

Задача 4.

Ионное соединение **A** при нагревании обратимо изомеризуется в вещество **B** молекулярного строения (*реакция 1*), причем при 140 °С равновесная смесь содержит 28 % вещества **B**, а при 180 °С – 22 %. Альтернативным способом получения вещества **B** является взаимодействие бинарных соединений **C** и **D** (*реакция 2*). Вещество **C** является горючей, нерастворимой в воде жидкостью, а вещество **D** бесцветным газом с резким запахом, очень хорошо растворимым в воде. В промышленности вещество **B** получают взаимодействием веществ **E** и **F** с водой и углекислым газом (*реакция 3*). Известно, что вещество **E** состоит из трех элементов и содержит 50% кальция (по массе), а вещество **F** представляет собой бесцветный газ с запахом «тухлых яиц». Вещество **B** реагирует с 1-бромбутаном с образованием ионного соединения **G** (*реакция 4*). При кипячении соединения **G** в водном растворе гидроксида натрия (*реакция 5*) среди прочих продуктов образуется соединение **H**, используемое в качестве удобрения. Соединение **H** можно получить напрямую из вещества **B** при его взаимодействии с водным раствором хлорида ртути (II) (*реакция 6*). Взаимодействие вещества **B** с метиловым эфиром ацетоуксусной (3-оксобутановой) кислоты в щелочной среде приводит к образованию ароматического соединения **I** (*реакция 7*).

Определите вещества **A–I** и напишите уравнения реакций 1-7. Рассчитайте ΔH° реакции 1 (зависимостью энтальпии и энтропии от температуры пренебречь).

Решение:

A – NH_4SCN

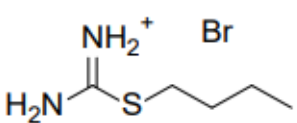
B – $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

C – CS_2

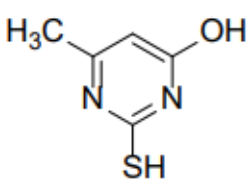
D – NH_3

E – CaCN_2

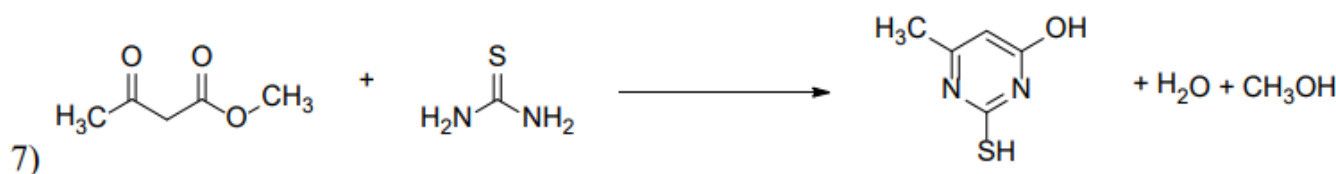
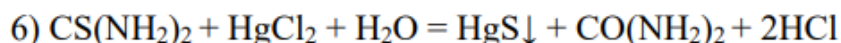
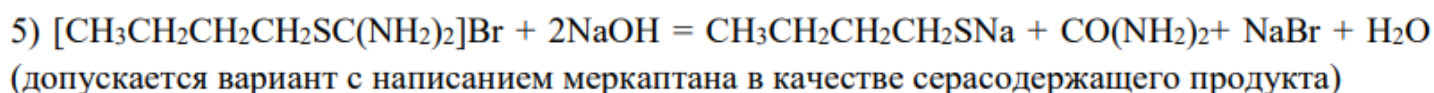
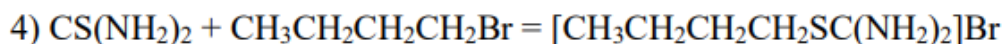
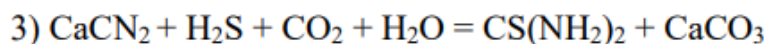
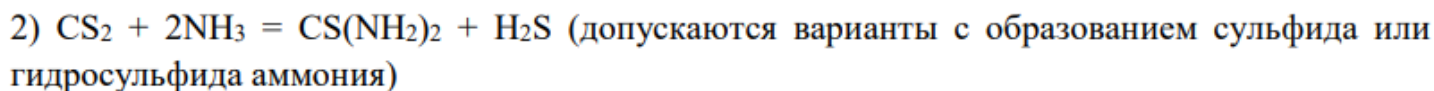
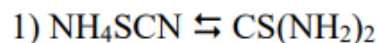
F – H_2S

G –  (допускаются другие резонансные структуры тиурониевой соли)

H – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

I –  (если вместо гидроксильной группы метоксигруппа – 0,5 балла)

Уравнения реакций:



Константа равновесия связана с температурой следующим соотношением:

$$\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$$

Используя значения константы равновесия при двух разных температурах получаем:

$$\Delta H^\circ = RT_1T_2\ln(K_2/K_1)/(T_2-T_1)$$

Переведем температуру в кельвины: $T_1 = 140^\circ\text{C} = 413 \text{ K}$, $T_2 = 180^\circ\text{C} = 453 \text{ K}$.
Соответствующие значения констант равновесия: $K_1 = 0,28/0,72 = 0,389$

$$K_2 = 0,22/0,78 = 0,282$$

Подставим найденные значения констант равновесия в выражение для расчета энтальпии:

$$\Delta H^\circ = 8,314 \cdot 413 \cdot 453 \cdot \ln(0,282/0,389)/(453-413) = -12509 \text{ Дж/моль} = -12,5 \text{ кДж/моль}.$$

Критерии оценивания:

Формулы веществ А-I – по 1 баллу (всего 9 баллов)

Уравнения реакций 1-7 – по 1 баллу (всего 7 баллов)

(неуравненные реакции оцениваются половиной баллов)

Расчет энтальпии – 4 балла (из них 1 балл за расчет констант равновесия, 1 балл за верно определенный знак энтальпии, 1 балл за формулу, связывающую энтальпию и константу равновесия) При верном расчете энтальпии балл за константы выставляются автоматически, даже если отдельный расчет констант не производился. Ответ без формул и расчетов – 0 баллов.

Итого 20 баллов.