reakcji prowadzących do otrzymania soli **B**.
- Potwierdź wzory sumaryczne związków **A** oraz **B** stosownymi obliczeniami.
- Korzystając z zamieszczonego w arkuszu odpowiedzi rysunku komórki elementarnej oblicz liczbę kationów i anionów ( $Z$ ) związku **B**, wchodzących w skład tej komórki.
- Przypisz wskaźniki Millera poszczególnym refleksom widocznym na obrazie dyfrakcyjnym.
- Wyznacz parametry sieciowe oraz objętość komórki elementarnej związku **B**.
- Oblicz gęstość komórki elementarnej soli **B**.

W obliczeniach przyjmij wartość liczby Avogadro:  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  i wartości mas molowych [g/mol]: N – 14,01      O – 16,00      Se – 78,96      Sr – 87,62      H – 1,01

## ZADANIE 50.

### Platyna i jej kompleksy

Platyna, zaliczana do metali szlachetnych, ulega działaniu wody królewskiej. Rozdrobnioną platynę można również rozтворzyć w stężonym kwasie solnym nasycanym gazowym chlorem. W obydwu tych reakcjach powstaje kwas **A** o barwie pomarańczowej. Z wodnego roztworu kwasu **A** po dodaniu soli potasu, rubidu lub cezu wytrącają się charakterystyczne bezwodne sole, o tym samym typie struktury krystalicznej, zawierające odpowiednio 40,1%, 33,7% i 29,0% platyny.

Kwas **A** jest często stosowanym substratem w reakcjach tworzenia związków kompleksowych platyny z ligandami organicznymi jak i nieorganicznymi. Jeden z takich siarkowych kompleksów nieorganicznych został otrzymany już ponad 100 lat temu. Do zawiesiny siarki w stężonym amoniaku wprowadzano gazowy siarkowódor doprowadzając do całkowitego rozтворzenia siarki. Otrzymany klarowny roztwór użyto do reakcji z kwasem **A**. Po ochłodzeniu, z roztworu wykrystalizowała uwodniona sól, którą wydzielono i osuszono w próżni nad  $P_2O_5$ . Analiza elementarna bezwodnej soli **B** wykazała, że obok platyny zawiera ona 1,13% H, 67,5% S i 3,93% N. Na podstawie późniejszych badań stwierdzono, że anion kompleksowy w soli **B** jest homoleptyczny. Z tego powodu sól **B** krystalizuje w dwóch odmianach polimorficznych.

W wyniku ostrożnie prowadzonej reakcji redukcji kwasu **A** za pomocą dichlorowodoru hydrazyny w stosunku molowym 2:1 (ilości stechiometryczne), powstaje czerwony roztwór kwasu **C**. W trakcie reakcji obserwuje się wydzielanie bezbarwnego gazu. Kwas **C** jest trwały wyłącznie w roztworach w obecności kwasu solnego. Roztwory te po dodaniu znacznego nadmiaru amoniaku i dłuższym ogrzewaniu zmieniają stopniowo swoją barwę i ostatecznie ulegają odbarwieniu. Z takiego bezbarwnego roztworu po ochłodzeniu i dodaniu alkoholu etylowego krystalizuje jednowodna sól **D**, której kation jest homoleptycznym kompleksem platyny. Sól **D** wygrzewana w temperaturze  $250^\circ C$  ulega rozkładowi termicznemu do związku kompleksowego **E**, czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący około 15%. Izomer geometryczny kompleksu **E** zwyczajowo nazywany *cisplatyną* jest związkiem mającym silne działanie cytostaticzne i od wielu lat jest powszechnie stosowany w terapiach przeciwnowotworowych.

#### Polecenia:

- Podaj wzór kwasu **A** oraz jego soli potasowej. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej równania reakcji roztwarzania platyny w wodzie królewskiej oraz w kwasie solnym nasycanym chlorem.
- Podaj w formie cząsteczkowej ogólne równanie reakcji zachodzących podczas roztwarzania zawiesiny siarki.
- Na podstawie obliczeń określ wzór bezwodnej soli **B**. Narysuj wzór elektronowy ligandu występującego w anionie kompleksowym tej soli. Naszkicuj w uproszczony sposób budowę przestrzenną enancjomerów tego anionu.
- Podaj wzór kwasu **C** i napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji redukcji kwasu **A**.
- Określ wzór jednowodnej soli **D** i napisz równanie reakcji jej otrzymywania.
- Napisz równanie reakcji rozkładu termicznego soli **D**. Narysuj i opisz budowę przestrzenną kompleksu **E**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.

**ZADANIE 51.****Tlenek fosforu - kwasowy czy zasadowy?**

Związek **A** powstaje w reakcji fosforu białego z tlenem prowadzonej w warunkach obniżonego ciśnienia, w temperaturze poniżej 50°C. Z otrzymanej mieszaniny produktów można wydzielić reaktywny związek **A** w postaci białej, krystalicznej substancji, na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Związek topi się w temperaturze około 24°C i łatwo rozpuszcza się w szeregu rozpuszczalników organicznych, m.in. w benzenie. W widmie  $^{31}\text{P}$  NMR roztworu w benzenie stwierdzono obecność tylko jednego, ostrego sygnału. Stwierdzono również, że roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 0,185 g związku **A** w 10,00 g benzenu krzepnie w temperaturze o 0,43°C niższej niż czysty benzen. Stała krioskopowa  $E_i$  dla benzenu wynosi 5,12 K·kg/mol.

Związek **A** bardzo łatwo reaguje z wodą tworząc roztwór zawierający kwas **B**, z którego po dodaniu nadmiaru roztworu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wytrąca się bezwodna sól baru.

Próbkę związku **A**, o masie  $m_1 = 1,26$  g poddano reakcji ze znacznym nadmiarem karbonylniku niklu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej, z wydzielaniem bezbarwnego gazu. Kiedy związek **A** przereagował całkowicie, stwierdzono, że masa mieszaniny reakcyjnej zmniejszyła się o 0,642 g. Po usunięciu nieprzereagowanego karbonylniku otrzymano około 4,5 g czystego związku **C**. Widmo  $^{31}\text{P}$  NMR tego związku charakteryzowało się również obecnością tylko jednego sygnału.

Związek **A** w postaci stałej (3,08 g) poddano także reakcji z gazowym diboranem ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) w temperaturze pokojowej. Po upływie 24 godzin produkty reakcji rozpuszczono w n-pentanie i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano 2,67 g czystego, krystalicznego związku **D**. Stwierdzono, że związek ten gwałtownie reaguje z wodą, w wyniku czego wydziela się bezbarwny gaz a powstający roztwór wodny zawiera kwas **B** i kwas **E**. W ostrożnie prowadzonej reakcji, w której użyto 0,147 g związku **D** wywiązało się około 80 cm<sup>3</sup> gazu w przeliczeniu na warunki normalne. Związek **D** reaguje również bardzo łatwo z karbonylnikiem niklu, a użycie nadmiaru karbonylniku prowadzi do powstania opisanego wcześniej związku **C**.

**Polecenia:**

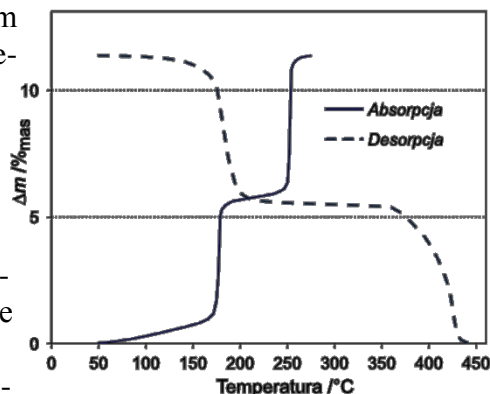
- Ustal wzór związku **A** i potwierdź go odpowiednimi obliczeniami. Narysuj wzór elektro-nowy cząsteczki związku **A** uwzględniając wszystkie wolne pary elektronów walencyjnych. Odpowiedź uzasadnij.
  - Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **A** z wodą.
  - Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji kwasu **B** z wodorotlenkiem baru. Naskicuj budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze soli baru. Odpowiedź uzasadnij.
  - Określ wzór związku **C** i napisz równanie reakcji jego otrzymywania. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami. Naskicuj i opisz budowę sfery koordynacyjnej niklu w związku **C**. Odpowiedź uzasadnij.
  - Ustal wzór związków **D** i **E**. Zapisz równanie reakcji związku **D** z wodą. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
  - Na podstawie odpowiedniej teorii kwasów i zasad określ charakter chemiczny reagentów w reakcji otrzymywania związku **D** oraz oblicz wydajność tej reakcji.
  - Naskicuj i opisz budowę sfery koordynacyjnej boru w związku **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g/mol): B – 10,81; C – 12,01; H – 1,008; Ni – 58,69; O – 16,00; P – 30,97 oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych  $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

## ZADANIE 52.

### Magazyny przyszłości?

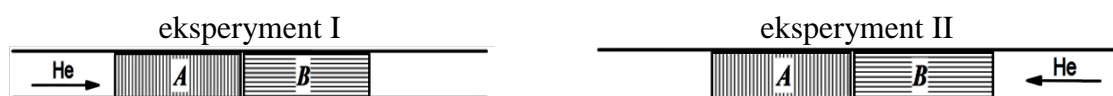
Już w 1910 roku F. W. Dafert i R. Miklauz stwierdzili, że gazowy wodór łatwo reaguje z azotkiem litu, jednak badania te ograniczone były tylko do stwierdzenia tego faktu oraz określenia stechiometrii produktów reakcji. Pomimo prostoty tej reakcji (a może właśnie dlatego) dopiero w 2002 roku w prestiżowym czasopiśmie naukowym „Nature” przedstawiono szczegółowe badania opisujące jej przebieg.

Badacze stwierdzili, iż gazowy wodór pod ciśnieniem ok.  $3 \cdot 10^5$  Pa ulega absorpcji w azotku litu już od temperatury  $50^\circ\text{C}$ , a po obniżeniu ciśnienia wodoru ( $\sim 1$  Pa) zachodzi jego desorpcja (patrz rysunek). Absorpcja i desorpcja wodoru związane są z zachodzącymi w układzie reakcjami chemicznymi. Zbadano reakcję azotku litu z wodorem w funkcji temperatury i stwierdzono, że może ona być zastosowana do magazynowania wodoru – paliwa przyszłości. Na wykresie przedstawiono przebieg zmian masy próbek (w % masy) w czasie ogrzewania, zarówno dla reakcji uwodornienia  $\text{Li}_3\text{N}$ , jak i dla reakcji odwrotnej. Charakter krzywych wskazuje, że oba procesy zachodzą dwuetapowo.



Próbkę czystego azotku litu umieszczono w piecu w atmosferze wodoru i ogrzewano przez 1h w temperaturze  $260^\circ\text{C}$ . Produkty reakcji poddano badaniom dyfrakcyjnym i stwierdzono, że występują w nich krystaliczne fazy związków litu: związek **A** o strukturze typu chlorku sodu, związek **B** (tetragonalny) oraz niewielka ilość związku **C** (regularny). Nie stwierdzono obecności substratu. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej o masie 2,6674 g zadano ostrożnie nadmiarem kwasu solnego o stężeniu  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Wydzielający się bezbarwny gaz przepuszczono przez złożę zawierające tlenek miedzi(II), ogrzane do temperatury  $180^\circ\text{C}$ . Masa złoża zmniejszyła się o 2,096 g w wyniku reakcji zachodzącej pomiędzy gazem a  $\text{CuO}$ .

Do dalszych doświadczeń użyto dwie cienkie rurki reakcyjne, które przygotowano w następujący sposób: jeden odcinek rurki wypełniono związkami **A** i drugi odcinek związkami **B**. Ilości związków **A** i **B** dobrano tak, żeby ich stosunek molowy wynosił 1:1. Rurki ogrzewano w piecu w temperaturze ok.  $350^\circ\text{C}$  przepuszczając przez nie jednocześnie obojętny gaz nośny ( $\text{He}$ ). Gaz opuszczający reaktor wprowadzano do płuczki zawierającej wodę z dodatkiem fenoloftaleiny.



W pierwszym eksperymencie gaz przechodził najpierw przez warstwę związku **A**, a następnie przez warstwę związku **B**. Na podstawie badań rentgenowskich stwierdzono, że związek **A** w czasie ogrzewania nie uległ żadnej reakcji, zaś związek **B** przekształcił się w związek **C**. Jednocześnie zauważono, że woda w płuczce zabarwiła się na kolor malinowy. W eksperymencie drugim kierunek przepływu gazu został odwrócony. Tym razem, w obu warstwach zidentyfikowano po reakcji obecność przeważającej ilości krystalicznej fazy związku **C**, a woda w płuczce pozostała bezbarwna.

Polecenia:

- a) Korzystając z załączonego wykresu napisz równania reakcji zachodzących na poszczególnych etapach absorpcji i desorpcji wodoru w azotku litu.
- b) Oblicz maksymalną objętość wodoru (w przeliczeniu na warunki normalne), jaką można zmagazynować w 1,000 kg azotku litu.
- c) Napisz równania reakcji zachodzących pomiędzy kwasem solnym a związkami wchodzącymi w skład produktów uwodornienia w temperaturze 260°C i określ skład stałych produktów w ułamkach molowych.
- d) Podaj wzory związków **A**, **B** i **C** oraz równania reakcji zachodzących w trakcie ogrzewania związków **A** i **B** w strumieniu helu.
- e) Naskicuj komórkę elementarną związku **A**.

W obliczeniach należy przyjąć następujące wartości mas molowych:

Li – 6,94 g/mol

H – 1,008 g/mol

N – 14,01 g/mol

O – 16,00 g/mol