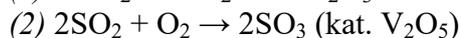
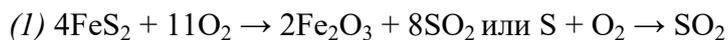


2.1.4. Задания 11 класса

Задача №11-1

1. В промышленности цикл получения серной кислоты состоит из следующих стадий (в зависимости от сырья первое исходное вещество может отличаться):



2. Так как соединение **A** – бинарное, необходимо установить его состав.



$$2: y = \frac{46,67}{A(\text{Э})} : \frac{53,33}{16} = \frac{46,67}{A(\text{Э})} : 3,33$$

$A(\text{Э}) = 7y$, $y = 1$, $A(\text{Э}) = 7$ а.е.м. – литий, тогда **A** – оксид лития не является летучим.

$y = 2$, $A(\text{Э}) = 14$ а.е.м. – азот, тогда **A** – оксид азота (II);

$y = 3$, $A(\text{Э}) = 21$ а.е.м. – нет ближайшего элемента.

В соединениях **B** и **B** наблюдается близкое содержание кислорода:

$$M(\text{B}) = \frac{16}{0,6295} = 25,42 \text{ а}$$

$$M(\text{B}) = \frac{16}{0,6246} = 25,62 \text{ б}$$

Вероятно, соединения имеют схожий состав. Так как процесс многостадийный, протекает в окислительной среде, то оксид азота может иметь разные степени окисления.



Если число атомов кислорода в этих веществах одинаково, то оно должно быть 5 и более (так как наиболее легкий элемент - водород – имеет $M = 1$ г/моль).

Если $a = b = 5$, $M(\text{B}) = 25,42 \cdot 5 = 127,1$ г/моль; $M(\text{B}) = 25,62 \cdot 5 = 128,1$ г/моль.

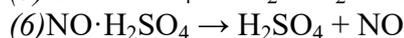
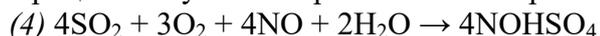
Тогда состав **B** и **B** может быть следующим HNSO_5 и H_2NSO_5 .

Учитывая происхождение этих интермедиатов, более точно их состав можно представить следующим образом:

B – $(\text{NO})\text{HSO}_4$ – гидросульфат нитрозония (катион NO^+ и анион HSO_4^-);

B (фиолетовая кислота) – $\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ – молекулярный комплекс монооксида азота и серной кислоты.

Процесс получения серной кислоты при помощи NO :



Можно засчитать другие варианты реакций. Только в последней стадии катализатор (NO) должен выйти в неизменном виде, так как не участвует в процессе.

Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Уравнения реакций промышленного получения серной кислоты	0,5×3 = 1,5 б.
2	Вывод формулы и названия катализатора A	1,5 б.
3.	Вывод формулы и названия веществ B и B	2×2 = 4 б.
4.	Уравнения реакции получения серной кислоты при помощи катализатора A	1×3 = 3 б.
	Итого	10 баллов

Задача №11-2

1. Рассчитаем состав исходной соли

$$n(\text{Ca}):n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) = 22,73/40:27,27/12:4,55/1:45,45/16 = 0,568:2,273:4,55:2,841 = 1:4:8:5 \\ \Rightarrow \text{CaC}_4\text{H}_8\text{O}_5 \text{ или, с учетом кристаллизационной воды } - \text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$

Молярная масса кристаллогидрата $M(\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 40 + 4 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 4 \cdot 16 + 18 = 176$ г/моль.

Безводной соли $M(\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4) = 158$ г/моль.

2. Рассчитаем состав соли – продукта разложения

Рассчитаем молярную массу **B**, исходя из уравнения Клапейрона-Менделеева ($PV = mRT/M$):

$$M(C_xH_yO_z) = \frac{mRT}{PV} = \frac{14,5 \cdot 8,314 \cdot 331}{99,7 \cdot 6,9} = 58 \text{ г/моль.}$$

Значение молярной массы соответствует кетону с формулой C_3H_6O или ацетону (диметилкетону) $(CH_3)_2CO$.

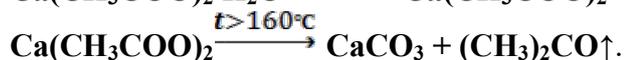
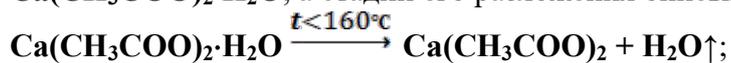
По разности молярных масс находим массу соли кальция Г:

$$M(CaC_4H_6O_4) - M(C_3H_6O) = 158 - 58 = 100 \text{ г/моль.}$$

Единственный вариант, это $CaCO_3$ (карбонаткальция).

$$M(CaCO_3) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль.}$$

3. Поскольку термическое разложение на карбонат кальция и ацетон характерно для ацетата кальция, то и исходной солью является его моногидрат с формулой $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, а стадии его разложения описываются уравнениями:



4. Для получения исходного ацетата из Г, то есть карбоната кальция, достаточно провести реакцию с раствором уксусной кислоты по уравнению



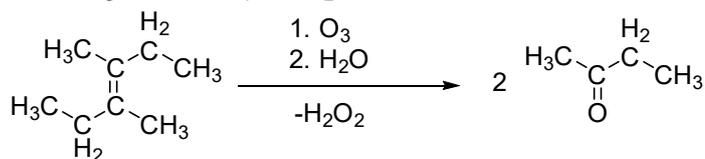
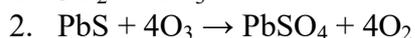
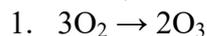
и, в заключении, осторожно упарить раствор, до получения прозрачных кристаллов $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (моногидрата ацетата кальция).

Разбалловка

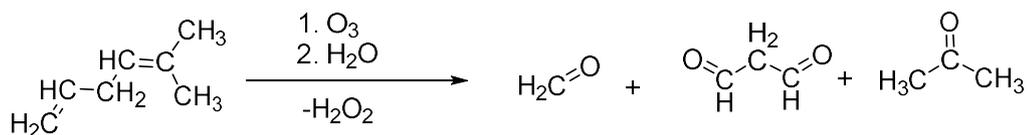
№	Элемент ответа	Баллы
1.	Вывод брутто-формулы А	1 б.
	Название соли А	1 б.
2.	Расчет молярной массы В	1 б.
	Вещества Б–Г	3×0,5 = 1,5 б.
3.	Структурные формулы Б и В	2×1 = 2 б.
	Уравнения реакций 1 и 2	2×1 = 2 б.
4.	Уравнение реакции получения А из Г	1 б.
	Условие получения моногидрата А	0,5 б.
	ИТОГО	10б.

Задача №11-3

Исходя из описанных реакций можно предположить, что речь идет об озоне (O_3). Образование озона возможно при пропускании тихого электрического разряда через воздух, а лучше через кислород. Образующийся озон способен окислять даже сульфид свинца до сульфата свинца.



3. 3,4-диметилгекс-3-ен



4. 5-метилгекса-1,4-диен

Цинк с уксусной кислотой при взаимодействии выделяют водород, который в момент образования является атомарным и нейтрализует избыток озона, что не позволяет окисляться альдегидам до карбоновых кислот или CO_2 .

Разбалловка

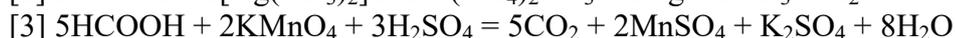
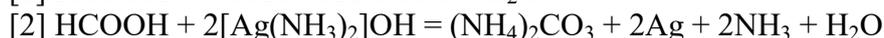
№	Элемент ответа	Баллы
1.	Написание реакций 1 – 4	4×1 = 4 б.
2.	Формула и название соединения А	2×1 = 2 б.
3.	Формулы и названия соединений В-С	4×0,5 б = 2 б.
4.	Объяснение роли цинка в уксусной кислоте	2 б.
	Итого	10 баллов

Задача №11-4

1. Муравьиная кислота HCOOH , содержащаяся в фармацевтическом препарате, окисляется перманганатом калия в кислой среде до углекислого газа, а ее ближайшим гомологом является уксусная кислота CH_3COOH , которая может получиться при окислении этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ либо уксусного альдегида CH_3CHO . Но альдегид является легкокипящей жидкостью (т. кип. 20°C), и по этой причине вряд ли мог входить в состав препарата. Исходя из названия препарата, можно сделать вывод, что веществом **X** является этиловый спирт, который часто используется для приготовления растворов в фармации в качестве растворителя.

Таким образом, **X** – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этанол (этиловый спирт)

2. Уравнения реакций:



3. Осадок **Y** – это металлическое серебро. Рассчитаем его массу.

Масса порции «муравьиного спирта», взятой для анализа:

$$m(\text{порции}) = 10 \cdot 0,8 = 8 \text{ г}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,02435 = 0,002435 \text{ моль}$$

$$\text{По уравнению реакции } 1n(\text{HCOOH}) = n(\text{NaOH}) = 0,002435 \text{ моль}$$

$$\text{По уравнению реакции } 2n(\text{Ag}) = 2n(\text{HCOOH}) = 0,00487 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ag}) = 108 \cdot 0,00487 = \mathbf{0,526 \text{ г}}$$

4. С учетом данных предыдущего пункта рассчитаем содержание муравьиной кислоты в препарате:

$$m(\text{HCOOH}) = 0,002435 \cdot 46 = 0,112 \text{ г}$$

$$\omega(\text{HCOOH}) = 0,112 / 8 = \mathbf{0,014 (1,4\%)}$$

Содержание этанола в препарате можно рассчитать по уравнению реакции 4

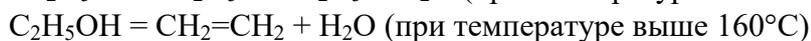
$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 7,2 / 60 = 0,12 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,12 \cdot 46 = 5,52 \text{ г}$$

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5,52 / 8 = \mathbf{0,69 (69\%)}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 1.4 - 69 = 29.6\%$$

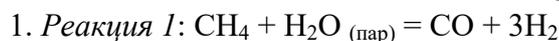
5. При нагревании этанола в присутствии концентрированной серной кислоты в зависимости от температуры могут протекать процессы межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации:



Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Формула X Название X	1,5 б. 1 б.
2	Уравнения реакций	4×1 = 4 б.
3.	Масса осадка Y	1 б.
4.	Массовые доли веществ	3×0,5=1,5 б.
5.	Уравнения реакций	2×0,5 = 1 б.
	ИТОГО	10 б

Задача № 11-5



По следствию из закона Гесса

$$Q_r = Q_f(\text{CO}) + 3Q_f(\text{H}_2) - Q_f(\text{CH}_4) - Q_f(\text{H}_2\text{O}) = 110.5 + 3 \cdot 0 - 74.8 - 241.8 = -206.1 \text{ кДж/моль}$$

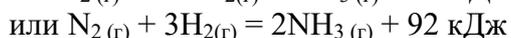
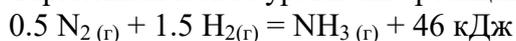


Рассчитаем тепловой эффект реакции 2 на 1 моль аммиака

$$n(\text{NH}_3) = 1000 / 17 = 58.82 \text{ моль}$$

$$Q = 2706 / 58.82 = 46 \text{ кДж/моль}$$

Термохимическое уравнение реакции:



3. Из стехиометрии реакции 2 видим, что водород взят в избытке, поэтому расчет теоретического выхода аммиака будем вести по азоту.

$$C(\text{NH}_3)_{\text{теор.}} = 2C(\text{N}_2) = 1 \text{ моль/л}$$

$$\eta(\text{NH}_3) = C(\text{NH}_3)_{\text{прак.}} / C(\text{NH}_3)_{\text{теор.}} = 0.15 / 1 = 0.15 \text{ (15\%)}$$

Для достижения равновесной концентрации $[\text{NH}_3] = 0.15 \text{ моль/л}$ должны израсходоваться:

$$C(\text{N}_2) = 0.5C(\text{NH}_3) = 0.075 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{H}_2) = 1.5C(\text{NH}_3) = 0.225 \text{ моль/л}$$

Тогда равновесные концентрации исходных веществ:

$$[\text{N}_2] = 0.5 - 0.075 = 0.425 \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}_2] = 2 - 0.225 = 1.775 \text{ моль/л}$$

Запишем выражение для константы равновесия реакции 2 и рассчитаем ее:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{0.15^2}{0.425 \cdot 1.775^3} = 0.0095$$

4. а) Синтез аммиака осуществляется в газовой фазе, причем из 4 моль исходных веществ образуется 2 моль продукта. В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения количества газообразных веществ, т.е. в нашем случае вправо, следовательно, повышение давления приведет к **увеличению** выхода аммиака.

б) В соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. Синтез аммиака – экзотермическая реакция, поэтому равновесие будет смещаться влево, что приведет к **уменьшению** выхода аммиака.

в) Катализатор оказывает влияние только на скорость реакции, следовательно, и на время достижения равновесия, но не оказывает влияние на его смещение. Поэтому при увеличении количества катализатора выход аммиака **не изменится**.

5. В соответствии с правилом Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции возрастает в 2-4 раза. Для реакции синтеза аммиака температурный коэффициент Вант-Гоффа $\gamma = 3$, следовательно, при повышении температуры на 50° скорость реакции увеличится в $3^5 = \mathbf{243}$ раза.

В данном случае возникает противоречие между термодинамическим и кинетическим аспектами процесса синтеза аммиака – с ростом температуры увеличивается скорость процесса, но при этом равновесие смещается влево, что **снижает выход аммиака**. Поэтому в реальном процессе поддерживают оптимальную температуру 450°C .

Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Уравнение реакции	1 б.
	Тепловой эффект	1 б.
2.	Тепловой эффект	1 б.
	Термохимическое уравнение	1 б.
3.	Выход аммиака	1 б.
	Равновесные концентрации азота и водорода	$2 \times 0,5 = 1$ б.
	Константа равновесия	1 б.
4.	Анализ изменения выхода (аргументированный!)	$3 \times 0,5 = 1,5$ б.
5.	Расчет увеличения скорости	1 б.
	Объяснение про реальный процесс	0,5 б.
	Итого	10 баллов