

Zadanie 1. Odsiarczanie spalin (13 pkt)

Odsiarczanie spalin metodą mokrą wapienną jest najbardziej powszechną spośród dotychczas znanych wysoko skutecznych metod usuwania SO_2 ze spalin. **Skuteczność odsiarczania** tą metodą kształtuje się w granicach **90 - 95%**.

Metoda ta polega na przemywaniu spalin wodną zawiesiną wapna lub kamienia wapiennego w wieży absorpcyjnej, tworząc w efekcie siarczan(IV) wapnia (CaSO_3). Dodatkowe natlenienie CaSO_3 powoduje jego konwersję do CaSO_4 , który po wytrąceniu z roztworu zostaje poddany obróbce (przemywanie oraz odwodnienie) tworząc w efekcie mieszaninę gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), częściowo odwodnionych form siarczanu(VI) wapnia (np. anhydrytu) oraz niewielkich ilości nieprzereagowanego sorbenta (CaCO_3). Mączka kamienia wapiennego lub wapna palonego jest wstępnie przygotowana w formie zawiesiny wodnej w odpowiedniej instalacji. Za pomocą pomp jest następnie przetłaczana do absorbera. Specjalny układ pomp cyrkulacyjnych, rurociągów i systemu dysz zapewnia intensywne przemywanie spalin wewnątrz kolumny absorpcyjnej. Skuteczność procesu zależy w dużym stopniu od intensywności przemywania spalin cieczą (tzw. parametr L/G - ilość cieczy myjącej przypadającej na 1 m^3 spalin).

Źródło: <https://www.energetykacieplna.pl/produkty/instalacja-odsiarczania-spalin-metoda-mokra-wapienna-14635-2>
(stan na dzień: 5.01.2026)

Dane do obliczeń:

- objętość spalin: $2,00 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{doba}$ (warunki normalne)
- udział objętościowy SO_2 w spalinach: 0,150%
- skuteczność usuwania SO_2 : 92,0%
- wapień: 88,0% masowych CaCO_3 ; proces prowadzi się z 5,0% nadmiarem stechiometrycznym CaCO_3 względem usuniętego SO_2
- powietrze: 21,0% objętościowych O_2
- $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$
- temperatura rozkładu $\text{CaSO}_4 > 1200^\circ\text{C}$
- temperatura rozkładu $\text{CaCO}_3 < 1000^\circ\text{C}$

a) Zapisz sumaryczne równanie reakcji dla całego procesu odsiarczania, uwzględniające wiązanie SO_2 przez zawiesinę CaCO_3 , jak też następcze utlenianie tlenem, prowadzące do otrzymania **gipsu** jako produktu końcowego.

b) Narysuj wzór elektronowy kreskowy cząsteczki SO_2 , określ typ hybrydyzacji orbitali walencyjnych atomu siarki, liczbę wiązań typu σ i π w cząsteczce oraz określ kształt cząsteczki.

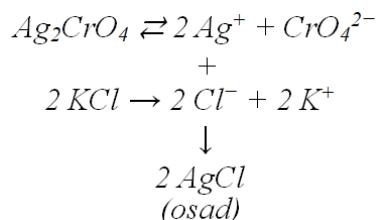
c) Sporządź **dobowy** bilans masowy i molowy dla tlenku siarki(IV). Oblicz liczbę moli i masę SO_2 : wprowadzanego do instalacji wraz ze spalinami, rzeczywiście usuniętego w procesie absorpcji oraz emitowanego do atmosfery po oczyszczeniu spalin. Wyniki końcowe podaj z dokładnością do liczb całkowitych.

d) Wyznacz **dobowe** zapotrzebowanie na wapień, uwzględniając przyjęte założenia technologiczne. Oblicz minimalną objętość powietrza (w warunkach normalnych), niezbędną do całkowitego utlenienia produktu pośredniego.

Przeprowadzenie jednej soli trudno rozpuszczalnej (np. Ag_2CrO_4) pod wpływem odpowiedniego odczynnika (np. KCl) w inną sól trudno rozpuszczalną (AgCl) jest możliwe dzięki następującym zjawiskom. Roztwór nad osadem Ag_2CrO_4 zawiera jony Ag^+ , do roztworu zaś dodajemy KCl , a więc jony Cl^- . Ponieważ AgCl jest trudniej rozpuszczalny niż Ag_2CrO_4 , stężenie jonów Ag^+ okaże się wystarczające, aby przekroczyć iloczyn



rozpuszczalności chlorku srebra, który wydzieli się wtedy w postaci osadu. Usunięcie jonów Ag^+ z roztworu spowoduje, że roztwór ten będzie nienasycony względem Ag_2CrO_4 , wskutek czego rozpuści się część osadu Ag_2CrO_4 . Przechodzące do roztworu jony Ag^+ zostają znowu natychmiast związane przez jony Cl^- itd. Proces ten można zilustrować następującym schematem:



Źródło: W. N. Aleksiejew, *Analiza jakościowa*, PWN, 1964

Przeprowadzono analizę składu wysuszonego produktu stałego, stanowiącego mieszaninę $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4$ oraz $CaCO_3$. Pierwszą próbkę o masie 0,6000 g rozтворzono w rozcieńczonym HCl , a następnie do gorącego roztworu wprowadzono nadmiar chlorku baru. Po sączeniu i wysuszeniu masa otrzymanego osadu wyniosła 0,7640 g. Równolegle, drugą próbkę o masie 0,6000 g wyprażono w temperaturze $1000^\circ C$ do stałej masy, uzyskując pozostałość 0,4790 g.

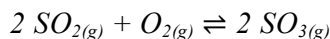
e) Zapisz równania reakcji zachodzących podczas analizy obu próbek produktu stałego oraz uzupełnij schemat tak, aby przedstawiał proces przekształcania osadu jednej soli trudno rozpuszczalnej w drugą sól trudno rozpuszczalną.

f) Na podstawie wyników analizy oraz odpowiednich obliczeń wyznacz udziały masowe składników mieszaniny.

g) Stosując odpowiednie obliczenia sprawdź i oceń, czy pominięcie rozpuszczalności osadu (przyjmując stężenie kationu strącającego $0,020 \text{ mol/dm}^3$ w 250 cm^3 przesączu) wprowadza istotny błąd oznaczenia ($\geq 0,1\%$).

Zadanie 2. Synteza tlenku siarki(VI) (7 pkt)

Kluczowym etapem przemysłowej produkcji kwasu siarkowego(VI) jest katalityczne utlenianie tlenku siarki(IV). Proces ten opisuje równanie reakcji odwracalnej:



Reakcję prowadzi się w układzie otwartym (reaktor przepływowy), co z fizykochemicznego punktu widzenia można rozpatrywać jako proces zachodzący w warunkach izobaryczno-izotermicznych ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$).

Źródło: K. Schmidt-Szałowski i in., *Technologia chemiczna Przemysł nieorganiczny*, PWN, 2013

Do reaktora wprowadzono stechiometryczną mieszaninę substratów, składającą się z tlenku siarki(IV) oraz powietrza (przyjęto modelowy skład powietrza: 1 mol O_2 na 4 mole N_2). Azot w warunkach procesu nie ulega przemianom chemicznym.

a) Wykaż, wyprowadzając odpowiednią zależność z równania Clapeyrona, że dla reakcji prowadzonej w warunkach izobaryczno-izotermicznych stosunek gęstości mieszaniny końcowej (d_k) do gęstości mieszaniny początkowej (d_0) jest odwrotnie proporcjonalny do stosunku liczby moli gazów w tych stanach (n_k oraz n_0).



b) Stwierdzono, że po osiągnięciu stanu równowagi w temperaturze 800 K, gęstość mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor jest o 10,0% wyższa niż gęstość mieszaniny wprowadzonej do reaktora. Oblicz stopień przereagowania substratu SO_2 (α - alfa). Wynik podaj w procentach, zaokrąglając do jedności.

c) Oblicz średnią masę molową mieszaniny gazowej w stanie równowagi.

Dla reakcji, w której ustala się stan równowagi stężenia reagentów związane są ze sobą wyrażeniem zwanym stężeniową stałą równowagi (K_c). Aby wartość tej stałej była bezwymiarowa każde ze stężenie należy podzielić przez stężenie standardowe, którego wartość jest równa $C_0 = 1 \text{ mol/dm}^3$. Dla przykładu dla reakcji $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2$ stężeniowa stała równowagi ma postać:

$$K_c = \frac{\left[\frac{C_{\text{NO}_2}}{C_0}\right]^2}{\left[\frac{C_{\text{O}_2}}{C_0}\right] \cdot \left[\frac{C_{\text{NO}}}{C_0}\right]^2}$$

Gdy reakcja chemiczna, w której ustala się stan równowagi, zachodzi w fazie gazowej stan równowagi można opisać za pomocą wyrażenia na ciśnieniową stałą równowagi. W wyrażeniu tym w miejsca stężeń molowych reagentów wstawia się ciśnienia parcjalne (częstkowe) składników mieszaniny. W tym przypadku każde z ciśnien parcjalnych dzieli się przez ciśnienie standardowe, które jest równe $p_0 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$. Suma ciśnien parcjalnych składników mieszaniny jest równa całkowitemu ciśnieniu, czyli ciśnieniu pod jakim prowadzimy dany proces chemiczny w fazie gazowej. Ciśnienia parcjalne składników mieszaniny można obliczyć ze wzoru:

$$p_i = x_i \cdot p$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym danego składnika mieszaniny a p całkowitym ciśnieniem mieszaniny gazów. Można też wyrazić stan równowagi reakcji zapisując wyrażenie, w którym w miejsca stężeń molowych reagentów wstawia się ich ułamki molowe. Taką stałą równowagi oznacza się jako K_x .

Źródło: <https://fizyka-kursy.pl/blog/zwiazek-pomiedzy-stala-rownowagi-kp-kx-oraz-kc> (stan na dzień: 5.01.2026)

d) Oblicz wartość ciśnieniowej stałej równowagi K_p dla tej reakcji w temperaturze 800K, jeżeli proces prowadzono pod ciśnieniem 0,1 MPa. Wskazówka: Do obliczeń wykorzystaj wyniki obliczeń z punktu b). Wynik końcowy podaj z dokładnością do trzech cyfr znaczących.

Zadanie 3. Synteza antybiotyku (10 pkt)

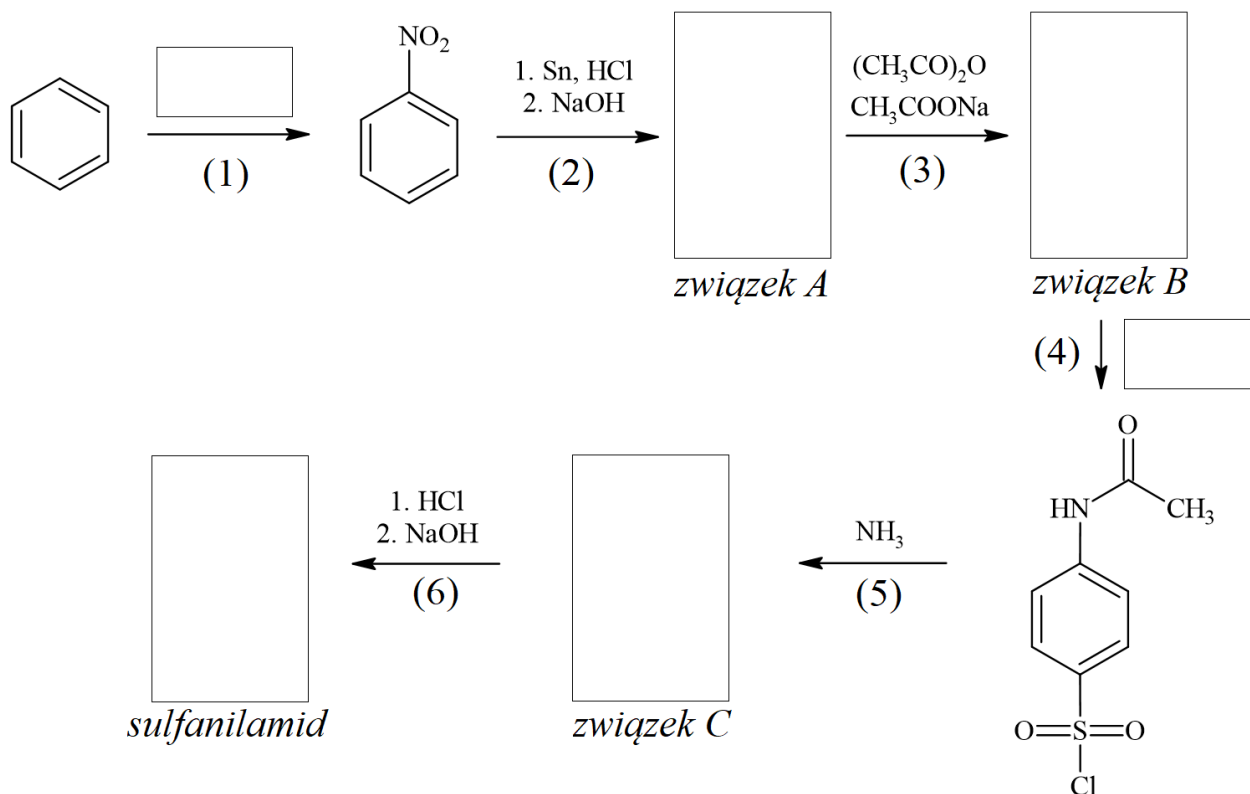
Sulfanilamid to związek organiczny z grupy sulfonamidów, który odegrał bardzo ważną rolę w historii chemii i medycyny jako jeden z pierwszych skutecznych leków przeciwbakteryjnych. Jego działanie bakteriostatyczne opiera się na zakłócaniu syntezy kwasu foliowego. Synteza sulfanilamidu jest wieloetapowym procesem, który między innymi obejmuje:

- syntezę nitrobenzenu (1) oraz jego następczą redukcję, prowadzącą do otrzymania związku A (2),
- przekształcenie związku A w związek B pod wpływem bezwodnika octowego oraz octanu sodu (3), które skutkuje utworzeniem wiązania amidowego,
- wprowadzenie grupy $-\text{SO}_2\text{Cl}$ przy pomocy monochloropochodnej kwasu siarkowego(VI) (4),
- reakcję z amoniakiem (5), prowadzącą do powstania związku C, z którego po hydrolizie grupy acetylowej (6) otrzymywany jest sulfanilamid.

Źródło: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfanilamide> (stan na dzień: 5.01.2026)



a) Na podstawie powyższych informacji uzupełnij schemat syntezy sulfanilamidu. Dla związków organicznych zastosuj wzory półstrukturalne.



b) Zapisz w formie jonowej skróconej równania utleniania i redukcji zachodzące w pierwszym etapie procesu (2), a następnie metodą bilansu jonowo-elektronowego dobierz współczynniki i zapisz sumaryczne równanie reakcji w formie jonowej skróconej.

c) Przeanalizuj i uzasadnij, podając jeden powód, cel przeprowadzenia etapu (3).

d) Narysuj wzór elektronowy kreskowy, z uwzględnieniem niewiążących par elektronowych, monochloropochodnej kwasu siarkowego(VI) użytej w procesie (4) oraz zapisz jej reakcję z wodą wiedząc, że prowadzi ona do otrzymania dwóch kwasów.

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut