

## Rozwiązania:

### Zadanie 1.

Mieszanina zawiera nadmiar molowy wodoru, ( $d < 1,63 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Odczyn o wartości zbliżonej do wartości  $\text{pK}_{\text{a}2}$  oznacza, że otrzymano roztwór buforowy oparty o równowagę opisaną stałą dysocjacji  $\text{K}_{\text{a}2}$ :  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ . W reakcji spalania powstał więc gazowy HCl, który po absorpcji przereagował całkowicie z jonami  $\text{PO}_4^{3-}$  tworząc  $n_1$  jonów  $\text{HPO}_4^{2-}$ , a następnie jeszcze z pewną ilością wszystkich jonów  $\text{HPO}_4^{2-}$  dając jony  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Całkowita liczba moli HCl:  $n_{\text{HCl}} = n_{1\text{HCl}} + n_{2\text{HCl}}$ , gdzie  $n_{1\text{HCl}} = n_0 \text{PO}_4^{3-} = n_1 \text{HPO}_4^{2-} = 10,00 \text{ g} / 163,94 = 0,06100 \text{ mol}$ , a  $n_{2\text{HCl}}$  można obliczyć na podstawie wyrażenia:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{K}_{\text{a}2} \cdot (n \text{H}_2\text{PO}_4^- / n \text{HPO}_4^{2-})$ , w którym równowagowa ilość moli  $n \text{HPO}_4^{2-} = n_0 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + n_1 \text{HPO}_4^{2-} - n_{2\text{HCl}}$ , a  $n \text{H}_2\text{PO}_4^- = n_{2\text{HCl}}$ .  $n_0 \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 10,00 \text{ g} / 141,96 = 0,07044 \text{ mol}$ . Stąd  $10^{-7,29} / 10^{-7,20} = n_{2\text{HCl}} / (0,06100 + 0,07044 - n_{2\text{HCl}})$ ;  $n_{2\text{HCl}} = 0,05894$ ,  $n_{\text{HCl}} = 0,11994 \text{ mol}$ , a  $n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{HCl}} / 2 = 0,05997 \text{ mol}$ ,  $m_{\text{Cl}_2} = 0,05997 \cdot 70,90 = 4,252 \text{ g}$

$V_c = (n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{H}_2}) \cdot 22,4$ ,  $n_{\text{H}_2} = m_{\text{H}_2} / M_{\text{H}_2}$ , gęstość mieszaniny  $d = (m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{H}_2}) / V_c = 1,12 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Stąd  $(n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{H}_2}) \cdot 22,4 \cdot d = (m_{\text{Cl}_2} + m_{\text{H}_2})$ ,  $m_{\text{H}_2} = (0,05997 \cdot (70,90 - 22,4 \cdot 1,12)) / (22,4 \cdot 1,12 / 2,02 - 1) = 0,241 \text{ g}$ , a  $V_c = (4,252 + 0,241) / 1,12 = \underline{4,01 \text{ dm}^3}$ .

Początkowe pH roztworu przed absorpcją HCl,  $\text{pH} = -\log(10^{-12,32} \cdot (0,07044 / 0,06100)) = \underline{12,26}$ .

### Zadanie 2.

Przyjmując liczbę moli formy dimerycznej jako  $n_D = 1 - \alpha$  i formy monomerycznej jako  $n_M = 2\alpha$ , sumaryczna liczba moli  $n_0 = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ , a ułamki molowe dane są wzorami:  $X_D = (1 - \alpha) / (1 + \alpha)$  i  $X_M = 2\alpha / (1 + \alpha)$ . Stała ciśnieniowa równowagi reakcji  $K_p / \text{atm}$  wyrażona za pomocą ciśnień cząstkowych (mmHg), gdzie  $P_s = 760$ , spełnia zależność:

$$K_p / \text{atm} = (P_{\text{M}})^2 / (P_{\text{D}}) = (P / P_s \cdot X_M)^2 / (P / P_s \cdot X_D) = (P / P_s) \cdot \{ (X_M)^2 / (1 - X_M) \} = (P / P_s) \cdot \{ 4\alpha^2(1 + \alpha) / (1 + \alpha)^2(1 - \alpha) \} = (P / P_s) \cdot \{ 4\alpha^2 / (1 - \alpha^2) \}$$

1)  $X_{M1} = 2\alpha_1 / (1 + \alpha_1) = 0,040829$ ,  $P_{\text{M}1} = P_1 \cdot X_{M1} = 3,78 \text{ mmHg}$ ,  $K_{p1} / \text{atm} = 2,116 \cdot 10^{-4}$

2)  $\alpha_2 = X_{M2} / (2 - X_{M2}) = 0,022332$ ,  $P_{\text{M}2} = P_2 \cdot X_{M2} = 4,57 \text{ mmHg}$ ,  $K_{p2} / \text{atm} = 2,748 \cdot 10^{-4}$

3)  $\{ \log(K_{p1} / \text{atm}) = Z - W / (66,78 + 273,15); \log(K_{p2} / \text{atm}) = Z - W / (69,75 + 273,15) \}$ ;  $W = 4454,52$ ,  $Z = 9,4297$ ,

stąd  $\log(K_{p3} / \text{atm}) = Z - W / (78,70 + 273,15)$  i  $K_{p3} / \text{atm} = 5,881 \cdot 10^{-4} = (P_{\text{M}3} / P_s)^2 / (P_3 / P_s - P_{\text{M}3} / P_s)$ ;

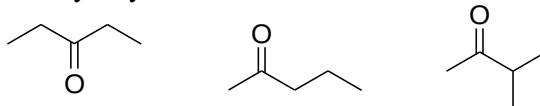
$P_3 = \{ P_{\text{M}3} / (P_s \cdot K_{p3} / \text{atm}) \} + P_{\text{M}3} = 149,36 \text{ mmHg}$ ,  $\alpha_3 = P_{\text{M}3} / (2P - P_{\text{M}3}) = 0,02734$ ,  $X_{M3} = 2\alpha_3 / (1 + \alpha_3) = 0,053225$

4) rozwiązując  $\log(P / \text{mmHg}) = A - B / (t + C)$  dla  $\{ P_1 = 92,52$ ,  $t_1 = 66,78$ ,  $P_2 = 104,63$ ,  $t_2 = 69,75$  i  $P_3 = 149,36$ ,  $t_3 = 78,70 \}$  otrzymujemy:  $A = 7,1955$ ,  $B = 1504,76$ ,  $C = 220,978$

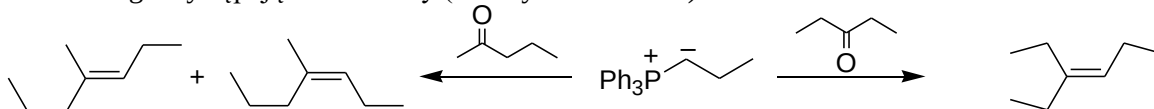
dla  $\alpha_4 = 0,035$   $K_{p4} / \text{atm} = (P / P_s) \cdot \{ 4\alpha^2 / (1 - \alpha^2) \} = P_4 \cdot \{ (4 \cdot 0,035^2) / (760 \cdot (1 - 0,035^2)) \} = P_4 \cdot 6,4553 \cdot 10^{-6}$ , po zlogarytmowaniu: (i)  $\log(K_{p4} / \text{atm}) = \log(P_4 / \text{mmHg}) - 5,19$  i wstawieniu do: (ii)  $\log(P_4 / \text{mmHg}) = 7,1955 - 1504,76 / (t_4 + 220,978)$  oraz (iii)  $\log(K_{p4} / \text{atm}) = 9,4297 - 4454,52 / (t_4 + 273,15)$  otrzymujemy:  $-1504,76 \cdot (t + 273,15) = (7,4242 \cdot (t - 326,85)) \cdot (t + 220,978)$ ;  $-7,4242 \cdot t^2 - 718,745 \cdot t + 125200 = 0$ ;  $t_4 = \underline{90,18^\circ\text{C}}$  ( $P_4 = 228,81 \text{ mmHg}$ ,  $K_4 = 1,477 \cdot 10^{-3}$ )

### Zadanie 3.

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



W nazwie trzeciego występują dwa lokanty (3-metylobutan-2-on).

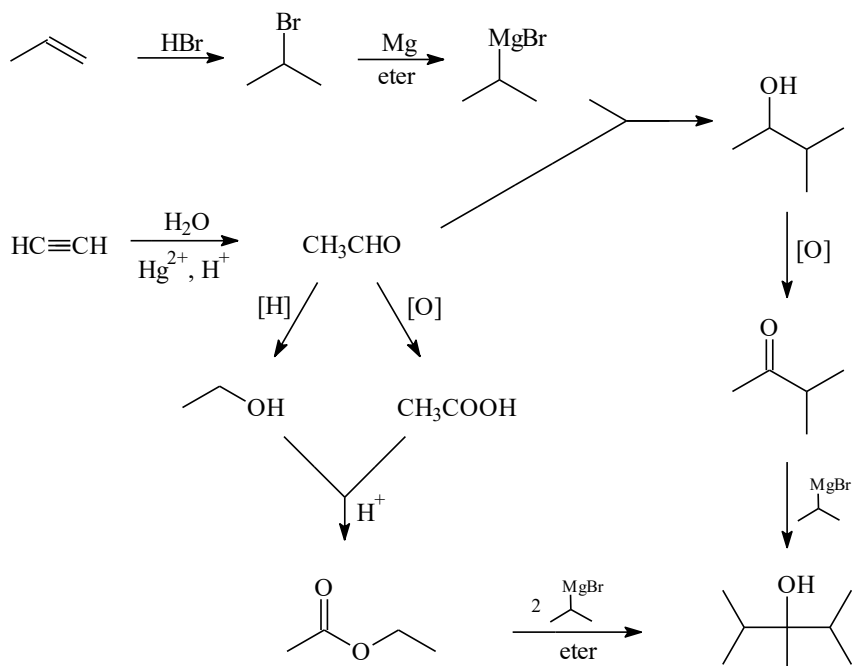


diastereoizomery (stereoizomery, które nie są odbiciami lustrzanymi)

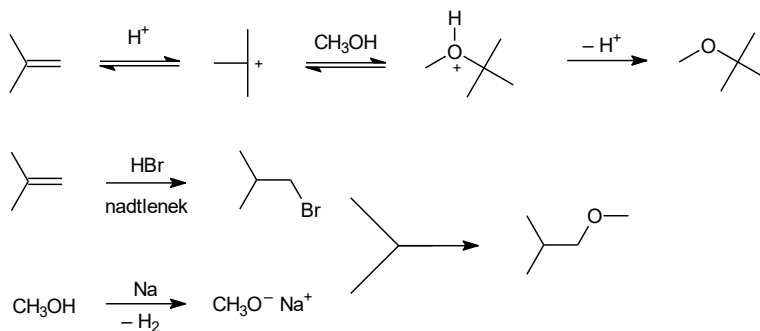
Zatem nasz keton to pentan-2-on.

#### Zadanie 4.

a)



b)



#### Zadanie 5.

Bilans obszaru zewnętrznego:

| Przychód, kmol/h |      | Rozchód, kmol/h |                        |      |                  |
|------------------|------|-----------------|------------------------|------|------------------|
| $\text{H}_2$     | 68,1 | str. R          | $\text{H}_2$           | 12,5 | (z bil. wodoru)  |
| CO               | 30,9 | str. R          | CO                     | 3,1  | (z bil. węgla)   |
| g. oboj.         | 1    | str. R          | g. oboj.               | 1    |                  |
|                  |      | str. P          | $\text{CH}_3\text{OH}$ | 27,8 | (z def. $\eta$ ) |

Skład strumienia A obliczono wykorzystując podaną podstawę bilansu.

Natężenie przepływu strumienia R wynosi 16,6 kmol/h

Ułamek molowy wodoru w strumieniu R wynosi:  $12,5/16,6 = 0,753$

Ułamek molowy CO w strumieniu R wynosi:  $3,1/16,6 = 0,187$

Ułamek molowy gazów obojętnych w strumieniu R wynosi:  $1/16,6 = 0,060$