

Большая олимпиада Росхим по химии и химической технологии

2024-2025 учебный год

Задания заключительного этапа

11 класс

Задача 1. Метод Либиха

ООО «Сода-Хлорат» создано в 1999 году. На предприятии действуют уникальные технологии, которые представляют собой сложнейшие процессы основной химии и электрохимии. Благодаря успешной модернизации основного производства, осуществленной в 2015 году, был освоен принципиально новый, мембранный способ получения особо чистой продукции: калия гидроксида жидкого и твердого, карбоната калия, соляной кислоты синтетической. Сегодня ООО «Сода-Хлорат» – это динамично развивающееся промышленное предприятие России, выпускающее разнообразный ассортимент химической продукции.



На рисунке показана схема производства бертолетовой соли с образованием хлорида кальция методом Либиха. Процесс включает следующие основные химические превращения:

- Обжиг карбоната кальция (*реакция 1*).
 - Гашение извести (*реакция 2*).
 - Хлорирование гашеной извести с образованием двух солей кальция (*реакция 3*).
 - Разложение с диспропорционированием одной из солей кальция (*реакция 4*). Побочная реакция — разложение этой же соли с образованием кислорода (*реакция 5*).
 - Обменная реакция между солью кальция и хлоридом калия (*реакция 6*).
1. Напишите уравнения *реакций 1-6*.

Полученный раствор смеси хлорида кальция и хлората калия направляют на упаривание до содержания в нём KClO_3 160 г/л, а затем на кристаллизацию. Осаждение осуществляют при быстром понижении температуры до 25 °С, при этом CaCl_2 остаётся в растворе.

2. Рассчитайте массу (кг) осаждаемого KClO_3 из 1 м³ раствора с концентрацией 160 г/л. Вычислите выход (%) процесса кристаллизации — массовую долю осаждённого KClO_3 от общей массы KClO_3 . Растворимость KClO_3 при 25 °С равна 8,6 г на 100 мл воды.
3. Рассчитайте, концентрацию CaCl_2 (г/л) в оставшемся после кристаллизации растворе согласно стехиометрии реакций получения KClO_3 . Вычислите теоретическую массу (кг) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которую можно получить из 1 м³ данного раствора.

На конечной стадии раствор хлорида кальция подвергают выпарке в плавильных аппаратах до концентрации 67 % при температуре 175 °С. Расплав из выпарного аппарата кристаллизуют на барабанах с получением продукта, представляющего собой смесь четырех- и двухводного хлорида кальция.

4. Рассчитайте молярное соотношение $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворе с массовой долей хлорида кальция равной 67 %. Вычислите, в каком соотношении в процессе получения хлорида кальция образуются четырех- и двухводный хлориды кальция.

При растворении в воде хлорид кальция понижает её температуру замерзания. Формула, которая описывает зависимость изменения температуры кристаллизации, выглядит следующим образом:

$$\Delta T = i \cdot K \cdot C_m,$$

где ΔT — изменение температуры замерзания растворителя [К]

i — коэффициент Вант-Гоффа (число частиц, на которые распадается вещество)

K — криоскопическая константа растворителя [К·кг/моль]

$C_m = \frac{\nu(\text{растворённого в-ва})}{m(\text{растворителя}) [\text{кг}]} - \text{моляльность раствора [моль/кг]}$

Свойство хлорида кальция понижать температуру замерзания воды используют для борьбы с обледенением. Зимой хлорид кальция рассыпают на дорогах и тротуарах, чтобы растопить лёд и снег. Он эффективно работает даже при очень низких температурах. Его также используют на взлётно-посадочных полосах аэропортов.

5. Напишите уравнение реакции диссоциации хлорида кальция в воде. Определите i — коэффициент Вант-Гоффа для хлорида кальция.
6. Какую массу безводного хлорида кальция (кг) необходимо высыпать на взлётно-посадочную полосу зимой, если взлётная полоса представляет собой прямоугольник с длиной 3700 м и шириной 60 м, чтобы растаял лёд толщиной 1 см. Среднюю температуру зимой принять $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, криоскопическую константу воды $1,86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$. Плотность льда равна $0,917\text{ г}/\text{мл}$.

Задача 2. Пропан-бутановая смесь

Нефть — горючая маслянистая жидкость, представляющая собой смесь углеводородов, содержащая, в том числе и смесь растворенных в ней газов — называемых попутным нефтяным газом (ПНГ). Обработка ПНГ представляет собой следующие стадии:

- Сжатие в компрессоре (увеличение давления газа);
- Отделение жидких компонентов в сепараторе;
- Охлаждение в турбодетандере, конденсация ШФЛУ (широкой фракции легких углеводородов);
- Разделение сухого газа и ШФЛУ в ректификационной колонне.

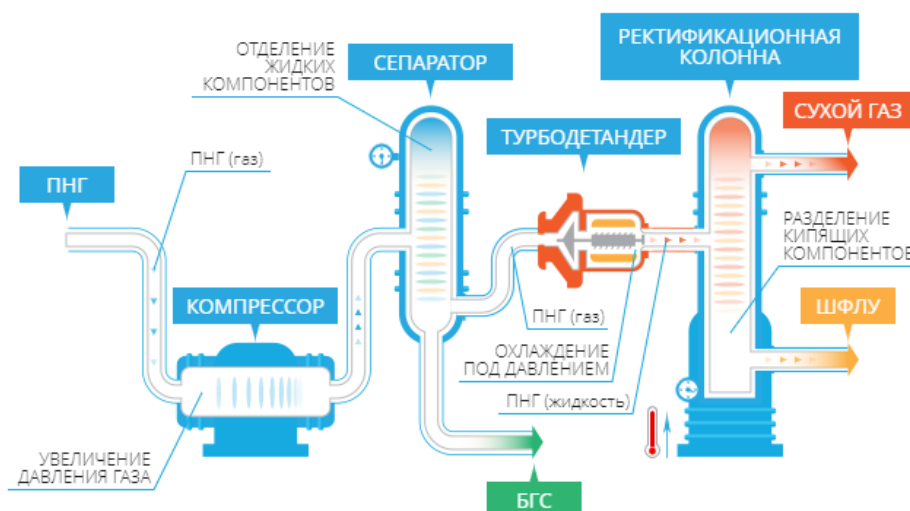


Рисунок 1. Схема установки переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в ШФЛУ

ШФЛУ используют для получения пропан-бутановых смесей, применяемых в качестве топлива, для сварки металлов в промышленности

и в быту. Обычно торговая пропан-бутановая смесь содержит 60 % пропана и 40 % н-бутана по объему, содержанием иных углеводородов можно пренебречь. В состав природного газа входит в среднем 1 % пропана и 0,5 % бутана по объему.

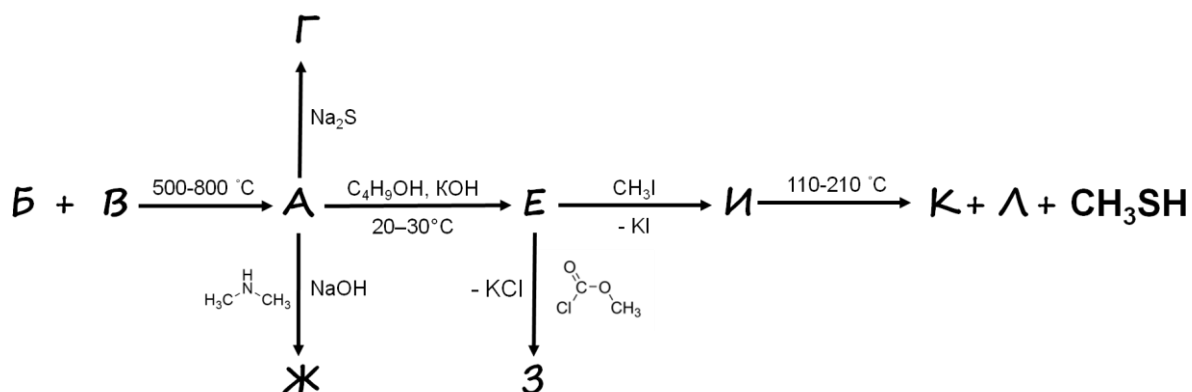
1. Рассчитайте массу (кг) пропана и н-бутана, необходимую для заполнения одного 5-тилитрового баллона пропан-бутановой смесью (60:40), если известно, что баллон наполняется сжиженным газом на 85 %, массой «газовой шапки» над жидкостью пренебречь. Плотность жидкого пропана при н.у. равна 528 кг/м^3 , а жидкого н-бутана 601 кг/м^3 .
2. Для каждого из газов рассчитайте, какой объём (м^3 , н.у.) природного газа необходимо переработать для получения массы газов из п.1. Плотность газообразного пропана при н.у. равна $1,96 \text{ кг/м}^3$, а газообразного н-бутана $2,70 \text{ кг/м}^3$.
3. Объясните, почему баллон не заполняют полностью.

В целях безопасности зимой пропан-бутановая смесь содержит больший объём пропана, поэтому её условно делят на «летнюю» с объёмным содержанием 60 % пропана и 40 % н-бутана и «зимнюю» — 70 % пропана и 30 % н-бутана. Данное разделение влияет также и на теплоту сгорания смеси и, как следствие, на её эффективность.

4. Объясните, каким нежелательным физическим процессом объясняется пониженное содержание н-бутана в «зимней» смеси. Используйте тот факт, что температура кипения пропана составляет -42°C , а н-бутана $-0,5^\circ\text{C}$.
5. Напишите уравнения реакций сгорания пропана и н-бутана. Рассчитайте теплоты сгорания (кДж/моль) пропана и н-бутана, если при сжигании 5-тилитрового баллона «зимней» смеси выделяется 109,658 МДж тепла, а при сжигании «летней» смеси 110,841 МДж.

Задача 3. Флотационные агенты

Производство «Волжский Оргсинтез» АО «Росхим» — одно из крупнейших в Европе, расположенное в городе Волжский в Волгоградской области. Среди продуктов предприятия флотационные агенты для металлургии. Вещество А, является промежуточным звеном в цепочке их синтеза.



Соединение А получают взаимодействием природного газа (ПГ), основным составляющим которого является вещество Б, с парами простого вещества В при высоких температурах (*реакция 1*).

При реакции соединения А с сульфидом натрия образуется только одно вещество Г (*реакция 2*). Г имеет такую же структуру, как и карбонат натрия, однако в нем все атомы кислорода заменены на атомы простого вещества В. Вещество Г является солью кислоты Д, многие вещества из этой задачи являются её производными.

1. Определите формулы веществ А-Д, если дополнительно известно, что молекула вещества А состоит из двух элементов, массовая доля одного из которых равна 84,21 %. Приведите структурную формулу кислоты Д. Напишите уравнения *реакций 1-2*.

Флотация руд — метод обогащения полезных ископаемых, основанный на избирательном прилипанию частиц ценных минералов к пузырькам воздуха в водной среде, что позволяет отделять их от пустой породы. Флотационные реагенты являются поверхностно активными веществами, поскольку один конец заряжен положительно, а другой отрицательно.

На производстве «Волжский Оргсинтез» получают флотационный агент Е реакцией А с н-бутанолом в присутствии гидроксида калия. Вещество Е является сложным эфиром кислоты Д. На предприятии также получают соединение Ж, которое используется в металлургии как депрессор флотации минерала пирротина, избирательно подавляя его флотацию. Для его получения проводят реакцию соединения А с диметиламином в присутствии гидроксида натрия. Вещество Ж можно представить как амид кислоты Д. Вещество З, используемое как флотационный реагент СЦМ-2, можно получить реакцией вещества Е с метилхлорформиатом.

2. Определите структурные формулы веществ Е-З. Дополнительно известно, что массовая доля элементов в веществе Е равна: $\omega(\text{C}) = 31,91\%$, $\omega(\text{H}) = 4,79\%$, $\omega(\text{O}) = 8,51\%$, $\omega(\text{K}) = 20,74\%$.

3. Напишите реакцию ионов меди Cu^{2+} с соединением **Е**, объясняющую его связывающее действие.

Реакция спиртов с **А** с дальнейшим добавлением CH_3I и термическим разложением полученного продукта называется реакцией Чугаева и используется в органическом синтезе для получения алкенов. При добавлении CH_3I к веществу **Е** образуется соединение **И**. При дальнейшем термическом разложении **И** образуется алкен **К**, метилмеркаптан и вещество **Л**, которое является линейной молекулой из трех элементов.

4. Определите структурные формулы веществ **И-Л**.

Задача 4. Катализатор гидроочистки

Нефтяное сырьё представляет собой смесь углеводородов, но также содержит и серо-, азот-, кислород-, металлсодержащие соединения, загрязняющие продукты переработки нефти. При этом основным примесным элементом является сера, впоследствии при сжигании соединений которой образуется газ **А**, что сильно загрязняет окружающую среду. По этой причине требования к топливу постоянно ужесточаются и по стандарту Евро-5, содержание серы в дизельном топливе должно быть не более 0,001 % по массе.

1. Приведите формулу соединения **А**. К какому природному явлению приводит выброс газа **А** в атмосферу?

Для удаления примесей используется процесс *гидроочистки*, основанный на реакции с водородом в присутствии катализатора, играющего ключевую роль в данном процессе.

2. Рассчитайте объём сероводорода (м^3 , н.у.), который образуется в ходе реакции гидроочистки 1 барреля дизельной фракции плотностью 840 кг/м^3 с содержанием серы 0,72 %_{масс.} до стандарта Евро-5.
Примечание: 1 баррель = 42 галлона = 159 л.

Упрощённо, катализатор гидроочистки состоит из пористого носителя и активных компонентов на его поверхности. В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ) катализаторы.

Одна из возможных технологий получения носителя предполагает два этапа: сначала алюминат натрия растворяют в воде с образованием комплексного соединения **Б** (*реакция 1*), после чего в раствор добавляют сульфат алюминия с получением осадка **В** (*реакция 2*). Далее осадок

фильтруют, сушат и разлагают в определённых условиях с образованием пористого соединения Г (*реакция 3*).

Для нанесения активной фазы на носитель Г его пропитывают растворами парамolibдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и нитрата кобальта (II), в результате чего вещества из раствора адсорбируются на носителе. Далее носитель прокачивают, и адсорбированные соединения разлагаются с образованием соответствующих оксидов (*реакции 4-5*). При этом каталитическими свойствами обладают не оксиды, а сульфиды приведённых металлов, которые по причине их пирофорности синтезируют прямо в реакторе. Для этого катализатор обдувают смесью водорода с сероводородом в среде прямогонного бензина, при этом образуются соединения Д (*реакция 6*) с массовой долей молибдена 60,00 % и Е (*реакция 7*) с массовой долей кобальта 67,43 %. При этом давление водорода в системе строго контролируется, ведь его повышение приводит не только к увеличению скорости желательных реакций, но и делает возможными реакции восстановления оксидов до простых соединений (*реакции 8-9*).

3. Напишите уравнения *реакций 1-9*. Приведите формулы соединений Б-Е.

При сульфидировании катализатора для получения сероводорода используют реакцию ДМДС (диметилдисульфид, CH_3SSCH_3) с водородом (*реакция 10*).

4. Рассчитайте объём (м^3) ДМДС плотностью 1,06 г/мл необходимый для полного сульфидирования катализатора марки С448, загруженного в один реактор в объёме 40 м^3 . Насыпная плотность катализатора составляет 0,63 г/см³, а массовые доли молибдена и кобальта в нём равны 12,4 % и 3,1 % соответственно. Учтите, что ДМДС используется в 30 % избытке. Напишите уравнение *реакции 10*.

Задача 5. И снова о катализе

Катализаторы являются важнейшими компонентами производственных процессов, они увеличивают скорости реакций и позволяют проходить реакциям, проведение которых невозможно при иных условиях.

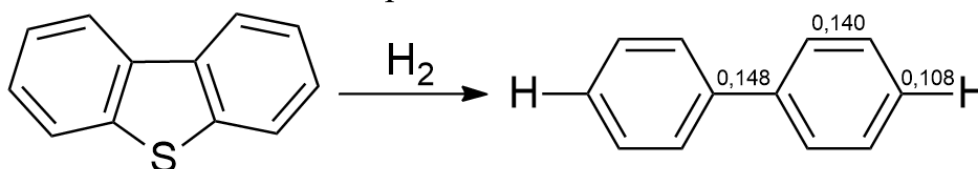
При использовании гетерогенного твёрдого катализатора частицы реагируют на его поверхности и в его порах. Поэтому ключевыми параметрами катализатора являются значения удельной площади поверхности (SA), удельного объёма пор (PV) и среднего размера пор (APD).

$$SA = \frac{S_{\text{пов.}}}{m_{\text{навески}}}, PV = \frac{V_{\text{пор}}}{m_{\text{навески}}}$$

1. Рассчитайте, какую площадь в футбольных полях занимает поверхность катализатора массой 1,0 кг с удельной площадью поверхности $SA = 150 \text{ м}^2/\text{г}$. Длина и ширина футбольного поля равны 105 и 68 метров соответственно.

Подходящий для катализа диаметр пор зависит от размера молекул, которые вступают в реакцию и в ней образуются. При этом диаметр не должен быть слишком маленьким, для того чтобы молекула могла свободно поместиться в пору, и не должен быть слишком большим, чтобы использование объёма катализатора было эффективным. Примите соотношение диаметра поры к диаметру молекулы равным 10.

2. Оцените диаметр пор (нм) катализатора реакции гидроочистки по диаметру продукта гидрирования дибензотиофена — дифенилу. Длина С-С связи между фенилами в молекуле дифенила равна 0,148 нм, С-Н связи 0,108 нм, а С-С связи в ароматическом кольце 0,140 нм.



Для оценки удельного объёма пор навеску катализатора можно прокипятить в воде, заполняя тем самым объёмом воды все поры. Массу воды, заполнившей поры, находят по разнице масс катализатора до и после кипячения. Удельную площадь поверхности находят, адсорбируя на поверхность катализатора молекулы азота. Зная объём адсорбированного азота и площадь, занимаемую одной молекулой азота на поверхности катализатора, рассчитывают SA . Средний размер пор (APD) можно оценить по эмпирическому соотношению:

$$APD [\text{нм}] = \frac{4000 \cdot PV \left[\frac{\text{мл}}{\text{г}} \right]}{SA \left[\frac{\text{м}^2}{\text{г}} \right]}$$

Примечание: обратите внимание на то, какие размерности параметров используются в формуле.

3. Оцените удельный объём пор (мл/г), если навеска катализатора гидроочистки марки С448 массой 3,0 г после кипячения составила 4,4 г, плотность воды 1 г/мл. Рассчитайте, удельную площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) катализатора, если на навеску массой 0,06 г адсорбировалось 3,1 мл (н.у.) азота. Площадь, занимаемая одной молекулой азота равна $0,16 \text{ нм}^2$. Вычислите средний размер пор (нм).

На скорость реакции внутри поры катализатора влияет коэффициент диффузии реагентов и глубина поры. Формула для оценки эффективной константы скорости реакции в поре:

$$K_{\text{эфф.}} = \frac{D}{L^2} \cdot M \cdot \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}}$$

где, L — эффективная глубина поры (см^{-1}), $L = \frac{V_{\text{гранулы}}}{S_{\text{поверхности гранулы}}}$, D — коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$), M — параметр Тиле.

4. Оцените эффективную глубину поры (см^{-1}) и эффективную константу скорости реакции в поре (с^{-1}), если коэффициент диффузии равен $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, параметр Тиле 1,421, а гранулы имеют сферическую форму с радиусом 0,21 см. Площадь поверхности сферы $S_{\text{сферы}} = 4\pi R^2$, объём $V_{\text{шара}} = \frac{4}{3}\pi R^3$.
5. Оцените эффективную глубину поры и эффективную константу скорости реакции в поре при тех же параметрах п.4, если гранулы будут иметь цилиндрическую форму того же радиуса и высотой равной этому радиусу. И сделайте вывод о предпочтительной форме гранул катализатора с точки зрения кинетики процесса. Площадь поверхности цилиндра $S_{\text{цилиндр}} = 2\pi R h + 2\pi R^2$, объём $V_{\text{цилиндра}} = \pi R^2 h$.