



XXXV Konkurs Chemiczny – I etap



Warszawa, listopad 2019

Zadanie 1. (8 punktów)

Przedstaw na papierze milimetrowym wykres pH roztworu kwasu solnego, obliczonego z uwzględnieniem i bez uwzględniania autoprotolizy wody w funkcji ujemnego logarytmu stężenia tego kwasu, $\text{pH} = f(-\log(c_{\text{HCl}}))$. Wykres wykonaj uwzględniając co najmniej po sześć punktów w zakresie stężeń kwasu od 10^{-5} do $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Oblicz i zaznacz na wykresie stężenie kwasu, przy którym błąd względny wyznaczenia jego pH bez uwzględnienia autoprotolizy wody przekroczy 5%.

Zadanie 2 (8 punktów)

Do $900,0 \text{ cm}^3$ roztworu zawierającego $0,010$ mola jonów Zn^{2+} dodawano kroplami roztwór KCN. Po dodaniu nadmiaru czynnika strącającego rozpuścił się cały, wytrącony osad. Otrzymano $1,0 \text{ dm}^3$ roztworu. Oblicz, jakie było stężenie wolnego liganda w otrzymanym roztworze oraz stężenie dodawanego roztworu KCN.

$$pK_{\text{so Zn(CN)}_2} = 15,5; \log\beta_4 [\text{Zn(CN)}_4^{2-}] = 16,7;$$

Zadanie 3. (8 punktów)

Przygotowano $150,0 \text{ cm}^3$ $0,050 \text{ M}$ roztworu AgNO_3 , w którym rozpuszczono $0,375$ mola azotanu(V) amonu. W roztworze zanurzono referencyjną nasyconą elektrodę chlorosrebrową oraz blaszkę srebrną.



SEM tak zbudowanego ogniwa zmierzona w temperaturze 25°C wynosi $0,525 \text{ V}$. Po wkropleniu do roztworu $50,0 \text{ cm}^3$ stężonego roztworu amoniaku i uzupełnieniu objętości wodą destylowaną do objętości $250,0 \text{ cm}^3$ otrzymano roztwór o $\text{pH} = 9,31$. Potencjał ogniwa zmniejszył się o $0,466 \text{ V}$. Oblicz stałą trwałości tworzącego się kompleksu diaminasrebra $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, zakładając, że stężenie innych aminakompleksów jest pomijalne. $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $pK_{\text{b NH}_3} = 4,75$

Standardowe potencjały elektrod w temperaturze 25°C wynoszą: $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0,222 \text{ V}$

Zadanie 4 (10 punktów)

Do kolby miarowej o pojemności $250,0 \text{ cm}^3$ wprowadzono $100,0 \text{ cm}^3$ kwasu fosforowego(V) o stężeniu $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $28,30 \text{ g}$ stałej soli Na_2HPO_4 . Całość dokładnie wymieszano i uzupełniono wodą do kreski otrzymując $250,0 \text{ cm}^3$ roztworu buforowego. Oblicz: a) pH otrzymanego roztworu, b) zakładając, że objętość nie uległa zmianie, pH tego buforu po dodaniu do niego $1,0 \text{ cm}^3$ $10,0 \text{ M}$ kwasu solnego, c) pH i stężenia wszystkich jonów obecnych w wyjściowym roztworze kwasu fosforowego(V) o stężeniu $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stałe dysocjacji kwasu fosforowego(V) wynoszą kolejno: $pK_{\text{a}1} = 2,15$, $pK_{\text{a}2} = 7,20$, $pK_{\text{a}3} = 12,34$.

$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$: Na – 22,99, H – 1,01, O – 16,00, P – 30,97

Zadanie 5. (10 punktów)

W fazie gazowej kwas octowy ulega dimeryzacji z utworzeniem stosunkowo trwałych cząsteczek $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ stabilizowanych wiązaniami wodorowymi. Jeśli do reaktora o objętości 1 dm^3 wprowadzimy $9,385 \cdot 10^{-5}$ mola gazowego kwasu octowego w formie monomerycznej, to w momencie ustalenia się stanu równowagi dla pewnej temperatury T stężenia molowe monomerów i dimerów kwasu będą sobie równe. Oblicz:

(a) jaki procent kwasu octowego ulegnie przekształceniu w dimer jeśli do tego samego reaktora i w tej samej temperaturze wprowadzimy $0,0010$ mola gazowego kwasu octowego w formie monomerycznej

(b) jakie będą stężenia molowe monomerów i dimerów kwasu w stanie równowagi w tym reaktorze w temperaturze T , jeśli przed jego osiągnięciem stwierdzono, że stężenie dimerów $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ wynosi $8,275 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a stężenie monomerycznego CH_3COOH wynosi $3,923 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Zadanie 6. (10 punktów)

W wyniku spalania 1,0142g pewnego związku boru w tlenie wydzielono 2,4478 g tlenku boru B_2O_3 , a ciśnienie otrzymanej mieszaniny tlenku węgla(IV) i pary wodnej o temperaturze 393,0 K w zamkniętym reaktorze o objętości $1,50 \text{ dm}^3$ było równe 1,225 bara. Określ stechiometrię badanego związku i zaproponuj jego możliwą budowę wiedząc, że może on występować w formie trzech izomerów geometrycznych. Narysuj je oraz zapisz równanie przeprowadzonej reakcji spalania. Przy rozwiązaniu zadania pomocne może być skorzystanie z reguł Wade'a. $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H – 1,01, B – 10,81, C – 12,01, O – 16,00, $R = 8,31451 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Zadanie 7 (10 punktów)

W procesie metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej (MOCVD) otrzymano azotek glinowo-galowy $Al_xGa_{(1-x)}N$ w postaci cienkiej warstwy osadzonej na podłożu krzemowym wykonanym z okrągłego wafla o średnicy 200,0 mm, którego masa po procesie wzrosła o 133,70 mg. Stwierdzono, że w reakcji zachodzącej w fazie gazowej pomiędzy trimetyloglinem i trimetylogalem a amoniakiem 80,0% powstającego azotku osadziło się na waflu, a w całym procesie powstało $149,38 \text{ cm}^3$ metanu w przeliczeniu na warunki normalne. Wyznacz skład otrzymanej warstwy, a także oszacuj jej gęstość i grubość zakładając, że poszczególne atomy pierwiastków budujące warstwę zajmują średnio objętość około $11,7 \text{ \AA}^3$.

$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H – 1,01, N – 14,01, C – 12,01, Al – 26,98, Ga – 69,72

Zadanie 8. (11 punktów)

Oblicz maksymalne stężenie jonów żelaza(II), przy jakim z wodnego roztworu siarkowodoru o stężeniu $1,50\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, którego pH doprowadzono do wartości równej a) 4,5, b) 6,5 c) 8,5 nie będzie jeszcze wytrącał się osad FeS. Jakie teoretyczne pH musiałby mieć roztwór o takim stężeniu H_2S , aby zamiast FeS jako pierwszy wytrącił się osad wodorotlenku żelaza(II)?

$pK_{SO} \text{ FeS} = 17,20$; $pK_{SO} \text{ Fe(OH)}_2 = 17,31$; $pK_{a1} \text{ H}_2\text{S} = 7,05$; $pK_{a2} \text{ H}_2\text{S} = 12,89$

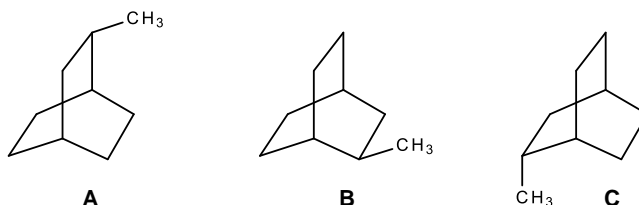
Zadanie 9 (7 punktów)

Pewien kwas organiczny poddano działaniu chlorku tionyłu, a otrzymany produkt potraktowano amoniakiem. Uzyskany związek X poddano reakcji z podbrominem sodu otrzymując Y. Związek Y ogrzany z jodkiem metylu (użyty w nadmiarze) tworzy sól, która ulega degradacji Hofmanna z utworzeniem 2-metylopropenu. Warunki zadania spełniają dwa kwasy. Podaj ich budowę i zapisy reakcji.

Zadanie 10 (9 punktów)

Rozwiąż następujące problemy stereochemiczne:

a) Które z poniższych wzorów przedstawiają ten sam związek? Czy jest on chiralny? Zalecamy zbudowanie modeli z plasteliny i zapalek.



b) Narysuj wszystkie izomery dichlorocyklopropanu, uwzględniając stereochemię. Znajdź wszystkie pary enancjomerów i diastereoizomerów.

Zadanie 11 (8 punktów)

W reakcji 2,2-dimetylocykloheksanolu z wodnym roztworem kwasu siarkowego powstają dwa izomeryczne cykliczne produkty, nie zawierające tlenu. Jakie to produkty i jak powstają?

Zadanie 12 (9 punktów)

Jak z izopropanolu i związków organicznych zawierających maksymalnie dwa atomy węgla oraz dowolnych reagentów nieorganicznych otrzymać 3-amino-2,6-dimetyloheptan?

Zadanie 13 (8 punktów)

Zaproponuj syntezę (Z)-5-bromopent-2-enu ze związków organicznych zawierających maksymalnie dwa atomy węgla i dowolnych reagentów nieorganicznych.

Zadanie 14 (12 punktów)

Jak z benzenu i dowolnych innych reagentów możliwie jednoznacznie otrzymać:

a) 1-bromo-2-propylobenzen, b) 1,3-dibromo-2-fluorobenzen, c) 1-deutero-3etylobenzen?

Zadanie 15 (10 punktów)

Jak z *t*-butanolu i dowolnych innych reagentów otrzymać:

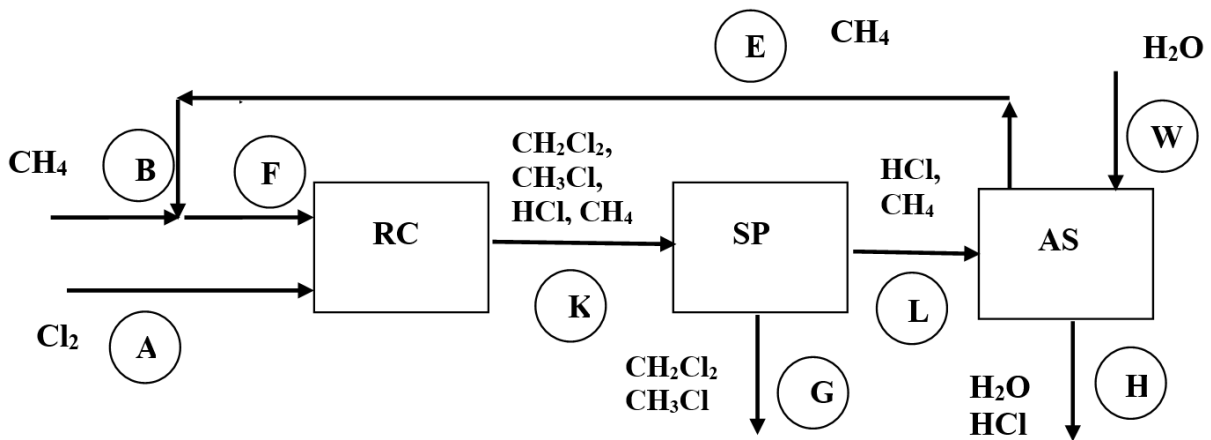
a) keton *t*-butylowometylowy, b) *t*-butyloaminę?

Zadanie 16 (12 punktów)

Korzystając z dowolnego podręcznika zapoznaj się z mechanizmem annelacji Robinsona na przykładzie reakcji cykloheksanonu z butenonem, prowadzonej wobec wodnego roztworu NaOH. Można przedstawić alternatywny mechanizm, w myśl którego pierwszym aktem reakcji jest kondensacja aldolowa z udziałem cykloheksanonu i karboanionu tworzącego się z butenonu (kwasowości obu ketonów są zbliżone). Przedstaw ten mechanizm.

Zadanie 17 (10 punktów)**Otrzymywanie chlorku metylu**

Chlorek metylu i dichlorometan otrzymuje się przez chlorowanie metanu. Proces prowadzi się w temperaturze 480-510 °C w instalacji cyrkulacyjnej. Do obiegu doprowadza się metan (strumień B) oraz gazowy chlor (strumień A). Proces chlorowania metanu prowadzi się stosując nadmiar metanu w stosunku do chloru, aby cały chlor przereagował.



W reaktorze powstaje CH_3Cl , CH_2Cl_2 , HCl i H_2O . W skraplaczu (SP) następuje całkowite wydzielenie CH_3Cl i CH_2Cl_2 (strumień G). W absorberze AS następuje całkowite wydzielenie HCl , a metan zawracany jest do reaktora (strumień E).

Stożenie przemiany metanu w chlorek metylu (x) definiowany jest następująco:

$$x = \frac{W_K[\text{CH}_3\text{Cl}]}{W_F[\text{CH}_4]}; \quad 0 \leq x \leq 1$$

Stożenie przemiany metanu w CH_2Cl_2 (y) definiowany jest następująco:

$$y = \frac{W_K[\text{CH}_2\text{Cl}_2]}{W_F[\text{CH}_4]}; \quad 0 \leq y \leq 1$$

Wydajność procesu przetwarzania metanu w chlorek metylu (η) definiowana jest jako stosunek produkowanego chlorku metylu (strumień G) do strumienia wprowadzanego metanu (strumień B).

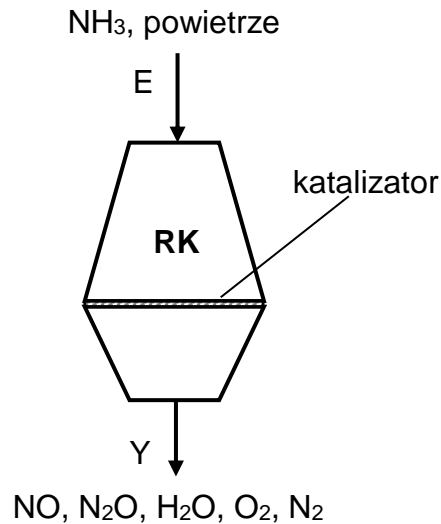
$$\eta = \frac{W_G[\text{CH}_3\text{Cl}]}{W_B[\text{CH}_4]}$$

Przyjmując za podstawę bilansu 1 kmol/s strumienia metanu ($W_B = 1 \text{ kmol/s}$) oblicz: zależność η od x i y ($\eta = f(x,y)$).

Zadanie 18 (10 punktów)

Utlenianie amoniaku

Pierwszym etapem procesu wytwarzania kwasu azotowego(V) jest katalityczne utlenianie amoniaku tlenem w mieszaninie z powietrzem w celu otrzymania tlenków azotu. Proces ten prowadzi się w reaktorze przepływowym RK pod zwiększonym ciśnieniem. W procesie stosuje się katalizator w postaci wielowarstwowego pakietu siatek wykonanych z cienkich drutów ze stopów platyny z rodem.



Stosując odpowiednie warunki procesu: katalizator, temperaturę i czas przebywania reagentów w stanie reakcji, uzyskuje się zadowalający stopień przemiany NH₃ w NO (0,95 – 0,98). Pozostała część amoniaku utlenia się do N₂, a częściowo także do N₂O. W temperaturze poniżej 1000 °C rozkład NO do azotu i tlenu przebiega z niewielką szybkością. Głównymi składnikami mieszaniny produktów odprowadzanych z reaktora (tzw. gazów nitrozowych) są tlenki azotu, azot, tlen i para wodna.

Stopień przemiany amoniaku w NO w reaktorze RK $x = \frac{W_Y[\text{NO}]}{W_E[\text{NH}_3]}$ [mol/mol], a stopień przemiany

amoniaku w N₂O: $\frac{2W_Y[\text{N}_2\text{O}]}{W_E[\text{NH}_3]} = 0,02$ [mol/mol]. Udział molowy tlenku azotu NO w strumieniu Y wynosi:

$a = \frac{W_Y[\text{NO}]}{W_Y}$ [mol/mol]. W powietrzu doprowadzonym do reaktora stosunek molowy azotu do tlenu:

$\frac{W_E[\text{N}_2]}{W_E[\text{O}_2]} = 3,76$ mol/mol. Zawartość pary wodnej w strumieniu wprowadzonym do reaktora wynosi

0,8 %mol. Przyjmując za podstawę bilansu natężenie strumienia reagentów E doprowadzanych do reaktora $W_E = 1000 \text{ kmol/h}$ wyznaczyć zależność $a = a(x)$.



Prace konkursowe prosimy nadsyłać do 7 lutego 2020 r. na adres:

Dziekanat Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tel. 022 629 5714, 022 234 7372

z dopiskiem „**Konkurs chemiczny**” na kopercie.

Prace powinny zawierać na pierwszej stronie napisane **czytelnie drukowanymi literami:**

Imię i nazwisko oraz rok nauki uczestnika

Imię i nazwisko nauczyciela oraz nazwę i adres szkoły oraz **wyraźnie** przyłożoną pieczęć szkoły

Prosimy także o umieszczenie rozwiązań każdego zadania na osobnej kartce, co ułatwi i przyspieszy sprawdzanie prac.

Materiały przygotowawcze, zadania konkursowe i dodatkowe informacje znajdują się na stronie www:
<http://konkurschemiczny.ch.pw.edu.pl>

W tym miejscu będą także umieszczane wyniki kolejnych etapów Konkursu i inne informacje.

