



XXXIX Konkurs Chemiczny – I etap



Warszawa, listopad 2023

Zadanie 1 (10 punktów)

Mieszaninę gazowego siarkowodoru i tlenku siarki(IV) przepuszczono przez trzy kolejne płuczki. W pierwszej płuczce przeznaczonej do ilościowego wychwytywania H_2S umieszczono $50,0 \text{ cm}^3 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Druga płuczka zawierała $50,0 \text{ cm}^3$ wodnego roztworu jodu o stężeniu $0,0446 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ utleniającego ditlenek siarki do jonów siarczanowych(VI). W ostatniej płuczce zawierającej $25,0 \text{ cm}^3$ tiosiarczanu sodu o stężeniu $0,125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ wychwytywano I_2 przedostający się z drugiego absorbera. Roztwór z pierwszej płuczki zakwaszono, dodano do niego $25,0 \text{ cm}^3$ $0,037 \text{ M}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utleniając całość powstającego siarkowodoru do wolnej siarki, a pozostały dichromian(VI) potasu zadano stałym jodkiem potasu użytym w nadmiarze. Na zmiareczkowanie powstałego jodu zużyto $12,6 \text{ cm}^3$ roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu $0,125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Roztwory w drugim i trzecim absorberze połączono, a na doreagowanie pozostałego jodu zużyto dodatkowo $4,55 \text{ cm}^3$ $0,125 \text{ M}$ roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Oblicz stężenia SO_2 i H_2S w mieszaninie wyrażone w mg/dm^3 przeliczone na warunki normalne oraz przedstaw jonowo równania zachodzących reakcji.

$\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: S – 32,07, H – 1,01, O – 16,00

Zadanie 2. (10 punktów)

Mieszaninę $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ uważa się za obiecującą alternatywę dla SF_6 do zastosowania w urządzeniach elektrycznych z izolacją gazową. Za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym stwierdzono, że w handlowym $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ występuje pewna ilość C_3HF_7 . Do zbadania rozkładu mieszaniny $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ w warunkach wielokrotnych wyładowań łukowych wprowadzono jej próbkę o masie $2,309 \text{ g}$ do reaktora o pojemności 2000 cm^3 , z którego usunięto wcześniej całe powietrze. Po wstępnym podgrzaniu do temperatury $327,4 \text{ K}$ zmierzone ciśnienie w reaktorze wynosiło 61752 Pa . Wyniki analizy mieszaniny poreakcyjnej pokazały, że w wyniku wyładowań trwających 30 minut powstają jedynie produkty gazowe, głównie CO , C_2F_6 , CF_3CN , C_2N_2 , i HCN , stopień przereagowania $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ wynosi $83,02 \%$, a w próbce gazów poreakcyjnych o masie $2,005 \text{ g}$ pobranej z reaktora oznaczona zawartość pierwiastkowego fluoru F jest równa $0,2421 \text{ g}$. Oblicz skład użytej do badań mieszaniny opartej na handlowym $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ wyrażoną w $\%_{\text{mas}}$.

$\text{M}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H – 1,01, C – 12,01, N – 14,00, O – 16,00, F – 19,90; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Zadanie 3 (12 punktów)

Trimetyloglin występujący w fazie gazowej w formie dimerów ulega częściowej dysocjacji do monomerycznych cząsteczek zgodnie z równaniem $\text{Me}_6\text{Al}_2 \leftrightarrow 2\text{Me}_3\text{Al}$. Zależność stałej ciśnieniowej równowagi tej reakcji (K_P/atm) od temperatury (T/K) opisuje wyrażenie w postaci: $\log K_P/\text{atm} = Z - W/T$. Uzupełnij poniższą tabelę, w której podano dla pewnych temperatur zmierzone równowagowe ciśnienie sumaryczne (P/mmHg), stopień dysocjacji (α), ułamek molowy formy monomerycznej (X_M) bądź jej prężność cząstkową (P_{iM}/mmHg) oraz podaj współczynniki Z i W w tym równaniu.

$t/^\circ\text{C}$	P/mmHg	α	X_M	P_{iM}/mmHg
66,78	92,52	0,02084		
69,75	104,63		0,043688	
78,70				7,95

Oblicz, w jakiej temperaturze stopień dysocjacji tej reakcji będzie równy $4,0 \%$, jeśli przyjmiemy, że zmianę równowagowego ciśnienia sumarycznego (P/mmHg) od temperatury t wyrażonej w $^\circ\text{C}$ opisuje wyrażenie w postaci:

$$\log P/\text{mmHg} = A - B/(t + C).$$

1 atm – 760 mmHg, 0°C – 273.15 K

Zadanie 4 (10 punktów)

Na stanowisku laboratoryjnym znajduje się komplet pipet jednmiarowych o pojemnościach 10,00, 20,00, 25,00 i 50,00 cm³, kolba miarowa o pojemności 250,0 cm³ oraz roztwory kwasu solnego o stężeniu 0,0300 mol·dm⁻³ i chlorku magnezu o stężeniu 0,0250 mol·dm⁻³. Zaproponuj, jak przy pomocy wymienionego sprzętu i obu roztworów przygotować 250,0 cm³ końcowego roztworu, którego siła jonowa będzie równa 0,012. Podaj objętości kwasu i soli, które należy dodać do kolby miarowej aby po uzupełnieniu wodą do kreski dały wynikowy roztwór, a następnie oblicz pH tego roztworu uwzględniając wpływ siły jonowej na zmianę współczynników aktywności jonów oksoniowych w tym roztworze.

Zadanie 5. (15 punktów)

Podobnie jak w przypadku równowag kwasowo-zasadowych układy redoks można przedstawić za pomocą diagramów stężeń jonów w funkcji potencjału ($\log c_i = f(E)$). Załóżmy, że w pewnym półogniwie redoks występują jedynie heksaakwa jony żelaza(II) i (III), a potencjał tego układu opisuje wyrażenie Nernsta w postaci $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log(c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}})$, gdzie $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$. Przyjmując, że całkowite stężenie żelaza w roztworze jest sumą stężeń poszczególnych form ($c_{\text{Fe}} = c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{Fe}^{2+}}$) i wstawiając do powyższego równania Nernsta wyprowadź wyrażenie opisujące logarytm stężenia każdego z jonów żelaza w funkcji logarytmu całkowitego stężenia Fe i potencjału układu: $\log c_{\text{Fe}^{3+}} = f(\log c_{\text{Fe}}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})$ i $\log c_{\text{Fe}^{2+}} = f(\log c_{\text{Fe}}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})$. Można przyjąć, że przy potencjale $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} < E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ stężenie jonów Fe²⁺ jest praktycznie równe całkowitemu stężeniu żelaza, $\log c_{\text{Fe}^{2+}} = \log c_{\text{Fe}}$, a przy potencjale $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ $\log c_{\text{Fe}^{3+}} = \log c_{\text{Fe}}$. Pozostałe obszary, powyżej $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ dla jonów Fe²⁺ i poniżej $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ dla jonów Fe³⁺ opisują wyprowadzone wcześniej zależności.

Na podstawie powyższych informacji przedstaw na papierze milimetrowym na jednym wykresie zależności logarytmów stężenia jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ w funkcji potencjału układu, $\log c_{\text{Fe}^{3+}} = f(E)$ i $\log c_{\text{Fe}^{2+}} = f(E)$ w zakresie potencjałów od -0,50 do 2,0 V dla całkowitego stężenia żelaza $c_{\text{Fe}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Zadanie 6 (18 punktów)

Do kolby dodano 68,0 cm³ roztworu cytrynianu trisodowego o stężeniu 0,100 mol·dm⁻³ oraz 32,0 cm³ roztworu kwasu cytrynowego o takim samym stężeniu, a następnie pozostałą objętość uzupełniono wodą destylowaną otrzymując 1000,0 cm³ roztworu **A** o końcowym pH równym 5,36.

- (i) oblicz stężenia molowe wszystkich form kwasu cytrynowego obecnych w roztworze **A**;
- (ii) oblicz pH analogicznie przygotowanego roztworu **B**, do sporządzenia którego użyto 85,6 cm³ roztworu cytrynianu trisodowego oraz 14,4 cm³ kwasu cytrynowego o stężeniach 0,100 mol·dm⁻³;
- (iii) oblicz objętości roztworów cytrynianu trisodowego oraz kwasu cytrynowego o stężeniach 0,100 mol·dm⁻³ potrzebne do sporządzenia 1000,0 cm³ roztworu **C** o pH równym 5,45.

(Możesz zaniedbać autodysocjację wody, ale zwróć uwagę na bliskie położenie kolejnych stałych dysocjacji kwasu. W razie potrzeby rozwiązywania równań wyższego rzędu wykorzystaj odpowiednie kalkulatory lub oprogramowanie)

Stałe dysocjacji kwasu cytrynowego wynoszą kolejno: $pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,76$, $pK_{a3} = 6,40$

Zadanie 7 (8 punktów)

Zaproponuj syntezę 2-allylo-1-metylocykloheksanolu z cykloheksanonu i dowolnych reagentów.

Zadanie 8 (12 punktów)

W reakcji benzaldehydu (1 mol) z cyjankiem sodu (0,01 mola) powstaje związek **A** (C₁₄H₁₂O₂). W tej samej reakcji, prowadzonej dodatkowo w obecności jednego mola akrylanu metylu (estru metylowego kwasu propenowego) powstaje związek **B** (C₁₁H₁₂O₃). Podaj wzory **A** i **B**, przedstaw mechanizm obu procesów.

Zadanie 9 (10 punktów)

Stosując płaskie wzory klinowe narysuj: a) *cis*-1,4-dimetylocykloheksan i jego odbicie lustrzane. Jaka zachodzi między nimi relacja? b) (2*R*,3*S*)-2,3-dichloropentan, jego enancjomer i jego diastereoizomery; c) stereoizomery 3-bromo-6-metylocykloheks-1-enu.

Zadanie 10 (10 punktów)

Jak z cykloheksano-1,3-dionu i dowolnych innych reagentów otrzymać jednoznacznie 4-etylocykloheksano-1,3-dion? Przedstaw komentarz do rozwiązania.

Zadanie 11 (8 punktów)

W jakiej pozycji musi znajdować się chlor w chloronitrobenzenie, aby mogło zajść jego podstawienie reagentem nukleofilowym? Uzasadnij odpowiedź.

Zadanie 12 (9 punktów)

Jak z cykloheksanu jako jedyne substratu organicznego i dowolnych reagentów nieorganicznych otrzymać cykloheksylometyloaminę (cyklo-C₆H₁₁)CH₂NH₂?

Zadanie 13 (8 punktów)

Zaproponuj syntezę 3-propyloaniliny z benzenu i dowolnych innych reagentów.

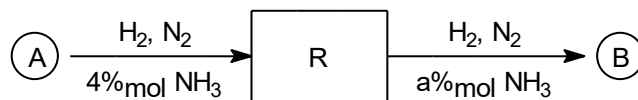
Zadanie 14 (10 punktów)

Jak z bromocykloheksanu i dowolnych innych reagentów otrzymać: a) 1-metylocykloheksen; b) 2-cykloheksyloetanol; c) 1-bromo-1-etylocykloheksan; d) cykloheksylometanol (podaj dwa sposoby)?

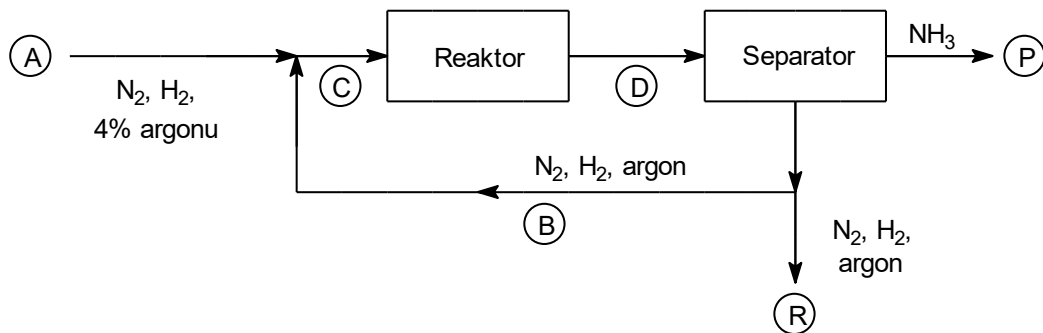
Zadanie 15 (10 punktów)

Do reaktora syntezy amoniaku wprowadza się strumień gazu zawierający 4% mol NH₃, wodór i azot. Stosunek molowy wodoru do azotu wynosi 2,9 ($W_A[H_2]/W_A[N_2] = 2,9$). Na wyjściu z reaktora zawartość amoniaku i wodoru wynosi odpowiednio a i b % mol. Przyjmując za podstawę bilansu strumień gazu W_A wynoszący 100 kmol/h oblicz zależność $a = f(x)$ i $b = f(x)$, gdzie x – stopień przemiany wodoru w amoniak.

$$x_{H_2 \rightarrow NH_3} = \frac{W_A[H_2] - W_B[H_2]}{W_A[H_2]}$$

**Zadanie 16 (10 punktów)**

Syntezę amoniaku prowadzi się w instalacji cyrkulacyjnej przedstawionej na rysunku.



Gaz syntezowy (strumień A) zawiera 4 % mol. argonu. Stosunek molowy wodoru do azotu w strumieniu A wynosi 3,1 ($W_A[H_2]/W_A[N_2] = 3,1$). Stosunek strumienia zawracanego B do strumienia A wynosi m ($W_B/W_A = m$). Wydajność procesu obliczana jako stosunek:

$$\frac{3W_P[NH_3]}{2W_A[H_2]} \text{ wynosi } 0,95$$

Przyjmując za podstawę bilansu 100 kmoli/h strumienia A obliczyć zależność m od stopnia przemiany wodoru w reaktorze ($m = f(x)$).



Prace konkursowe prosimy nadsyłać do 15 marca 2024 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.

