



XXVII Konkurs Chemiczny dla Uczniów Szkół Średnich

Etap II

Zadanie 1

Substancja **A** ($C_{14}H_{12}O_2$) jest trudno lotną cieczą, praktycznie nierozpuszczalną w wodzie. W wyniku ogrzewania **A** z roztworem kwasu solnego uzyskano ciekły produkt **B**, słabo rozpuszczalny w wodzie, oraz krystaliczny związek **C**, dobrze rozpuszczalny w gorącej wodzie, ale krystalizujący po ochłodzeniu. Podczas ogrzewania **A** z roztworem NaOH uzyskano **B** oraz **D**. **D** jest ciałem stałym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. 0,1 M wodny roztwór **C** jest kwaśny ($pH = 2,6$), natomiast 0,1 M roztwór **D** – zasadowy ($pH = 8,5$). Związki **A-D** nie powodują odbarwienia wody bromowej, **B** reaguje z zakwaszonym roztworem manganianu(VII) potasu. W wyniku katalitycznego uwodornienia związków **B** lub **C** ($T = 150^\circ C$, $p = 100$ atm, Re/Al_2O_3) powstaje związek **E**. **E** nie reaguje z wodą bromową. **E** reaguje z **C** w obecności katalitycznych ilości stężonego kwasu siarkowego(VI), dając produkt **F**. **E** ogrzewany ze stężonym kwasem fosforowym(V) przekształca się w mieszaninę kilku produktów, z których główny (**G**) jest lotną cieczą, odbarwiająca wodę bromową; produkt reakcji z wodą bromową jest związkiem chiralnym.

- Narysuj wzory strukturalne oraz podaj nazwy związków **A-G**.
- Zaproponuj metodę syntezy **A** z substratów nieorganicznych.
- Narysuj struktury enancjomerów produktu reakcji **G** z wodą bromową.
- Zmieszano równe objętości 0,1 M roztworów **C** i **D**. Jakie będzie pH uzyskanej mieszaniny? Przedstaw stosowne obliczenia.
- Podaj jedno zastosowanie związku **D**.

Zadanie 2

W celu ustalenia stężenia roztworów jodu w wodnym roztworze jodku potasu (mianowania roztworu), stosuje się miareczkowanie wodnych roztworów kwasu arsenowego(III) o znanym stężeniu. Kwas ten otrzymuje się przez rozpuszczenie w wodzie naważki tlenku arsenu(III).

- Zapisz równania reakcji jodu z jodkiem potasu, jodu z kwasem arsenowym(III) oraz tlenku arsenu(III) z wodą.
- W jakim zakresie pH można przeprowadzić miareczkowanie kwasu arsenowego(III) za pomocą roztworu jodu? Przedyskutuj odpowiedź i poprzyj ją stosownymi obliczeniami. Załóż, że stężenia reagentów wynoszą 0,1 M. $E_0(I_2/I^-) = 0,54$ V, $E_0(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}) = 0,56$ V.

c. Kwas arsenowy(III) jest słabym kwasem ($pK_{a1} = 9,2$). Oblicz pH roztworu zawierającego 10,8722 g tlenku arsenu(III) w 1 dm³.

d. Czy kwas arsenowy(V) jest kwasem mocniejszym, czy słabszym od kwasu arsenowego(III)? Krótko uzasadnij odpowiedź.

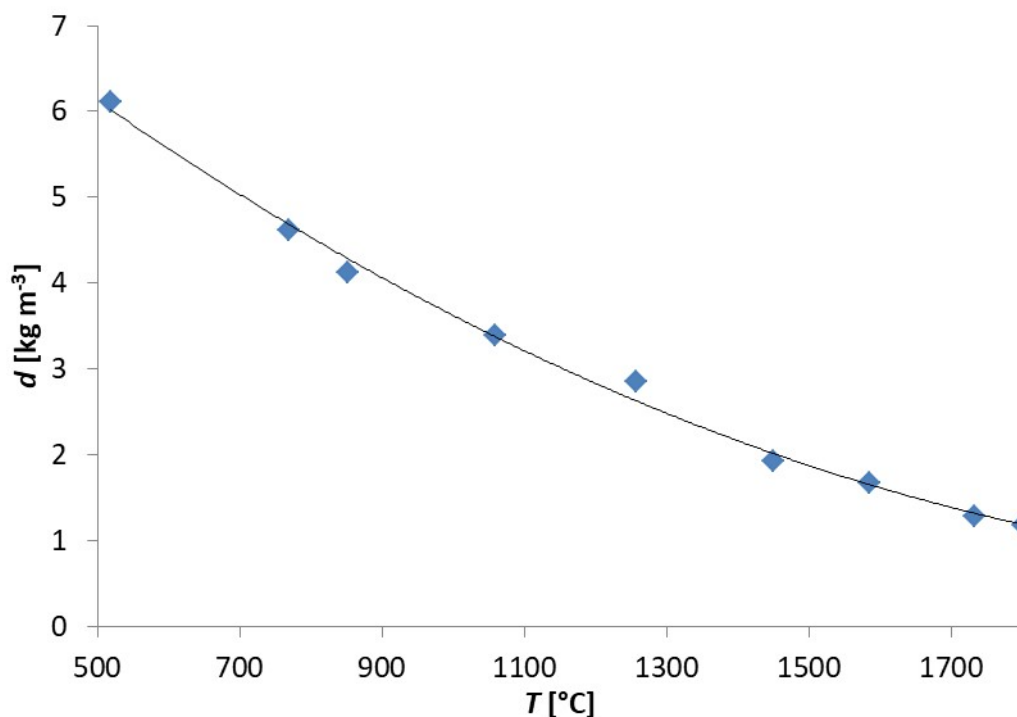
e. Czy kwas arsenowy(V) jest kwasem mocniejszym, czy słabszym od kwasu fosforowego(V)? Krótko uzasadnij odpowiedź.

f. Ile jodu i jodku potasu użyjesz, aby uzyskać 1 dm³ roztworu jodu o stężeniu 0,1 M. Stosunek molowy jodu do jodku potasu musi wynosić 1 : 1,1.

g. Tlenek arsenu(III) w stanie stałym występuje w formie dimeru lub polimeru. W stanie gazowym, poniżej 800°C, występuje w formie dimeru, powyżej tej temperatury ulega dysocjacji z wytworzeniem monomeru. Poniżej przedstawiono wykres zależności gęstości par tlenku arsenu(III) od temperatury; linia na wykresie odpowiada równaniu:

$$d = 1,51 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 7,3 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,39$$

Oblicz ciśnieniową stałą równowagi dysocjacji dimeru tlenku arsenu(III) w temperaturze 1100°C. Narysuj wzory strukturalne monomeru i dimeru tlenku arsenu(III). Załóż, że pary spełniają warunki gazu doskonałego. Pomiar gęstości skorygowano do ciśnienia 1013 hPa.



Zadanie 3

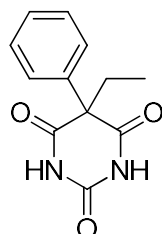
„Roztwór pirania” ($d = 1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) to mieszanina stężonego kwasu siarkowego(VI) (98%, $d = 1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) i nadtlenu wodoru (perhydrolu; 30%, $d = 1,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) w stosunku objętościowym 4 : 1. Jest stosowany jako doskonały środek czyszczący do aparatury laboratoryjnej (szkła laboratoryjnego, elektrod z metali szlachetnych etc.). Właściwości

czyszczące zawdzięcza dehydratującym właściwościom kwasu siarkowego(VI), właściwościom utleniającym oraz dużej aktywności jonów H^+ . Czynnikiem utleniającym w roztworze pirania jest kwas Caro (kwas nadtlenosiarkowy(VI), H_2SO_5).

- Oblicz teoretyczne, maksymalne stężenia procentowe kwasu Caro w roztworze pirania.
- Narysuj wzór strukturalny kwasu Caro.
- Roztwór pirania szybko traci swoje właściwości na skutek rozkładu z wydzieleniem tlenu. Stwierdzono, że po pewnym czasie ze 100 g roztworu wydzielilo się 1008 cm^3 tlenu ($p = 1045 \text{ hPa}$, $T = 22^\circ\text{C}$). Jaki procent ugrupowań nadtlenkowych uległ rozkładowi? Załóż, że tlen jest gazem doskonałym.
- Zapisz równanie reakcji utleniania kwasu oleinowego kwasem Caro. Produktami reakcji utleniania są dwutlenek węgla i woda. Zapisz równania połówkowe i bilans elektronowy.

Zadanie 4

Metabolizm fenobarbitalu, substancji stosowanej dawniej w weterynarii jako lek pomocniczy przy znieczuleniu ogólnym, zachodzi według kinetyki pierwszego rzędu z czasem połowicznego zaniku 4,5 h. Zalecana dawka fenobarbitalu, podawanego dożylnie, wynosi $30,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy zwierzęcia.



fenobarbital

- Stwierdzono że po 2 h operacji działanie fenobarbitalu wyraźnie osłabło. Jaka ilość substancji należy zatem podać, aby osiągnąć początkową, zalecaną dawkę leku, jeśli pies poddawany zabiegowi waży 15 kg?
- Fenobarbital dostępny jest w formie soli sodowej. Zaproponuj strukturę monoanionu fenobarbitalu.

Zadanie 5

Porównaj wartość opałową (w przeliczeniu na 1 kg) następujących paliw: benzyna bezołowiowa 98, olej napędowy (Diesel) i estry metylowe kwasów tłuszczowych (biodiesel), wiedząc że:

- Gęstości paliw wynoszą:

benzyna bezołowiowa 98	$0,730 \text{ g cm}^{-3}$
olej napędowy	$0,830 \text{ g cm}^{-3}$
biodiesel	$0,880 \text{ g cm}^{-3}$

b. Ciepło spalania Q_{sp} benzyny bezołowiowej 98 wynosi $33,62 \text{ MJ}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zawartość wodoru w paliwie wynosi 13,163% wagowego.

c. W kalorymetrze zanurzonej w izolowanej termicznie kąpieli wodnej spalono całkowicie 1,2967 g oleju napędowego. Masa wody wynosiła 1000,00 g, temperatura początkowa wynosiła 20°C , temperatura końcowa $33,2^\circ\text{C}$. Pojemność cieplna kalorymetru wynosi $250 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, ciepło właściwe wody ($c_w(\text{H}_2\text{O})$) wynosi $4200 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masa skroplin we wnętrzu kalorymetru wynosiła 1,5755 g (załóż całkowite wykroplenie wody).

d. Załóż, że biodiesel składa się wyłącznie z oleinianu metylu (70% wagowych) i stearynianu metylu. Standardowa entalpia tworzenia oleinianu metylu wynosi $\Delta H^\circ_{tw} = -727,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Standardowa entalpia reakcji uwodornienia (ΔH°_{uw}) oleinianu metylu wynosi $-122,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Załóż, że entalpia mieszania tych estrów wynosi zero.

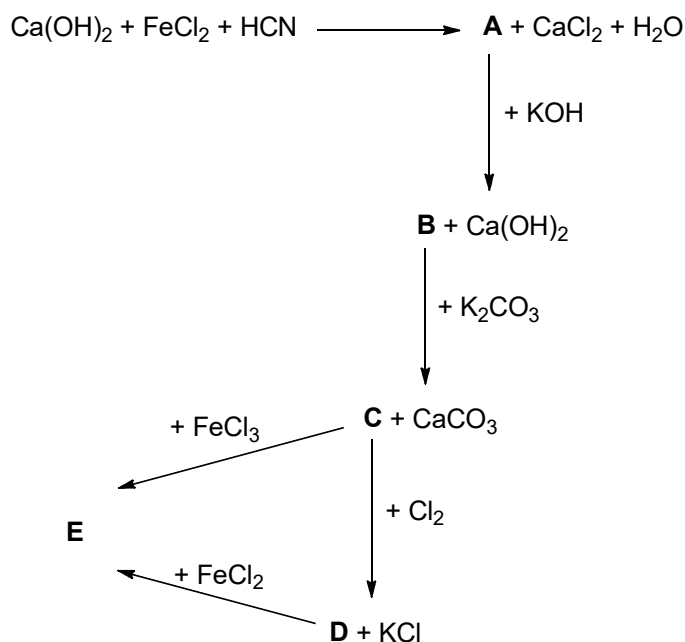
e. Pozostałe standardowe entalpie tworzenia wynoszą $\Delta H^\circ_{tw}(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{tw}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

f. Ciepło parowania wody $c_{par} = 43,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (załóż, że wartość ta jest stała w przedziale $20\text{-}40^\circ\text{C}$).

UWAGA: Wartość opałową wyznacza się przy założeniu ochłodzenia spalin do 25°C i niewykrapiania pary wodnej. Wszystkie podane wartości dotyczą temperatury 25°C .

Zadanie 6

Na schemacie zaprezentowano metodę syntezy pewnego związku nieorganicznego.



Związek **E** jest niebieskim pigmentem, znanym pod nazwą błękit pruski (błękit Turnbulla). Związki **A-D** zawierają aniony kompleksowe o tym samym składzie elementarnym, przy czym w przypadku soli **D** atom centralny tego jonu różni się stopniem utlenienia od

pozostałych. W związku E stopień utlenienia atomu centralnego anionu pozostaje w równowadze ze stopniem utlenienia kationu. Masa molowa związku C wynosi $368,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Skład procentowy związku C wynosi: C: 19,52%, N: 22,94%, K: 42,41%, Fe: 15,13% (w % wagowych).

a. Podaj wzory i nazwy związków A-E.

b. Zapisz równania reakcji z powyższego diagramu.

UWAGA:

- Masy atomowe należy zaokrąglić do pierwszego miejsca po przecinku;
- Jeśli w treści zadanie nie sprecyzowano, równania reakcji można zapisywać w postaci jonowej lub cząsteczkowej;
- Syntezy organiczne można zapisywać w formie schematów;
- Wzory strukturalne można zapisywać w postaci szkieletowej lub półstrukturalnej.

Punktacja:

Zadanie 1	55	pkt.
Zadanie 2	58	pkt.
Zadanie 3	21	pkt.
Zadanie 4	20	pkt.
Zadanie 5	25	pkt.
Zadanie 6	27	pkt.
Łącznie	206	pkt.

Czas trwania zawodów: 180 min.

H 1,008																	He 4,003
Li 6,941	Be 9,012											B 10,811	C 12,011	N 14,067	O 15,999	F 18,998	Ne 20,180
Na 22,990	Mg 24,305											Al 26,982	Si 28,086	P 30,974	S 32,066	Cl 35,453	Ar 39,948
K 39,098	Ca 40,078	Sc 44,956	Ti 47,867	V 50,941	Cr 51,996	Mn 54,938	Fe 55,845	Co 58,933	Ni 58,693	Cu 63,546	Zn 65,39	Ga 69,723	Ge 72,61	As 74,922	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,80
Rb 85,468	Sr 87,62	Y 88,906	Zr 91,224	Nb 92,906	Mo 95,94	Tc 98,906	Ru 101,07	Rh 102,905	Pd 106,42	Ag 107,868	Cd 112,411	In 114,818	Sn 118,710	Sb 121,760	Te 127,60	I 126,904	Xe 131,29
Cs 132,905	Ba 137,327	La 138,906	Hf 178,49	Ta 180,948	W 183,84	Re 186,207	Os 190,23	Ir 192,217	Pt 195,078	Au 196,967	Hg 200,59	Tl 204,383	Pb 207,2	Bi 208,980	Po 208,982	At 209,987	Rn 222,018
Fr 223,020	Ra 226,025	Ac 227,028															

Lantanowce

Ce 140,116	Pr 140,908	Nd 144,24	Pm 146,915	Sm 150,36	Eu 151,964	Gd 157,25	Tb 158,925	Dy 162,50	Ho 164,930	Er 167,26	Tm 168,934	Yb 173,04	Lu 174,967
Th 232,038	Pa 231,036	U 238,029	Np 237,048	Pu 244,064	Am 243,061	Cm 247,070	Bk 247,070	Cf 251,080	Es 252,083	Fm 257,095	Md 258,098	No 259,101	Lr 260,105

Aktynowce