



XIX Konkurs Chemiczny — II etap



Warszawa, 26 marca 2004

Za każde zadanie można otrzymać 10 punktów (maksymalnie można uzyskać 50 punktów).

Zadanie 1

Zmieszano równe objętości wodnych roztworów:

- (i) kwasu octowego o stężeniu molarnym 5,55 (mol na 1 kg wody) i gęstości 1,0326 g/cm³
- (ii) wodorotlenku sodu o ułamku molowym $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ i gęstości 1,0348 g/cm³

Oblicz stopień dysocjacji wody w otrzymanym roztworze. $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,8$

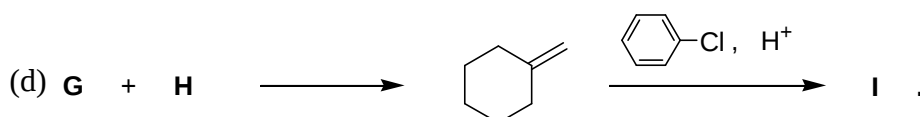
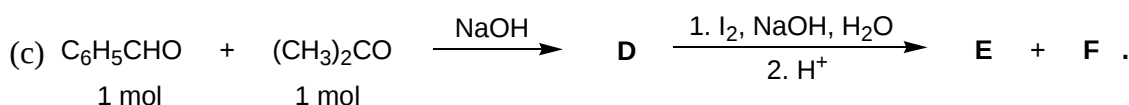
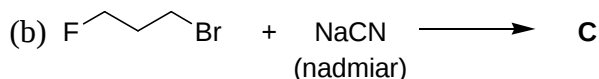
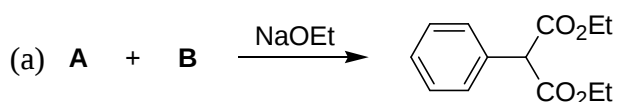
Zadanie 2

- A. W nasyconym wodnym roztworze siarczku srebra, Ag_2S , rozpuszczona sól stanowi $6,2147 \times 10^{-16} \%$ masy roztworu. Jak zmieni się rozpuszczalność siarczku srebra, gdy do 1 dm³ tego roztworu dodamy 50 g siarczku sodu, Na_2S ? Przyjmujemy, że objętość roztworu nie zmieni się.
- B. Zmieszano 400 cm³ 0,25 molowego roztworu azotanu srebra, AgNO_3 , z 60 g 5,5% roztworu siarczku sodu i rozcieńczono do objętości 1 dm³. Strącony osad odsączono, przemyto wodą i rozpuszczono w gorącym rozcieńczonym kwasie azotowym, HNO_3 . W reakcji wydzielą się siarka oraz gaz, którego gęstość w warunkach normalnych wynosi 1,3395 g/dm³.
- (i) Ustal, na podstawie obliczeń, jaki to gaz.
 - (ii) Napisz równanie reakcji – jonowo i cząsteczkowo.
 - (iii) Oblicz objętość wydzielonego gazu (w warunkach normalnych).

Masy at.: C – 12,0111; O – 15,9994; H – 1,00797; Na – 22,9898; N – 14,0067; Ag – 107,8682; S – 32,066

Zadanie 3

Uzupełnij równania reakcji:

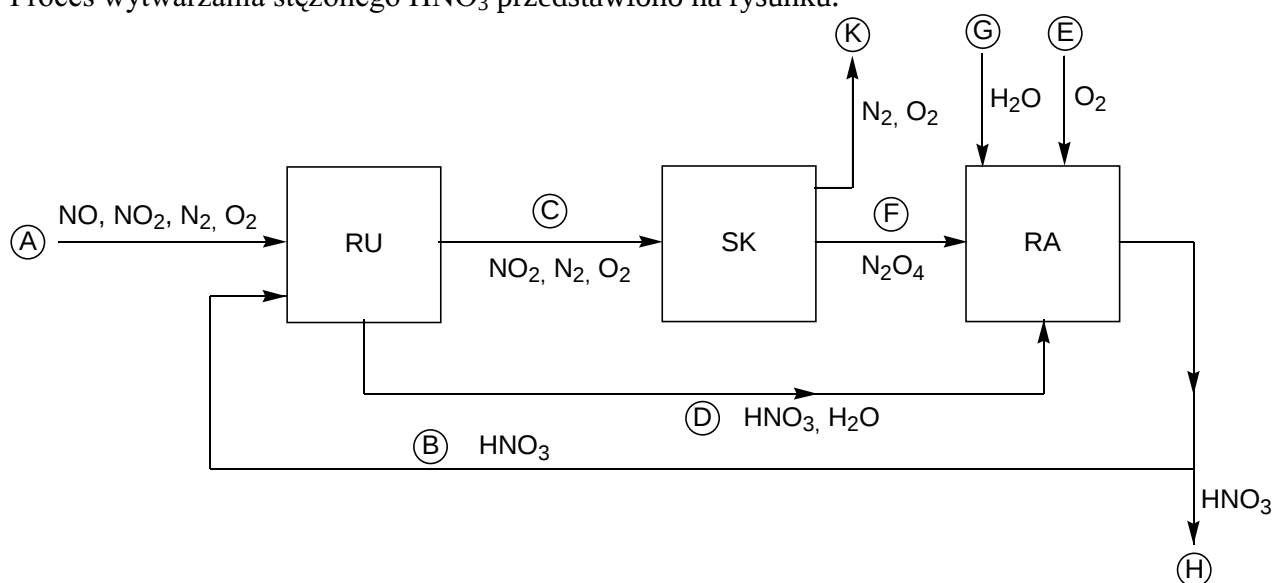


Zadanie 4

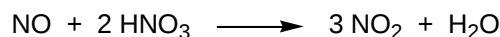
W nazwie systematycznej ketonu o wzorze sumarycznym $C_5H_{10}O$ występuje tylko jeden lokant (jedna cyfra). Keton ten w reakcji Wittiga z ylidem, wytworzonym z bromku trifenylopropylofosfoniowego, tworzy dwa diastereoizomeryczne produkty. Jaki to keton? Uzasadnij odpowiedź.

Zadanie 5

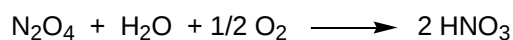
Proces wytwarzania stężonego HNO_3 przedstawiono na rysunku.



Surowcami są tlenki azotu (NO i NO_2) wprowadzane do reaktora utleniania RU w strumieniu **A** wraz z tlenem i azotem, tlen (strumień **E**) i woda (strumień **G**). W reaktorze RU zachodzi utlenianie NO do NO_2 100-procentowym HNO_3 wg reakcji:



Tlen i azot znajdujące się w strumieniu **A** nie biorą udziału w reakcji ($W_A[O_2] = W_K[O_2]$ i $W_A[N_2] = W_K[N_2]$). Nieprzereagowany w reaktorze RU kwas azotowy wraz z powstałą wodą odprowadza się do reaktora-autoklawu RA (strumień **D**). Gaz opuszczający reaktor RU (strumień **C**) zawiera NO_2 , N_2 i O_2 . W skraplaczu SK w obniżonej temperaturze skrapla się NO_2 i powstały N_2O_4 przesyła (strumień **F**) do reaktora-autoklawu RA. W reaktorze RA zachodzi reakcja



Produktem procesu w reaktorze-autoklawie RA jest stężony HNO_3 (100%), którego część odprowadzana jest z układu (strumień **H**), a pozostała część (strumień **B**) kierowana jest do utleniania NO w reaktorze RU.

Przyjmując

$$y = \frac{W_D[HNO_3]}{W_D[HNO_3] + W_D[H_2O]}, \quad 0 \leq y \leq 1 \quad v = \frac{W_B[HNO_3]}{W_H[HNO_3]}, \quad v \geq 0 \quad u = \frac{W_A[NO]}{W_A[NO] + W_A[NO_2]}, \quad 0 \leq u \leq 1$$

wyznacz zależność $y = f(v, u)$. Obliczenia należy wykonać przyjmując, że produkcja kwasu azotowego (strumień **H**) wynosi 1 kmol/s.

Rozwiązania zadań II etapu XIX Konkursu Chemicznego

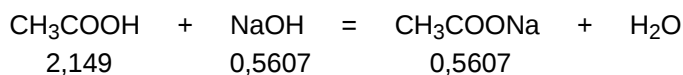
Zadanie 1

(i) $m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 516,3000 \text{ g}$

$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2,149 \text{ moli}$

(ii) $m_{\text{NaOH}} = 517,4000 \text{ g}$

$n_{\text{NaOH}} = 0,5607 \text{ mola}$



Bufor: $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2,149 - 0,5607 = 1,5883 \text{ mola}$
 $n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,5607 \text{ mola}$

$\text{pH} = 4,8 - \lg(1,5883/0,5607) = 4,35$

$[\text{OH}^-] = 10^{-9,65} \text{ mol/dm}^3$

masa roztworu: 1033,7000 g; masa wody: 892,3219 g
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 49,5314 \text{ mol (w } 1 \text{ dm}^3\text{)}$

$\alpha = 4,52 \times 10^{-12}$

Zadanie 2

A.

W 1 dm^3 roztworu (1000 g) masa rozpuszczonego siarczku wynosi: $m_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,2147 \times 10^{-15} \text{ g}$

rozpuszczalność siarczku $r_{\text{Ag}_2\text{S}}^1 = 6,2147 \times 10^{-15} / 247,8040 = 2,5079 \times 10^{-17} \text{ mol/dm}^3$



$K_r = 4 (2,5079 \times 10^{-17})^3 = 6,309 \times 10^{-50}$

$[\text{S}^{2-}] = 50/78,0436 = 0,6407 \text{ mol/dm}^3$

$K_r = [\text{Ag}^+]^2 \times 0,6407 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 3,138 \times 10^{-25} \text{ mol/dm}^3$

rozpuszczalność siarczku po dodaniu Na_2S $r_{\text{Ag}_2\text{S}}^2 = \frac{1}{2} \times 3,138 \times 10^{-25} = 1,569 \times 10^{-25} \text{ mol/dm}^3$

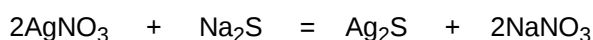
Rozpuszczalność siarczku srebra zmaleje $1,598 \times 10^8$ razy.

B.

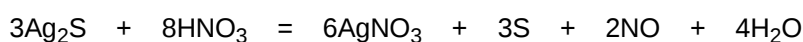
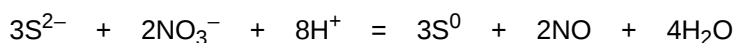
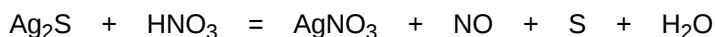
$n_{\text{AgNO}_3} = 0,4 \text{ dm}^3 \times 0,25 \text{ mol/dm}^3 = 0,1 \text{ mola}$

$m_{\text{Na}_2\text{S}} = 60 \text{ g} \times 0,055 = 3,3 \text{ g}$

$n_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,04228 \text{ mola}$

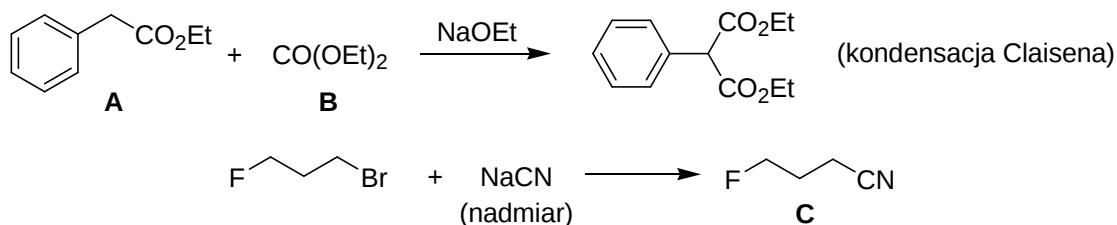


Masa molowa gazu: $1,3395 \text{ g/dm}^3 \times 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 30,0048 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{NO}$

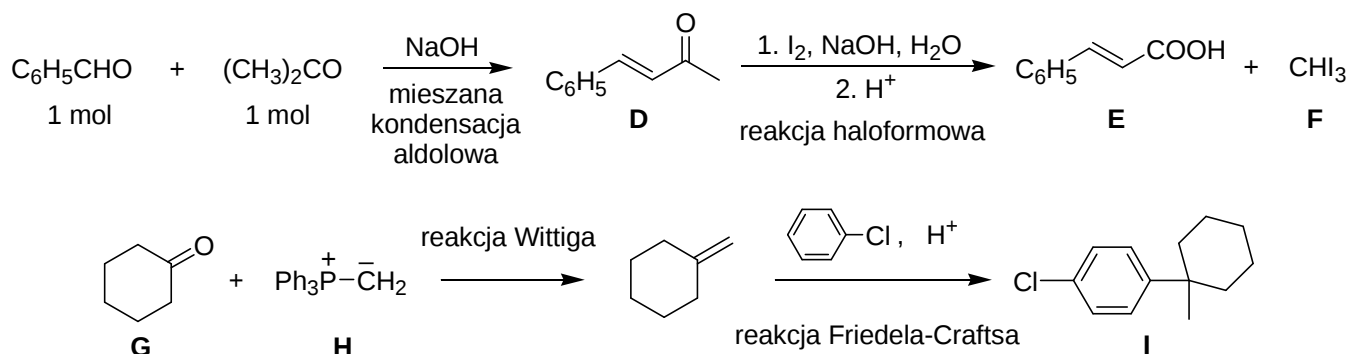


$v_{\text{NO}} = 0,04228 \times 2 \times 22,4 / 3 = 0,6314 \text{ dm}^3$

Zadanie 3



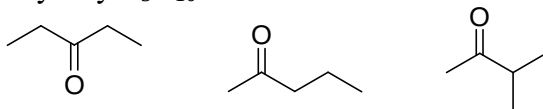
Fluorki alkilu są nieaktywne w reakcjach podstawienia nukleofilowego $\text{S}_{\text{N}}2$. Wprawdzie cząstkowy ładunek dodatni na atomie węgla połączonym z atomem fluoru jest większy niż na atomie węgla połączonym z atomem bromu, ale wiązanie węgiel-fluor jest znacznie mocniejsze niż wiązanie węgiel-brom i nie ulega rozerwaniu.



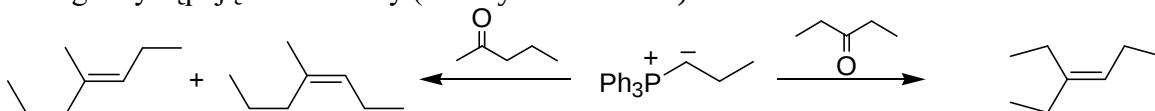
Reakcja Friedela-Craftsa zachodzi z udziałem karbokationu III-rzędowego, utworzonego z metylenocykloheksanu w środowisku kwaśnym.

Zadanie 4

Następujące ketony mają wzór sumaryczny $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$:



W nazwie trzeciego występują dwa lokanty (3-metylo-2-butanon).



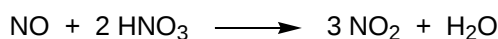
diastereoizomery (stereoizomery, które nie są odbiciami lustrzanymi)

Zatem nasz keton to 2-pentanon.

Zadanie 5 (najprostsza wersja)

Z bilansu azotu wynika, że $W_{\text{A}}[\text{NO}] + W_{\text{A}}[\text{NO}_2] = W_{\text{H}}[\text{HNO}_3] = 1 \text{ kmol/s}$. Korzystając z definicji u otrzymujemy

$W_{\text{A}}[\text{NO}] = u$ i $W_{\text{A}}[\text{NO}_2] = 1 - u$. Z definicji v wynika, że $W_{\text{B}}[\text{HNO}_3] = v$. Z reakcji



wynika: $W_{\text{D}}[\text{H}_2\text{O}] = W_{\text{A}}[\text{NO}] = u$

Bilans wodoru w obszarze reaktora RU:

$$W_{\text{B}}[\text{HNO}_3] = 2W_{\text{D}}[\text{H}_2\text{O}] + W_{\text{D}}[\text{HNO}_3] \Rightarrow W_{\text{D}}[\text{HNO}_3] = v - 2u$$

$$\text{z definicji } y = \frac{W_{\text{D}}[\text{HNO}_3]}{W_{\text{D}}[\text{HNO}_3] + W_{\text{D}}[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{v - 2u}{v - 2u + u} = \frac{v - 2u}{v - u}$$