

LX Ogólnopolski Konkurs Chemiczny im. prof. Antoniego Swinarskiego

FINAŁ – Część teoretyczna - 8 marca 2024 r.

Zadania z przykładowymi rozwiązaniami

Zadanie A

W celu zmniejszenia emisji dwutlenku węgla stosuje się biopaliwa i biokomponenty do paliw płynnych. Najczęściej stosowanym dodatkiem do benzyny jest alkohol etylowy, a jako alternatywę oleju napędowego, będącego mieszaniną węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych, wydzielonych z ropy naftowej, stosuje się tzw. biodiesel. Biodiesle to estry, najczęściej metylowe, kwasów tłuszczowych (tzw. FAME, *fatty acid methyl ester*). Otrzymuje się je w wyniku transestryfikacji tłuszczów, np. oleju rzepakowego z alkoholem w obecności KOH lub NaOH jako katalizatora. Jako paliwa stosuje się czyste estry kwasów tłuszczowych albo ich mieszaninę z olejem napędowym.

1. Zapisz reakcję otrzymywania estru z triglicerydu kwasu oleinowego i metanolu. (2 pkt)
2. Wyjaśnij, a) dlaczego katalizator i metanol powinny zawierać jak najmniej wody, b) stosuje się ponad dwukrotny nadmiar metanolu. (2 pkt)
3. Zapisz równanie reakcji całkowitego spalania estru otrzymanego w p.1. Oblicz teoretyczną entalpię molową jego spalania, opierając się na energii wiązań podanych w tabeli poniżej. (5 pkt)

Wiązanie	Średnia entalpia wiązania [kJ/mol]
C-C	347
C-H	413
O=O	499
C-O	360
C=O	741
C=C	568
O-H	465

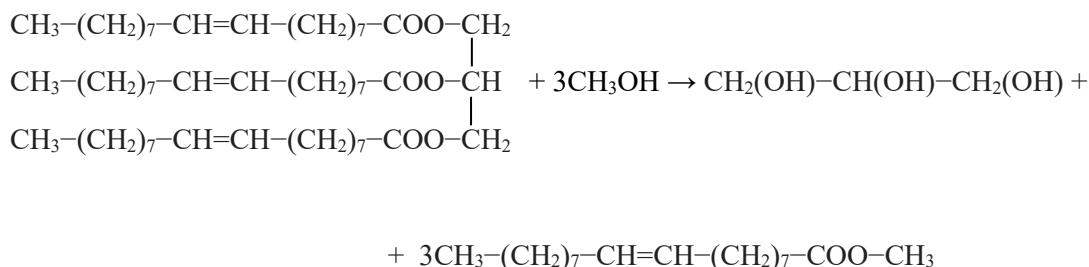
4. Zakładając, że ze spalania 1 kg tradycyjnego oleju napędowego można otrzymać 43 MJ, oblicz, ile litrów biodiesla otrzymanego w p. 1 potrzeba do otrzymania takiej samej energii. Przyjmij gęstość oleju napędowego 0,83 g/cm³, a gęstość biodiesla: 0,86 g/cm³. Jeśli nie obliczyłeś/eś energii w p. 3, przyjmij wartość entalpii molowej spalania biodiesla równą -10000 kJ/mol. (4 pkt)
5. Ile kg CO₂ powstaje ze spalania 1 kg biodiesla? W jaki sposób stosowanie biopaliw ma zredukować emisję CO₂? (2 pkt)
6. Liczba kwasowa określa ilość wolnych kwasów tłuszczowych. Wyraża się ją jako ilość mg wodorotlenku potasu potrzebną do zobojętnienia kwasów tłuszczowych zawartych w 1 gramie badanego tłuszczu. Według normy EN 14214, liczba kwasowa biodiesla powinna być mniejsza niż 0,5 mg KOH/g (dla zapobieżenia korozji układów paliwowych i części składowych silników).

Do kolby na 250 cm³ odważono 20 g biodiesla. Próbkę rozpuszczono w mieszaninie rozpuszczalników (etanol: eter etylowy 1:1) i miareczkowano zawartość kolby roztworem KOH w etanolu (0,1 M)

w obecności fenoloftaleiny. Na zmiareczkowanie próbki zużyto 1,72 cm³ roztworu KOH. Oblicz liczbę kwasową biodiesla i określ, czy mieści się ona w normie. (5 pkt)

Przykładowe rozwiązanie

1.



2. Obecność wody powoduje niepożądane reakcje: hydrolizy estru oraz zmydlania; nadmiar metanolu (substratu) umożliwi zwiększenie wydajności reakcji przez przesunięcie równowagi w stronę produktów (reakcja transestryfikacji jest reakcją odwracalną)

3.



Liczba wiązań ester:

$$\text{C-H} = 3+14+14+3+2=36 = 36 \times 413 = 14868$$

$$\text{C=C}: 1 = 1 \times 568 = 568$$

$$\text{C=O}: 1 = 1 \times 741 = 741$$

$$\text{C-O}: 2 = 2 \times 360 = 720$$

$$\text{C-C}: 16 = 16 \times 347 = 5552$$

$$\text{Razem: } 16897+5552 = 22449$$

$$\text{Tlen: } 1 \times \text{O}=\text{O} = 1 \times 499 = 499$$

$$\text{Woda: } 2 \times \text{OH} = 2 \times 465 = 930$$

$$\text{CO}_2 = 2 \times \text{C}=\text{O} = 2 \times 741 = 1482$$

$$\text{Substraty: } 22449 + 27 \times 499 = 35922$$

$$\text{Produkty: } 19 \times 1482 + 18 \times 930 = 28158 + 16740 = 44898$$

$$\Delta H = 35922 - 44898 = \mathbf{-8976 \text{ kJ/mol}}$$

4.

$$M \text{ biodiesla} = \text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2 = 296 \text{ g/mol}$$

8976 kJ powstaje w wyniku spalania 296 g biodiesla, czyli

$$43000 \text{ kJ} - x$$

$$x = 1420,4 \text{ g}$$

$$V = m/d = 1420,4/0,86 \text{ g/cm}^3 = \mathbf{1,65 \text{ l}}$$

Jeśli przyjęto $\Delta H = -10000 \text{ kJ/mol}$:

$$M = 1272,8 \text{ g}$$

$$V = \mathbf{1,48 \text{ l}}$$

5.

1 kg biodiesla to $1000/296 \text{ g/mol} = 3,3784 \text{ mola}$

Z 1 mola biodiesla powstaje 836 g CO_2

Czyli z 1 kg = **2,824 kg CO_2**

Biodiesel emituje mniej CO_2 niż normalny olej napędowy, będący mieszaniną węglowodorów, ponadto CO_2 emitowany ze spalania paliw pochodzenia roślinnego nie wlicza się do całkowitej emisji, ponieważ paliwo powstało w wyniku fotosyntezy z CO_2 atmosferycznego.

6.

$M_{\text{KOH}} = 56,11 \text{ g/mol}$

n KOH na zmiareczkowanie próbki: $1,72 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 / 1000 = 0,000172 \text{ mol}$

m KOH = 9,65 mg

Na 1 g biodiesla: **0,483 mg**

Liczba kwasowa mieści się w normie

Zadanie B

Sproszkowano próbkę 10 g stopu trzech metali (A, B, C) o różnych wartościowościach i przeprowadzono jej trój etapowe roztwarzanie.

- Próbkę poddano działaniu roztworowi NaOH o stężeniu 2 mol/dm^3 . Zaobserwowano wydzielanie się bezbarwnego gazu. Otrzymano bezbarwny Roztwór I oraz pozostałość nierozpuszczonego stopu metalicznego.
- Nieroztworzony stop przepłukano wodą i poddano działaniu roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm^3 . Zaobserwowano wydzielanie się bezbarwnego gazu. Otrzymano zielonkawy Roztwór II oraz pozostałość nierozpuszczonego stopu metalicznego.
- Pozostałość rozтворzono w stężonym kwasie azotowym (V). Zaobserwowano wydzielanie się brunatnego gazu. Otrzymano bezbarwny Roztwór III.

Następnie dla otrzymanych roztworów przeprowadzono serię doświadczeń.

Do Roztworu I dodano 20 cm^3 roztworu kwasu fosforowego(V) o stężeniu $1,000 \text{ mol/dm}^3$ obserwując wydzielanie się białego osadu. Nadmiar kwasu odmiareczkowano używając $3,80 \text{ cm}^3$ NaOH o stężeniu $0,1025 \text{ mol/dm}^3$.

Przeprowadzono elektrolizę Roztworu II prądem o natężeniu 5 A w czasie 17 min. Na anodzie wydzielilo się 602 cm^3 gazu w warunkach normalnych a masa katody wzrosła o 1,5 g.

Roztwór III zebrano w kolbie miarowej i rozcieńczono do objętości 100 cm^3 . 25 cm^3 tego roztworu miareczkowano roztworem KSCN wobec alunu żelazowo-amonowego o stężeniu $0,5045 \text{ mol/dm}^3$ do uzyskania czerwonego zabarwienia używając $9,27 \text{ cm}^3$ titranta. Ponadto zaobserwowano, że po dodaniu do roztworu III kwasu chlorowodorowego wytrąca się biały osad ciemniejący na świetle.

Przy próbie roztworzenia 10 g tego stopu bezpośrednio w kwasie chlorowodorowym, zebrano $2,85 \text{ dm}^3$ gazu w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1020 hPa. Podczas analogicznego procesu z użyciem kwasu azotowego(V) jeden z metali (A) ulega pasywacji drugi metal (B) uzyskuje inny stopień utlenienia niż w reakcji z kwasem chlorowodorowym.

Pytania:

1. Zapisz 3 równania reakcji roztwarzania metali. Dla metalu (B) reakcje z 2 kwasami. (4 pkt)

2. Zapisz równanie procesu zachodzącego na anodzie i katodzie w czasie elektrolizy Roztworu II. (2 pkt)
3. Zapisz równania reakcji zachodzące podczas miareczkowania Roztworu III. (dla oznaczonego jonu i wskaźnika). (2 pkt)
4. Zapisz równanie wytrącania osadu z Roztworu III. (2 pkt)
5. Jaki metal uległ pasywacji? (2 pkt)
6. Podaj skład procentowy jakościowy stopu. (4 pkt)
7. Podaj skład ilościowy stopu. (4 pkt)

Rozwiązanie:

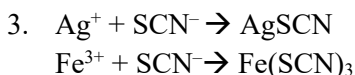
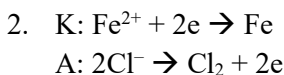
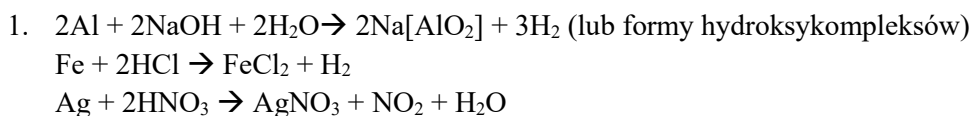
Metal A jest metalem reagującym z zasadami, bezbarwny roztwór i biały osad, oraz wartościowość inna niż I (metal C) i II (metal B) wskazują na glin.

Metal B reaguje z kwasami nieutleniającymi, kolor roztworu II i zmiana stopnia utlenienia wskazuje, że to żelazo. Masę molową można obliczyć na podstawie elektrolizy roztworu.

Metal C jest metalem o dodatnim potencjale, reakcje charakterystyczne z chlorkami i jonami SCN^- wskazują, że jest to srebro.

Dla elektrolizy podany jest prąd i czas, co nie oznacza, że elektrolizę prowadzono do całkowitej redukcji żelaza!!!

Masę srebra można obliczyć na podstawie danych miareczkowania, masę glinu na podstawie reakcji z fosforanami. Żelazo stanowi pozostałą część stopu.



5. Glin

6. Ag:
 Fe:
 Al:

„procent” w treści polecenia to pomyłka. Autor zdania przeprasza za wprowadzenie w zakłopotanie.

7. Ag: ~20%
 Fe: ~75%
 Al: ~5%

Zadanie C

Metafen firmy Polpharma to lek o działaniu przeciwbólowym, przeciwzapalnym i przeciwgorączkowym zawierający dwie substancje czynne, które współdziałając zwiększają swoją skuteczność. Jedną z substancji czynnych jest związek X o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$, a drugą związek Y o wzorze sumarycznym $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

W jednej z przemysłowych metod otrzymywania związku X substratem jest związek A, który można otrzymać z benzenu, np. poprzez halogenowanie, zasadową hydrolizę i zakwaszenie przy użyciu kwasu węglowego (droga I) albo na drodze sulfonowania, stopienia z wodorotlenkiem potasu i zakwaszenie (droga II). Związek A poddaje się następnie nitrowaniu otrzymując 1,4-dipodstawiony związek B, który po redukcji daje związek C. W ostatnim etapie syntezy związek C reaguje z bezwodnikiem octowym dając związek X.

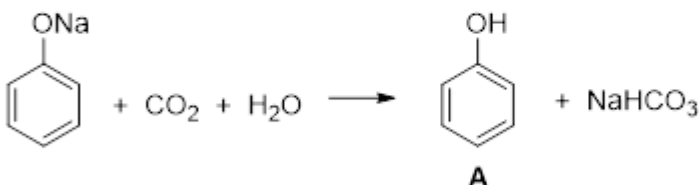
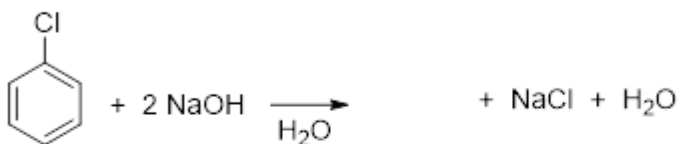
Związek Y to również 1,4-dipodstawiona pochodna benzenu. W pierwszej kolejności przeprowadzając alkilowanie Friedela-Craftsa benzenu stosując pierwszorzędowy bromek alkilu powstaje związek D o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{14}$, który jest achiralny i posiada rozgałęziony łańcuch. Następnie związek D poddaje się acylowaniu bezwodnikiem octowym otrzymując związek E (1,4-dipodstawiony benzen). W wyniku redukcji, np. borowodorkiem sodu lub wodorem na odpowiednim katalizatorze z E powstaje związek F, który w reakcji karbonylowania tlenkiem węgla (II) na katalizatorze palladowym daje związek Y. Związek Y posiada chiralny atom węgla, a formą aktywną biologicznie jest enancjomer S.

Tabletka Metafenu zawiera łącznie 525mg substancji czynnych. Zawartość związku Y w tabletkie Metafenu jest taka sama jak w tabletkie innego leku XXX, którego skład zbadano metodą miareczkowania alkacymetrycznego. Tabletkę leku XXX rozpuszczono w wodzie otrzymując roztwór o obj. 550cm^3 . Próbkę tego roztworu o obj. 50cm^3 miareczkowano wodnym roztworem NaOH o stężeniu 0,005 M wobec fenoloftaleiny. Zmiana barwy roztworu nastąpiła przy obj. NaOH równej $17,7\text{cm}^3$.

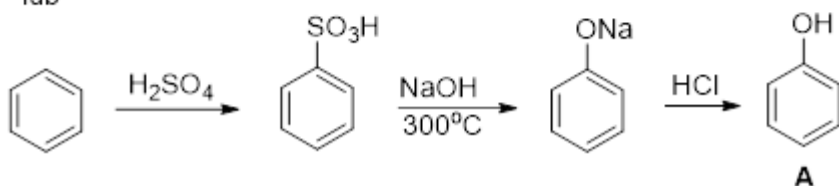
1. Podaj wzory półstrukturalne związków X, Y, A-F. Podaj nazwy systematyczne lub zwyczajowe związków X, Y A-F. (8 pkt)
2. Podaj schematy wszystkich wymienionych w tekście reakcji z dokładnymi warunkami i produktami ubocznymi. (10 pkt)
3. Narysuj enancjomer S związku Y. (1 pkt)
4. Oblicz skład w mg tabletki Metafenu. (1 pkt)

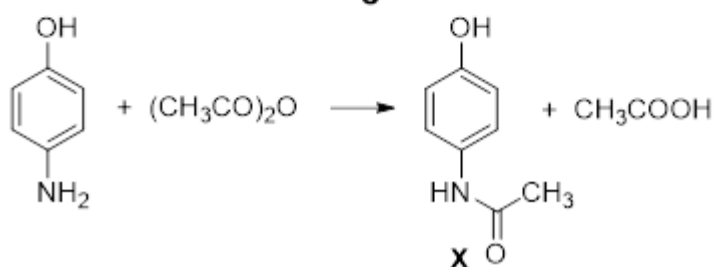
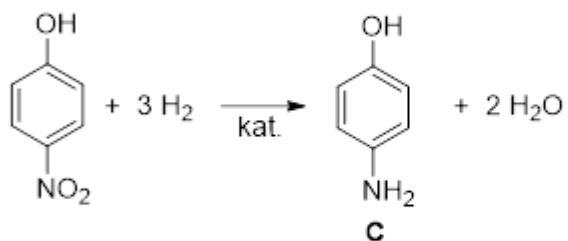
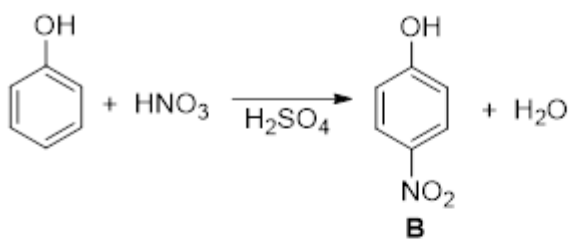
Rozwiązanie:

1.

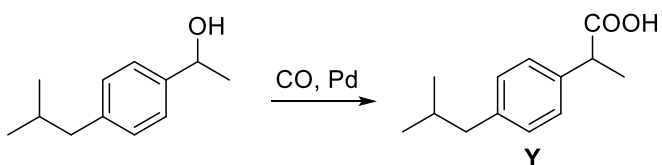
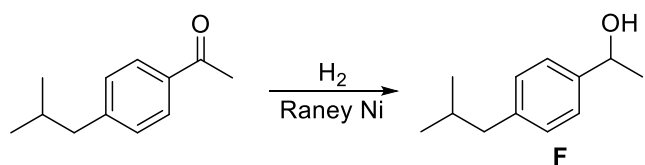
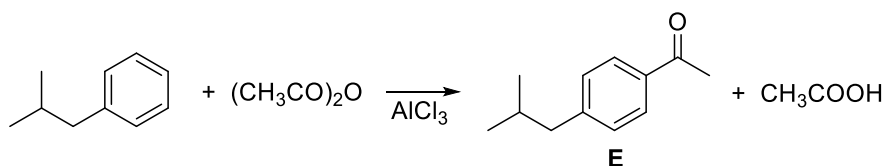
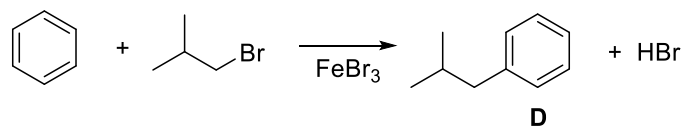


lub





2.



W punktacji uwzględniano również związki po przegrupowaniu karbokationu.

X *N*-(4-hydroksyfenylo)acetamid (paracetamol)

Y kwas 2-[4-(2-metylopropylo)fenylo]propanowy (ibuprofen)

A fenol

B 4-nitrofenol

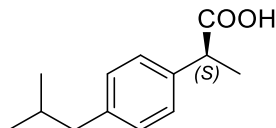
C 4-aminofenol

D (2-metylopropylo)benzen (izobutylobenzen)

E 1-(4-izobutylofenylo)etan-1-on (4'-izobutyloacetofenon)

F 1-(4-izobutylofenylo)etanol (1-[4-(2-metylopropylo)fenylo]etanol)

3.



4.

$$n_{\text{NaOH}} = C_m \times V = 0,005 \text{ mol/dm}^3 \times 0,0177 \text{ dm}^3 = 8,85 \times 10^{-5} \text{ mola}$$

$$n_{\text{NaOH}} = n_Y$$

$$50 \text{ cm}^3 - 8,85 \times 10^{-5} \text{ mola}$$

$$550 \text{ cm}^3 - z$$

$$z = 9,735 \times 10^{-4} \text{ mola}$$

$$M_Y = 206 \text{ g/mol}$$

$$m = 9,735 \times 10^{-4} \text{ mola} \times 206 \text{ g/mol} = 0,200 \text{ g} = 200 \text{ mg}$$

tabletki Metafenu = 200 mg ibuprofenu i 325 mg paracetamolu

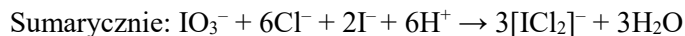
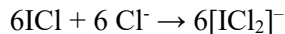
Zadanie D (20 pkt)

Na zmiareczkowanie 0,1000 g tetrajodku cyny, który wprowadzono do kolby stożkowej ze szlifem i dodano 10 cm³ chloroformu ($d = 1,49 \text{ g/cm}^3$) oraz 20 cm³ stężonego HCl, zużyto 12,9 cm³ wodnego roztworu 0,0250 M jodanu(V) potasu. Podczas miareczkowania warstwa organiczna staje się najpierw intensywnie fioletowa, następnie jej barwa staje się mniej intensywna, a jednocześnie warstwa wodna przyjmuje barwę czerwono-brązową. W trakcie zbliżania się do PR intensywność barwy warstwy wodnej maleje aż do całkowitej jej zaniku. Produktami pośrednimi miareczkowania są fluorowce, a produktem końcowym miareczkowania jest monoanion międzyhalogenowy.

1. Chloroform i woda nie mieszają się. Określ, która warstwa będzie górną warstwą. (1,5 pkt)
2. Zapisz wszystkie reakcje zachodzące podczas miareczkowania. Dla reakcji redoks podaj odpowiednie reakcje połówkowe. (6 pkt)
3. Określ, dlaczego w trakcie miareczkowania warstwa organiczna najpierw ulega zabarwieniu na kolor fioletowy a następnie odbarwieniu. Co odpowiada za fioletową barwę warstwy organicznej? (2 pkt)
4. Oblicz zawartość jodków w tetrajodku cyny, wyraż ją w % i porównaj z wartością teoretyczną. (4 pkt)
5. Przeprowadzono badanie właściwości soli cyny(IV). W tym celu do wodnego roztworu soli Sn(IV) dodano zasady sodowej do momentu wystąpienia białego osadu. Osad ten zanikał zarówno po dodaniu nadmiaru zasady sodowej jak i po dodaniu kwasu solnego. Zapisz odpowiednie reakcje: strącania osadu oraz jego roztwarzania w kwasie zasadzie. Określ właściwości kwasowo-zasadowe (Sn(IV)). (3,5 pkt)
6. Na podstawie metody VSEPR określ strukturę anionu międzyhalogenowego będącego końcowym produktem reakcji. (3 pkt)

Rozwiązanie

1. Gęstość chloroform jest większa, więc będzie warstwą dolną.



3. Barwa fioletowa pochodzi od jodu, który w trakcie reakcji się najpierw pojawia, a potem zanika (czemu towarzyszy zanik barwy – odbarwienie warstwy organicznej).

4. Zawartość teoretyczna:

$$M(\text{SnI}_4) = 626.3 \text{ g/mol}$$

$$\%_{\text{I}} = 100\% \cdot (4 \cdot 126.9) / 626.3 = 81.05\%$$

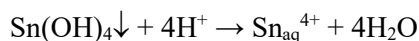
Na podstawie miareczkowania:

1 mol jodanu – 2 mole jodków

$$C \cdot V = m / M(\text{I})$$

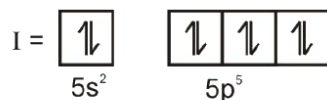
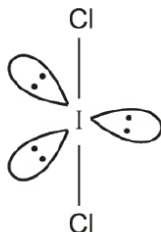
$$m_{\text{I}} = 2CV M(\text{I}) = 2 \cdot 0.0250 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0.0129 \text{ dm}^3 \cdot 126.9 \text{ g/mol} = 0.0818 \text{ g}$$

$$\%_{\text{eI}} = m_{\text{I}} / m = (0.0818 / 0.1000) \cdot 100\% = 81.8\%$$



Właściwości amfoteryczne

6. ICl_2^- posiada 22 elektrony, a więc należy do typu AX_2E_3 . Na tej podstawie można przewidzieć, że budowa będzie się wywodziła z bipiramidy trygonalnej z liniowo położonymi atomami chloru.



Zadanie E (20 pkt)

Do 1 dm³ roztworu zawierającego mieszaninę kationów X⁺, Y²⁺, Z²⁺ każdy o stężeniu 0,1 mol/dm³, dodawano porcjami roztwór KI o stężeniu 0,1 mol/dm³.

Opierając się na poniższych danych i odpowiednich obliczeniach (oraz pomijając zjawiska współstrącania, adsorpcji czy zmiany mocy jonowej roztworów)

a) oblicz iloczyny rozpuszczalności, (5 pkt)

b) porównaj rozpuszczalności soli (3 pkt)

c) oblicz stężenie [I⁻] niezbędne do wytrącenia poszczególnych soli. (12 pkt)

Przyjmij, że pK_{so}(XI) = 16,0; rozpuszczalność YI₂ s = 1,36 · 10⁻³ mol/dm³; a ZI₂ 0,98g/100gH₂O.

Propozycja rozwiązania

a)

$$pK_{so}(XI) = 16,0 \rightarrow K_{so} = 10^{-16}$$

$$K_{so}(YI_2) = 4s^3 = 10^{-8}$$

$$K_{so}(ZI_2) = 4s^3 \text{ gdzie } s = (9,8/M \text{ mol/dm}^3)$$

Przy założeniu d = 1 g/cm³

b)

$$s(XI) = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

$$s(YI_2) = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

s(ZI₂) = 9,8/M mol/dm³ (gdzie M – masa molowa), jest to największa rozpuszczalność gdyż nie istnieje pierwiastek o masie molowej, która spowoduje, że $9,8/M \leq 1,36 \cdot 10^{-3}$

c) Stężenie [I⁻] niezbędne do osiągnięcia nasycenia roztworu:

$$\text{Dla XI: } [I^-] = \frac{10^{-16}}{0,1} = 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{Dla YI}_2: \text{zacznie strącać się jako 2-gi, wówczas } [Y^{2+}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3, \text{ więc } [I^-] = \sqrt{\frac{10^{-8}}{0,05}} = 4,47 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Dla ZI₂: ZI₂ zacznie strącać się jako ostatni, mamy więc

$$[I^-] = \sqrt{\frac{10^{-P}}{0,025}} = 0,056 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}; \text{ gdzie } P = -\log\left(4 \left(\frac{9,8}{M}\right)^3\right)$$

Uwaga: z powodu podania niespójnych informacji dotyczących soli pierwiastka Z w ocenie rozwiązań zdecydowano nie uwzględniać obliczeń dla soli Z, tj. oceniano obliczenia tylko dla mieszaniny X⁺ i Y²⁺.
Punktację przeliczono na 20 pkt.