

**ВСЕРОССИЙСКАЯ (С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ) СТУДЕНЧЕСКАЯ
ОЛИМПИАДА «СПЕКТР» (ХИМИЯ)**

РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ФИНАЛЬНОГО ЭТАПА

Задание 1.

Выдающийся шведский химик Берцелиус в своём учебнике химии, изданном в 1844 г., привёл следующие данные о составе двух оксидов элемента X, полученные двумя разными исследователями (Розе и Мозандером):

Оксид	$\omega(\text{O}),\%$ (Розе)	$\omega(\text{X}),\%$ (Розе)	$\omega(\text{O}),\%$ (Мозандер)	$\omega(\text{X}),\%$ (Мозандер)
A	33,06	66,94	33,643	66,357
B	39,71	60,29	40,338	59,662

Вопросы:

1. Определите элемент X и состав оксидов A, B.

Одну из первых попыток получения простого вещества X предпринял в 1795 г. Клапрот. Он восстанавливал оксид B углеродом при нагревании, но произошло только частичное восстановление. Получилось сильно загрязнённое примесями вещество C.

2. Определите состав C, считая, что в нём $\omega(\text{X}) = 75,0\%$. Напишите уравнение реакции его получения способом Клапрота.

Современный способ получения C – нагревание до 1000°C смеси X и B. В этом случае C не содержит примесей, но является бертоллидом (веществом переменного состава, который зависит от условий получения). В другой области соотношения реагентов при нагревании смеси X и B образуется A. A также является бертоллидом. Известно, что состав A может меняться в диапазоне от $\text{XO}_{1,42}$ до $\text{XO}_{1,57}$, а состав C – от $\text{XO}_{0,6}$ до $\text{XO}_{1,26}$.

3. Определите точный состав продукта, который получится при прокаливании смеси 0,958 г X и 1,806 г B. Это A или C? Считайте, что реакция протекает с выходом 100% и образуется только один продукт.

4. Предположим, что Розе и Мозандер выполнили анализ имевшихся у них образцов A идеально точно. Какой точный состав имел образец Розе, а какой – Мозандера?

В п. 3, 4 используйте максимально точные значения атомных масс элементов.

В 1825 г. Берцелиус получил простое вещество X. Для этого он восстановил калием фторидный комплекс X, в котором этот элемент находится в высшей степени окисления и проявляет координационное число, равное 6. Внешняя сфера комплекса образована ионами калия.

5. Напишите уравнение реакции, которую провёл Берцелиус.

Современный способ получения X из B – двухстадийный. Сначала хлорируют смесь B с углеродом, а затем продукт этой реакции восстанавливают магнием.

6. Напишите уравнения реакций получения X по этому способу.

Решение задания 1:

1) Удобнее всего использовать закон эквивалентов, хотя правильный ответ можно получить и другими способами.

Вещество A, Розе: $33,06 : 8 = 66,94 : M_3(\text{X}); M_3(\text{X}) = 16,20$.

Вещество A, Мозандер: $33,643 : 8 = 66,357 : M_3(\text{X}); M_3(\text{X}) = 15,822$.

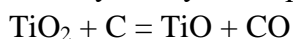
В среднем, молярная масса эквивалента X в веществе А около 16 г/моль.

Вещество В, Розе: $39,71 : 8 = 60,29 : M_3(X)$; $M_3(X) = 12,15$.

Вещество В, Мозандер: $40,338 : 8 = 59,662 : M_3(X)$; $M_3(X) = 11,832$.

В среднем, молярная масса эквивалента X в веществе В около 12 г/моль. Тогда атомная масса X будет равна общему кратному 16 и 12. Наименьшее общее кратное этих чисел равно 48, что соответствует титану. $48 = 16 \cdot 3 = 12 \cdot 4$, соответственно, валентность Ti в А равна 3, в В – 2, и тогда А – Ti_2O_3 , В – TiO_2 .

2) При одном атоме титана $M(C) = 48 : 0,75 = 64$; $64 - 48 = 16$, что соответствует одному атому кислорода. С – TiO.

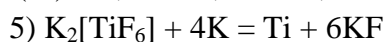


3) $n(Ti) = 0,958 : 47,9 = 0,0200$ моль, $n(TiO_2) = 1,806 : 79,898 = 0,0226$ моль. В продукте реакции всего $n(Ti) = 0,0200 + 0,0226 = 0,0426$ моль; $n(O) = 2 \cdot 0,0226 = 0,0452$ моль.

$n(O) : n(Ti) = 0,0452 : 0,0426 = 1,06$. Состав вещества $TiO_{1,06}$, что попадает в диапазон существования С.

4) А по Розе: $n(Ti) = 66,94 : 47,90 = 1,397$; $n(O) = 33,06 : 15,999 = 2,066$;
 $n(O) : n(Ti) = 2,066 : 1,397 = 1,48$. А - $TiO_{1,48}$.

А по Мозандеру: $n(Ti) = 66,357 : 47,90 = 1,385$; $n(O) = 33,643 : 15,999 = 2,103$;
 $n(O) : n(Ti) = 2,103 : 1,385 = 1,52$. А - $TiO_{1,52}$.



Система оценивания:

- 1) 2 балла за определение элемента X, по 2 балла за вещества А, В, всего за п.1 6 баллов.
 - 2) 1 балл за вывод вещества С, 1 балл за реакцию, всего за п.2 2 балла.
 - 3) 2 балла за расчёт состава, 1 балл за правильно составленную формулу вещества, 1 балл за отнесение к С. Всего за п.3 4 балла.
 - 4) Вывод формул А по данным Розе и по данным Мозандера – по 2 балла, всего за п.4 4 балла.
 - 5) 2 балла за реакцию.
 - 6) по 1 баллу за реакцию.
- Итого 20 баллов.

Задание 2.

Заведующий кафедрой аналитической химии поспорил с лаборантом Бюреткиным, что тот не сумеет определить формулу кислоты, зная только её массовую долю в растворе, из приборов используя только рН-метр и не имея под рукой больше никаких реактивов. Ну кроме разве что дистиллированной воды.

Бюреткин принял вызов. Значение рН выданного ему 0,226% раствора одноосновной органической кислоты составило 2,536. Он разбавил этот раствор равным объёмом воды и снова измерил рН, который вырос до 2,692. На основании этих данных лаборант выполнил ряд несложных расчётов и... выиграл спор. А вы смогли бы это сделать?

Вопросы:

- 1) Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

- 2) Рассчитайте молярную концентрацию исходного раствора.
- 3) Рассчитайте молярную массу и определите химическую формулу кислоты. Считайте плотность раствора кислоты равной плотности воды.
- 4) Рассчитайте объём 0,01 М раствора гидроксида натрия, который надо добавить к 100 мл исходного раствора кислоты, чтобы повысить рН до 2,692. Найдите также молярные концентрации веществ в полученном растворе. Как называются подобные растворы и для чего они применяются?

Решение задания 2:

1,2) Одноосновная кислота диссоциирует по схеме $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

Константа диссоциации $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$, где в квадратных скобках стоят равновесные концентрации ионов и молекул. Её численное значение не зависит от концентрации раствора.

При этом, если концентрация кислоты составляет c моль/л, а степень диссоциации равна α , то $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c$, $[\text{HA}] = (1-\alpha)c = c - \alpha c$.

В исходном растворе $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,536} = 2,911 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{A}^-] = [\text{H}^+]$.

Тогда $K = \frac{(2,911 \cdot 10^{-3})^2}{(c - 2,911 \cdot 10^{-3})} = 8,474 \cdot 10^{-6} / (c - 2,911 \cdot 10^{-3})$

После разбавления концентрация кислоты станет $0,5c$, $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,692} = 2,032 \cdot 10^{-3}$,

$K = \frac{(2,032 \cdot 10^{-3})^2}{(0,5c - 2,032 \cdot 10^{-3})} = 4,129 \cdot 10^{-6} / (0,5c - 2,032 \cdot 10^{-3})$

Так как K не изменится при разбавлении, можно записать:

$8,474 \cdot 10^{-6} / (c - 2,911 \cdot 10^{-3}) = 4,129 \cdot 10^{-6} / (0,5c - 2,032 \cdot 10^{-3})$

Из этого уравнения находим $c = 0,0481$ моль/л.

С этим значением c находим K :

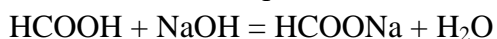
$K = \frac{(2,911 \cdot 10^{-3})^2}{(0,0481 - 2,911 \cdot 10^{-3})} = 1,875 \cdot 10^{-4}$

3) Пусть есть 1 л разбавленного раствора ($\omega = 0,226\%$, $\rho = 1$ г/мл, $c = 0,0481$ моль/л).

Тогда $m(\text{HA}) = 1000 \text{ г} \cdot 0,00226 = 2,26 \text{ г}$, $n(\text{HA}) = cV = 0,0481$ моль, $M = 2,26 / 0,0481 = 47$ г/моль.

В условии сказано, что кислота – одноосновная органическая; найденное значение близко к молярной массе муравьиной кислоты (НСООН , 46 г/моль).

4) Так как среда остаётся кислой, щёлочь берётся в недостатке.



Пусть к 1 л раствора кислоты добавлено x моль NaOH . Тогда образовалось x моль НСООНa и осталось $0,0481 - x$ моль НСООН .

В полученном растворе $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,692} = 2,032 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$K = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}$, отсюда $[\text{H}^+] = K[\text{НСООН}] / [\text{НСОО}^-]$. Это одна из форм уравнения Гендерсона – Хассельбаха, которое в учебниках по аналитической химии часто приводится в логарифмической форме (сразу через рН, рК и логарифм отношения концентраций), и участники олимпиады могут его знать. Использование его в такой форме основанием для снижения оценки не является, если получен правильный ответ.

При этом объём раствора стал $1 + V(\text{NaOH})$ л.

С учётом разбавления $[\text{НСООН}] = (0,0481 - x) \text{ моль} : (1 + V(\text{NaOH})) \text{ л}$;

$[\text{НСОО}^-] = x \text{ моль} : (1 + V(\text{NaOH})) \text{ л}$.

Подставляя числовые значения и сокращая на $(1 + V(\text{NaOH}))$, получим $2,032 \cdot 10^{-3} = 1,875 \cdot 10^{-4} \cdot (0,0481 - x) / x$

Из этого уравнения $x = 0,00406$. Таким образом, к 1 л раствора кислоты надо добавить 0,00406 моль NaOH , а к 100 мл раствора кислоты – 0,000406 моль.

Тогда $V(\text{NaOH}) = n/c = 0,000406 \text{ моль} : 0,01 \text{ моль/л} = 0,0406 \text{ л} = 40,6 \text{ мл}$.

Общий объём раствора составит 140,6 мл или 0,1406 л; $n(\text{HCOONa}) = 0,000406 \text{ моль}$;

$n(\text{HCOOH}) = 0,1(0,0481 - 0,00406) = 0,004404 \text{ моль}$.

$c(\text{HCOONa}) = 0,000406 \text{ моль} : 0,1406 \text{ л} = 0,002888 \text{ моль/л}$;

$c(\text{HCOOH}) = 0,004404 \text{ моль} : 0,1406 \text{ л} = 0,03132 \text{ моль/л}$.

Такие растворы называются буферными и применяются для поддержания постоянной кислотности среды.

Система оценивания:

1,2) 4 балла за расчёт молярной концентрации кислоты, 4 балла за расчёт константы диссоциации.

3) 2 балла за определение формулы кислоты.

4) 4 балла за правильный расчёт объёма щёлочи. По 2 балла за расчёт концентрации каждого из веществ. По 1 баллу за название «буферный раствор» и за применение. Итого 10 баллов за п.4.

Итого 20 баллов.

Задание 3.

Приветствуем тебя на очном этапе отбора в Космодесант! Космодесантник по роду своей деятельности должен быть готов к чему угодно, в том числе и к встрече с неизвестными на Земле химическими веществами, причём в этом случае нужно уметь провести в полевых условиях анализ вещества, установить степень его опасности и возможные способы использования в своих целях. В данной задаче тебе предстоит определить состав отсутствующего на Земле минерала криптонита*, пока теоретически (минерал по вполне понятным причинам труднодоступен, поэтому экспериментальное определение мы предложить не можем).

Итак, в твоём распоряжении 12,40 г криптонита (**А**) в виде мелких кристаллов тёмно-зелёного цвета. При нагревании образца до 400°C (реакция 1) его масса уменьшилась до 11,29 г, а выделившиеся пары (**Б**) полностью поглотились при пропускании через трубку с оксидом фосфора (**В**) (реакция 2). Твёрдый остаток после прокаливания растворяется в азотной кислоте (реакция 3). Газов при этом не выделяется, образуется зелёный раствор. При добавлении к этому раствору избытка концентрированного раствора аммиака выпадает жёлтый осадок **В** массой 9,62 г (реакция 4) и образуется синий раствор (реакция 5). Жёлтый осадок, полученный в реакции (4), при прокаливании (400°C) разлагается до оксида **Г** с массовой долей кислорода 16,78% (реакция 6), который при более сильном нагревании последовательно превращается сначала в оксид **Д** с массовой долей кислорода 15,2% (реакция 7), а затем, если нагревание вести в инертной атмосфере, в оксид **Е** с массовой долей кислорода 11,9% (реакция 8).

Дополнительно известно: 1) массовая доля самого тяжёлого элемента в веществе **В** составляет 76,3% и в его названии присутствует приставка “ди-“; 2) продукт реакции (3), содержащий этот же элемент (**Ё**), при кристаллизации образует гексагидрат с массовой долей воды 21,5%; 3) синий раствор, полученный в реакции (5), содержит вещество **Ж** и при нагревании окисляет глюкозу, при этом образуется оранжевый осадок **З**.

Вопросы:

1. Определите вещества **А-Ж**. Для веществ, по которым имеются количественные данные, необходимо привести расчёты.
 2. Напишите уравнения реакций (1-9).
 3. Какую опасность представляет криптонит, какие меры безопасности надо соблюдать при работе с ним? Что надо было выяснить до начала химического анализа?
- * Минерал с таким составом, вообще говоря, существует и на Земле, но весьма редок и имеет другое название.

Решение задания 3:

Удобно начать с определения оксидов, например, **Г**. Если использовать закон эквивалентов, то при данной массовой доле кислорода $16,78 : 8 = 83,22 : x$, где x – молярная масса эквивалента второго элемента в оксиде. Из этого уравнения $x = 39,68$. Умножая это число на возможные валентности, получим при $Z=6$ $M=238$, что соответствует урану. Другой способ решения – поиск молярной массы оксида по массовой доле кислорода с перебором по числу атомов кислорода.

При 3 атомах кислорода $M = 16 \cdot 3 : 0,1678 = 286$, вычитаем 3 атома кислорода, $286 - 48 = 238$ (уран).

Итак, **Г** – UO_3 . Теперь нетрудно определить формулы оксидов **Д**, **Е**. В первом из них на 100 г $n(O) = 15,2/16 = 0,95$; $n(U) = 84,8/238 = 0,356$; $n(O) : n(U) = 2,67 = 8:3$ – U_3O_8 .

Во втором $n(O) = 11,9/16 = 0,74$; $n(U) = 88,1/238 = 0,37$; $n(O) : n(U) = 2$ – UO_2 .

Определим другие соединения урана. Приставка «ди» может указывать на 2 атома урана в составе. Тогда $M(B) = 2 \cdot 238 : 0,763 = 624$. Остаток после вычитания двух атомных масс урана $624 - 238 \cdot 2 = 148$. По способу получения вещество может содержать ионы аммония ($M=18$) и кислород ($M=16$). Путём подбора можно получить $2 \cdot 18 + 16 \cdot 7 = 148$, что приводит к формуле $(NH_4)_2U_2O_7$ (диуранат аммония).

Вещество **Ё**, исходя из способа получения, должно быть нитратом. По содержанию и доле воды в его кристаллогидрате можно найти $M(Ё) = 18 \cdot 6 / 0,215 = 502$. Вычитаем уран и 6 молекул воды: $502 - 238 - 18 \cdot 6 = 156$. Больше двух нитрат-ионов при таком остатке быть не может. Вычитание двух нитрат-ионов даёт $156 - 124 = 32$, что соответствует одному атому серы или двум атомам кислорода. Но никаких данных, которые говорили бы о наличии серы, в задаче нет, поэтому выбираем второй вариант, тогда **Ё** – нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$.

Ж, исходя из способа получения, окраски и окислительных свойств по отношению к глюкозе, является аммиачным комплексом меди $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$, тогда **З** – Cu_2O .

Б – очевидно, H_2O .

Найдём содержание урана в криптоните. Из 12,4 г криптонита получилось 9,62 г диураната аммония. $n((NH_4)_2U_2O_7) = 9,62 / 624 = 0,0154$ моль; $n(U) = 2n((NH_4)_2U_2O_7) = 0,03$ моль. Тогда при одном атоме урана в составе криптонита $M(A) = 12,4 \text{ г} : 0,0308 \text{ моль} = 402 \text{ г/моль}$.

Потеря воды при нагревании составляет $12,40 - 11,29 = 1,11 \text{ г}$; $n(H_2O) = 0,0617$ моль; $n(H_2O) : n(A) = 2$.

Криптонит, очевидно, содержит также медь. Вычтем из молярной массы всё, что известно: $402 - 238 - 64 - 2 \cdot 18 = 64$, что может быть ещё одним атомом меди или 4 атомами кислорода. Но состав $UCu_2(H_2O)_2$ выглядит странно. Если же там ещё 4 атома кислорода, то это может быть $CuUH_4O_6$, или $UO_3 \cdot CuO \cdot 2H_2O$, или $UO_2(OH)_2 \cdot Cu(OH)_2$, или $CuO \cdot UO_3 \cdot 2H_2O$.

Итак, А - CuUH_4O_6 , или $\text{UO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, или $\text{CuO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Б - H_2O , В - $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, Г - UO_3 , Д - U_3O_8 , Е - UO_2 , Ё – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ или $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ж - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, З - Cu_2O .

Уравнения реакций:

- (1) $\text{CuO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuUO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (возможны другие способы записи формул веществ)
- (2) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$ (допускаются P_4O_{10} и образование H_3PO_4)
- (3) $\text{CuUO}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (4) $2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3$
- (5) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
- (6) $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 = 2\text{UO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (7) $6\text{UO}_3 = 2\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$
- (8) $\text{U}_3\text{O}_8 = 3\text{UO}_2 + \text{O}_2$

Опасность заключается в радиоактивности минерала. Меры безопасности – работа в специальном боксе, использование свинцового фартука, не брать голыми руками и т.п. Перед началом работы следовало проверить на радиоактивность, учитывая инопланетное происхождение.

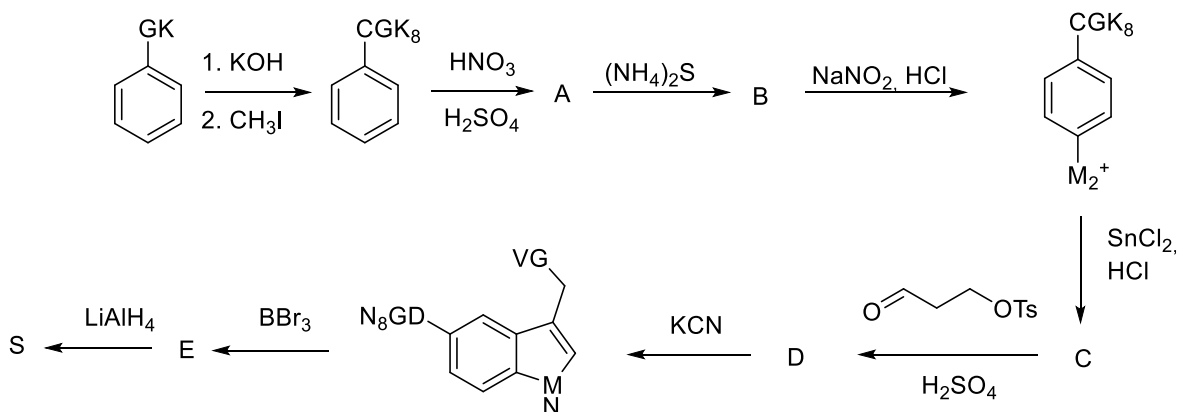
Система оценивания:

- 1) Формулы веществ А-З по 1 баллу, всего 9 баллов. Для всех веществ, кроме Б, Ж, З, требуется подтверждение расчётом, без этого вещества не засчитываются.
 - 2) 8 уравнений по 1 баллу, всего 8 баллов.
 - 3) 1 балл за радиоактивность; 1 балл за любые разумные меры защиты, 1 балл за необходимость предварительного испытания, всего 3 балла.
- Итого 20 баллов.

Задание 4.

За последние 2 года нейросети и языковые модели сильно усовершенствовались и смогли войти в жизнь даже рядовых пользователей Интернета. Мы используем их для решения рутинных задач, обучения чему-то новому и даже для творческих открытий. Органический синтез, безусловно, творчество, поэтому авторы задачи решили попросить помощи у нейросети для составления задачи, однако столкнулись с проблемой. Рисование схем и даже структурных формул не вызывает никаких проблем, а вот правильное отображение букв и чисел на картинках – проблема.

Ниже представлен синтез природного вещества S, но буквенные символы в структурах перепутаны и зачастую отображены неверно.



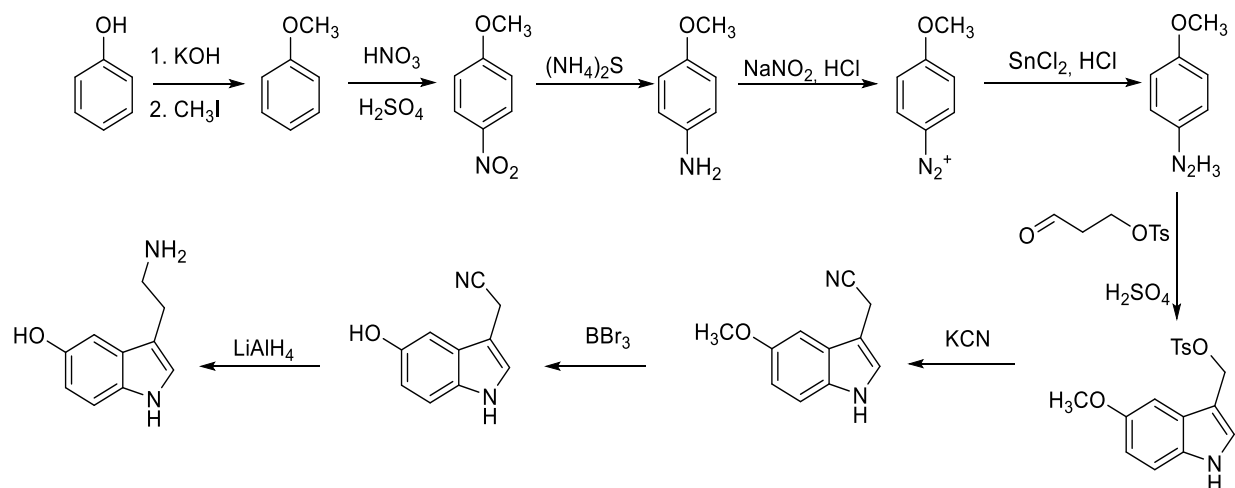
Вопросы:

1. Восстановите полный синтез вещества S, приведя в качестве ответа структурные формулы А-Е, S, а также 4 структурные формулы, но с химически верными заместителями.

2. Как называют вещество S? Какая у него роль в организме человека?

Решение задания 4

1.



Система оценивания:

1. По 2 балла за вещества А-Е, S – итого 12 баллов.

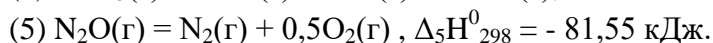
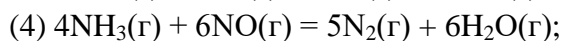
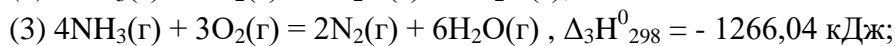
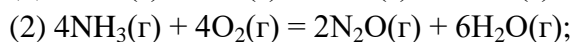
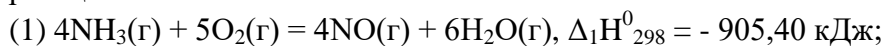
По 1 баллу за исправленные структурные формулы – итого 4 балла.

2. Серотонин, «гормон радости» – 2 балла. Функции – регуляция настроения сна, пищевого поведения, передача нервных сигналов и др. (любой правильный ответ) – 2 балла.

Итого 20 баллов.

Задание 5.

Ключевой стадией промышленного производства азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака. При этом принципиально возможны следующие реакции:



Вопросы:

1) Рассчитайте стандартные изменения энтальпии в реакциях (2) и (4).

2) Рассчитайте стандартные энтальпии образования $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{NO}(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, если известно, что стандартная теплота образования газообразной воды больше стандартной теплоты образования аммиака в 5,23 раза.

Справочные данные для дальнейших расчётов (относятся к температуре 298 К):

	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{NH}_3(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{HNO}_3(\text{ж})$
$\Delta\text{H}^0_{\text{обр}}$	0				-285,84	39,89	-173

кДж/моль							
S^0 , Дж/(моль·К)	205,30	210,62	192,50	188,74	69,96	240,45	156,16
C_p , Дж/(моль·К)	29,355	29,884	35,06	35,58	75,291	37,2	109,87

3) Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG^0) для реакции (1) при 298 К и при 800 К. Используйте формулы:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$; $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$; $\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \cdot \ln(T_2/T_1)$, где ΔC_p – изменение теплоёмкости системы в ходе химической реакции, которое считается по тем же правилам, что и изменения энтальпии и энтропии. Обязательно указывайте и учитывайте размерности физических величин!

Возможно ли самопроизвольное протекание данной реакции при этих температурах? Поясните ваш ответ.

Полученный при каталитическом окислении аммиака оксид азота (II) далее окисляется кислородом воздуха до другого оксида азота (реакция 6), который, в свою очередь, поглощается водой в присутствии кислорода (реакция 7).

4) Напишите уравнения реакций (6,7). Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса для реакций (6) и (7) при 298 К и константы равновесия этих реакций при той же температуре. Как будут меняться (увеличиваться, уменьшаться, останутся без изменения) константы равновесия этих реакций при повышении температуры? Не выполняя расчётов, оцените, при какой температуре (повышенной или пониженной) и при каком давлении (повышенном или пониженном) целесообразно проводить эти реакции. Поясните ваш ответ.

Для справки: константа равновесия K связана с энергией Гиббса соотношением $\Delta G = -RT \ln K$

Решение задания 5:

1) Уравнение реакции (2) можно получить, если из уравнения (3) вычесть удвоенное уравнение (5). Это означает, что $\Delta H_2 = \Delta H_3 - 2 \cdot \Delta H_5 = -1102,94$ кДж.

Уравнение (4) получится, если уравнение (3) умножить на 2,5 и вычесть уравнение (1), умноженное на 1,5. Поэтому $\Delta H_4 = 2,5 \cdot \Delta H_3 - 1,5 \cdot \Delta H_1 = -1807$ кДж.

2) Обозначим энтальпии образования $NH_3(g)$, $NO(g)$ и $H_2O(g)$ за x , y , z соответственно. Все эти вещества есть в уравнении (1), а ΔH этой реакции $-905,4 = 4y + 6z - 4x$.

Аналогично из уравнения (3) $-1266,04 = 6z - 4x$.

Известно также, что $z = 5,23x$.

Объединяя эти 3 уравнения в систему, решим её и получим

$x = -46,24$, $y = 90,16$, $z = -241,84$ кДж/моль.

$$3) \Delta S_{298} = 188,74 \cdot 6 + 210,62 \cdot 4 - 205,3 \cdot 5 - 192,5 \cdot 4 = 178,42 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -905400 - 298 \cdot 178,42 = -958570 \text{ Дж} (-958,57 \text{ кДж})$$

$$\Delta C_p = 35,58 \cdot 6 + 29,844 \cdot 4 - 29,355 \cdot 5 - 35,06 \cdot 4 = 45,841 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta H_{800} = \Delta H_{298} + \Delta C_p(800 - 298) = -869,87 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{800} = \Delta S_{298} + \Delta C_p \cdot \ln(800/298) = 237,07 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G_{800} = \Delta H_{800} - 1073 \cdot \Delta S_{800} = -1125,4 \text{ кДж}$$

$\Delta G < 0$ и при 298 К, и при 800К, следовательно, реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении.

4) Реакция (6) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$;

$\Delta H_6 = 2 \cdot 39,89 - 2 \cdot 90,16 = -100,54$ кДж. Или $\text{NO} + 0,5\text{O}_2 = \text{NO}_2$ и тогда -50,27 кДж.

$\Delta S_6 = 2 \cdot 240,45 - 2 \cdot 210,62 - 205,3 = -145,64$ Дж/К. Или $\text{NO} + 0,5\text{O}_2 = \text{NO}_2$ и тогда -72,82 Дж/К.

$\Delta G_6 = -100540 - 298 \cdot (-145,64) = -57140$ Дж (-57,14 кДж).

$\ln K = -\Delta G/RT = 57140/(8,314 \cdot 298) = 23,06$; $K = e^{23,06} = 1,03 \cdot 10^{10}$

Если $\text{NO} + 0,5\text{O}_2 = \text{NO}_2$, тогда -28570 Дж.

Реакция (7) $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$,

$\Delta H_7 = 4 \cdot (-173) - 4 \cdot 39,89 - 2 \cdot (-285,84) = -279,88$ кДж

$\Delta S_7 = 4 \cdot 156,16 - 4 \cdot 240,45 - 205,3 - 2 \cdot 69,96 = -682,38$ Дж/К

$\Delta G_6 = -279880 - (-682,38 \cdot 298) = -76530$ Дж или -76,53 кДж

$\ln K = -\Delta G/RT = 76530/(8,314 \cdot 298) = 30,89$; $K = e^{30,89} = 2,60 \cdot 10^{13}$

Обе реакции экзотермичны и сопровождаются уменьшением энтропии, поэтому с ростом температуры ΔG будет расти в сторону менее отрицательных значений за счёт слагаемого $T \cdot \Delta S$ (при достаточно высокой температуре станет положительным). Поэтому константа равновесия будет уменьшаться.

В соответствии с принципом Ле Шателье, протеканию экзотермических реакций способствует пониженная температура.

В обеих реакциях уменьшается число молекул газов. По принципу Ле Шателье, целесообразно использовать повышенное давление.

Система оценивания:

1) По 2 балла за каждое значение энтальпии реакции (по 1 баллу за правильный способ вычисления, по 1 баллу за верный результат). Всего 4 балла за п.1.

2) По 2 балла за каждую из энтальпий образования, всего 6 баллов за п.2. Если выбран способ решения, позволяющий получить правильный ответ, но допущена вычислительная ошибка, то за ошибочно найденную энтальпию 0,5 балла.

3) По 2 балла за расчёт энергии Гиббса при каждой температуре, 1 балл за обоснованный ответ о возможности протекания реакции при обеих температурах. Всего за п.3 5 баллов.

4) По 0,5 балла за уравнения реакций (6,7).

По 0,5 балла за каждое значение энергии Гиббса и по 0,5 балла за каждое значение константы равновесия.

1 балл за обоснованный ответ про зависимость K от T , по 0,5 балла за обоснованный ответ про целесообразность пониженной температуры и пониженного давления.

Всего за п.4 5 баллов.

Итого 20 баллов.