

XXVII Konkurs Chemiczny

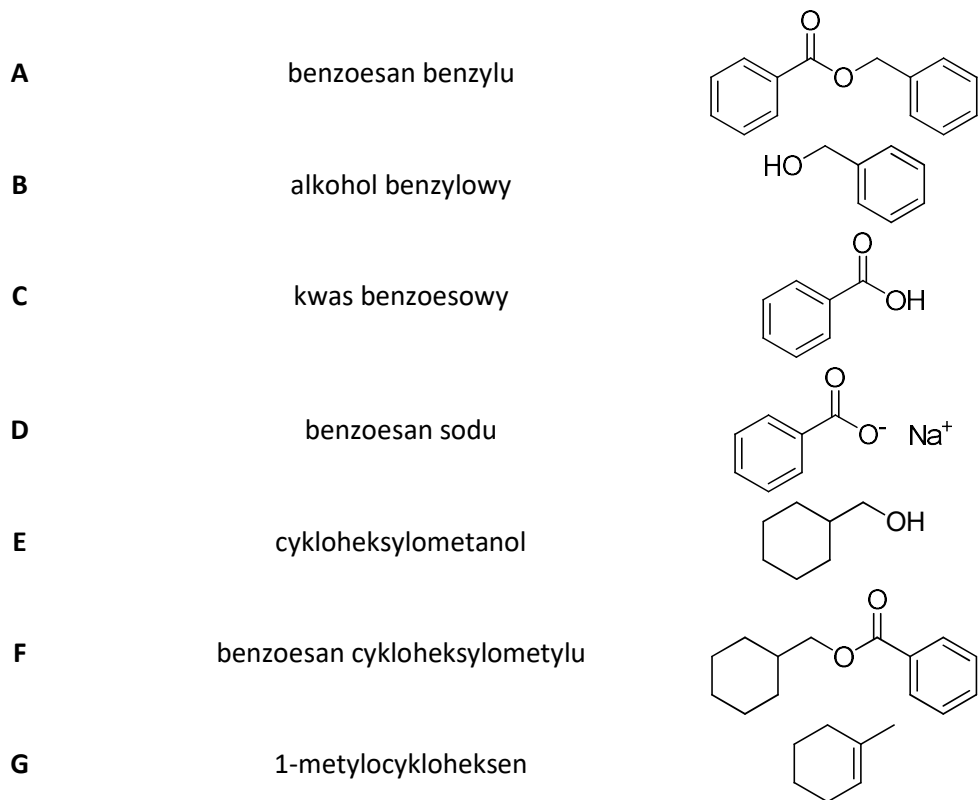
II etap

Rozwiązania zadań

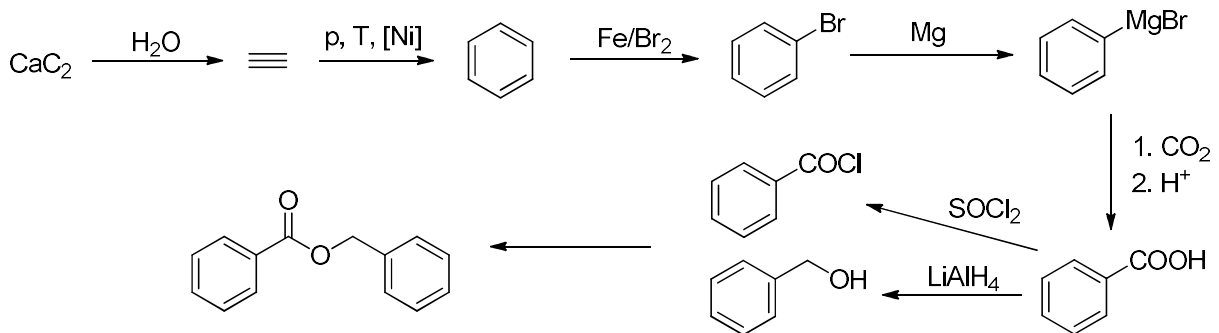
Zadanie 1.

Uwaga: W oryginalnej wersji pytań znalazł się błąd we wzorze sumarycznym substancji A. W związku z tym za poprawne uznano zarówno odpowiedzi oparte na wnioskowaniu wynikającym z podanego wzoru, jak i z pozostałej treści zadania.

a.



b.



c.



d.  $pK_a$  związku **C** możemy obliczyć na podstawie informacji o  $pH$  0,1 M roztworu:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]} = \frac{(10^{-2.6})^2}{0.1 - 10^{-2.6}} = 6.47 \cdot 10^{-5}$$

zatem  $pK_a = 4,2$

Mieszanina zawierająca **C** i **D** jest roztworem buforowym, zatem jego  $pH$  możemy obliczyć korzystając z zależności:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} = 4.2 - \log \frac{0.1}{0.1} = 4.2$$

e. Benzoesan sodu jest stosowany jako konserwant żywności (E211), składnik leków i preparatów diagnostycznych oraz w mieszaninach pirotechnicznych.

**Punktacja:**

a. po 2 p. za wzór i 1 p. za nazwę

b. 15 p.

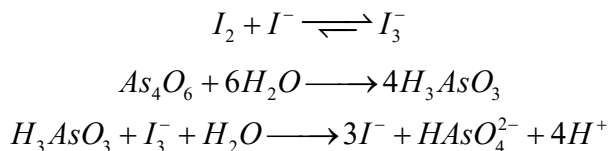
c. po 2 p. za wzór

d. 10 p.

e. 5 p.

**Zadanie 2.**

$M(As_4O_6) = 395,6 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}; M(As_2O_3) = 197,8 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}; M(I_2) = 253,8 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}, M(KI) = 166 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}.$

**a.**

**b.** Aby zaszła reakcja utleniania As(III) do As(V) za pomocą jodu należy podwyższyć  $pH$  do wartości, w której potencjał układu As(V)/As(III) jest niższy od potencjału układu  $I_2/I^-$ . Potencjał dla pierwszego z nich zależy od  $pH$ , dla drugiego jest niezależny od odczynu roztworu.

$$E_{I_3^-/2I^-} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[I^-]^2}{[I_3^-]} = 0,54 - \frac{8,314 \cdot 298}{96500 \cdot 2} \ln \frac{0,01}{0,1} = 0,5695$$

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}][H^+]^2} = 0,56 - \frac{8,314 \cdot 298}{96500 \cdot 2} \ln \frac{0,1}{0,1[H^+]^2} < 0,5695$$

$$[H^+] < 1,45 \text{ [M]} \Rightarrow pH > -0,16$$

Jednocześnie należy pamiętać, że jod ulega dysproporcjonowaniu w roztworach zasadowych ( $pH > 10$ ). Za optymalne do miareczkowania przyjmuje się środowisko lekko zasadowe ( $pH = 8-10$ ).

**c.**

$$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^-$$

$$n_{H_3AsO_3} = 4 \cdot \frac{10,8722}{395,6} = 0,1099$$

$$K_a = \frac{[H^+][H_2AsO_3^-]}{[H_3AsO_3]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{0,1099 - [H^+]} = 10^{-9,2}$$

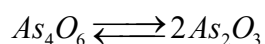
$$[H^+] = 8,33 \cdot 10^{-6} \text{ [M]} \Rightarrow pH = 5,1$$

**d.** Kwas arsenowy(III) jest kwasem dużo słabszym niż kwas arsenowy(V);  $pK_{a1} = 9,2$  vs.  $2,24$ . Jest to związane z ogólną zasadą wzrostu mocy kwasów tlenowych (zawierających ten sam atom centralny) wraz ze wzrostem liczby atomów tlenu, co jest efektem stabilizacji anionu na skutek delokalizacji ładunku ujemnego.

**e.** Kwas arsenowy(V) jest nieznacznie słabszy niż kwas fosforowy(V);  $pK_{a1} = 2,24$  vs.  $2,15$ . Atom fosforu cechuje wyższa elektroujemność niż atom arsenu ( $2,19$  vs.  $2,18$ ), co skutkuje wzrostem polarności wiązania O-H i ułatwia jego dysocjację.

**f.** W  $1 \text{ dm}^3$  znajduje się  $0,1 \text{ mol } I_2$  i  $0,11 \text{ mol } KI$ . Potrzebujemy zatem  $25,38 \text{ g } I_2$  i  $18,26 \text{ g } KI$ .

g. Obliczamy gęstość par w 1100°C, a następnie wartość średniej masy molowej:



$$d = 1.51 \cdot 10^{-6} \cdot 1100^2 - 7.3 \cdot 10^{-3} \cdot 1100 + 9.39 = 3.1871 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}$$

$$pV = nRT = \frac{m}{\bar{M}} RT \Rightarrow \bar{M} = \frac{mRT}{pV} = \frac{dRT}{p}$$

$$\bar{M} = 359.14 \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Znając średnią masę molową, możemy obliczyć skład par – ułamki molowe monomeru i dimeru:

$$x_{\text{As}_2\text{O}_3} + x_{\text{As}_4\text{O}_6} = 1$$

$$x_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot 197.8 + x_{\text{As}_4\text{O}_6} \cdot 395.6 = 359.14$$

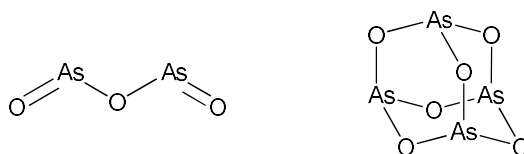
$$x_{\text{As}_2\text{O}_3} = 0.184, \quad x_{\text{As}_4\text{O}_6} = 0.816$$

Na podstawie ułamków molowych możemy obliczyć ciśnienia parcjalne i ciśnieniową stałą równowagi ( $p = 1013 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$ ):

$$p_{\text{As}_2\text{O}_3} = x_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot p = 0.184 \cdot 1 = 0.184 \text{ [atm]}$$

$$p_{\text{As}_4\text{O}_6} = x_{\text{As}_4\text{O}_6} \cdot p = 0.816 \cdot 1 = 0.816 \text{ [atm]}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{As}_2\text{O}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{As}_4\text{O}_6}}{p^\circ}\right)} = \frac{\left(\frac{0.184}{1}\right)^2}{\left(\frac{0.816}{1}\right)} = 0.041$$



**Punktacja:**

a. po 2 p. za równanie

b. 15 p.

c. 10 p.

d. 4 p.

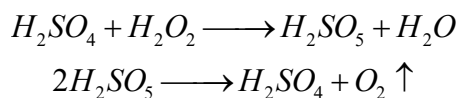
e. 4 p.

f. 4 p.

g. 11 p. za wartość stałej równowagi, po 2 p. za wzory tlenku arsenu(III)

### Zadanie 3.

$$M(H_2O_2) = 34 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}; M(H_2SO_4) = 98,1 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}; M(H_2SO_5) = 114,1 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}$$



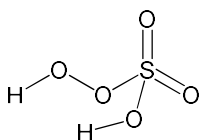
a. Obliczamy zawartość nadtlenu wodoru i kwasu siarkowego w roztworze pirania. W wyniku zmieszania  $400 \text{ cm}^3$  kwasu siarkowego(VI) i  $100 \text{ cm}^3$  perhydroflu uzyskamy  $400 \cdot 1,84 + 100 \cdot 1,12 = 848 \text{ g}$  roztworu pirania, co stanowi  $848/1,8 = 471,1 \text{ cm}^3$ .

W  $400 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu siarkowego(VI) znajduje się  $721,28 \text{ g}$  ( $7,352 \text{ mol}$ )  $H_2SO_4$ .

W  $100 \text{ cm}^3$  perhydroflu znajduje się  $33,6 \text{ g}$  ( $0,988 \text{ mol}$ )  $H_2O_2$ .

W  $848 \text{ g}$  roztworu może powstać  $0,988 \text{ mol}$   $H_2SO_5$  ( $112,73 \text{ g}$ ). Stężenie procentowe kwasu Caro wynosi  $13,29\%$ .

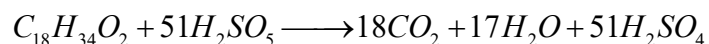
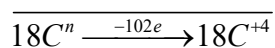
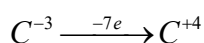
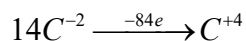
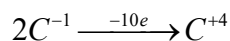
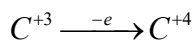
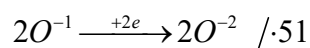
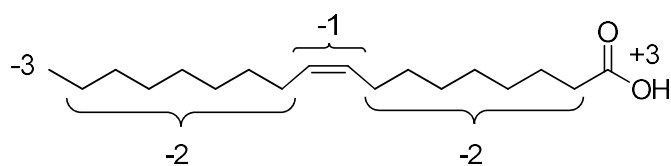
b.



c. W  $100 \text{ g}$  roztworu zawartych jest  $(0,988/848) \cdot 100 = 0,1165 \text{ mol}$  ugrupowań nadtlennokowych (w formie kwasu Caro i/lub nadtlenu wodoru).

$1008 \text{ cm}^3$  tlenu w podanych warunkach stanowi  $0,04295 \text{ mola}$ , co odpowiada  $0,0859 \text{ mola}$  rozłożonych nadtlennoków, co stanowi  $0,0859/0,1165 = 73,75\%$ .

d. Stopnie utlenienia atomów węgla w cząsteczce kwasu oleinowego:



**Punktacja:**

a. 6 p.

b. 4 p.

c. 6 p.

d. 5 p.

**Zadanie 4.**

a. Terapeutyczna dawka fenobarbitalu dla psa wynosi  $15 \cdot 30 = 450$  mg. Obliczamy ubytek po 2 h, a z różnicy wielkość dodatkowej dawki:

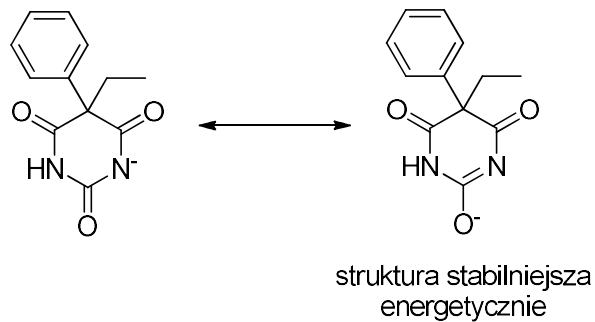
$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{4.5} = 0.15403 \text{ [h}^{-1}\text{]}$$

$$\frac{m}{m_0} = e^{-kt} = e^{-0.15403 \cdot 2} = 0.73487$$

$$m = 0.73487 \cdot m_0 = 0.73487 \cdot 450 = 330.692 \text{ [mg]}$$

$$\Delta m = 450 - 330.692 = 119.308 \text{ [mg]}$$

b.



**Punktacja:**

a. 15 p.

b. 5 p.

### Zadanie 5.

$$M(C_{17}H_{35}COOCH_3) = 298 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}; M(C_{17}H_{33}COOCH_3) = 296 \text{ [g mol}^{-1}\text{]};$$

Wartość opałowa benzyny bezołowiowej 98:

1 kg benzyny to  $1/0,73 = 1,36986 \text{ dm}^3$ , czyli ze spalania uzyskamy  $33,62 \cdot 1,36986 = 46,05469 \text{ MJ}$  energii. Należy jednak pamiętać, że wartości termodynamiczne dotyczą (o ile nie podano inaczej), substratów i produktów w postaci termodynamicznie najstabilniejszej w warunkach normalnych, a więc uwzględnia wykroplenie wody. Ponieważ wartość opałowa dotyczy energii uzyskanej bez wykroplenia pary wodnej, musimy ciepło skraplania odjąć od powyższej wartości.

1 kg paliwa zawiera  $1000 \cdot 0,13163 = 131,63 \text{ g}$  wodoru, zatem w wyniku spalania powstanie  $65,815 \text{ mol H}_2\text{O}$ . Ciepło uwolnione podczas skraplania wynosi  $43,5 \cdot 65,815 = 2,86295 \text{ MJ}$ .

$$\text{Wartość opałowa benzyny: } 46,05469 - 2,86295 = 43,19174 \text{ [MJ kg}^{-1}\text{]}$$

Wartość opałowa oleju napędowego:

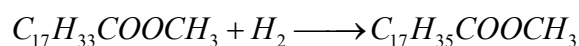
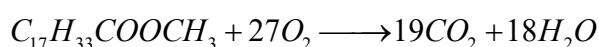
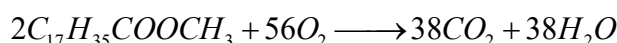
W wyniku spalania próbki oleju wydzielilo się:

$$Q = \Delta T (m_{H_2O} \cdot c_p + c_{kal}) = 13,2 (4200 + 250) = 58,74 \text{ [kJ]}$$

Z 1 kg wydzielilo się  $(1000/1,2967) \cdot 58,74 = 45,29961 \text{ MJ}$  ciepła, oraz powstanie  $(1000/1,2967) \cdot 1,5722 = 1212,4624 \text{ g H}_2\text{O}$  ( $67,3590 \text{ mol}$ ).

$$\text{Wartość opałowa oleju napędowego: } 45,29961 - (67,3590 \cdot 43,5)/1000 = 42,36949 \text{ [MJ kg}^{-1}\text{]}$$

Wartość opałowa biodiesla:



$$\Delta H_{sp}^o (StOMe) = 19 \cdot \Delta H_{tw}^o (CO_2) + 19 \cdot \Delta H_{tw}^o (H_2O) - \Delta H_{tw}^o (StOMe)$$

$$\Delta H_{sp}^o (OlOMe) = 19 \cdot \Delta H_{tw}^o (CO_2) + 18 \cdot \Delta H_{tw}^o (H_2O) - \Delta H_{tw}^o (OlOMe)$$

$$\Delta H_{uw}^o (OlOMe) = \Delta H_{tw}^o (StOMe) - \Delta H_{tw}^o (OlOMe)$$

$$\Delta H_{tw}^o (StOMe) = -850,0 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta H_{sp}^o (StOMe) = -12056,7 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta H_{sp}^o (OlOMe) = -11893,3 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$



W 1 kg biodiesla znajduje się 700 g (2,3649 mol) oleinianu metylu i 300 g (1,0067 mol) stearynianu metylu. W wyniku spalania wydzielili się  $2,3649 \cdot 11893,3 + 1,0067 \cdot 12056,7 = 40,26395$  MJ ciepła. Jednocześnie powstanie  $2,3649 \cdot 18 + 1,0067 \cdot 19 = 61,6955$  mol wody, której parowanie zużyje  $61,6955 \cdot 43,5 = 2,68375$  MJ. Zatem wartość opałowa biodiesla wynosi  $37,58020$  [MJ kg<sup>-1</sup>].

**Punktacja:**

wartość opałowa benzyny – 5 p.

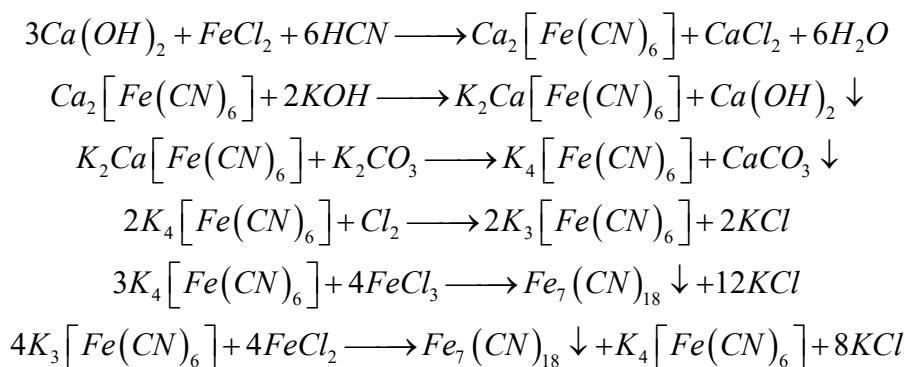
wartość opałowa oleju napędowego i biodiesla – po 10 p.

### Zadanie 5

a.

<b>A</b>	$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	heksacyjanożelazian(II) wapnia
<b>B</b>	$\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	heksacyjanożelazian(II) dipotasu wapnia
<b>C</b>	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	heksacyjanożelazian(II) potasu
<b>D</b>	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	heksacyjanożelazian(III) potasu
<b>E</b>	$\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$	heksacyjanożelazian(II) żelaza(III) (nazwa formalna!)

b.



### Punktacja:

a. po 2 p. za wzór i 1 p. za nazwę

b. po 2 p. za równanie reakcji