



XXVII Konkurs Chemiczny – I etap



Warszawa, październik 2011

Zadanie 1 (10 punktów)

Mieszanina bromowodoru i jodowodoru o masie 6,515 g przereagowała całkowicie z nadmiarem stężonego kwasu siarkowego(VI). W wyniku reakcji otrzymano gazowy brom, tlenek siarki(IV) i stały jod. Gazowe produkty reakcji zebrane w naczyniu o pojemności 750 cm³, w temperaturze 298 K, wywierały ciśnienie 97457 Pa. Oblicz skład mieszaniny HBr i HI (%_{wag.}) i skład fazy gazowej (ułamki molowe).

Zadanie 2 (6 punktów)

Oblicz standardową entalpię (ΔH°) i standardową entalpię swobodną (ΔG°) reakcji redukcji tlenku rtęci, HgO, gazowym wodorem, mając dane:

	$\Delta H^\circ_{\text{tw}}$ (kJ/mol)	S° (J/mol·K)
HgO	-90,83	70,18
Hg	–	76,09
H ₂ O	-285,9	66,56
H ₂	–	130,6
O ₂	–	205,0

Zadanie 3 (7 punktów)

Zależność prężności pary nad stałym czterochlorkiem selenu, SeCl₄, od temperatury, opisuje równanie $\log p = 11,310 - 3911,6 T^{-1}$ (p w mmHg)

(i) Przekształć to równanie w taki sposób, aby argument funkcji logarytmicznej był wielkością bezwymiarową

(ii) Oblicz stałą K_p (bezwymiarową) reakcji $\text{SeCl}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{SeCl}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ w temperaturze 170°C:

Zadanie 4 (5 punktów)

pH wodnego roztworu kwasu winowego (HOOCCHOHCHOHCOOH) wynosi 3. Oblicz masę kwasu rozpuszczonego w 1 dm³ tego roztworu.

$$K_{a_1} = 9,21 \cdot 10^{-4} \quad K_{a_2} = 4,31 \cdot 10^{-5}$$

Zadanie 5 (5 punktów)

Do 100 cm³ wodnego roztworu zawierającego 5,7·10⁻³ mola kwasu jabłkowego (HOOCCHOHCH₂COOH) dodano v cm³ 0,12 molowego roztworu wodorotlenku sodu i zmierzono pH. Wykonano dwa odrębne doświadczenia:

a) v = 30 cm³ pH = 3,64

b) v = 65 cm³ pH = 4,62

Oblicz stałe K_{a1} i K_{a2} kwasu.

Zadanie 6 (7 punktów)

Do roztworu* zawierającego jony Cu²⁺ i Pb²⁺, każdy o stężeniu 0,01 mola/dm³, dodano 100 cm³ 4 molowego roztworu amoniaku. Czy jony Cu²⁺ i Pb²⁺ zostaną rozdzielone? Czyli należy rozstrzygnąć – na podstawie stosownych obliczeń - czy jeden z jonów pozostanie w roztworze, a drugi w osadzie (oblicz jego masę). Przyjmuje się, że strącenie jonu jest całkowite, gdy jego stężenie w roztworze nie przekroczy wartości 10⁻⁵ mola/dm³.

$$pK_r \text{ Cu(OH)}_2 = 18,6 \quad pK_r \text{ Pb(OH)}_2 = 16,1 \quad pK_b \text{ NH}_3 = 4,8;$$

$$\log K_{t_3} [\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}] = 10,5 \quad \log K_{t_4} [\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}] = 12,6$$

*objętość roztworu V = 100 cm³

Zadanie 7 (7 punktów)

Do roztworu zawierającego jony Fe^{2+} dodano porcjami roztwór jonów Ce^{4+} i zmierzono potencjał elektrody platynowej zanurzonej w tym roztworze względem elektrody kalomelowej. Otrzymano wyniki:

a) $E_1 = +0,584 \text{ V}$ b) $E_2 = +1,302$

(i) Jaka część jonów Fe^{2+} została utleniona? ($\%_{\text{mol}}$) (punkt a)

(ii) Oblicz ułamki molowe jonów uczestniczących w reakcji redoks (procesie elektrodowym) w roztworze (punkt b)

$$E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1,61 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V} \quad E_k = +0,268 \text{ V}$$

Zadanie 8 (12 punktów)

Próbkę o masie 1,10 g zawierającą wilgotną mieszaninę węglanów wapnia i sodu roztworzono w rozcieńczonym kwasie solnym otrzymując 100,0 cm³ roztworu. Jednocześnie zmierzono objętość gazu wydzielonego podczas roztwarzania, która w przeliczeniu na warunki normalne wyniosła 200,3 cm³. Następnie z otrzymanego roztworu odmierzono porcję o objętości 50,0 cm³, do której wkroplono na gorąco 4% roztwór szczawianu amonu ($d=1,01\text{g/cm}^3$) w nadmiarze, po czym całość zalkalizowano amoniakiem. Wytrącony ilościowo jednowodny szczawian wapnia odsączono i osuszono, a następnie wyprażono podnosząc stopniowo temperaturę do 240°C. Po początkowym wydzieleniu wody hydratacyjnej szczawian wapnia rozkłada się w tej temperaturze całkowicie, zgodnie z równaniem reakcji: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO} + \text{CO}_2$. Przepuszczając otrzymane w reakcji gazy nad stałym I_2O_5 , który ilościowo utlenia tlenek węgla(II) do tlenku węgla(IV) redukując się przy tym do jodu, otrzymano 0,160 g I_2 . Oblicz:

- stosunek masy węglanu wapnia do węglanu sodu oraz zawartość procentową wody ($\%_{\text{wag}}$) w badanej próbce
- objętość 4% roztworu szczawianu amonu ($d=1,03\text{g/cm}^3$), zawierającą równomolową ilość anionów szczawianowych potrzebnych do wytrącenia jonów Ca^{2+} z 50 cm³ badanej porcji roztworu
- masę jednowodnego szczawianu wapnia ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wydzielonego podczas oznaczania składu próbki
- ilość wody potrzebną do rozpuszczenia otrzymanego tlenku wapnia(II) $K_r_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 5,02 \cdot 10^{-6}$

Zadanie 9 (7 punktów)

Korzystając z danych w zadaniu 2 oblicz:

(i) SEM ogniwa: $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{NaOH}_{\text{aq}} \mid \text{HgO}, \text{Hg}$

(Podaj równania: reakcji elektrodowych i reakcji sumarycznej zachodzącej w ogniwie)

(ii) ciśnienie cząstkowe tlenu w równowadze ze stałym tlenkiem rtęci, HgO , i rtęcią w temperaturze 298 K.

Zadanie 10 (9 punktów)

Roztwór wodny kwasu siarkowego(VI) poddano elektrolizie przy użyciu elektrod platynowych (a) oraz elektrody platynowej i rtęciowej (b,c), przykładając napięcie:

	katoda	anoda	U (V)
a)	Pt	Pt	1,72
b)	Hg	Pt	2,33
c)	Pt	Hg	0,90

(i) Jakie procesy będą zachodziły na elektrodach?

(ii) Oblicz nadnapięcie wydzielania wodoru na elektrodzie platynowej i rtęciowej.

Pomijamy spadek napięcia na roztworze elektrolitu.

$$E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{O}_2, \text{Pt}} = +1,23 \text{ V} \quad \eta_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ V}$$

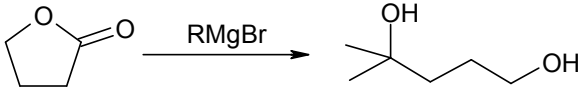
Zadanie 11 (8 punktów)

Jak za pomocą prostych prób chemicznych odróżnić:

- aldehyd benzoowy od alkoholu benzyloвого,
- tributyloaminę od N,N-dimetyloaniliny,
- chlorek tetrametyloamoniowy od wodorotlenku tetrametyloamoniowego,
- acetofenon od propiofenonu.

Zadanie 12 (8 punktów)

Jakiego związku Grignarda należy użyć, aby przeprowadzić syntezę:



Przedstaw wszystkie etapy tej syntezy.

Zadanie 13 (9 punktów)

Hept-5-en-1-ol w reakcji z chlorowodorem daje produkt **A** ($C_7H_{14}O$), zaś w reakcji z bromem produkt **B** ($C_7H_{13}BrO$). Podaj wzory związków **A** i **B** oraz reakcje prowadzące do ich utworzenia.

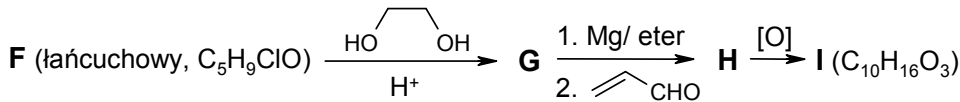
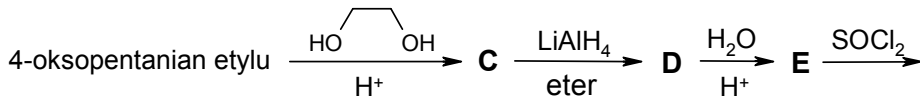
Zadanie 14 (9 punktów)

a) Zaproponuj syntezę dicykloheksylometanu, stosując jako jeden z substratów buta-1,3-dien. Pamiętaj o reakcjach Dielsa-Aldera i Wittiga.

b) zaproponuj inną metodę syntezy tego związku z dowolnych substratów.

Zadanie 15 (7 punktów)

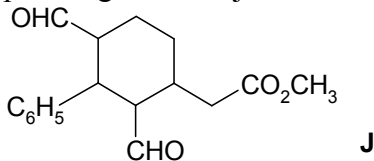
Podaj wzory związków **C-I**.

**Zadanie 16** (10 punktów)

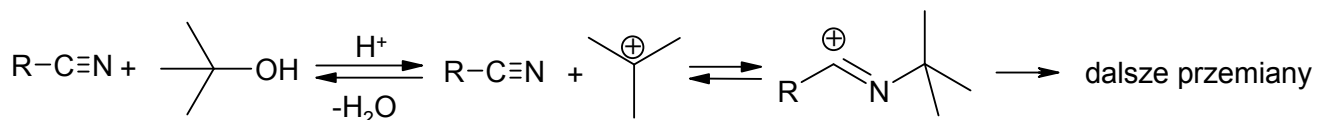
Produkt **F** z poprzedniego zadania można otrzymać z acetylooctanu etylu i związku C_2H_4O (oraz dowolnych reagentów pomocniczych). Zaproponuj schemat tej syntezy.

Zadanie 17 (12 punktów)

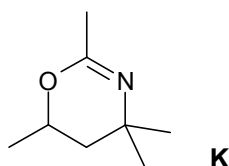
Rozwiążesz je bez trudności, jeśli wiesz co to jest reakcja Michaela. W reakcji aldehydu cynamonowego z 6-formyloheks-2-enianem metylu, prowadzonej wobec węgla potasu, powstaje związek **J**. Jak przebiega ta reakcja?

**Zadanie 18** (12 punktów)

Trzeciorzędowe karbokationy reagują z nityrami (reakcja Rittera) według przykładowego schematu:

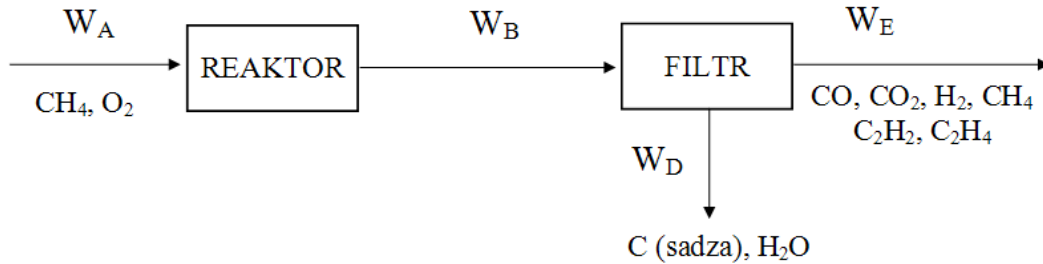


Zaproponuj substraty do syntezy związku **K** i podaj przebieg reakcji



Zadanie 19 (7 punktów)

W procesie półspalania metanu w tlenie powstaje: acetylen, etylen, wodór, para wodna, tlenek i dwutlenek węgla oraz sadza. Gaz po procesie zawiera również nieprzereagowany metan. Całkowity stopień przemiany metanu wynosi 95% ($(W_A[\text{CH}_4] - W_E[\text{CH}_4])/W_A[\text{CH}_4] = 0.95$). Stężenie tlenu w mieszaninie z metanem (strumień W_A) wynosi 38% objętościowych. Uproszczony schemat procesu przedstawiono na rysunku:



Stosunek molowy powstałego tlenku węgla do nieprzereagowanego metanu wynosi 10 ($W_E[\text{CO}]/W_E[\text{CH}_4] = 10$). Stopień przemiany metanu w sadzę wynosi 2% ($W_D[\text{C}]/W_A[\text{CH}_4] = 0.02$). Stosunek powstałej w reaktorze pary wodnej do tlenku węgla wynosi 1 ($W_D[\text{H}_2\text{O}]/W_E[\text{CO}] = 1$).

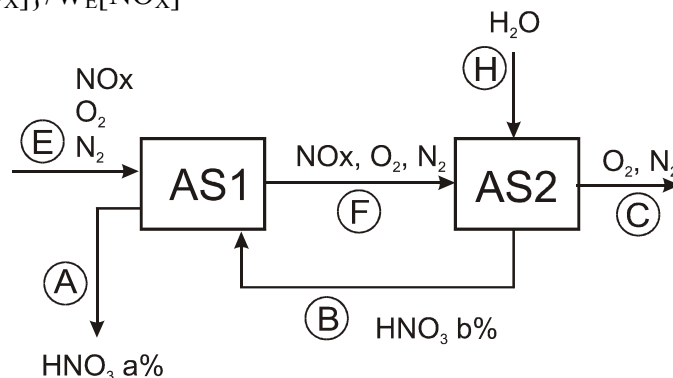
Przyjmując za podstawę bilansu 100 kmol/s strumienia W_A oblicz zależność ułamka molowego acetylenu (b) w strumieniu W_E od n (n - stosunek molowy wytworzonego acetylenu do sadzy ($W_E[\text{C}_2\text{H}_2]/W_D[\text{C}] = n$)).

Zadanie 20 (13 punktów)

Do absorbera AS1 wprowadza się gazy nitrozowe zawierające NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$), tlen i azot (strumień E) i kwas azotowy b% mas. (strumień B) z absorbera AS2. W absorberze AS1 wytwarza się kwas azotowy a% mas. HNO_3 (strumień A). W absorberze AS2 następuje całkowita absorpcja NO_x , czyli cały strumień $W_E[\text{NO}_x]$ zostaje przetworzony w HNO_3 (w obu absorberach AS1 i AS2).

Stopień przemiany NO_2 w HNO_3 w AS1 wynosi:

$$X = \{W_E[\text{NO}_x] - W_F[\text{NO}_x]\} / W_E[\text{NO}_x]$$



Wyznaczyć $a = a(b)$ dla $X = 0,6$.

Masa molowa HNO_3 wynosi 63 kg/kmol a H_2O 18 kg/kmol

Obliczenia wykonać przyjmując za podstawę bilansu 1 kmol/h kwasu azotowego ($W_A[\text{HNO}_3] = 1$ kmol/h).

Prace konkursowe prosimy nadsyłać do 7 lutego 2012 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.

Prosimy także o **wyraźne** przyłożenie pieczęci szkoły.

Materiały przygotowawcze, zadania konkursowe i dodatkowe informacje znajdują się na stronie [www](http://www.ch.pw.edu.pl/~elfed/konkurs/):

<http://www.ch.pw.edu.pl/~elfed/konkurs/>

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