



WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI
WARSZAWSKIEJ
XXXI Konkurs Chemiczny
Etap II



Warszawa, 18 marca 2016

Zadanie 1. (10 punktów)

Osad $\text{Hg}(\text{OH})_2$ wytrąsnięto z roztworem KBr . pH roztworu w równowadze z osadem $\text{Hg}(\text{OH})_2$ wynosiło 11. Oblicz stężenia jonów obecnych w roztworze oraz masę rozpuszczonego $\text{Hg}(\text{OH})_2$ w 1 dm^3 roztworu.

$$pK_r \text{Hg}(\text{OH})_2 = 25,4, \log K_{r4} \text{HgBr}_4^{2-} = 21$$

Masy molowe ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Hg - 200,6; O - 16; H - 1

Zadanie 2. (10 punktów)

Sporządzono wodny roztwór zawierający CdSO_4 i ZnSO_4 o jednakowych stężeniach równych $0,05 \text{ mol/dm}^3$ oraz H_2SO_4 o stężeniu $0,35 \text{ mol/dm}^3$.

a) 250 cm^3 roztworu poddano elektrolizie pomiędzy elektrodami platynowymi, stosując małą gęstość prądu i dokładnie mieszając.

b) 500 cm^3 roztworu nasycono gazowym siarkowodorem.

Oblicz masy metali wydzielonych z każdego z roztworów. Czy możliwe jest ilościowe rozdzielanie metali (tzn., że stężenie w roztworze oznaczanego jonu nie przekracza wartości $10^{-5} \text{ mola/dm}^3$).

$$E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 \text{ V} \quad pK_r \text{CdS} = 26,1$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V} \quad pK_r \text{ZnS} = 23,8$$

Nadpotencjały wydzielania wodoru na katodzie są w obu przypadkach jednakowe i wynoszą $0,5 \text{ V}$. Masy molowe ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Cd - 112,4; Zn - 65,4

Zadanie 3. (10 punktów)

Narysuj wszystkie izomery dichlorocyklobutanu, uwzględnij izomery konstytucyjne i stereoizomerię.

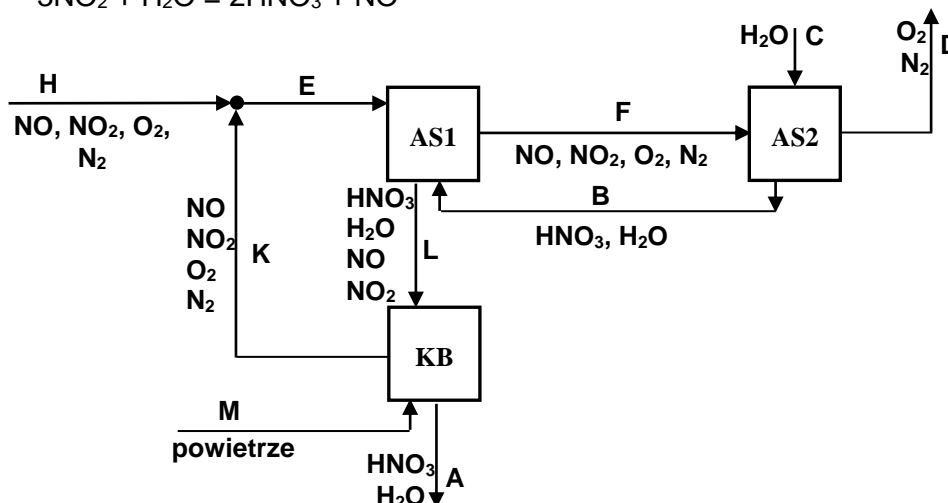
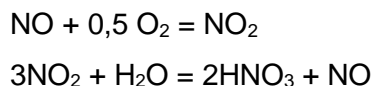
Zadanie 4. (10 punktów)

Jak z bromobenzenu i dowolnych odczynników otrzymać:

- kwasy *m*-bromobenzoesowy
- styren
- m*-bromoanilinę
- 1,3,5-tribromobenzen
- benzyloaminę ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$)?

Zadanie 5. (10 punktów)

Kwas azotowy(V) otrzymuje się z tlenków azotu w instalacji, której schemat przedstawiono na rysunku. Do instalacji doprowadza się strumień gazów nitrozowych H zawierający tlenki azotu NO i NO_2 , które w wyniku reakcji:



w szeregowo połączonych absorberach AS1 i AS2 zostają całkowicie przetworzone w kwas azotowy(V). Wartość stosunku molowego strumienia tlenków azotu ($\text{NO} + \text{NO}_2$) zawartych w gazach K opuszczających desorber KB do strumienia tlenków azotu ($\text{NO} + \text{NO}_2$) w strumieniu H

$$\frac{W_K[\text{NO} + \text{NO}_2]}{W_H[\text{NO} + \text{NO}_2]} = 0,04 \quad (1)$$

Stożieć przetworzenia tlenków azotu ($\text{NO} + \text{NO}_2$) w HNO_3 w absorberze AS1:

$$x_1 = \frac{W_E[\text{NO} + \text{NO}_2] - W_F[\text{NO} + \text{NO}_2] - W_L[\text{NO} + \text{NO}_2]}{W_E[\text{NO} + \text{NO}_2]} \quad [\text{mol/mol}] \quad (2)$$

Udział masowy kwasu azotowego w strumieniu A odprowadzanym z instalacji:

$$a = \frac{G_A[\text{HNO}_3]}{G_A[\text{HNO}_3] + G_A[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{63W_A[\text{HNO}_3]}{63W_A[\text{HNO}_3] + 18W_A[\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{g/g}] \quad (3)$$

Udział masowy kwasu azotowego w strumieniu B wprowadzanym do absorbera AS1:

$$b = \frac{G_B[\text{HNO}_3]}{G_B[\text{HNO}_3] + G_B[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{63W_B[\text{HNO}_3]}{63W_B[\text{HNO}_3] + 18W_B[\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{g/g}] \quad (4)$$

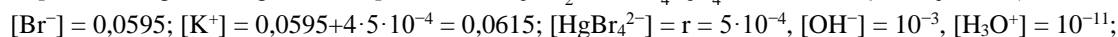
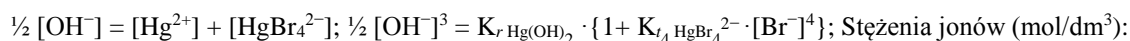
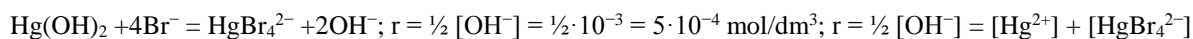
Przyjmując, że stopień przetworzenia tlenków azotu ($\text{NO} + \text{NO}_2$) w kwas azotowy(V) w absorberze AS1 $x_1 = 0,6$ wyznaczyć zależność $a = a(b)$ między udziałem masowym HNO_3 w strumieniu A odprowadzanym z instalacji i udziałem masowym HNO_3 w strumieniu B wprowadzanym do absorbera AS1.

Za podstawę obliczeń należy przyjąć $W_A[\text{HNO}_3] = 100 \text{ kmol/h}$.

Masa molowa $[\text{kg/kmol}]$: $\text{HNO}_3 - 63$, $\text{H}_2\text{O} - 18$

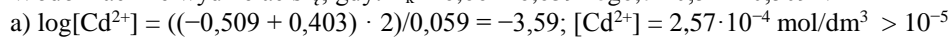
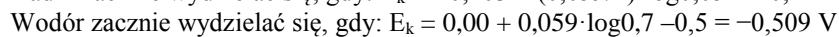
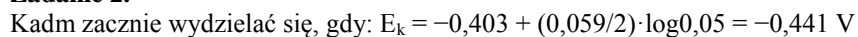
Rozwiązania:

Zadanie 1.

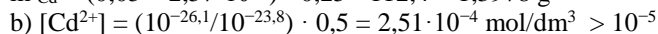


$$m_{\text{Hg}(\text{OH})_2} = 0,1173 \text{ g}$$

Zadanie 2.

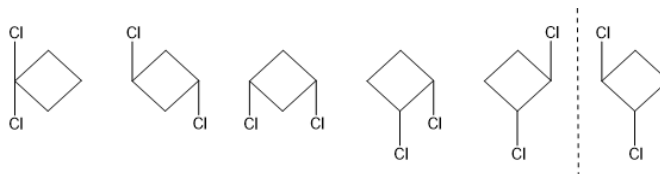


$$m_{\text{Cd}} = (0,05 - 2,57 \cdot 10^{-4}) \cdot 0,25 \cdot 112,4 = 1,3978 \text{ g}$$



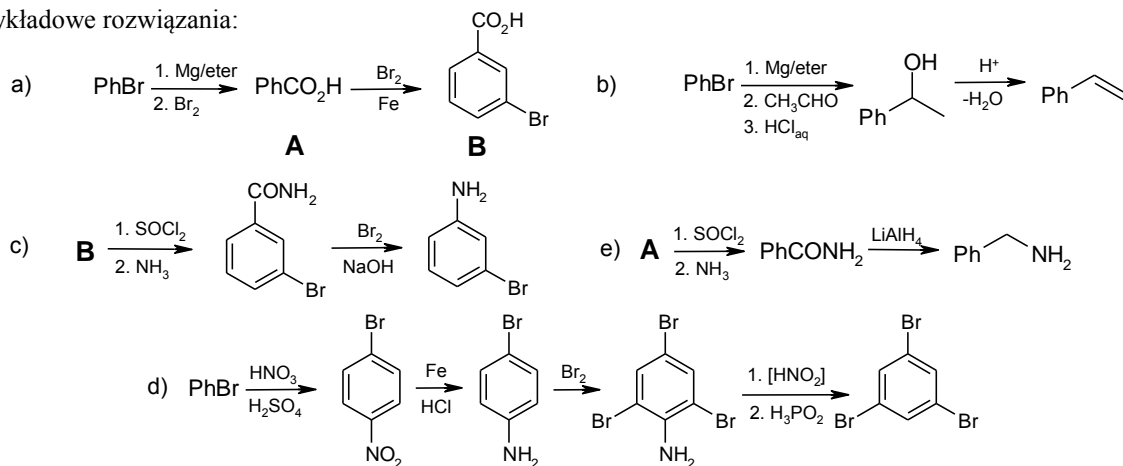
$$m_{\text{Cd}} = (0,05 - 2,51 \cdot 10^{-4}) \cdot 0,5 \cdot 112,4 = 2,7959 \text{ g}$$

Zadanie 3.



Zadanie 4.

Przykładowe rozwiązania:



ROZWIĄZANIE

Strumień tlenków azotu $W_E[\text{NO}+\text{NO}_2]$ wprowadzanych do absorbera AS1 powstaje przez połączenie strumieni H i K: $W_E[\text{NO}+\text{NO}_2] = W_H[\text{NO}+\text{NO}_2] + W_K[\text{NO}+\text{NO}_2]$

Ponieważ tlenki azotu wprowadzone do instalacji w strumieniu H zostają całkowicie przetworzone w kwas azotowy(V) $W_H[\text{NO}+\text{NO}_2] = W_A[\text{HNO}_3] = 100 \text{ kmol/h}$

Natężenie przepływu tlenków azotu w strumieniu K, $W_K[\text{NO}+\text{NO}_2]$ wynika z (1):

$$W_K[\text{NO}+\text{NO}_2] = W_H[\text{NO}+\text{NO}_2] \cdot 0,04 = 4 \text{ kmol/h} \text{ czyli:}$$

$$W_E[\text{NO}+\text{NO}_2] = 104 \text{ kmol/h}$$

Natężenie strumienia tlenków azotu $W_F[\text{NO}+\text{NO}_2]$ odprowadzanych z absorbera AS1 wynika z (2). Dla $x_1 = 0.6$. $W_F[\text{NO}+\text{NO}_2] = 104 \cdot (1 - 0,6) - 4 = 37,6 \text{ kmol/h}$

W absorberze AS2 cały strumień tlenków azotu $W_F[\text{NO}+\text{NO}_2]$ zostaje przetworzony w kwas azotowy, który w postaci strumienia B przepływa do absorbera AS1:

$$W_B[\text{HNO}_3] = W_F[\text{NO}+\text{NO}_2] = 37,6 \text{ kmol/h}$$

Ze schematu instalacji wynika, że w desorberze KB tlenki azotu NO i NO₂ desorbują całkowicie. Zatem: $W_L[\text{HNO}_3] = W_A[\text{HNO}_3] = 100 \text{ kmol/h}$

Przez podstawienie tej wartości strumienia $W_A[\text{HNO}_3]$ do wzoru (3) otrzymuje się zależność:

$$a = \frac{G_A[\text{HNO}_3]}{G_A[\text{HNO}_3] + G_A[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{100 \cdot 63}{100 \cdot 63 + W_A[\text{H}_2\text{O}] \cdot 18}$$

Po przekształceniu:

$$W_A[\text{H}_2\text{O}] = W_L[\text{H}_2\text{O}] = \frac{350(1-a)}{a} \quad (5)$$

Przez podstawienie wyniku (5) do wzoru (4) otrzymuje się zależność:

$$b = \frac{G_B[\text{HNO}_3]}{G_B[\text{HNO}_3] + G_B[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{37,6 \cdot 63}{37,6 \cdot 63 + W_B[\text{H}_2\text{O}] \cdot 18}$$

Po przekształceniu:

$$W_B[\text{H}_2\text{O}] = \frac{131,6 \cdot (1-b)}{b}$$

Pierwiastkowy bilans wodoru [H] w obszarze AS1 ma postać:

$$2W_B[\text{H}_2\text{O}] + W_B[\text{HNO}_3] = W_A[\text{HNO}_3] + 2W_A[\text{H}_2\text{O}]$$

Po podstawieniu:

$$2 \frac{131,6 \cdot (1-b)}{b} + 37,6 = 2 \frac{350 \cdot (1-a)}{a} + 100$$

Po przekształceniu: $a = \frac{b}{0,376 + 0,53 \cdot b}$