

11 класс

Задача 1

Известно, что в процессе химической реакции связи в исходных веществах разрываются – это энергозатратный, эндотермический процесс. А в продуктах новые связи образуются с выделением тепла – это экзотермический процесс.

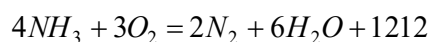
$E_{\text{св}}$ – это энергия, затраченная на разрыв связи между двумя атомами либо выделившаяся при образовании связи между ними, [кДж/моль].

На атомизацию молекул O_2 и N_2 затрачивается 498 и 945 кДж/моль соответственно, а энергия связи $O-H$ в молекуле воды равна 458 кДж/моль.

Задание: составьте уравнения сгорания аммиака и определите энергию связи $N-H$ в молекуле NH_3 , если известно, что при сгорании 17 г аммиака выделяется 303 кДж теплоты.

Решение:

$\nu(NH_3) = 1 \text{ моль}$, тогда при сгорании 4 моль NH_3 выделится 1212 кДж:



Значит, энергия затрачивается на разрыв 12 связей $N-H$ и атомизацию 3 молекул O_2 , т.е.

$$E_{\text{затр}} = 12x + 3 \cdot 498 = 12x + 1494$$

Энергия выделяется при образовании 12 связей $O-H$ и двух молекул N_2 :

$$E_{\text{выд}} = 12 \cdot 458 + 2 \cdot 945 = 7386 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{реакции}} = E_{\text{выд}} - E_{\text{затр}} = 7386 - 1494 - 12x = 1212$$

$$x = 390$$

Ответ: $E_{\text{св}}(N-H) = 390 \text{ кДж/моль}$

Система оценивания:

- | | |
|--|--------|
| 1) Составление уравнения сгорания аммиака | 1 балл |
| 2) Определение теплового эффекта реакции сгорания аммиака | 1 балл |
| 3) Определение количества затраченной и выделившейся энергий | 1 балл |
| 4) Определение энергии связи $N-H$ | 1 балл |

Всего 4 балла

Задача 2

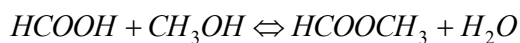
Приготовили раствор безводной муравьиной кислоты в безводном метаноле. Диссоциация кислоты в таком растворе происходит только на 0,025%, а концентрация катионов водорода составляет 0,001М. Плотность исходного раствора равна 0,856 г/мл.

В раствор добавили каталитическое количество серной кислоты и смесь нагревали до тех пор, пока в системе не установилось равновесие.

Задание: определите равновесные концентрации компонентов полученной смеси, если известно, что массовая доля образовавшейся воды в ней составила 6,3%.

Изменениями массы и объема раствора при нагревании пренебречь

Решение



Пусть $V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л}$

Тогда масса исходного раствора $m(p - \text{ра}) = 856 \text{ г}$

Концентрация кислоты в нем составляет:

$$C_M(\kappa - \text{ты}) = \frac{[H^+]}{\alpha_{\text{дисс}}} = \frac{10^{-3}}{0,00025} = 4 \text{ моль}$$

$$m(\kappa - \text{ты}) = 184 \text{ г}$$

Тогда масса спирта в исходном растворе:

$$m(\text{спирта}) = 856 - 184 = 672 \text{ г}$$

$$\nu(\text{спирта}) = 21 \text{ моль}$$

После установления равновесия в смеси находятся образовавшиеся метилформиат, вода и оставшиеся непрореагировавшими спирт и кислота.

Масса раствора не изменилась.

Тогда масса образовавшейся воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 856 \cdot 0,063 \approx 54 \text{ г}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ моль}$$

	$\nu(\text{HCOOH})$	$\nu(\text{CH}_3\text{OH})$	$\nu(\text{HCOOCH}_3)$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Исх	4	21		
Изр	3	3		
равн	1	18	3	3

Концентрации компонентов равновесной смеси:

$$C_M(\text{HCOOH}) = 1\text{М}; C_M(\text{CH}_3\text{OH}) = 18\text{М}; C_M(\text{HCOOCH}_3) = 3\text{М}; C_M(\text{H}_2\text{O}) = 3\text{М}$$

Система оценивания:

- 1) определение количеств исходных кислоты и спирта по 2 балла 4 балла
- 2) определение качественного и количественного состава равновесной смеси 2 балла

Всего 6 баллов

Задача 3

Металл, полученный при восстановлении железной окалины угарным газом, измельчили и сплавляли со смесью нитрата и гидроксида калия. В результате получили смесь солей А и Б. Массовая доля исходного металла в соли А, являющейся мощным окислителем, составила 28,28%.

Смесь солей А и Б растворили в соляной кислоте. Получили раствор солей В, Г и Д. Однако, при этом шел еще и побочный процесс, в результате которого выделялся газообразный хлор.

Соль В – продукт восстановления окислителя, соль Г – продукт окисления восстановителя, и соль Д – побочный продукт.

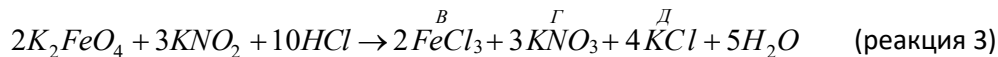
Задание:

- 1) Напишите уравнения всех перечисленных химических процессов и определите вещества А, Б, В, Г и Д.
- 2) Объясните, почему стало возможным протекание побочного процесса, сопровождавшегося выделением газообразного хлора.

Решение

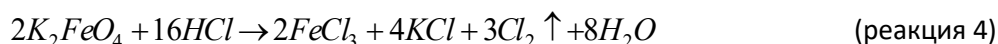


$$\omega(Fe) = \frac{M(Fe)}{M(K_2FeO_4)} = \frac{56}{198} = 0,2828, \text{ что соответствует условию задачи}$$



В реакции 1 образующиеся феррат и нитрит калия находятся в мольном соотношении $\nu(K_2FeO_4) : \nu(KNO_2) = 1 : 3$

В реакции (3) мольное соотношение этих веществ должно быть 2:3, очевидно, что феррат находится в избытке. После того, как весь нитрит калия будет окислен, феррат начнет окислять хлороводород:



Таким образом, протекание побочного процесса, сопровождающегося выделением газообразного хлора, возможно потому, что стехиометрическое соотношение нитрита и феррата калия, как реагентов в реакции (4), не соответствует таковому в реакции (3), в которой эти вещества являются продуктами: феррат калия оказывается в избытке и за неимением другого восстановителя, окисляет хлороводород.

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1) За каждое уравнение реакции по 1 баллу | 4 балла |
| 2) За каждое правильно определенное вещество по 0,5 балла | 2,5 балла |
| 3) За обоснованный ответ на вопрос | 1,5 балла |
| Всего 8 баллов | |

Задача 4

В реакционном сосуде находится смесь газов ацетилена, этилена и водорода. Плотность этой смеси по водороду составляет 4,571, массовая доля атомарного кислорода в ней равна 25%. В сосуд осторожно поместили никелевый катализатор, слегка нагрели, а потом привели полученную смесь к исходным условиям.

Задание:

- 1) Определите в объемных процентах состав исходной газовой смеси;
- 2) определите плотность по водороду полученной после гидрирования смеси газов. Считать, что все реакции гидрирования проходят до конца.

В вычислениях количества веществ брать с точностью до тысячных. Объемные доли газов приводить с точностью до десятых процента.

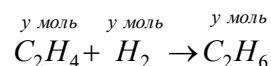
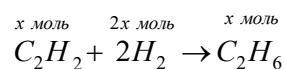
Решение

$$\overline{M(смеси)} = D_{H_2} \cdot M(H_2) = 2 \cdot 4,571 = 9,142 \text{ г/моль}$$

Пусть количество исходной смеси будет равно 1 моль, тогда

$$m(H) \text{ в 1 моль смеси} = 9,142 \cdot 0,25 = 2,2855 \text{ г}$$

$$\nu(H) \text{ в 1 моль смеси} = 2,2855 \text{ моль}$$



$$\text{Пусть } \nu(C_2H_2) = x \text{ моль, тогда} \quad \nu(H) = 2x \text{ моль}$$

$$\nu(C_2H_4) = y \text{ моль} \quad \nu(H) = 4y \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{исх}}(H_2) = z \text{ моль} \quad \nu(H) = 2z \text{ моль}$$

Составляем и решаем систему уравнений:

$$\left. \begin{array}{l} x + y + z = 1 \\ 2x + 4y + 2z = 2,2855 \\ \frac{28y + 26x + 2z}{x + y + z} = 9,142 \end{array} \right\} \begin{array}{l} x = 0,143 \\ y = 0,143 \\ z = 0,714 \end{array}$$

Состав исходной смеси в процентах по объему:

$$\varphi(C_2H_2) = 14,3\%; \varphi(C_2H_4) = 14,3\%; \varphi(H_2) = 71,4\%$$

После прохождения всех реакций гидрирования в газовой смеси остается этан общим количеством вещества $(x+y)$ моль и оставшийся в избытке водород количеством $0,714-2x-y$

$$\nu(C_2H_6)_{обр} = x + y = 0,286 \text{ моль}$$

$$\nu(H_2)_{ост} = 0,714 - 2x - y = 0,285 \text{ моль}$$

$$\varphi(C_2H_6) \approx \varphi(H_2)_{ост} = 0,5$$

$$\overline{M}(\text{получ. смеси}) = 0,5M(C_2H_6) + 0,5M(H_2) = 0,5 \cdot 30 + 0,5 \cdot 2 = 16 \text{ г / моль}$$

$$D_{H_2}(\text{получ. смеси}) = \frac{16}{2} = 8$$

Система оценивания:

- | | |
|--|---------|
| 1) за определение состава исходной газовой смеси в процентах | 4 балла |
| 2) за расчет плотности по водороду полученной смеси | 4 балла |
| Всего 8 баллов | |

Задача 5

Смесь двух изомерных углеводородов нециклического строения массой 27 г, плотность паров которой по метану составляет 3,375, подвергли полной гидратации в соответствующих условиях. В результате масса смеси возросла в 1,467 раза.

При обработке полученной при гидратации смеси продуктов избытком насыщенного раствора гидросульфита натрия, выпал белый кристаллический осадок массой 52,8 г.

Задание:

- 1) Определите молекулярные формулы изомеров
- 2) Составьте структурные формулы исходных изомеров, которые однозначно отражают порядок связи атомов в молекулах, если известно, что исходная смесь не реагирует на аммиачный раствор оксида серебра.
- 3) Напишите уравнения всех описанных процессов с использованием структурных формул изомеров
- 4) Составьте структурные формулы иных возможных изомеров, соответствующих данной молекулярной формуле и напишите уравнения реакций их гидратации, используя структурные формулы.

Решение

У изомеров одна и та же молекулярная формула, значит, одна и та же молярная масса:

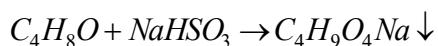
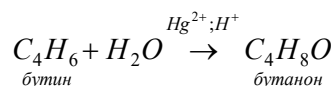
$$M(\text{изомеров}) = D_{CH_4} \cdot M(CH_4) = 3,375 \cdot 16 = 54 \text{ г / моль}$$

В реакции гидратации вступают непредельные УВ, отвечающие формулам C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} . Циклические исключены в условии задачи.

Проверяем формулы по молярной массе, приходим к выводу, что подходит C_nH_{2n-2} , значит, изомеры могут относиться к алкинам и алкадиенам, а молекулярная формула изомеров C_4H_6 .

Осадок с $NaHSO_3$ дают карбонильные соединения, значит, как минимум, один изомер гидратируется с образованием карбонильного соединения, то есть, относится к алкинам.

Запишем реакции в молекулярном виде:



$$\nu(C_4H_9O_4Na) = \frac{m}{M} = \frac{52,8}{176} = 0,3 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{общ}}(\text{исх. смеси}) = \frac{27}{54} = 0,5 \text{ моль}$$

$\nu(\text{изомер2}) = 0,5 - 0,3 = 0,2 \text{ моль}$ и это не алкин, т.к. не образует гидросульфитного производного. Значит, второй изомер – алкадиен: бутадиен.

Сопряженный алкадиен присоединяет два моль воды и образует диол, кумулированный алкадиен при гидратации таутомеризуется в кетон, т.е. присоединяет один моль воды.

Масса продуктов гидратации:

$$m(\text{смеси продуктов}) = m(\text{исх. смеси}) \cdot 1,467 = 27 \cdot 1,467 = 39,6 \text{ г}$$

$$m(H_2O) = m(\text{смеси продуктов}) - m(\text{исх. смеси}) = 39,6 - 27 = 12,6 \text{ г}$$

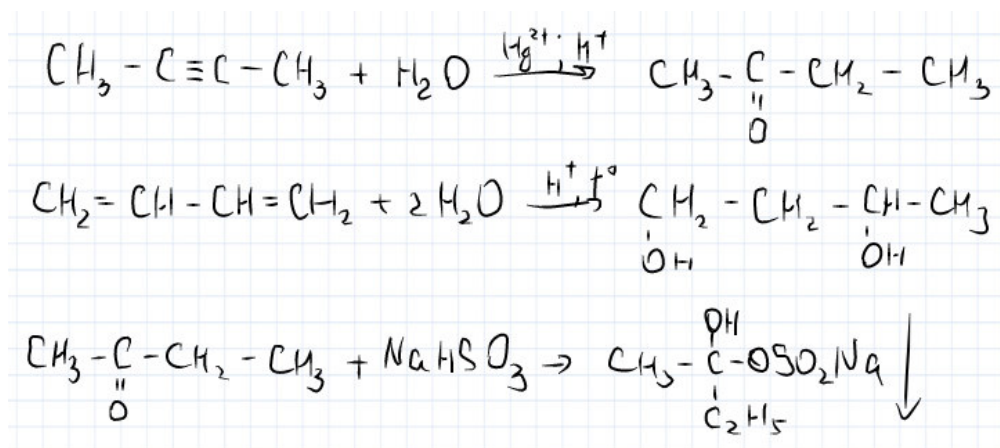
$$\nu(H_2O) = 0,7 \text{ моль}$$

$$\nu(H_2O)_{\text{на бутин}} = \nu(\text{бутин}) = 0,3 \text{ моль}$$

$$(H_2O)_{\text{на бутадиен}} = 0,7 - 0,3 = 0,4 \text{ моль}$$

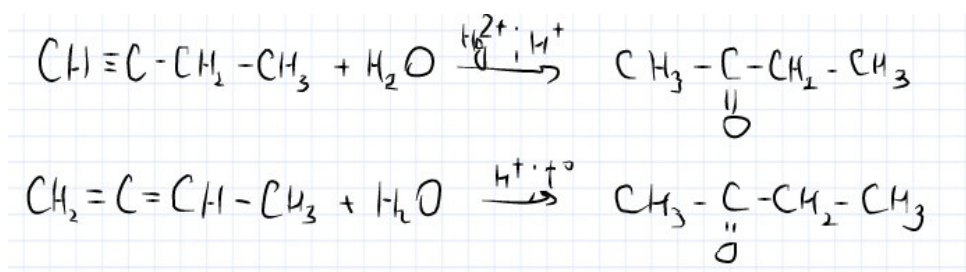
$$\nu(\text{бутадиен}) : \nu(H_2O) = 0,2 : 0,4 = 1 : 2 \text{ значит, это сопряженный бутадиен-1,3}$$

Так как смесь не реагирует на реактив Толленса, значит, входящий в смесь алкин не терминальный, то есть это бутин-2.



Другие изомеры, отвечающие формуле C_4H_6 : бутин-1 и бутадиен-1,2

Уравнения их гидратации:



Система оценивания:

- | | |
|--|---------|
| 1) За вывод молекулярной формулы | 1 балл |
| 2) За структурные формулы каждого изомера в исходной смеси по 2 балла | 4 балла |
| 3) За составление структурных формул двух других изомеров по 0,5 балла | 1 балл |
| 4) За уравнение гидратации бутадиена-1,2 | 2 балла |
| 5) За составление уравнений остальных четырех реакций по 1 баллу | 4 балла |

Всего 12 баллов