**Задача 1**

*Уважаемые участники, в ходе решения данной задачи вам предстоит узнать нечто новое и выполнить множество расчетов. Старайтесь не округлять промежуточные значения в расчетах, а конечный ответ приводить с точностью до 4 значащих цифр.*

Рассмотрим реакцию конверсии пропана водяным паром в угарный газ и водород.

C3H8(г.) + 3H2O(г.) = 3CO(г.) + 7H2(г.)

Стандартные термодинамические функции состояния для участников реакции конверсии этана приведены в таблице ниже.

***Таблица 1***. Стандартные термодинамические параметры некоторых веществ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Вещество** | **,  кДж/моль** | **,  Дж∙моль–1∙K–1** | **,  Дж∙моль–1∙K–1** |
|
| C2H6 | –84,67 | 229,49 | 52,65 |
| C3H8 | –103,85 | 269,91 | 73,51 |
| C4H10 | –126,15 | 310,12 | 97,45 |
| H2O(ж.) | –285,83 | 69,95 | 75,30 |
| H2O(г.) | –241,81 | 188,72 | 33,61 |
| H2 | 0 | 130,52 | 28,83 |
| CO | –110,53 | 197,55 | 29,14 |
| CO2 | –393,51 | 213,66 | 37,11 |

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса связано с изменением энтальпии и энтропии реакции следующим выражением:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

1. *Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса для этой реакции при 298 К.*

A) 199,2 кДж·моль–1

B) –211,2 кДж·моль–1

C) 304,96 кДж·моль–1

D) –135,2 кДж·моль–1

E) –276,3 кДж·моль–1

1. *Примите, что изменение энтальпии и энтропии реакции не зависят от температуры и рассчитайте, начиная с какой температуры данная реакция протекает самопроизвольно.*

A) 743 К

B) 700 К

C) 720 К

D) 721 К

E) 730 К

Зависимость стандартной энтальпии образования () от температуры выражается уравнением Кирхгофа (2).

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Похожая формула справедлива и для температурной зависимости энтропии (3).

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

***Для дальнейшего решения задачи вам необходимо освоить навык нахождения неопределенных и определенных интегралов. Внимательно ознакомьтесь с информацией, приведенной ниже, изучите примеры и выполните предложенные тренировочные задания.***

Из школьной программы вам должна быть знакома операция нахождения производной функции. К примеру, известная табличная формула производной степенной функции выглядит следующим образом:

Аналогичная запись, более распространенная в точных науках, будет выглядеть так:

В этой записи буква *d* обозначает операцию дифференцирования. *dx* в знаменателе обозначает, что производная функции *xn* должна быть найдена относительно переменной *х*.

Интегрирование по своей сути является операцией обратной дифференцированию (то есть нахождению производной). Когда мы интегрируем функцию по переменной *х* ( в записи), мы находим её первообразную .

В формуле выше *С* – это константа интегрирования. Поскольку производная константы равна 0, выполнив обратную операцию, мы никак не можем узнать значение константы, которое при дифференцировании обратилось в ноль. Неопределенный интеграл всегда вычисляется с точностью до какой-то константы, поэтому, часто можно увидеть, как её пропускают при записи.

Нахождение функции требует использования табличных формул. Таблица некоторых первообразных приведена ниже (*k* и *n* – константы):

|  |  |
| --- | --- |
| ***f*(*x*)** | ***F*(*x*)** |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

Кроме того, операция интегрирования обладает распределительным свойством, т.е. интеграл суммы двух функций равен сумме интегралов этих функций. Приведем пример:

В качестве самостоятельного упражнения можете попробовать взять производную от ответа и убедиться, что она будет соответствовать интегрируемой функции.

1. Найдите неопределенный интеграл функции:

A) ;

B) ;

C) ;

D) ;

E) ;

Напомним вам, что у производной функции – есть геометрический смысл. Значение производной в точке равно тангенсу угла наклона касательной к графику функции в этой точке (рисунок 1а).

Геометрический смысл есть и у определенного интеграла. Он равен площади фигуры под графиком функции (рисунок 1б). Чтобы указать границы фигуры – нужны какие-то пределы. Поэтому у определенного интеграла есть пределы интегрирования.



**Рисунок 1.** Геометрический смысл производной и интеграла

Определенный интеграл записывается и вычисляется следующим образом.

Эта запись означает, что мы интегрируем функцию f(x) в пределах от a до b. Для этого необходимо

1. определить первообразную (найти неопределенный интеграл);
2. вычислить значение первообразной F(x) в точках b и а;
3. найти разность между значениями первообразной в точках b и a.

Обратите внимание, что поскольку обе первообразные находятся с точностью до некоторой константы С, при вычислении определенного интеграла она сокращается. Пример вычисления определенного интеграла:

Вычислим неопределенный интеграл

Подставим значения верхнего и нижнего предела и найдем разность.

1. Вычислите определенный интеграл функции:

A) 1,32;

B) 2,358;

C) –4,5·10–3;

D) 2,883;

E) 1,966;

Находить определенный интеграл можно и в том случае, когда один из пределов интегрирования является переменной. Скажем, нижнему пределу соответствует температура, при которой значение термодинамического потенциала уже известно (298 К), а верхнему какая-то переменная температура, которую можно будет подставить в полученное выражение.

1. Воспользуйтесь значениями теплоёмкостей из таблицы 1 и рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса реакции конверсии пропана при 1000 К.

A) –231 кДж·моль–1

B) –221 кДж·моль–1

C) 217 кДж·моль–1

D) 311 кДж·моль–1

E) –215 кДж·моль–1

1. Воспользуйтесь значениями теплоёмкостей из таблицы 1 и рассчитайте, начиная с какой температуры реакция конверсии пропана будет самопроизвольной (**Примечание**: возможно, для этого вам пригодится график функции *f*(*T*) = *T* ln *T*, приведенный в листе ответов).

A) 700 К

B) 733 К

C) 721 К

D) 708 К

E) 711 К

В расчетах п.5-6 мы приняли допущение, согласно которому теплоёмкость системы не зависит от температуры. Строго говоря, это неверно. Теплоёмкость, конечно, зависит от температуры. Одним из способов получить эту зависимость из справочных данных является представление теплоёмкости в виде следующего многочлена:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Значения коэффициентов *а*, *b*, *c*, *d* для различных веществ приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Значение коэффициентов для расчёта теплоёмкости некоторых веществ

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Вещество** | **Коэффициенты** | | | | **Температурный  интервал, К** |
| ***a*** | ***b*** | ***с*** | ***d*** |
| C2H6 | 5,75 | 175,11·10–3 | –57,85·10–6 | –0,13·105 | 298–1500 |
| C3H8 | 1,72 | 270,75·10–3 | –94,48·10–6 | –0,45·105 | 298–1500 |
| C4H10 | 18,23 | 303,56·10–3 | –92,65·10–6 | –2,68·105 | 298–1500 |
| H2O(ж.) | 39,02 | 76,64·10–3 | –0,3·10–6 | 11,96·105 | 273–380 |
| H2O(г.) | 30,00 | 10,71·10–3 | 0,5·10–6 | 0,33·105 | 298–2500 |
| H2 | 27,28 | 3,26·10–3 | 0,2·10–6 | 0,50·105 | 298–3000 |
| CO | 28,41 | 4,10·10–3 | 0,3·10–6 | –0,46·105 | 298–3000 |
| CO2 | 44,14 | 9,04·10–3 | –1,2·10–6 | –8,54·105 | 298–2500 |

1. Используя формулу (4) и данные таблицы 2, рассчитайте значение изменения свободной энергии Гиббса для конверсии пропана при 700 и 730 К.

A) , ;

B) , ;

C) , ;

D) , ;

E) , ;

1. Используя формулу (4) и данные таблицы 2, определите, начиная с какой температуры (с точностью до 1 К) реакция конверсии пропана будет самопроизвольной.

A) 700 К

B) 741 К

C) 735 К

D) 711 К

E) 714 К

Ещё одним способом установить изменением свободной энергии Гиббса при другой температуре является использование уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Знак в математике обозначает частную производную. Дифференцирование изменения энергии Гиббса производится только по температуре, а давление следует считать постоянным. Об этом также свидетельствует буква *p* за скобками левой части уравнения. Поскольку мы рассматриваем только температурную зависимость то допустимо воспринимать как *d* и пользоваться правилами интегрирования, приведенными выше.

Для получения зависимости от температуры необходимо разделить переменные и проинтегрировать левую и правую часть уравнения.

Для завершения получения уравнения в интегральной форме, пригодной для вычисления осталось взять по одному интегралу в левой и правой части уравнения.

1. Получите уравнение для расчета изменения свободной энергии Гиббса по уравнению Гиббса-Гельмгольца из и и рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса при 700 К ().

A) 44,97 кДж·моль–1

B) 48,11 кДж·моль–1

C) –41,22 кДж·моль–1

D) –51,99 кДж·моль–1

E) –46,12 кДж·моль–1

**Задача 2**

Химик Вася при работе в лаборатории нашел склянку с неизвестным органическим соединением **X**, которое представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. При перегонке Вася обнаружил, что жидкость имеет температуру кипения 110–111°C. Далее он решил провести несколько экспериментов для установления структуры соединения. В результате получил следующие экспериментальные данные:

При добавлении к 2 мл вещества **X** 1 мл 5% раствора KMnO₄ и 3 капель концентрированной H₂SO₄ с последующим нагреванием на водяной бане наблюдалось:

* + Исчезновение фиолетовой окраски перманганата
  + Образование коричневого осадка MnO₂
  + Появление характерного запаха горького миндаля на промежуточной стадии
  + После подкисления и охлаждения выпадает белый кристаллический осадок **Y.**

При облучении УФ-лампой смеси 2 мл **X** и 1 мл Cl₂ в течение 5 минут:

* Наблюдается выделение газа
* Образуется тяжелая маслянистая жидкость **Z** с резким запахом

При добавлении к 2 мл **X** охлаждающей смеси из 1 мл конц. HNO₃ и 1 мл конц. H₂SO₄:

* Смесь сильно разогревается
* После выливания в ледяную воду образуется желтоватая жидкость **W**, затвердевающая при охлаждении.

После работы с веществом **Х** химик Вася решил провести еще несколько реакций с веществами, получающимися из **X.**

Оказалось, что вещество **Y**:

* Растворяется в NaHCO₃ с выделением газа
* Дает положительную пробу с FeCl₃ (фиолетовое окрашивание)

А вещество **W**:

* При встряхивании с Sn и конц. HCl фиолетовеет (образуется **K**)
* С раствором NaNO₂ и HCl дает диазосоединение

Также было обнаружено, что при обработке вещества **Y** (1 г) тионилхлоридом (2 мл) образуется дымящая на воздухе жидкость, которая при реакции с метанолом дает соединение со сладким запахом, а с аммиаком образует белые кристаллы.

Выделенное вещество **К** (0.5 г) при кипячении с хлороформом и NaOH дает зловонную жидкость, а при реакции с HNO₂ при 0°C образует раствор, который после добавления фенола окрашивается в оранжевый цвет.

А теперь вы помогите химику Васе ответить на следующие вопросы:

10. Какое соединение является **X**?

a) Толуол

b) Этилбензол

c) Ксилол

d) Стирол

11. Какое соединение образуется при окислении **X** (**Y**)?

a) Бензойная кислота

b) Фенилуксусная кислота

c) Бензальдегид

d) Фталевая кислота

12. Какой тип реакции происходит при образовании **Z**?

a) Электрофильное замещение

b) Радикальное замещение

c) Нуклеофильное замещение

d) Окисление

13. Какое соединение является **W**?

a) Нитробензол

b) 2-Нитротолуол

c) 4-Нитробензойная кислота

d) 3-Нитробензолсульфокислота

14. Какое соединение образуется при восстановлении **W** (**K**)?

a) Анилин

b) Толуидин

c) Бензиламин

d) Фенилгидразин

15. Какой реагент можно использовать для превращения **Y** в бензиловый спирт?

a) NaBH₄

b) LiAlH₄

c) H₂/Ni

d) KMnO₄

16. Какой продукт образуется при взаимодействии **K** с азотистой кислотой?

a) Фенол

b) Бензолдиазониевая соль

c) Нитробензол

d) Бензонитрил

17. Какое соединение образуется при нагревании **K** с хлороформом и щелочью?

a) Фенилизоцианат

b) Бензонитрил

c) Метиламин

d) Бензальдегид

18. Какой объем водорода (н.у.) выделится при взаимодействии 1 моль **K** с избытком HNO₂?

a) 11,2 л

b) 22,4 л

c) 33,6 л

d) 44,8 л

19. Какой из перечисленных реагентов не взаимодействует с **Y**?

a) NaHCO₃

b) PCl₅

c) CH₃OH/H⁺

d) NaCl

20. Какое соединение образуется при взаимодействии **Z** с магнием в эфире?

a) Реактив Гриньяра

b) Бензол

c) Бифенил

d) Толуол

21. Какой продукт образуется при взаимодействии **W** с бромом в присутствии FeBr₃?

a) 2-Бром-4-нитроголуол

b) 4-Бром-2-нитроголуол

c) 3-Бромнитробензол

d) 2,4-Дибромтолуол

22. Какое соединение можно получить при окислении **K** перманганатом калия?

a) Бензойная кислота

b) Терефталевая кислота

c) Бензальдегид

d) Фталевая кислота