



WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI  
WARSZAWSKIEJ  
XXIX Konkurs Chemiczny  
Etap II



Warszawa, 14 marca 2014

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

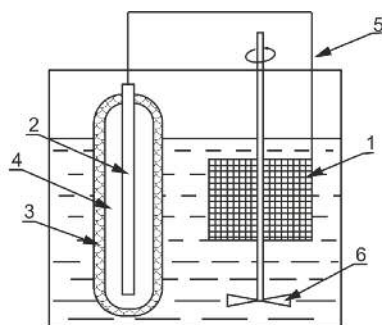
**Zadanie 1.**

Stężenie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w 0,01 molowym roztworze kwasu szczawiowego wynosi 0,001  $\text{mol/dm}^3$ . Jakie powinno być pH tego roztworu, aby zaczął się wytrącać osad  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ? Rozważ, czy możliwe jest całkowite strącenie żelaza ( $[\text{Fe}^{2+}] < 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ). Zaniedbaj zmianę stężenia  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

$$\text{pK}_{\text{r}} \text{FeC}_2\text{O}_4 = 6,7 \quad \text{pK}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1,3 \quad \text{pK}_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = 4,3$$

**Zadanie 2.**

250  $\text{cm}^3$  roztworu zawierającego 40 mg jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , 55 mg  $\text{Cd}^{2+}$  i 1 g jonów  $\text{Mg}^{2+}$ , w celu rozdzielania metali, poddawano elektrolizie zestawiając ogniwa zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku:



1. elektroda platynowa zanurzona w badanym roztworze
2. elektroda z odpowiednio dobranego metalu
3. przepona
4. 100  $\text{cm}^3$  roztworu o stężeniu 1  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$  zawierającego jony zgodne z materiałem elektrody
5. obwód zewnętrzny zamknięty przez niewielki opór
6. mieszadło

(i) dobierz odpowiednie elektrody, podaj schematy ogniw i wskaż kierunek przepływu elektronów w obwodzie zewnętrznym podczas pracy ogniwa

(ii) oblicz stężenia jonów pozostałych w roztworze po zakończeniu elektrolizy

(iii) przyjmując, że czas pracy każdego ogniwa trwał 15 godzin, a stężenia jonów w badanym roztworze po jej zakończeniu są praktycznie równe zero, oblicz średnie natężenie prądu płynącego w obwodzie zewnętrznym

$$M_{\text{Cu}}=63,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_{\text{Cd}}=112,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_{\text{Mg}}=24,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}; R=8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

**Zadanie 3.**

Dysponując benzenem i bromkiem metylu znaczącym izotopem węgla  $^{13}\text{C}$  oraz dowolnymi związkami nieorganicznymi zaproponuj syntezy:



**Zadanie 4.**

Narysuj wzory wszystkich produktów MONOchlorowania rodnikowego (R)-2-fenylo-3-metylobutanu, uwzględniając stereoizomery.

### Zadanie 5.

Kwas fosforowy (strumień Y) o stężeniu  $a$  (%mas.) produkuje się rozkładając  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (apatyt) kwasem siarkowym. Wytworzony kwas fosforowy oddziela się na filtrze (F). Procesowi filtracji poddaje się ok. 20% osadu otrzymanego w reaktorze (strumień C). Pozostała część osadu (strumień D) zwracana jest do reaktora. Osad  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  płucze się wodą w celu uniknięcia strat kwasu fosforowego. Otrzymany rozcieńczony kwas fosforowy zwracany jest do mieszalnika M, w którym miesza się z 98% kwasem siarkowym (strumień A). Produktem ubocznym procesu jest  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zawierający 20% mas. wody i nieprzereagowany  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

$$\text{i nieprzereagowany } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2. \quad \frac{G_R[\text{H}_2\text{O}]}{G_R[\text{H}_2\text{O}] + G_R[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + G_R[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]} = 0,2$$

Stosunek ilości wody wprowadzanej do filtra F do strumienia wprowadzanego  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  wynosi K.

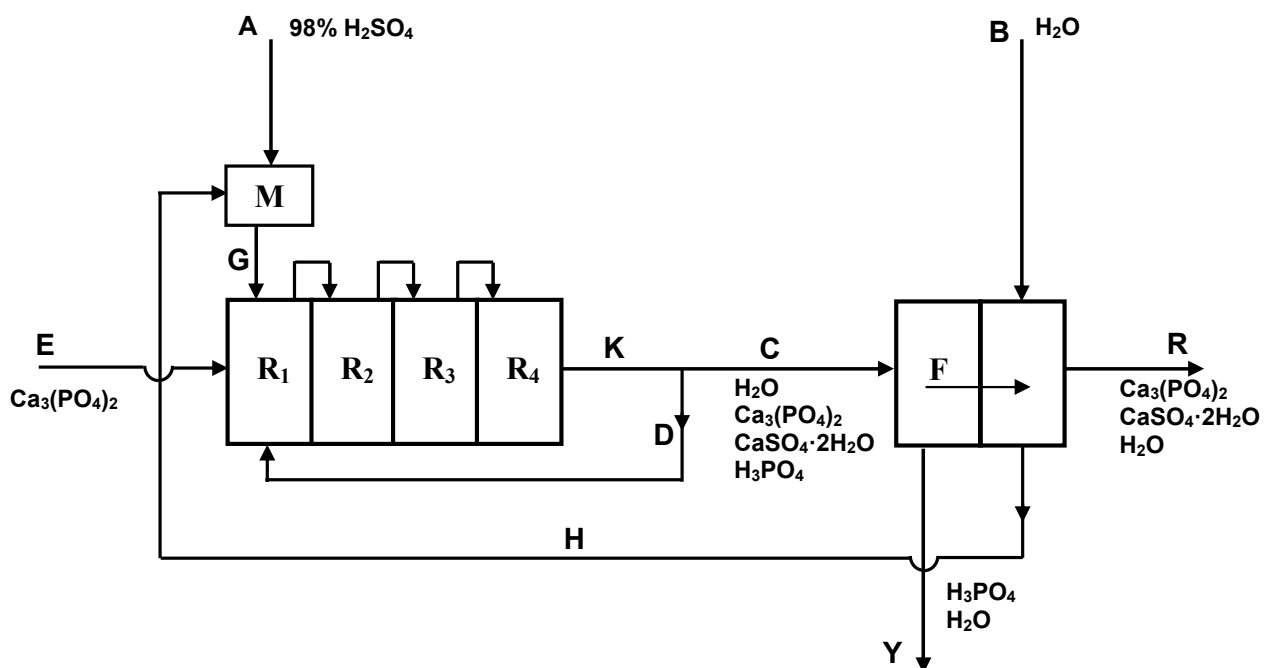
$$K = \frac{W_B[\text{H}_2\text{O}]}{W_E[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]}$$

Zakładając, że 95% wprowadzonego  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  przereagowało do kwasu fosforowego

$$\left( \frac{W_Y[\text{H}_3\text{PO}_4]}{2 \cdot W_E[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]} = 0,95 \right) \text{ obliczyć zależność stężenia otrzymywanego kwasu}$$

fosforowego od wartości K ( $a = f(K)$ ). Za podstawę obliczeń należy przyjąć 100 kmol/h apatytu wprowadzanego do reaktora w strumieniu E ( $W_E[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ ).

Masa molowa:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – 310 kg/kmol,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 172 kg/kmol,  $\text{H}_2\text{O}$  – 18 kg/kmol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 98 kg/kmol



## Rozwiązania:

### Zadanie 1.

$$(i) c_{H_2C_2O_4} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^{2-}] + [C_2O_4^{2-}]$$

$$c_{H_2C_2O_4} = (Kr/[Fe^{2+}]) \cdot \{[H^+]^2/(K_1 \cdot K_2) + [H^+]/(K_2) + 1\}; \quad [H^+] = x$$

$$0,01 = (10^{-6,7}/10^{-3}) \cdot \{10^{5,6} \cdot x^2 + 10^{4,3} \cdot x + 1\} \quad 10^{5,6} \cdot x^2 + 10^{4,3} \cdot x + 1 = A$$

$$10^{5,6} \cdot x^2 + 10^{4,3} \cdot x - 49 = 0 \Rightarrow x = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 2,63$$

$$(ii) [Fe^{2+}] = (Kr/c_{H_2C_2O_4}) \cdot A \quad A > 1 \text{ zawsze, niezależnie od pH}$$

$$[Fe^{2+}] = (10^{-6,7}/10^{-2}) \cdot A = 10^{-4,7} \cdot A \Rightarrow 10^{-4,7} \cdot A > 10^{-5} \Rightarrow \text{osad } FeC_2O_4 \text{ nie straci się całkowicie}$$

### Zadanie 2.

(i) Przykładowe rozwiązanie:

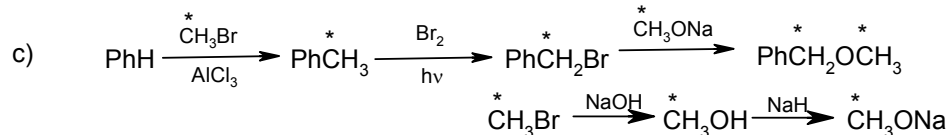
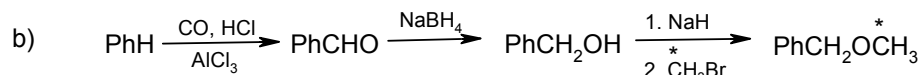
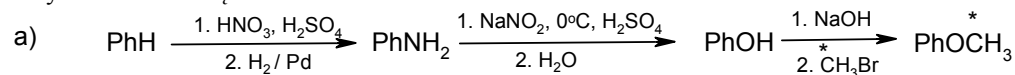


$$(ii) [Mg^{2+}] = 0,1645 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}; [Cu^{2+}] = 2,02 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}; [Cd^{2+}] = 6,26 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}$$

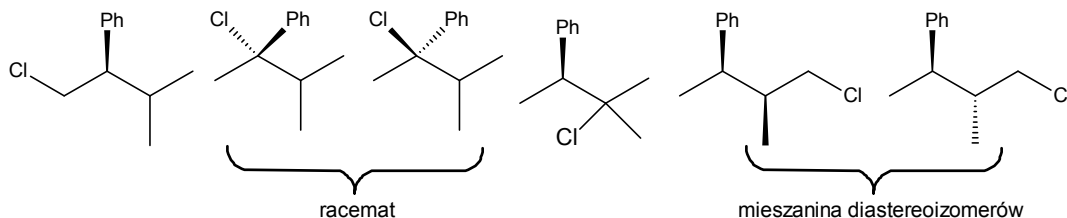
$$(iii) Q = I \cdot t \quad \text{Cu: } I = 2,25 \text{ mA} \quad \text{Cd: } I = 1,75 \text{ mA}$$

### Zadanie 3.

Przykładowe rozwiązania:



### Zadanie 4.



### Zadanie 5.

Bilans masy w obszarze zewnętrznym

Przychód, kmol/h			Rozchód, kmol/h						
$W_E$	$Ca_3(PO_4)_2$	100	1	- z pods. bilansu	$W_R$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	285	6	- z bil. Ca
$W_A$	$H_2SO_4$	285	7	- z bil. siarki		$Ca_3(PO_4)_2$	5	5	- z bil. P
	$H_2O$	31,67	8	- ze stęż. $H_2SO_4$ (98%)		$H_2O$	702,36	9	- z zał (20% $H_2O$ )
$W_B$	$H_2O$	100K	2	- z def. K	$W_Y$	$H_3PO_4$	190	3	- z def. wydajności
						$H_2O$	$\frac{1034,44(100-a)}{a}$	4	- ze stęż. $H_3PO_4$ (a%)

$W_R[H_2O]$  obliczono (punkt 9) z zależności:

$$\frac{G_R[H_2O]}{G_R} = \frac{W_R[H_2O_4] \cdot 18}{W_R[H_2O] \cdot 18 + W_R[CaSO_4 \cdot 2H_2O] \cdot 172 + W_R[Ca_3(PO_4)_2] \cdot 310} = 0,2$$

$$W_R[H_2O] = 702,36 \text{ kmol/h}$$

Z bilansu pierwiastkowego wodoru (H) w obszarze zewnętrznym (dane w tabeli) obliczono szukaną zależność.

$$2W_A[H_2SO_4] + 2W_A[H_2O] + 2W_B[H_2O] = 4W_R[CaSO_4 \cdot 2H_2O] + 2W_R[H_2O] + 3W_Y[H_3PO_4] + 2W_Y[H_2O] \quad \text{po podstawieniu obliczono}$$

$$a = \frac{1034,44}{K + 2,06}$$

Uwaga. Punkty w tabeli (od 1 do 9) oznaczają kolejność bilansowania. W zadaniu bilans można również wykonać w kg/h. Wynik uzyskamy ten sam.