



WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI
WARSZAWSKIEJ
XXXIII Konkurs Chemiczny
Etap II



Warszawa, 16 marca 2018

Zadanie 1. (10 punktów)

34,027 g mieszaniny dwóch nieorganicznych, bezwodnych soli: diwodorofosforanu(V) sodu oraz jednego spośród trzech fosforanów(V) potasu (KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4), rozpuszczono w wodzie otrzymując praktycznie obojętny roztwór, którego odczyn obniżono do wartości $\text{pH} = 7.0$ poprzez dodatkowe rozpuszczenie w roztworze 11,976 g NaH_2PO_4 . Podaj, jakie fosforany(V) potasu, mogły wchodzić w skład wyjściowej mieszaniny. Dla wszystkich przypadków oblicz $\%_{\text{mas}}$ soli wchodzących w skład mieszaniny oraz początkowe pH , które uzyskamy po jej rozpuszczeniu w wodzie. Czy informacja, że mieszanina zawiera poniżej $25\%_{\text{mas}}$ potasu pozwala określić, którą z mieszanin rozpuszczono? Odpowiedź poprzyj odpowiednimi obliczeniami.

$\text{pK}_{\text{a}1} = 2,15$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 7,20$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 12,32$; M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Na – 22,99, K – 39,10, H – 1,01, O – 16,00, P – 30,97

Zadanie 2. (10 punktów)

Siarczan(VI) magnezu można otrzymywać przez oczyszczenie jednego z jego minerałów - kizerytu ($\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), którego głównym zanieczyszczeniem jest NaCl. Krystalizacja MgSO_4 z roztworu wodnego prowadzi do otrzymania trwałego w temperaturze pokojowej heptahydratu, przechodzącego po ogrzaniu do ok. 150°C w jednowodną sól o wzorze $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, która ogrzana dopiero powyżej 250°C odwadnia się całkowicie.

Próbkę kizerytu o masie 10,00 g zawierającego $5,85\%_{\text{mas}}$ NaCl rozpuszczono na gorąco w 15,00 g wody. Po ochłodzeniu roztworu do 20°C wydzielono krystaliczny osad, który następnie wysuszone w temperaturze 150°C do stałej masy. Otrzymany w pierwszej krystalizacji związek ponownie rozpuszczono w 12,00 g wody. Po odparowaniu 8,00 g wody i schłodzeniu roztworu do temperatury 20°C otrzymano podczas drugiej krystalizacji sól o masie większej o 3,0233 g od masy soli użytej do tej krystalizacji. Oblicz:

- masę bezwodnego MgSO_4 , który powstanie po wysuszeniu w temperaturze 250°C hydratu otrzymanego w pierwszej krystalizacji
- masę hydratu $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ otrzymanego w drugiej krystalizacji
- rozpuszczalność siarczanu(VI) magnezu w temperaturze 20°C wyrażoną w $\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

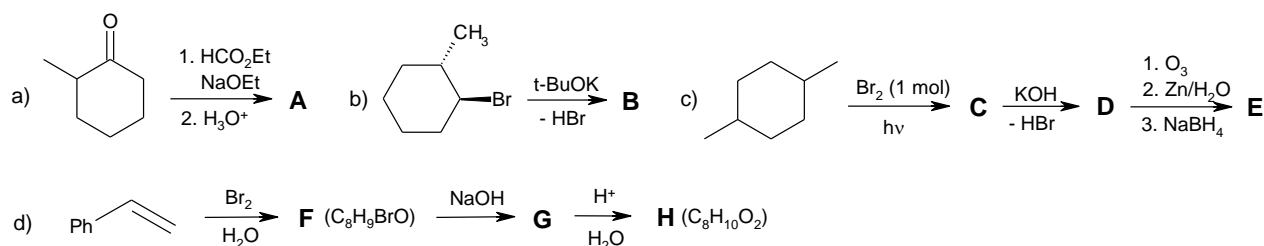
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Na – 22,99, H – 1,01, O – 16,00, S – 32,07, Cl – 35,45, Mg – 24,31

Zadanie 3. (10 punktów)

Zaproponuj syntezę 1-bromo-3-metylobenzenu z benzenu i dowolnych reagentów.

Zadanie 4. (10 punktów)

Podaj wzory związków:



Zadanie 5. (10 punktów)

Synteza amoniaku z azotu i wodoru jest powszechnie stosowana w przemyśle związków azotowych.



Jest to silnie egzotermiczna reakcją odwracalna. Zastosowanie podwyższonego ciśnienia (10 – 30 MPa) oraz aktywnego katalizatora żelazowego umożliwia prowadzenie syntezy amoniaku w skali przemysłowej z dostateczną wydajnością. Jednak stopień przemiany substratów uzyskiwany w złożu katalizatora w najkorzystniejszych warunkach nie przekracza 0,25. Z tego powodu w instalacjach syntezy amoniaku stosuje się obieg powrotny reagentów. Do katalitycznego reaktora RK wprowadza się strumień E zawierający oczyszczoną mieszaninę wodoru i azotu. W strumieniu tym znajduje się niewielka ilość gazów obojętnych (Gi). Strumień Y odprowadzany z reaktora RK zawiera amoniak, wodór, azot i gazy obojętne. Amoniak wydziela się przez skroplenie w skraplaczu – separatorze SP. W celu usunięcia z instalacji gazów obojętnych Gi, część strumienia z separatora SP odprowadza się jako tzw. gaz wydmuchowy lub resztkowy (strumień R). Powoduje to stratę części substratów.

Stopień przemiany wodoru w amoniak w reaktorze RK. $x = \frac{W_E[\text{H}_2] - W_Y[\text{H}_2]}{W_E[\text{H}_2]}$ [mol/mol].

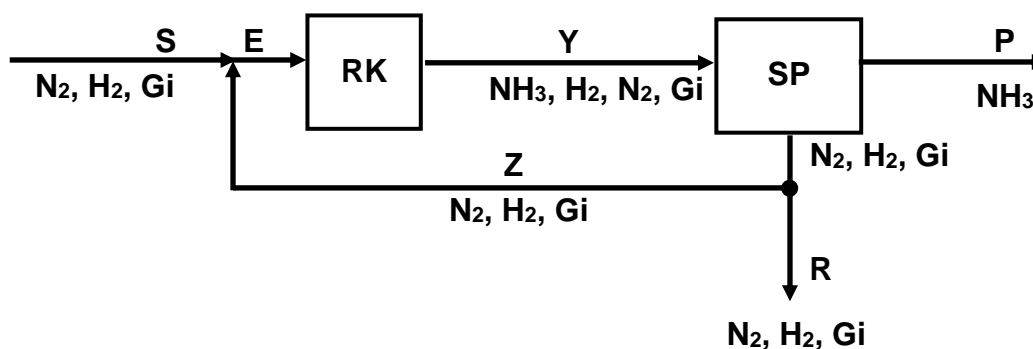
Przyjmując, że stosunek wielkości strumieni: powrotnego Z i gazu doprowadzanego do instalacji S

$$\frac{W_Z}{W_S} = u \text{ [mol/mol]} \text{ i wydajność przetwarzania wodoru w amoniak } \eta = \frac{3 W_P[\text{NH}_3]}{2 W_S[\text{H}_2]} = 0,95 \text{ mol/mol.}$$

wyznaczyć zależność między stosunkiem wielkości strumieni $\frac{W_Z}{W_S} = u$ i stopniem przemiany x

wodoru w reaktorze RK $u = f(x)$.

Obliczenia wykonać zakładając, że strumień S wprowadzany do instalacji zawiera 71% mol. wodoru, 25% mol. azotu i 4% mol. gazów obojętnych, a jego natężenie przepływu wynosi $W_S = 100 \text{ mol/s}$.



Rozwiązania:

Zadanie 1.

powstał roztwór buforowy oparty o równowagę Ka_2 , mieszanina może zawierać sole:

I: NaH_2PO_4/K_2HPO_4 lub **II:** NaH_2PO_4/K_3PO_4

oznaczenia: M_2 – masa molowa NaH_2PO_4 ; M_1 – masa molowa K_2HPO_4 , M_3 – masa molowa K_3PO_4 ; m_z – masa dodanego NaH_2PO_4 , pH_x – szukane pH, n_2 – liczba moli jonów $H_2PO_4^-$ w stanie równowagi, n_1 – liczba moli HPO_4^{2-} w stanie równowagi

I: z równowagi: $Ka_2 \cdot n_2 = n_1 \cdot 10^{-pH_x}$ (1), po dodaniu m_z : $Ka_2 \cdot (n_2 + m_z/M_2) = n_1 \cdot 10^{-7}$ (2), z bilansu masy: $n_2 \cdot M_2 + n_1 \cdot M_1 = 34,027$ g (3), po rozwiązaniu równań (2) i (3): $n_1 = 0,12627$, $n_2 = 0,10030$, stąd: $\%_{mas} NaH_2PO_4 = 35,37\%$, $\%_{mas} K_2HPO_4 = 64,63\%$, a z równania (1) $pH = 7,30$

II: K_3PO_4 ze względu na wysoką wartość stałej równowagi reakcji (Kb_1) reaguje z NaH_2PO_4 wg równania: $PO_4^{3-} + H_2PO_4^- = 2HPO_4^{2-}$. Jeśli n_{02} – początkowa liczba moli NaH_2PO_4 ; n_{03} – początkowa liczba moli K_3PO_4 , to w stanie równowagi $n_1 = 2n_{03}$, i $n_2 = n_{02} - n_{03}$, stąd $n_{03} = n_1/2$ i $n_{02} = n_2 + n_1/2$. Bilans masy dla przypadku **II:** $n_{02} \cdot M_2 + n_{03} \cdot M_3 = 34,027$ g, stąd $(n_2 + n_1/2) \cdot M_2 + (n_1/2) \cdot M_3 = 34,027$ g (4); równanie (2) pozostaje bez zmian, po rozwiązaniu równań (2) i (4): $n_1 = 0,12912$, $n_2 = 0,10483$, a z równania (1) $pH = 7,29$; skład mieszaniny: $n_{03} = 0,06456$, $n_{02} = 0,16939$ mola, stąd: $\%_{mas} K_3PO_4 = 40,27\%$, $\%_{mas} NaH_2PO_4 = 59,73\%$

Rozpuszczono mieszaninę **II**, $\%_{mas} K$ w **I** = 29,02%, $\%_{mas} K$ w **II** = 22,26%

Zadanie 2.

próbka 10g kizerytu składa 0,5850g NaCl, 8,1891 g $MgSO_4$ i 1,2259 g wody hydratacyjnej.

oznaczenia: x – masa bezwodnego $MgSO_4$ z I krystalizacji, z – masa bezwodnego $MgSO_4$ z II krystalizacji, R – rozpuszczalność g/100g wody w temperaturze 20°C opisująca skład roztworu nasyconego po krystalizacji

przykładowe rozwiązanie oparto o bilans materiałowy bezwodnej soli:

a) z bilansu I krystalizacji: (1) $R = m_{MgSO_4}/m_{H_2O} = (8,1891 - x)/(15 + 1,2259 - 1,0478x)$, gdzie masa usuwanej z heptahydratem wody = $(7 \cdot 18,02/120,38) \cdot x = 1,0478x$

z bilansu II krystalizacji: (2) $R = (x - z)/(12 - 8 + 0,1497x - 1,0478z)$, gdzie masa usuwanej z heptahydratem wody = $(7 \cdot 18,02/120,38) \cdot z = 1,0478z$, masa wprowadzonej z monohydratem wody = $(18,02/120,38) \cdot x = 0,1497x$

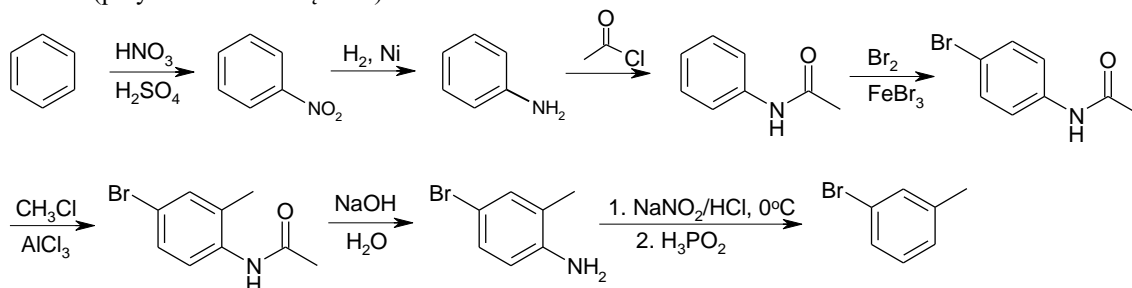
z przyrostu masy: $(246,52/120,38) \cdot z = (138,40/120,38) \cdot x + 3,0233$, stąd $z = 0,5614x + 1,4763$ (3)

po wstawieniu równania (3) do (2) i wyrównania stronami równań (1) i (2) otrzymujemy wyrażenie: $0,8981x^2 - 14,7076x + 44,043 = 0$, skąd otrzymujemy jedno fizyczne rozwiązanie $x = 3,9448$ g

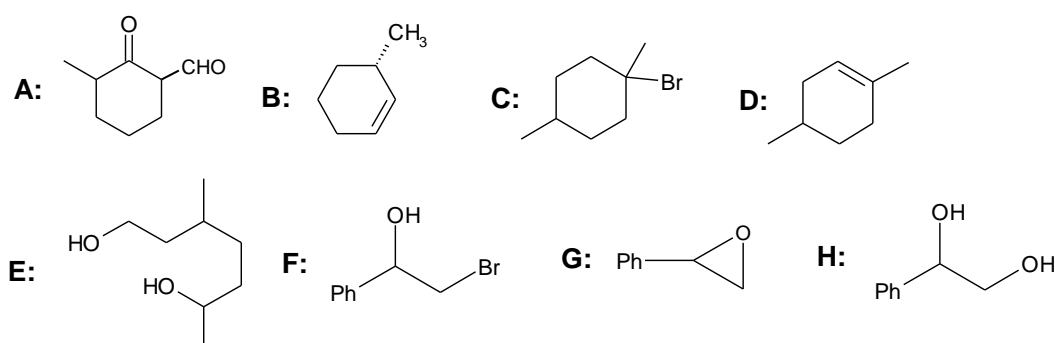
b) $z = 0,5614x + 1,4763 = 3,6909$ g $MgSO_4$; $m_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = (246,52/120,38) \cdot z = 7,5584$ g

c) z równania np. (1) $R = (8,1891 - x)/(16,2259 - 1,0478x) = 0,3510 = 35,10$ g $MgSO_4/100$ g H_2O

Zadanie 3. (przykładowe rozwiązanie):



Zadanie 4.



Zadanie 5.

Wielkości strumieni składników gazu syntezowego S wprowadzanego do instalacji:

$$W_S[\text{H}_2] = 71, \quad W_S[\text{N}_2] = 25, \quad W_S[\text{Gi}] = 4$$

Z definicji η wynika zależność:

$$3W_P[\text{NH}_3] = 0,95 \cdot 2 \cdot W_S[\text{H}_2], \quad \text{zatem } W_P[\text{NH}_3] = 44,97$$

Natężenie strumienia wodoru, azotu i gazów obojętnych w gazie resztkowym R wynika z równania pierwiastkowego bilansu odpowiednio wodoru [H], azotu [N] i gazów obojętnych w obszarze zewnętrznym:

$$2W_S[\text{H}_2] = 2W_R[\text{H}_2] + 3W_P[\text{NH}_3]$$

$$W_R[\text{H}_2] = 3,55$$

$$2W_S[\text{N}_2] = 2W_R[\text{N}_2] + W_P[\text{NH}_3]$$

$$W_R[\text{N}_2] = 2,52$$

$$W_S[\text{Gi}] = W_R[\text{Gi}] = 4$$

Całkowite natężenie strumienia gazu resztkowego R: $W_R = W_R[\text{H}_2] + W_R[\text{N}_2] + W_R[\text{Gi}] = 10,07$

Udziały molowe wodoru, azotu i gazów obojętnych w strumieniu gazu resztkowego R [mol/mol]:

$$\text{H}_2 - 0,35, \quad \text{N}_2 - 0,25 \quad \text{i} \quad \text{Gi} - 0,40$$

Natężenie strumienia powrotnego Z wynika z przyjętej podstawy bilansu i definicji u : $W_Z = 100 \cdot u$ [mol/s].

Strumień E wprowadzany do reaktora RK powstaje przez połączenie strumieni S i Z. Wynika z tego wielkość strumieni składników wprowadzanych do reaktora RK

$$W_E[\text{H}_2] = W_S[\text{H}_2] + W_Z[\text{H}_2] = 71 + 0,35 \cdot 100 \cdot u = 71 + 35 \cdot u \quad [\text{mol/s}]$$

$$W_E[\text{N}_2] = W_S[\text{N}_2] + W_Z[\text{N}_2] = 25 + 0,25 \cdot 100 \cdot u = 25 + 25 \cdot u \quad [\text{mol/s}]$$

$$W_E[\text{Gi}] = W_S[\text{Gi}] + W_Z[\text{Gi}] = 4 + 0,40 \cdot 100 \cdot u = 4 + 40 \cdot u \quad [\text{mol/s}]$$

Korzystając z definicji stopnia przemiany wodoru x , można obliczyć natężenie strumienia wodoru $W_Y[\text{H}_2]$ odprowadzanego z reaktora RK: $W_Y[\text{H}_2] = W_E[\text{H}_2](1-x) = (71 + 35 \cdot u)(1-x)$ [mol/s]

Natężenie strumienia azotu $W_Y[\text{N}_2]$ odprowadzanego z reaktora RK wynika z pierwiastkowego bilansu azotu [N] w reaktorze RK:

$$2W_E[\text{N}_2] = 2W_Y[\text{N}_2] + W_Y[\text{NH}_3]$$

$$W_Y[\text{N}_2] = 25 + 25 \cdot u - 22,48 = 2,52 + 25 \cdot u \quad [\text{mol/s}] \quad (2.23)$$

Strumień amoniaku $W_Y[\text{NH}_3]$ odprowadzany z reaktora RK ma taką samą wielkość jak strumień $W_P[\text{NH}_3]$:

$$W_Y[\text{NH}_3] = W_P[\text{NH}_3] = 44,97 \quad \text{mol/s}$$

Ponieważ gazy obojętne nie biorą udziału w reakcji

$$W_E[\text{Gi}] = W_Y[\text{Gi}] = 4 + 40 \cdot u \quad [\text{mol/s}]$$

Równanie pierwiastkowego bilansu wodoru [H] w reaktorze RK ma postać:

$$2 \cdot (71 + 35 \cdot u) = 2 \cdot [(71 + 35 \cdot u)(1-x)] + 3 \cdot 44,97 \quad [\text{mol/s}]$$

Po przekształceniu $u = \frac{67,45 - 71 \cdot x}{35 \cdot x}$ [mol/mol]