



**WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI
WARSZAWSKIEJ
XXXII Konkurs Chemiczny
Etap II**



Warszawa, 24 marca 2017

Zadanie 1. (10 punktów)

Przygotowano 150,0 cm³ 0,050M roztworu AgNO₃ zawierającego dodatkowo 0,375 mola azotanu(V) amonu rozpuszczonego w celu stabilizacji siły jonowej. W roztworze zanurzono referencyjną nasyconą elektrodę chlorosrebrową oraz blaszkę srebrną.



SEM tak zbudowanego ogniwa zmierzona w temperaturze 25°C wynosi 0,525 V. Po wkropleniu do roztworu 50,0 cm³ stężonego roztworu amoniaku i uzupełnieniu objętości wodą destylowaną do objętości 250,0 cm³ otrzymano roztwór o pH = 9,31. Potencjał ogniwa zmniejszył się o 0,466V. Oblicz:

- stężenie wolnych jonów Ag⁺ w otrzymanym roztworze
- stałą trwałości tworzącego się kompleksu diaminasrebra Ag(NH₃)₂⁺, zakładając, że stężenie innych aminakompleksów jest pomijalne
- stężenie molowe dodanego roztworu amoniaku
- iloczyn rozpuszczalności AgCl w temperaturze 25°C
- graniczne stężenie jonów chlorkowych, przy którym w otrzymanym roztworze zaczęłyby się wytrącać osad AgCl

$$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{p}K_b \text{ NH}_3 = 4,75$$

Standardowe potencjały elektrod w temperaturze 25°C wynoszą:

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0,222 \text{ V}$$

Zadanie 2. (10 punktów)

20,00 g bezwodnej mieszaniny zawierającej węglan(IV), siarczan(VI) i chlorek sodu powstałej po odparowaniu całej wody z próbki solanki odpadowej zadano 0,1M kwasem solnym otrzymując 200,47 cm³ CO₂ w warunkach normalnych. Po ponownym dokładnym osuszeniu otrzymano mieszaninę bezwodnego siarczanu(VI) sodu i chlorku sodu o całkowitej zawartości chloru równej 22,90%_{mas}. 10,00 g powstałej mieszaniny rozpuszczono w 100,0 g wody, po czym część odparowano. Po schłodzeniu roztworu do temperatury 20°C wykrystalizowano część siarczanu sodu w postaci dziesięciowodnego hydratu. Otrzymany w pierwszej krystalizacji hydrat stopiono i odwodniono, a następnie bezwodny Na₂SO₄ ponownie rozpuszczono w 25,00 g wody. Po odparowaniu 18,00 g wody i schłodzeniu roztworu do temperatury 20°C otrzymano podczas drugiej krystalizacji 6,9788 g hydratu Na₂SO₄·10H₂O. Masa wydzielonego hydratu była większa o 3,4029 g od masy bezwodnego Na₂SO₄ użytego do drugiej krystalizacji. Oblicz:

- skład procentowy (%_{mas}) mieszaniny siarczanu(VI) i chlorku sodu użytej do pierwszej krystalizacji
- skład procentowy (%_{mas}) wyjściowej mieszaniny węglanu(IV), siarczanu(VI) i chlorku sodu
- rozpuszczalność siarczanu(VI) sodu w temperaturze 20°C wyrażoną w g/100g H₂O
- masę wody odparowanej podczas pierwszej krystalizacji
- maksymalną masę wody, którą można odparować w trakcie pierwszej krystalizacji tak, aby nie zaczął krystalizować chlorek sodu, zakładając, że jego rozpuszczalność w tych warunkach wynosi 26,41 g/100g H₂O.

M (g/mol) : C – 12,01, Na – 22,99, H – 1,01, O – 16,00, S – 32,07, Cl – 35,45

Zadanie 3. (10 punktów)

Narysuj a) wzory chiralnych związków o wzorze sumarycznym C_4H_5Cl (wystarczy wzór przestrzenny jednego enancjomeru); b) wzory chiralnych łańcuchowych alkenów i alkinów zawierających sześć atomów węgla.

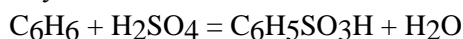
Zadanie 4. (10 punktów)

Jak z cykloheksanonu i metanolu oraz dowolnych odczynników nieorganicznych otrzymać 2-hydroksymetylocyklopentanon?

Zadanie 5. (10 punktów)

WYTWARZANIE KWASU BENZENOSULFONOWEGO PRZEZ SULFONOWANIE BENZENU

Kwas benzenosulfonowy (KBS) $C_6H_5SO_3H$, otrzymuje się w procesie sulfonowania benzenu stężonym kwasem siarkowym

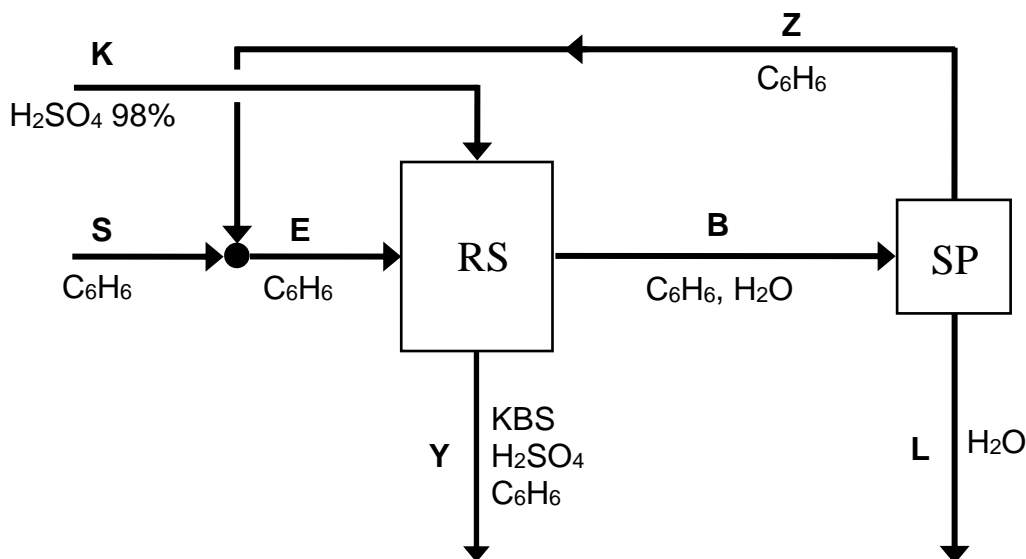


Produkt reakcji otrzymuje się w postaci roztworu, w którym oprócz kwasu benzenosulfonowego znajduje się kwas siarkowy i benzen (strumień Y). Z tego roztworu, po rozdzieleniu składników, otrzymuje się kwas benzenosulfonowy. Do reaktora sulfonowania RS wprowadza się nadmiar benzenu w stosunku do ilości stechiometrycznej. Znaczna część nieprzetworzonego benzenu znajduje się razem z wytworzoną parą wodną w strumieniu oparów, które odprowadza się z reaktora. Reszta benzenu pozostaje w roztworze. Po skropleniu i oddzieleniu od wody, benzen zostaje skierowany ponownie do reaktora.

Stopień przemiany benzenu w reaktorze RS: $x = \frac{W_Y[KBS]}{W_E[C_6H_6]}$

Stosunek molowy benzenu w strumieniu E i H_2SO_4 w strumieniu K:

$$y = W_E[C_6H_6]/W_K[H_2SO_4],$$



W strumieniu Y stosunek molowy kwasu siarkowego i KBS (założenie 1)

$$W_Y[H_2SO_4]/W_Y[KBS] = 0,4.$$

Wyznaczyć zależności między stopniem przemiany x i stosunkiem molowym y , $x = f(y)$. Obliczenia wykonać przyjmując za podstawę bilansu strumień kwasu benzenosulfonowego odprowadzanego z reaktora RS: $W_Y[KBS] = 1$ kmol/h.

Rozwiązania:

Zadanie 1.

$$E_P = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (RT/F)\ln 0,05 = 0,799 + 0,059 = 0,722\text{V}; E_L = E_P - \text{SEM} = 0,722\text{V} - 0,525\text{V} = 0,197\text{V}$$

$$\text{a) } E_{P\text{II}} = 0,722 - 0,466 = 0,256\text{V} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059\log[\text{Ag}^+]; \log[\text{Ag}^+] = (0,256 - 0,799)/0,059 = -9,203$$

$$[\text{Ag}^+] = 6,26 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{b) } c_{0\text{Ag}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 150/250 \cdot 0,05 = 0,030\text{M}; [\text{NH}_4^+] = 0,375/0,25 = 1,50\text{M},$$

po dodaniu amoniaku tworzy się bufor: $[\text{NH}_3] = (K_w \cdot [\text{NH}_4^+]) / (K_b \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = 1,72\text{M}$

$$\beta_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / ([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2) = 0,03 / (6,26 \cdot 10^{-10} \cdot 1,722^2) = 1,62 \cdot 10^7$$

$$\text{c) } C_{\text{MNH}_3} = 250/50 \cdot (1,722 + 2 \cdot 0,03) = 8,91\text{M} \text{ uwzględniając amoniak związany w kompleksie}$$

$$\text{d) } E = E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} - (RT/F)\ln[\text{Cl}^-] = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (RT/F)\ln(K_{\text{so}}/[\text{Cl}^-]); E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = (RT/F)\ln(K_{\text{so}}),$$

$$\log K_{\text{so}} = (0,222 - 0,799)/0,059 = -9,78; K_{\text{so}} = 1,66 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{e) } [\text{Cl}^-] = K_{\text{so}} / [\text{Ag}^+] = 1,66 \cdot 10^{-10} / 6,26 \cdot 10^{-10} = 0,265\text{M}$$

Zadanie 2.

$$\text{a) } \% \text{NaCl} = 22,9 \cdot (58,44/35,45) = 37,75\%; \% \text{Na}_2\text{SO}_4 = 100 - 37,75 = 62,25\%$$

b) $n_{\text{CO}_2} = 200,47/22400 = 8,956 \cdot 10^{-3}$ mola, w reakcji $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$ powstało 1,0460g NaCl i ubyło 0,9486g Na_2CO_3 ; z bilansu masy $m_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 20\text{g}$; $m_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 19,0614\text{g}$ (1)

ze stosunku wagowego: $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / (m_{\text{NaCl}} + m_{\text{NaCl}} \text{ powstałego}) = 62,25/37,75$ (2) stąd

$$m_{\text{NaCl}} = 12,51\text{g} (62,56\% \text{ mas.}), m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 6,54\text{g} (32,71\% \text{ mas.}) \text{ oraz } m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,949\text{g} (4,74\% \text{ mas.})$$

$m_{0\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10,00\text{g} \cdot 62,25\% = 6,225\text{g}$; x – masa bezwodnego Na_2SO_4 z I krystalizacji, y – masa odparowanej wody, masa związanej wody w hydracie $x \cdot (180,2/142,05) = 1,2686x$, z – masa bezwodnego Na_2SO_4 z II krystalizacji, R – rozpuszczalność g/100g wody

$$z = 6,9788 \cdot (142,05/322,25) = 3,0763\text{g}; x = 6,9788 - 3,4029 = 3,5759\text{g}$$

$$\text{c) z bilansu II krystalizacji: } R = m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / m_{\text{H}_2\text{O}} = (x - z) / (25 - 18 - 1,2686z) = 0,1613 = 16,13 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$$

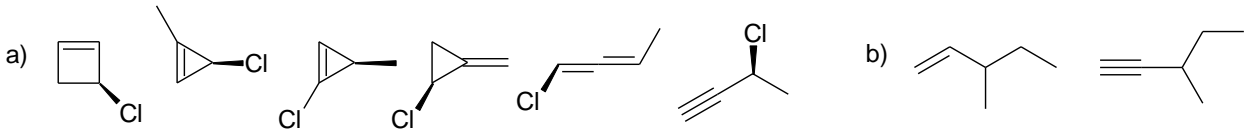
$$\text{d) z bilansu I krystalizacji: } R = m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / m_{\text{H}_2\text{O}} = (6,225 - x) / (100 - y - 1,2686x) = 0,1613 \text{ stąd } y = 79,04\text{g}$$

$$\text{e) minimalna waga wody potrzebna do rozpuszczenia NaCl} = (3,775 \cdot 100) / 26,41 = 14,29\text{g}$$

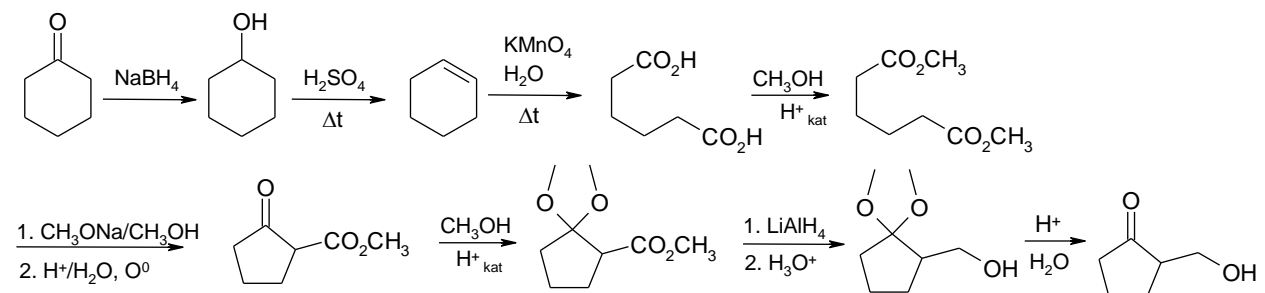
$$k - \text{maksymalna masa wydzielonego Na}_2\text{SO}_4, R = 0,1613 = (6,225 - k) / 14,29, k = 3,9194\text{g}$$

$$\text{maksymalna masa wody do odparowania} = 100\text{g} - 14,294 - 1,2686k = 80,73 \text{ g}$$

Zadanie 3.



Zadanie 4. (przykładowe rozwiązanie):



Zadanie 5.

Podstawa bilansu: $W_Y[\text{KBS}] = 1 \text{ kmol/h}$.

1. Z definicji stopnia przemiany x benzenu w reaktorze RS i przyjętej podstawy bilansu $W_E[\text{C}_6\text{H}_6] = 1/x$ (1)

2. Bilans pierwiastkowy siarki [S] dotyczący całej instalacji ma postać:

$$W_K[\text{H}_2\text{SO}_4] = W_Y[\text{KBS}] + W_Y[\text{H}_2\text{SO}_4]$$

Na podstawie założenia 1 $W_Y[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,4 \cdot W_Y[\text{KBS}] = 0,4$

$$\text{Stąd: } W_K[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,4 \text{ kmol/h} \quad (2)$$

3. Na podstawie wyników (1) i (2) można wyznaczyć zależność $y = y(x)$:

$$y = W_E[\text{C}_6\text{H}_6] / W_K[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{x^{-1}}{1,4}, \text{ czyli } y = 0,714 x^{-1}$$