

II ETAP
50. OGÓLNOPOLSKIEGO KONKURSU CHEMICZNEGO
IM. PROF. ANTONIEGO SWINARSKIEGO

Witamy na II Etapie 50. Ogólnopolskiego Konkursu Chemicznego im. prof. Antoniego Swinarskiego.

- Dysponujesz tzw. czystopisem i brudnopisem. Przygotuj czystopis wpisując u góry drukowanymi literami: swoje imię i nazwisko, nazwę szkoły wraz z podaniem patrona, adres szkoły wraz z kodem miejscowości oraz nazwisko i imię nauczyciela opiekuna. Pod danymi pozostaw około 1/3 kartki na recenzje sprawdzających.
- Dokładnie czytaj treść zadań i formułuj odpowiedzi do poszczególnych punktów wyraźnie to zaznaczając.
- Pisz starannie i czytelnie.
- Za pracę niestaranną, chaotycznie napisaną i trudną do odczytania stracisz 5 punktów z ogólnej punktacji.
- Oddajesz tylko czystopis.
- Możesz skorzystać z kalkulatora.
- Potrzebne do rozwiązania dane znajdziesz na ostatniej stronie.
- Rozwiązujesz zadania **przez 3 godziny zegarowe.**

ŻYCZYMY POWODZENIA

ZAD. A (10 pkt.)

Nadtlenki to związki chemiczne, w których stopień utlenienia tlenu wynosi –I. Najważniejszym nadtlenkiem berylowców jest nadtlenek baru. Sposób jego otrzymywania, badania właściwości utleniająco redukujących i ilościowego oznaczania przedstawia następująca procedura:

Odmierzono 5,00 cm³ stężonego, 36,5% roztworu kwasu solnego o gęstości 1,19 g/cm³ i rozcieńczono w stosunku objętościowym 1 : 5 do objętości 30 cm³. Do tak przygotowanego roztworu kwasu dodawano porcjami węglan baru tak długo aż kolejna porcja nie rozpuściła się. Mieszaninę ogrzano do wrzenia, lekko ochłodzono i przesączono. Przesącz ochłodzono w łaźni wodno-lodowej i wprowadzono małymi porcjami do 20 % roztworu nadtlenku wodoru (będącego w nadmiarze) z dodatkiem amoniaku, którego obecność sprzyja przesunięciu równowagi w prawo. Roztwór ponownie ochłodzono a wytrącony osad odsączono i przemyto do zaniku reakcji na jony chlorkowe „i”. Na koniec osad przemyto acetonem i wysuszono. Otrzymano 3,5 g BaO₂•0,5 H₂O.

W celu zbadania właściwości utleniająco redukujących nadtlenku baru część preparatu zadano roztworem kwasu siarkowego(VI) w nadmiarze, wytrącony osad odsączono a do

przesączu dodano niewielką ilość sproszkowanego żelaza, a następnie kilka kropli roztworu tiocyjanianu amonu „ii”.

Zawartość nadtlenu baru w otrzymanym preparacie oznaczono metodą miareczkowania manganometrycznego sporządzając następujące naważki analityczne:

$m_1 = 0,1982 \text{ g}$, $m_2 = 0,2054 \text{ g}$, $m_3 = 0,2130 \text{ g}$. Na ich miareczkowanie zużyto odpowiednio: $V_1 = 21,50 \text{ cm}^3$; $V_2 = 22,30 \text{ cm}^3$; $V_3 = 23,10 \text{ cm}^3$ titranta o stężeniu $0,020 \text{ mol/dm}^3$ „iii”.

1. Napisać jonowe skrócone równania wszystkich reakcji.
2. Obliczyć:
 - a) teoretyczną masę produktu,
 - b) wydajność reakcji syntezy nadtlenu,
 - c) czystość otrzymanego nadtlenu baru (zawartość % czystego związku w otrzymanym preparacie).
3. Podać obserwacje dla „i”, „ii” i „iii”- w PK miareczkowania.

ZAD. B (15 pkt.)

Hydroliza należy do typowych reakcji katalizowanych kwasami. Przy zastosowaniu dużego nadmiaru wody reakcja przebiega praktycznie tylko w kierunku produktów, zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu.

Węglowodór **A**, będący w warunkach standardowych bezbarwnym, bezwonny gazem, reaguje w obecności kwasów z wodą, tworząc bezbarwną ciecz o ostrym, charakterystycznym zapachu (związek **B**), który na skalę przemysłową otrzymuje się metodą fermentacyjną z dowolnych surowców roślinnych. W wyniku reakcji związku **B**, w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI), ze związkiem **C** dającym pozytywny wynik reakcji Tollensa, tworzy się związek **D** - bezbarwna, słabo rozpuszczalna w wodzie ciecz o zapachu rumu, stosowana jako wzmacniacz smaku oraz jako składnik środków owado- i grzybobójczych.

Związek **D** poddano reakcji hydrolizy i badano kinetykę tej reakcji w środowisku mocnego kwasu. W tym celu do dwóch kolb stożkowych (**I** i **II**) z doszlifowanym korkiem wlano po 50 cm^3 kwasu solnego o stężeniach odpowiednio ok. $0,5 \text{ mol/dm}^3$ (**I**) i ok. 1 mol/dm^3 (**II**) i wstawiono je do termostatu. Aby wyznaczyć dokładne stężenia tych kwasów, do 50 cm^3 każdego z nich dodano po 5 cm^3 wody. Po wymieszanii pobrano trzy razy po $5,00 \text{ cm}^3$ obu roztworów i miareczkowano mianowanym $0,100 \text{ mol/dm}^3$ roztworem zasady sodowej w obecności błękitu bromotymolowego (1). Na miareczkowanie zużyto średnio odpowiednio: $24,65 \text{ cm}^3$ i $49,10 \text{ cm}^3$ roztworu zasady. Do wytermostatowanych roztworów kwasów (**I** i **II**) dodano w różnych odstępach czasu po $5,00 \text{ cm}^3$ związku **D**. Moment zmieszania roztworów odnotowano jako czas rozpoczęcia reakcji (t_0). Po czasie $t = 60 \text{ min}$ i po 4 dniach pobrano pipetą jednomiarową po $5,00 \text{ cm}^3$ mieszaniny reakcyjnej (**I** i **II**) i miareczkowano $0,100 \text{ mol/dm}^3$ roztworem zasady sodowej (2) zużywając średnio: **I** – $35,00 \text{ cm}^3$ i $68,25 \text{ cm}^3$, **II** – $67,55 \text{ cm}^3$ i $93,20 \text{ cm}^3$.

1. Napisać równania(e):
 - a) reakcji otrzymywania związku **B** i **D**,
 - b) reakcji próby Tollensa dla związku **C**,

- c) reakcji hydrolizy związku **D**,
 - d) kinetyczne reakcji hydrolizy,
 - e) jonowe skrócone reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania (**1** i **2**).
2. Obliczyć:
- a) stężenie molowe kwasu solnego (**I** i **II**),
 - b) stężenie początkowe i stężenie w czasie **t** związku **D** dla różnych stężeń kwasów,
 - c) stałą szybkości reakcji przy różnych stężeniach kwasów.
3. Określić wpływ stężenia jonów wodorowych na stałą szybkości reakcji hydrolizy (rośnie, nie zmienia się, maleje wraz ze wzrostem stężenia H^+).
4. Podać barwę wskaźnika w PK miareczkowania, jeżeli w roztworze kwaśnym przyjmuje on barwę żółtą, a w zasadowym – niebieską.

Informacje do zadań C, D i E.

- Sól srebrowa kwasu 4-amino-2-hydroksy-benzenokarboksylowego (PAS) jest związkiem trudno rozpuszczalnym w wodzie i etanolu.
- Ozonoliza - klasyczna metoda ustalania budowy związków organicznych. Jej istota polega na reakcji związku nienasyconego z ozonem prowadzącej do nietrwałego ozonku, który pod wpływem cynku w kwasie octowym, dimetylosiarczku lub trifenylofosfiny ulega rozszczepieniu do odpowiednich związków karbonylowych, które można zidentyfikować.
- Olejek anyżowy (*Oleum anisi*) zawiera 80-90% trans-anetolu oraz niewielkie ilości chawikolu, metylochawikolu, aldehydu anyżowego i ketonu anyżowego (acetoanizolu) (źródło: Kasprzykowska R., Kołodziejczyk A. S., Stachowiak K., Jankowska E., Preparatyka i analiza związków naturalnych, Gdańsk 2009).
- Mieszane reakcje aldolowe zachodzące pomiędzy dwoma różnymi związkami karbonylowymi (aldehydami lub ketonami) prowadzą do jednego produktu jeśli jeden ze związków karbonylowych nie zawiera atomów wodoru α . (McMurry J., Chemia organiczna, PWN 2007).
- W przypadku stosowania jako substratów, w mieszanych kondensacjach aldolowych, aldehydów aromatycznych i metyloketonów najbardziej istotny fragment mechanizmu polega na nukleofilowym przyłączeniu karboanionu powstałego z ketonu metyloвого do karbonyłowego atomu węgla aldehydu. (Vogel A., Preparatyka organiczna, WNT 1984).

ZAD. C (10 pkt.)

Odważono 0,500 g próbki zawierającej sól sodową PAS-u, rozpuszczono w 50 cm³ wody w kolbie miarowej poj. 100,00 cm³, dodano 25,00 cm³ roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu 0,100 mol/dm³, uzupełniono etanolem do kreski, wymieszano i przesączono. Pobrano trzy próbki przesączu po 25,00 cm³ każda, do każdej dodano po 2 cm³ 1% roztworu siarczynu(VI) amonu żelaza(III) a następnie miareczkowano roztworem rodanku (tiocyjanianu) amonu o stężeniu 0,05 mol/dm³. Zużyto następujące objętości roztworu rodanku amonu: 6,05 cm³, 6,00 cm³ i 5,95 cm³.

1. Obliczyć zawartość procentową soli sodowej PAS-u w próbce.

2. Podać równania wszystkich reakcji (forma cząsteczkowa, substancje organiczne - wzory półstrukturalne) zachodzących podczas opisanego oznaczenia.
3. Jaką rolę spełnia siarczan(VI) amonu żelaza(III)?
4. Jakie zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania roztworem rodanku amonu?
Podać odpowiednie równanie reakcji w formie jonowej skróconej.

ZAD. D (15 pkt.)

Jednym z preparatów zapachowych stosowanych w przemyśle perfumeryjnym jest benzylidenoaceton.

Poniżej zamieszczono fragment z preparatyki organicznej (Vogel A., Preparatyka organiczna, s. 678, WNT 1984) opisujący otrzymywanie tego związku w skali laboratoryjnej.

Benzylidenoaceton

W kolbie kulistej poj. 250 ml zaopatrzonej w mieszadło umieszcza się 42,5 g (40,5 ml) czystego aldehydu benzoowego i 63,5 g (80 ml) czystego acetonu. Kolbę zanurza się w łaźni z zimną wodą i dodaje powoli (w ciągu 30 min) z wkraplacza 10 ml 10% roztworu wodorotlenku sodu; szybkość dodawania ustala się tak, aby utrzymać temperaturę w granicach 25-30°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temp. pokojowej przez dalsze 2 godz. Następnie mieszaninę zakwasza się wobec papierka lakmusowego przez dodanie rozcieńczonego kwasu solnego i przenosi do rozdzielacza. Oddziela się górną warstwę organiczną a dolną warstwę wodną ekstrahuje 20 ml toluenu i dodaje ekstrakt do oddzielonej żółto zabarwionej warstwy górnej. Warstwę organiczną przemywa się 20 ml wody i suszy niewielką ilością bezwodnego siarczanu(VI) magnezu. Po odsączeniu środka suszącego toluen oddestylowuje się na wyparce obrotowej pod pompką wodną. Pozostałość przenosi się do zestawu destylacyjnego i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Benzylidenoaceton destyluje w temperaturze 133-143°C/21 hPa a pozostawiony w odbieralniku została się w krystaliczną masę o słodko-balsamicznym zapachu. Otrzymuje się 45,0 g produktu.

Dokonać analizy tekstu i wykonać następujące polecenia:

1. Narysować wzór strukturalny benzylidenoacetonu.
2. Narysować możliwe izomery przestrzenne benzylidenoacetonu i je oznaczyć.
3. Obliczyć stosunek molowy (stechiometryczny) substratów.
4. Obliczyć wydajność otrzymywania benzylidenoacetonu.
5. Zapisać równanie wszystkich reakcji zachodzących w trakcie realizowania przepisu.
6. Jaka zmiana barwy świadczy o zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej (patrz tekst).
7. Zapisać pierwszy etap mechanizmu zachodzącej kondensacji.
8. Jakiej barwy jest otrzymany benzylidenoaceton i dlaczego, skoro wyjściowe związki nie wykazują zabarwienia?
9. Narysować strukturę dibenzylidenoacetonu. Co należałoby zmienić w podanej preparatyce, aby uzyskać ten związek?
10. Zapisać równanie reakcji (wzory strukturalne) furfuralu (furano-2-karboaldehydu) z metylofenyloketonem w obecności wodorotlenku potasu.

ZAD. E (20 pkt.)

Najbardziej istotne dane dotyczące struktury i zachowania chemicznego anetolu i chawikolu, dwóch głównych składników olejku anyżowego, zostały zebrane poniżej:

	DANE, WŁAŚCIWOŚCI	ANETOL	CHAWIKOL
1	struktura	cykliczna, podstawienie-1,4	cykliczna, podstawienie-1,4
2	analiza elementarna	81,08% C, 8,11% H	80,60% C, 7,46 % H
3	działanie NaOH(aq)	nie ulega	ulega
4	działanie rozc. Br ₂ /CCl ₄	odbarwienie	odbarwienie
5	działanie 1% roztworem FeCl ₃ wobec etanolu	brak zmian	pojawia się ciemne zabarwienie
6	ogrzewanie ze st. HI _(aq)	przechodzi w chawikol	nie ulega

1. Obliczyć wzór sumaryczny anetolu i chawikolu.
2. Narysować uproszczone wzory strukturalne obu związków i podać tok rozumowania prowadzący do rozwiązania.
3. Podać nazwy systematyczne obu związków.
4. Zapisać wzory wszystkich izomerów przestrzennych obu związków.
5. Zapisać równania reakcji obu związków z rozcieńczonym roztworem bromu w tetrachlorometanie i podać typ reakcji stosując nomenklaturę stosowaną w chemii organicznej.
6. Obliczyć objętość wodoru (wki normalne) potrzebną do uwodornienia 1,48 g anetolu wodorem wobec katalizatora palladowego.
7. Obliczyć objętość wodoru (wki normalne) zużytą w procesie wyczerpującego wodorowania 1,34 g chawikolu wobec niklu Raneya.
8. Zapisać równanie reakcji anetolu z kwasem jodowodorowym.
9. Podać schematy ozonolizy anetolu i chawikolu.
10. Zapisać pełne równanie reakcji Tollensa wspólnego produktu ozonowania anetolu i chawikolu.
11. Obliczyć masę srebra jeśli próbie Tollensa poddano 0,66 g wspomnianego wyżej produktu przy założeniu 92,6% wydajności.
12. Zapisać równanie reakcji chawikolu z bezwodnikiem kwasu octowego.
13. Zaproponować preparatywnie możliwy sposób otrzymywania anetolu z chawikolu podając odpowiednie odczynniki i równania reakcji.

Uwaga: we wszystkich poleceniach używać uproszczonych wzorów strukturalnych obu połączeń.

DANE:

Masy atomowe: Ag – 108 u; Ba – 137 u; C – 12 u; Cl – 35,5 u; H – 1 u; N – 14 u; O – 16 u.