



WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI
WARSZAWSKIEJ
XXV Konkurs Chemiczny – II etap



Warszawa, 19 marca 2010

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

Zadanie 1.

Do kolby z wodą o pojemności 500cm^3 , wprowadzono pewną ilość PCl_5 , dodano roztworu NaOH i dopełniono wodą do kreski. Otrzymano roztwór o $\text{pH} = 11.9$. Następnie pobrano 250cm^3 roztworu i strącono fosforany w postaci MgNH_4PO_4 . Osad odwirowano, otrzymując 490cm^3 przesączu, i przemyto 250cm^3 wody. Przy przemywaniu rozpuściło się $9.75 \cdot 10^{-2} \%$ osadu.

Oblicz: a) masy PCl_5 i NaOH ; b) pH roztworu gdy wprowadzono inną, niż obliczona w pkt. a) ilość NaOH – 7.6g.

$$\text{pK}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2.2; \quad \text{pK}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 7.2; \quad \text{pK}_{\text{HPO}_4^{2-}} = 12.3; \quad \text{pK}_r_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 12.6;$$

Masy molowe: Mg – 24; N – 14; H – 1; P – 31; O – 16; Cl – 35.5; Na – 23

Zadanie 2.

Roztwór mieszaniny soli Sn(II) i Cd(II) , w którym stężenia obu jonów są równe i wynoszą $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$ zakwaszono do $\text{pH} = 2$ i w celu rozdzielania metali:

- 250cm^3 roztworu poddano elektrolizie
- 500cm^3 roztworu nasycono gazowym siarkowodorem.

Oblicz: a) masy wydzielonych metali

b) jaki procent metali pozostał w każdym z badanych roztworów

Czy rozdzielanie było ilościowe? (tzn., że stężenie w roztworze oznaczanego jonu nie przekracza wartości $10^{-5} \text{ mola/dm}^3$)

$$E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.136\text{V} \quad \text{pK}_r_{\text{SnS}} = 25$$

$$E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.403\text{V} \quad \text{pK}_r_{\text{CdS}} = 26.1$$

Nadpotencjał wydzielania wodoru na katodzie: 0.1V (wydzielanie Sn), 0.5V (wydzielanie Cd)

Masy molowe: Sn – 118.7; Cd – 112.4

Zadanie 3.

Zaproponuj syntezę 2,5,8-trimetylononan-5-olu ze związków organicznych, zawierających najwyżej trzy atomy węgla, oraz dowolnych nieorganicznych

Zadanie 4.

W reakcji metyloaminy z ponad dwukrotnym nadmiarem akrylanu metylu (propenian metylu) otrzymano związek **A**, który działaniem równomolowej ilości metanolanu sodu przekształcono (po zakwaszeniu) w związek **B**. Ten ostatni poddano redukcji borowodorkiem sodu otrzymując **C** ($C_8H_{14}NO_3$), z którego wyeliminowano wodę uzyskując związek **D**. Podaj wzory związków **A–D**.

Zadanie 5.

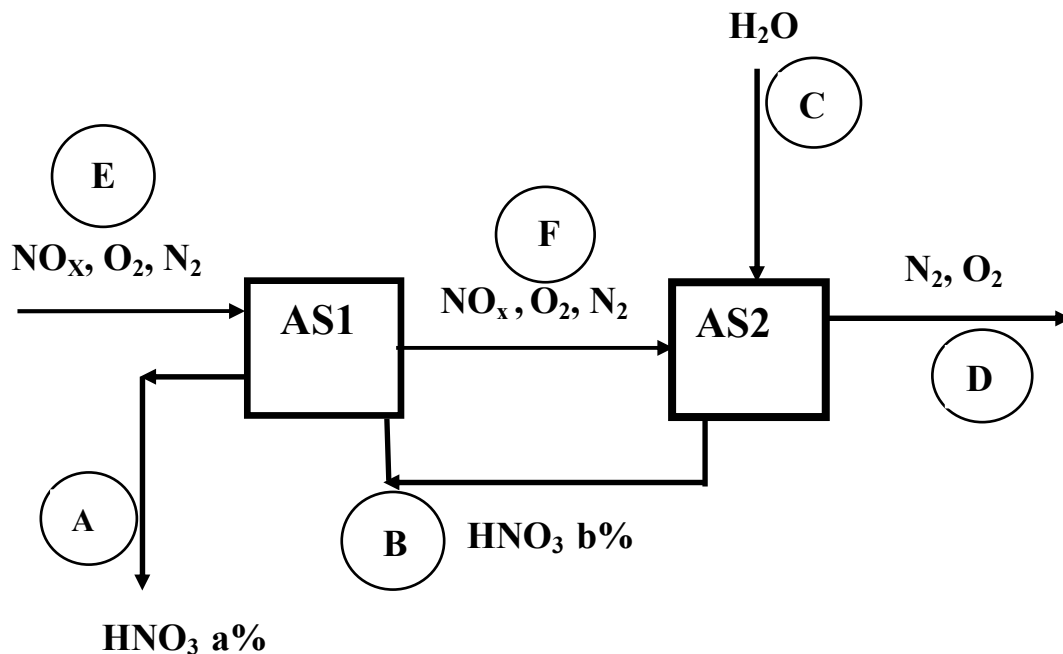
Do absorbera AS1 wprowadza się strumień E zawierający gazy nitrozowe ($NO_x = NO + NO_2$, O_2 i N_2) oraz strumień B zawierający $b\%$ kwas azotowy z absorbera AS2. W absorberze AS1 powstaje kwas azotowy $a\%$ HNO_3 (strumień A). W absorberze AS2 następuje całkowita absorpcja NO_x , czyli cały strumień $W_E[NO_x]$ zostaje przetworzony w HNO_3 (w obu absorberach AS1 i AS2). Stopień przemiany NO_2 w HNO_3 w AS1 wynosi:

$$x = (W_E[NO_x] - W_F[NO_x]) / W_E[NO_x] \quad W \text{ [kmol/h]}$$

Wyznacz: $a = f(b)$ dla $x = 0,6$. Obliczenia przeprowadzić przyjmując za podstawę bilansu 100 kg/h strumienia A (G_A)

$$W_E[N_2] = W_D[N_2].$$

Masa molowa HNO_3 wynosi 63 kg/kmol a wody 18 kg/kmol .



Rozwiązania:

Zadanie 1.

$$a) K_r \text{ MgNH}_4\text{PO}_4 = r^3; r = 10^{-4.2}$$

$$\text{Straty przy przemywaniu: } 10^{-4.2} \cdot 0.25 \cdot 137 \approx 0.002\text{g}$$

$$\text{Masa osadu: } (0.002 \cdot 100)/(9.75 \cdot 10^{-2}) = 2.051\text{g}$$

$$\text{Straty w przesączu: } 10^{-4.2} \cdot 0.49 \cdot 137 = 0.004\text{g}$$

$$\text{Masa strąconego osadu: } 2.055\text{g}$$

$$n_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 0.5 \cdot n_{\text{PCl}_5} = 0.5 \cdot n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2.055/137 = 0.015$$

$$m_{\text{PCl}_5} = 2 \cdot 0.015 \cdot 208.25 = 6.2475\text{g}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 5 \cdot 0.03 + 0.03 + 8.54 \cdot 10^{-3} = 0.2185 \text{ mola}$$

$$11.9 = 12.3 - \log((0.03 - n_{\text{PO}_4^{3-}})/(n_{\text{PO}_4^{3-}})) \quad m_{\text{NaOH}} = 8.7416\text{g}$$

$$n_{\text{PO}_4^{3-}} = 8.54 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

$$b) n_{\text{NaOH}} = 0.19 \text{ mola}$$

$$\text{pH} = 7.2 - \log((0.03 - 0.01)/(0.01)) = 6.9$$

Zadanie 2.

Wodór zacznie wydzielać się, gdy:

$$E_k = 0.00 + 0.059 \log(0.01) - 0.01 = -0.218\text{V}$$

$$\log[\text{Sn}^{2+}] = ((-0.218 + 0.136) \cdot 2)/0.059 = -0.2779$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 1.66 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$m_{\text{Sn}} = (0.1 - 1.66 \cdot 10^{-3}) \cdot 0.25 \cdot 118.7 = 2.9182\text{g}$$

$$\%_{\text{Sn}^{2+}} \text{ (w roztworze)} = 1.66 \%$$

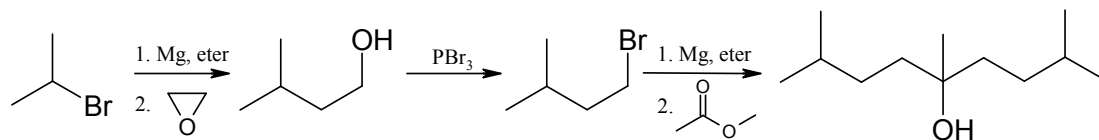
$$[\text{Cd}^{2+}] = (10^{-26.1}/10^{-25}) \cdot 0.1 = 10^{-2.1}$$

$$m_{\text{Cd}} = (0.1 - 10^{-2.1}) \cdot 0.5 \cdot 112.4 = 5.62\text{g}$$

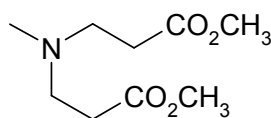
$$\%_{\text{Cd}^{2+}} \text{ (w roztworze)} = 7.94 \%$$

Zadanie 3.

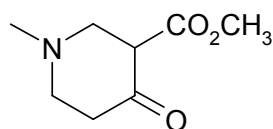
Przykładowa synteza:



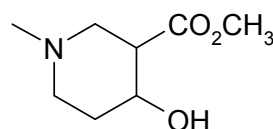
Zadanie 4.



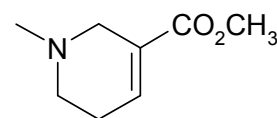
A



B



C



D

Zadanie 5.

Bilans AS1

P, kmol/h	R, kmol/h
$\text{NO}_x - a/63$ z bil. azotu w obszarze zew.	$\text{NO}_x - a/63(1-x) = 0,4a/63$ z def. x
$\text{H}_2\text{O} - (700-6,4a)/126$ z bilansu H w obszarze AS1	$\text{H}_2\text{O} - (100-a)/18$ (z podstawy bilansu)
$\text{HNO}_3 - 0,4a/63$ z bilansu azotu w AS2	$\text{HNO}_3 - a/63$ (z podstawy bilansu)

$$b = 100m_{\text{HNO}_3}/(m_{\text{HNO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}) \Rightarrow a = 100b/(40+0,514b)$$