

Решения и критерии

Задача 1

В замкнутый сосуд объемом 8 л, содержащий 128 г оксида серы(IV), ввели сначала 25,6 г кислорода, а затем 23 г оксида азота(IV). Во сколько раз изменится давление в сосуде по сравнению с первоначальным (до введения кислорода) по окончании всех возможных реакций? Объемом негазообразных продуктов пренебречь. Температуру в сосуде считать постоянной и равной 0°C. Напишите уравнения реакций.

Решение

Оксид серы (IV) не взаимодействует с кислородом без катализатора. В промышленности при производстве серной кислоты эту реакцию проводят в присутствии оксида ванадия V₂O₅, однако в нашем случае катализатора нет, поэтому до введения NO₂ реакция не начинается.

После введения NO₂ он вступает в реакцию с диоксидом серы:



Далее NO окисляется кислородом:



и снова может взаимодействовать с диоксидом серы.

Суммарную реакцию можно записать следующим образом:



Таким образом, происходит окисление диоксида серы в триоксид серы, и пока в системе есть SO₂ и кислород, NO₂ в реакции не расходуется, а служит катализатором.

Этот процесс лежит в основе нитрозного способа производства серной кислоты.

В нашем случае количества компонентов следующие:

$$\text{SO}_2 : 128/64 = 2 \text{ моль}$$

$$\text{O}_2 : 25,6/32 = 0,8 \text{ моль}$$

$$\text{NO}_2 : 23/46 = 0,5 \text{ моль}$$

По отношению к суммарной реакции кислород находится в недостатке. Реакция прекратится, когда он весь израсходуется, при этом в системе будет находиться 1,6 моль SO₃ и останется 0,4 моль SO₂.

Оставшийся диоксид серы вступит в реакцию (1), при этом он полностью перейдет в триоксид, получится 0,4 моль NO, а 0,1 моль NO₂ останется в избытке.

Таким образом, состав смеси по окончании реакций:

$$1,6 + 0,4 = 2,0 \text{ моль SO}_3, 0,1 \text{ моль NO}_2 \text{ и } 0,4 \text{ моль NO.}$$

При расчете давления мы не будем учитывать триоксид серы, так как при 0°C он находится в твердом состоянии. Суммарное количество газов составляет 0,5 моль, а в самом начале оно было 2,0 моль. Так как давление $P = nRT$ пропорционально количеству молей газа, то оно составит $0,5 / 2 = 0,25$ от исходного давления, т.е. давление уменьшится в 4 раза.

Максимальная оценка за задачу 12 баллов

Дополнительно можно вспомнить, что NO₂ находится в равновесии со своим димером N₂O₄, причем при охлаждении равновесие сдвигается в сторону димера. Поэтому с достаточной точностью можно сказать, что при 0°C количество вещества в смеси составит 0,4 моль NO + 0,05 моль N₂O₄, т.е. всего 0,45 моль, и следовательно давление будет равно 0,225 от исходного (уменьшится в 4,44 раза).

За учет димеризации дополнительные 2 балла

Задача 2

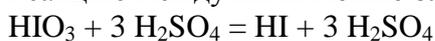
Одноосновная кислота **A** содержит в своем составе галоген. На нейтрализацию 1,76 г этой кислоты требуется 10 мл раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л. Кислота **B** неустойчива в свободном состоянии и разлагается с выделением газа с плотностью по водороду 32. При смешении водных растворов кислоты **A** и кислоты **B** они сразу же взаимодействуют с образованием кислот **B** и **Г**. На нейтрализацию 1,28 г кислоты **B** требуется 10 мл раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л. Если при смешении растворов **A** и **B** прибавить несколько капель раствора крахмала, через несколько минут появляется синее окрашивание. Что представляют собой упомянутые вещества? Напишите уравнения реакций. Объясните появление синего окрашивания.

Решение

Так как известно, что кислота **A** — одноосновная, можно сразу посчитать ее молярную массу. На нейтрализацию 1,76 г кислоты идет 0,01 моль щелочи, т.е. молярная масса кислоты 176 г/моль. Судя по синему окрашиванию с крахмалом, она содержит йод, т.е. это HIO_3 .

Кислота **B** — очевидно H_2SO_3 .

Реакцию между ними можно записать следующим образом:



Следовательно **B** и **Г** — это йодистоводородная и серная кислота.

Так как по данным о нейтрализации молярная масса кислоты **B** = 128 г/моль, значит **B** — это HI, а **Г** — серная кислота.

Синее окрашивание с крахмалом дает молекулярный йод (именно I_2 , но не йодид- или йодат-ионы!).

Требуется выяснить, откуда же в системе взялся молекулярный йод. Дело в том, что в присутствии окислителей HI очень легко окисляется с образованием I_2 .

В данном случае окислителем может служить HIO_3 , которая еще остается в тот момент, когда некоторое количество HI уже образовалось.

Тогда они могут взаимодействовать по уравнению: $\text{HIO}_3 + 5 \text{HI} = 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Так как по условию окрашивание появляется только через несколько минут, можно предположить, что окислителем является кислород воздуха, тогда реакция идет по уравнению: $4 \text{HI} + \text{O}_2 = 2 \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Максимальная оценка за задачу 12 баллов

Задача 3

Вещество **A**, содержащее в молекуле 2 атома брома, взаимодействует с избытком водного раствора KOH с образованием вещества **B** с брутто-формулой C_3H_6O . При обработке **A** избытком спиртового раствора KOH при нагревании образуется вещество **C**, которое взаимодействует с водой в присутствии солей ртути с образованием вещества **D** — изомера **B**. При выдерживании **C** при $600^\circ C$ в присутствии древесного угля можно выделить два изомерных продукта **E** и **F** с брутто-формулой C_9H_{12} . Оба продукта вступают в реакцию бромирования как на свету, так и в присутствии бромида железа, причем в обоих случаях вещество **E** образует только одно монобромпроизводное, а вещество **F** — три монобромпроизводных. Определите вещества **A–F**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

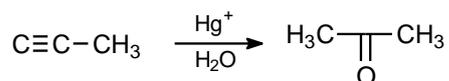
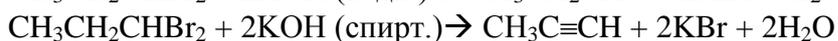
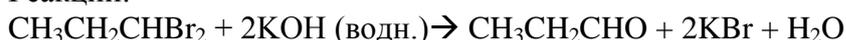
Решение

Сначала расшифруем все вещества:

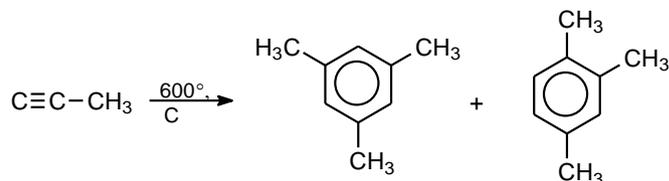
A = $CH_3CH_2CHBr_2$, **B** = CH_3CH_2CHO пропионовый альдегид, **C** = $CH_3C\equiv CH$ пропин, **D** = $(CH_3)_2CO$ ацетон, **E** = 1,3,5-триметилбензол, **F** = 1,2,4-триметилбензол.

Так как в реакции Кучерова все алкины, кроме ацетилена, образуют кетоны (а не альдегиды в результате присоединения по правилу Марковникова), вещество **D** — кетон, а **B** — альдегид. Альдегид может получиться при гидролизе дибромидов только если оба атома брома находятся у концевого атома углерода, и таким образом мы расшифровали вещество **A**.

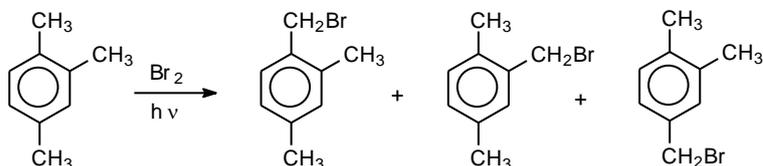
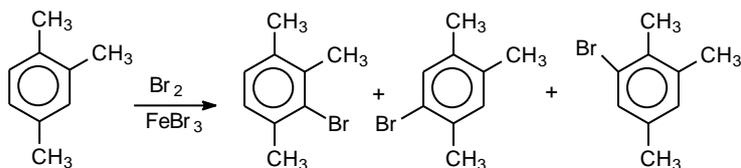
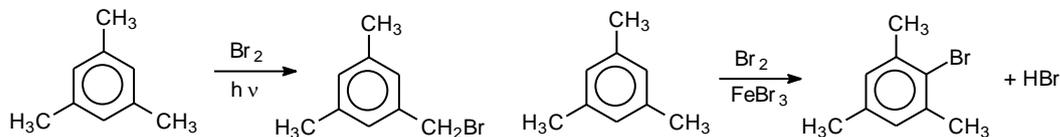
Реакции:



Вещества, которые образуются при тримеризации пропина, являются результатом разного расположения молекул при тримеризации.



Чтобы различить **E** и **F**, следует рассмотреть реакции бромирования. Очевидно, что симметричный продукт — это **E**.



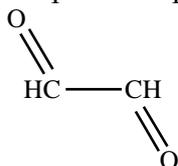
Максимальная оценка за задачу 16 баллов

Задача 4

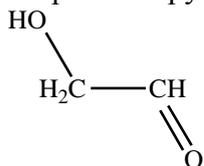
Пары этиленгликоля массой 37,2 г смешали с кислородом и пропустили при нагревании над серебряным катализатором. Этиленгликоль прореагировал полностью, при этом было получено два органических вещества, молярные массы которых относятся как 15 : 14,5, и диоксид углерода. Смесь органических продуктов, охлажденная до комнатной температуры, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра с образованием 194,4 г металлического серебра. Газообразный диоксид углерода при пропускании в раствор, содержащий избыток гидроксида кальция, образует 20,0 г осадка. Определите продукты окисления этиленгликоля и их количества (в молях).

Решение

Определим продукты окисления этиленгликоля. Одним из них очевидно является глиоксаль (щавелевый альдегид) CHOCHO , образующийся при окислении обеих спиртовых групп до альдегидных.



По соотношению молярных масс можно заключить, что второй продукт — это гликолевый альдегид, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$, который получается при окислении только одной спиртовой группы.



Молярные массы: $60 : 58 = 15 : 14,5$.

Рассчитаем теперь количество продуктов:

Количество вещества этиленгликоля 0,6 моль

Судя по образованию 20,0 г осадка CaCO_3 при пропускании в известковую воду, было получено 0,2 моль диоксида углерода. На образование этого количества CO_2 израсходовался 0,1 моль этиленгликоля: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 2,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

На два других продукта потребовалось $0,6 - 0,1 = 0,5$ моль CO_2 .

В реакции серебряного зеркала с глиоксалем, содержащим две альдегидных группы, выделяется 4 моль Ag на 1 моль исходного вещества.

В случае гликолевого альдегида (одна альдегидная группа) получается 2 моль Ag на 1 моль исходного вещества.

Всего было получено 1,8 моль серебра.

Пусть в смеси x моль CHOCHO и y моль $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$, тогда

$$x + y = 0,5$$

$$4x + 2y = 1,8$$

$$\text{Отсюда } x = 0,4, y = 0,1$$

Таким образом, количества продуктов: CO_2 — 0,2 моль, CHOCHO — 0,4 моль, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$ — 0,1 моль.

Максимальная оценка за задачу 12 баллов