

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (автор: Карнаухов Т.М.)

1–2. Поскольку вещество **A** получается при нагревании простого вещества **X** в кислороде, вероятно **A** – это оксид. С другой стороны, тот же оксид образуется при прокаливании вещества **Ж**. Логично предположить, что весь содержащийся в **Ж** элемент **X** останется и в веществе **A**. Зная массовую долю **X** в веществе **Ж** и изменение массы при его разложении, можно выйти на атомную массу элемента **X**.

Обозначим состав **A** как  $XO_{n/2}$ , состав **Ж** – как  $XL$ . Тогда разложение **Ж** можно схематично представить в виде:



Составим уравнение по потере массы:

$$\frac{A_r(X)+8n}{A_r(X)+M_r(L)} = 1 - 0.2805 = 0.7195.$$

С другой стороны, знаем массовую долю элемента **X** в веществе **Ж**:

$$\frac{A_r(X)}{A_r(X)+M_r(L)} = 0.5748.$$

Разделив одно уравнение на другое, получаем:

$$\frac{A_r(X)+8n}{A_r(X)} = \frac{0.7195}{0.5748} = 1.252; A_r(X) = 31.78n.$$

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_r(\mathbf{X})$	31.78	63.56	95.34	127.12	158.89	190.67	222.45	254.23
<b>X</b>	–	<b>Cu</b>	Mo?	Te	Tb?	Os?	Rn?	–

Таким образом, по результатам вычислений подходят медь и теллур. Однако весьма токсичные соединения теллура вряд ли могут продаваться в садоводческом магазине (вещество **З**). Кроме того, образование большого количества разнообразных осадков, содержащих теллур, тоже представляется маловероятным. Итак, элемент **X** – **Cu**.

Прокаливание меди на воздухе приводит к образованию  $CuO$  – вещества **A**, которое растворяется в соляной кислоте с образованием  $CuCl_2$  – вещества **Б**. Взаимодействие хлорида меди(II) с иодидом натрия приводит к выпадению осадка иодида меди(I)  $CuI$  (вещество **В**), в горячем концентрированном

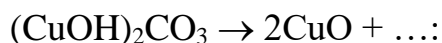
растворе щелочи превращающегося в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (вещество Г).

Реакция оксида меди(I) с диметилсульфатом – способ получения сульфата меди(I)  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  (вещество Д), который при внесении в воду диспропорционирует с образованием осадка металлической меди и сульфата меди(II) – вещества Е, пентагидрат которого  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный купорос – широко применяется в садоводстве.

При взаимодействии растворов сульфата меди(II) и гидрокарбоната натрия выпадает зеленый осадок основного карбоната меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  (вещество Ж), состав которого подтверждается расчетами по массовой доле меди:

$$w_{\%}(\text{Cu}) = \frac{2 \cdot 63.546}{221.11} = 0.5748,$$

а также по потере массы при разложении согласно схеме:



$$\Delta m_{\%} = 1 - \frac{2 \cdot 79.545}{221.11} = 0.2805.$$

Он же (и другие основные карбонаты) образуется в результате медленного окисления меди на воздухе (в частности, этим обуславливается зеленый цвет крыш некоторых старинных домов в Западной Европе).

Действием углекислого газа на  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  при нагревании под большим давлением удастся получить средний карбонат меди(II)  $\text{CuCO}_3$  (вещество З).

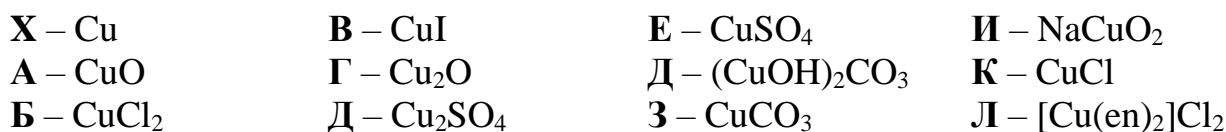
Сплавление оксида меди(II) с пероксидом натрия приводит к образованию купрата(III) натрия  $\text{NaCuO}_2$  (вещество И), что подтверждается расчетом по увеличению массы:

$$\frac{M_r(\text{И}) - M_r(\text{А})}{M_r(\text{А})} = \frac{118.535 - 79.545}{79.545} = 0.4902.$$

Восстановлением хлорида меди(II) (вещество Б) сернистым газом в водном растворе можно получить хлорид меди(I)  $\text{CuCl}$  (вещество К). Взаимодействие солей меди(I) с хелатирующими соединениями, такими, как этилендиамин, приводит к сильному смещению равновесия  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$  вправо за счет высокой устойчивости хелатных комплексов

меди в степени окисления +2. Вещество Л – хлорид бис-(этилендиамин)меди(II)  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ .

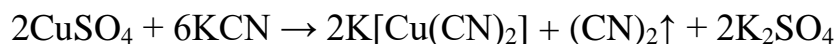
Таким образом:



**Уравнения реакций:**

- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{T} 2\text{CuO}$
- $\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuCl}_2 + 4\text{NaI} \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2\downarrow + 4\text{NaCl}$
- $2\text{CuI} + 2\text{NaOH}_{(\text{горяч., конц.})} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Cu}\downarrow + \text{CuSO}_4$
- $2\text{CuSO}_4 + 4\text{NaHCO}_3 \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{медл. на воздухе}} (\text{CuOH})_2\text{CO}_3$
- $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \xrightarrow{T} 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
- $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{20 \text{ кБар, } 500^\circ \text{C}} 2\text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuO} + \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2\text{NaCuO}_2$
- $2\text{CuCl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuCl}\downarrow + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $2\text{CuCl} + 2\text{en} \rightarrow [\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 + \text{Cu}\downarrow$

**3.** При взаимодействии раствора сульфата меди(II) с избытком раствора цианида калия выделяется газообразное соединение – дициан:



допускается также вариант



**Система оценивания:**

- |   |  |                  |
|---|--|------------------|
| 1 | Определение элемента <b>Х</b> – 0.5 балла                      | <b>6 баллов</b>  |
|   | Определение веществ <b>А–Л</b> по <b>0.5 балла за вещество</b> |                  |
| 2 | Уравнения реакций (1-13) по 1 баллу                            | <b>13 баллов</b> |
| 3 | Уравнение реакции $\text{CuSO}_4 + \text{KCN}$                 | <b>1 балл</b>    |
|   | <b>ИТОГО: 20 баллов</b>  |                  |

**Решение задачи 10-2 (автор: Серяков С.А.)**

1. Оба элемента, входящие в состав **A**, являются неметаллами, поскольку по условию вещество бинарное и состоит из отдельных молекул. Значит продуктами взаимодействия с избытком алюминия будут солеобразные вещества (карбиды, нитриды, галогениды, сульфиды, селениды, фосфиды...), в которых степень окисления обоих неметаллов минимальная. Растворение твердого продукта в кислоте/щелочи приводит к продуктам гидролиза упомянутых веществ – водородным соединениям соответствующих неметаллов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_3\text{P}$ ...), тогда описанные смеси газов в опытах 1 и 2 содержат водородные соединения, способные выделяться из водного раствора в данных условиях. При растворении в соляной кислоте объем выделившегося газа заметно выше, по сравнению с растворением в щелочи. Это означает, что среди продуктов гидролиза есть газ кислотной природы, это могут быть  $\text{H}_2\text{S}$  либо  $\text{H}_2\text{Se}$ . Определим количество выделившегося газа  $\nu = (V_1 - V_2)/22.4 = (5.376 - 4.032)/22.4 = 0.06$  моль. По условию, **A** содержит столько же атомов одного элемента, сколько содержит его наиболее устойчивая аллотропная модификация, что позволяет отдать предпочтение сере. Поскольку селен предпочитает образовывать цепи ...-Se-Se-..., в отличие от серы, образующей молекулы-кольца  $\text{S}_8$  в своей устойчивой ромбической модификации.

Определим молярную массу **A**:

$$M = m(\text{A})/\nu(\text{A}) = 8 \cdot m(\text{A})/\nu(\text{H}_2\text{S}) = 8 \cdot 3.36/0.06 = 448 \text{ г/моль},$$

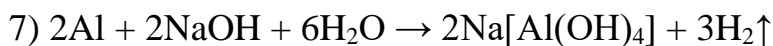
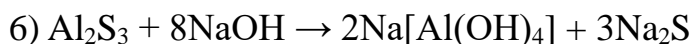
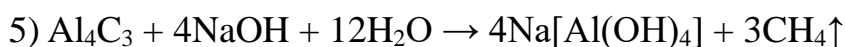
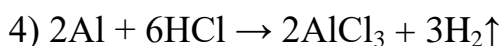
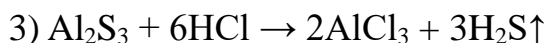
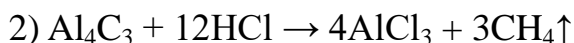
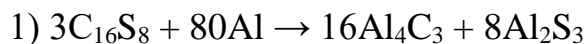
из которых на «другой» элемент приходится  $\Delta M = 448 - 8 \cdot 32 = 192$  г/моль. Нам осталось подобрать **Q** – значение молярной массы неметалла, при котором  $b = 192/Q$  было бы целым числом.

$Q =$	11 (B)	12 (C)	14 (N)	16 (O)	19 (F)	28 (Si)	31 (P)	35.5 (Cl)	75 (As)
$b =$	17.45	<b>16</b>	13.71	<b>12</b>	10.11	6.86	6.19	5.41	2.56

Воздержимся от дальнейших поисков симметричных молекул  $\text{Э}_2\text{S}_8$ , остановившись на вариантах, для которых получены целочисленные **b**. В случае кислорода предполагаемый состав молекулы  $\text{S}_8\text{O}_{12}$  не позволяет объяснить образование газовой смеси в опыте со щелочью – единственным

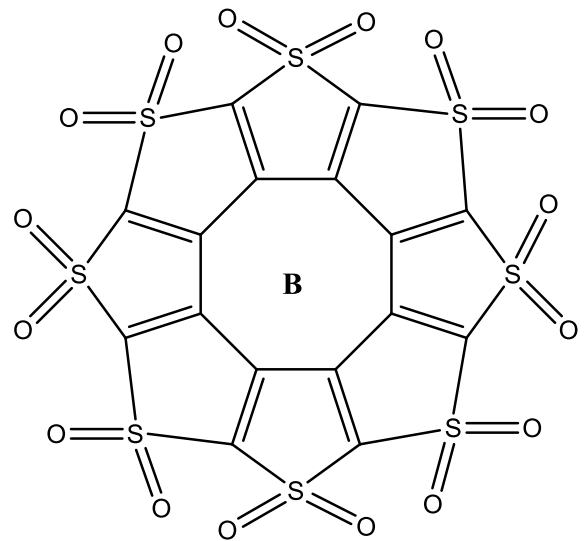
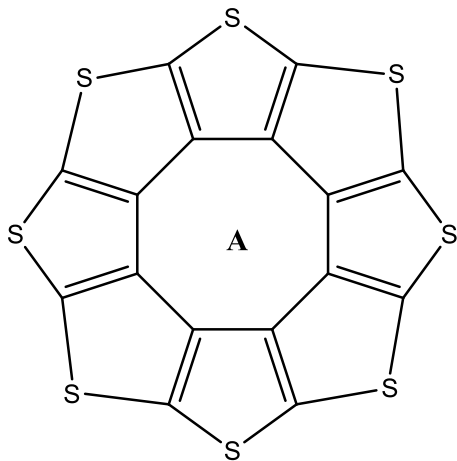
газом будет  $H_2$ , этот вариант отвергаем. Веществом **A** является октатиофен  $C_{16}S_8$ . Структура, удовлетворяющая всем требованиям условия (9 циклов + поворотная ось 8-го порядка), приведена в п. 4 и в полной мере отражает название «подсолнух», данное ему авторами.

### 2. Уравнения реакций:

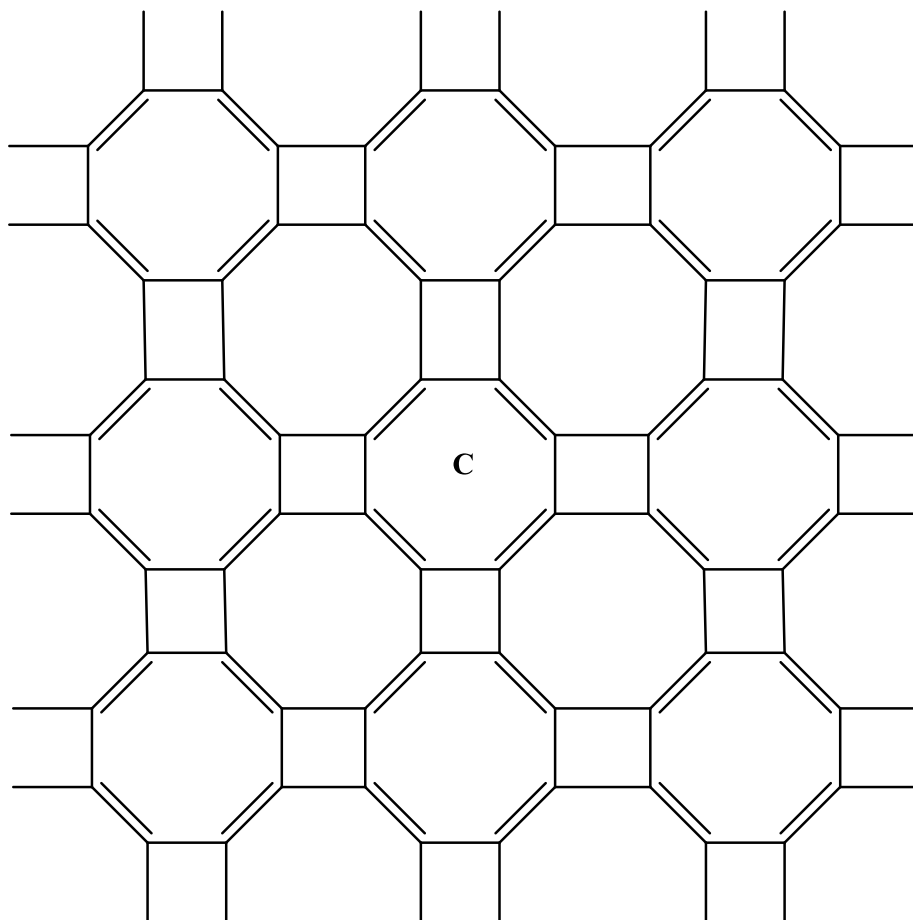


3. Из формулы «подсолнуха» следует, что  $v(CH_4)$  и его объем должны вдвое превосходить объем сероводорода.  $V(CH_4) = 2 \cdot (V_2 - V_1) = 2.688$  л, значит водорода выделилось  $V(H_2) = V_2 - V(CH_4) = 1.344$  л или 0.06 моль, следовательно избыток алюминия составлял  $\Delta v = 2v(H_2)/3 = 0.04$  моль. На реакцию с  $v_1 = 0.06/8 = 0.0075$  моль «подсолнуха» израсходовалось  $v(Al) = 80 \cdot v_1/3 = 0.2$  моль, откуда избыток алюминия  $e = \Delta v/v(Al) = 0.2$  (20%), и его масса  $m = 0.24 \cdot 27 = 6.48$  г, т.е. **12.96** г на обе навески.

4. Вещество **A** впервые было получено группой, возглавляемой проф. В.Г. Ненайденко на Химическом Факультете МГУ. Последующее окисление **A** оказалось затруднено его плохой растворимостью в известных растворителях. Возможно завершить цепочку получения **C** удастся кому-то из вас, финалисты:



Атомы серы, связанные с кислородом в составе **В**, приобретают возможность отщепиться в виде SO<sub>2</sub> при нагревании или облучении светом, оставляя заготовку «C<sub>16</sub>» для новой аллотропной модификации углерода. Для соблюдения данных условия фрагменты «C<sub>16</sub>» можно сложить в слои, в которых сохранятся σ-связи С–С «подсолнуха», и все атомы окажутся эквивалентны:



Вероятно, С будет аналогом графена (монослой), либо аналогом графита (слоистый кристалл).

**Система оценивания:**

- |   |   |                    |
|---|---|--------------------|
| 1 | Обоснованный вывод молекулярной формулы А   | <b>3 балла</b>     |
| 2 | 7 уравнений реакций, по 1.5 балла за уравнение  | <b>10.5 баллов</b> |
| 3 | Расчет массы взятого для опытов алюминия – 1.5 балла<br>Расчет избытка алюминия – 1.5 балла | <b>3 балла</b>     |
| 4 | структурные формулы веществ<br>(А – 1.5 балла, В и С по 1 баллу)                            | <b>3.5 балла</b>   |

**ИТОГО 20 баллов**

**Решение задачи 10-3 (автор: Кузнецов Д.В.)**

1. В XIX веке для выделки фетра использовался нитрат ртути. Помимо этого, догадаться можно по применению ртути в медицинских и оккультных процедурах. На ртуть также указывает наличие двух степеней окисления, образование нерастворимого иодида и его растворение в избытке KI. Соединение В диамагнитно, т.к. катион состоит из двух атомов ртути, соединённых ковалентной связью  $Hg_2^{2+}$ .

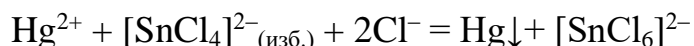
**Уравнения реакций 1 – 7:**

- 1)  $6Hg + 8HNO_3(30\%) = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
- 2)  $Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3(конц.) = 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
- 3)  $Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg\downarrow + HgO\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$
- 4)  $Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$
- 5)  $Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2\downarrow + 2KNO_3$
- 6)  $HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$
- 7)  $2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 = [Hg_2N]I \cdot H_2O\downarrow + 7KI + 2H_2O$

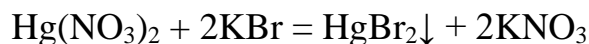
Для соединения F:  $\omega(N) = 14/560 = 0.025 = 2.5\%$ .

<b>X</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Hg	$Hg(NO_3)_2$	$Hg_2(NO_3)_2$	$HNO_3$	$HgI_2$	$K_2[HgI_4]$	$[Hg_2N]I \cdot H_2O$

2. Промежуточную степень окисления ртути можно получить реакцией сопропорционирования, а металлическую ртуть – реакцией с избытком комплексного хлорида олова(II):



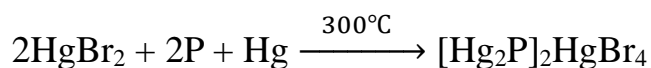
3. При добавлении KBr к нитрату ртути(II) следует ожидать образования бромида:



Молярная масса **H** в расчете на 1 атом фосфора составляет

$$M(\mathbf{H}) = \frac{30.974}{0.0447} = 692.93 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса не соответствует  $[\text{Hg}_2\text{P}]\text{Br}$ , в данной системе кроме бромид-иона может образоваться анион  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ . Его молярная масса 520.21 г/моль, значит на катион, содержащий один атом фосфора, должно приходиться 172.42 г/моль, что меньше молярной массы ртути. Если формульная единица **H** содержит 2 атома фосфора, тогда на катионы приходится 865.05 г/моль это соответствует двум атомам фосфора и четырем атомам ртути. Значит бромид ртути при нагревании с фосфором и металлической ртутью дадут  $[\text{Hg}_2\text{P}]_2\text{HgBr}_4$ :

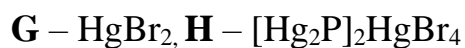
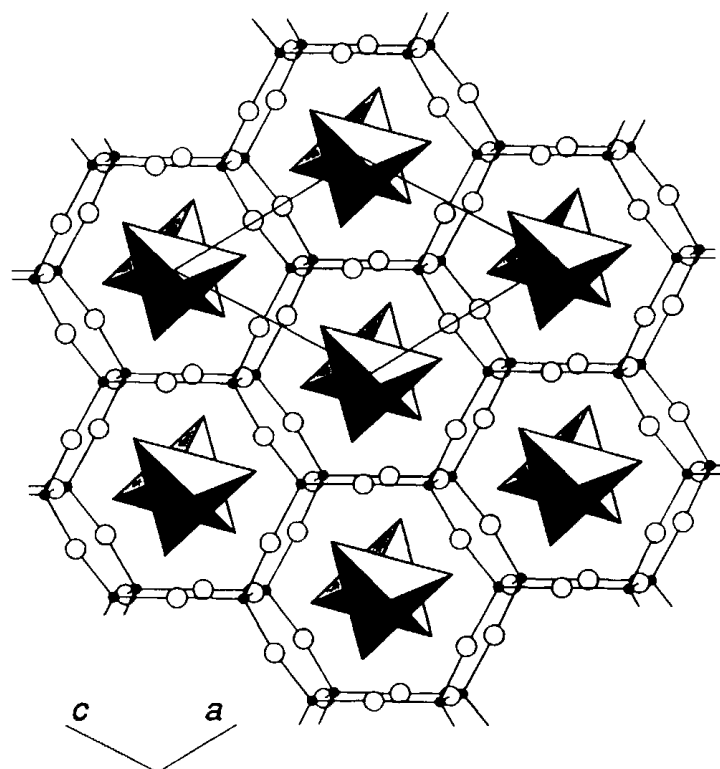


Форма записи не отражает строение этого вещества. В кристаллической структуре отсутствуют катионы  $[\text{Hg}_2\text{P}]^+$  (в структуре  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}$  также нет катионов  $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ ), вместо этого атомы ртути и фосфора образуют заряженный каркас внутри которого располагаются тетраэдрические анионы  $[\text{HgBr}_4]^{2-*}$ :

---

\* Shevelkov, A. V., Mustyakimov, M. Y., Dikarev, E. V., & Popovkin, B. A. (1996).  $(\text{Hg}_2\text{P})_2\text{HgBr}_4$ : a phosphorus analogue of the Millon's base salts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1), 147. doi:10.1039/dt9960000147





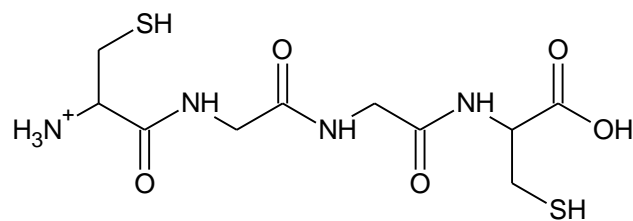
4. Масс-спектр катиона X<sup>+</sup> демонстрирует большое количество стабильных изотопов в природной смеси, средняя молярная масса равна сумме произведений мольных долей изотопов на их массу:

$$\frac{n \cdot 0.1 + (n+2) \cdot 10.1 + (n+3) \cdot 17.0 + (n+4) \cdot 23.1 + (n+5) \cdot 13.2 + (n+6) \cdot 29.7 + (n+8) \cdot 6.8}{100} =$$

$$= n + 4.62 = 200.59 \Rightarrow n = 195.97$$

Масса самого легкого изотопа ртути, присутствующего в природной смеси, равна **195.97 а.е.м.**

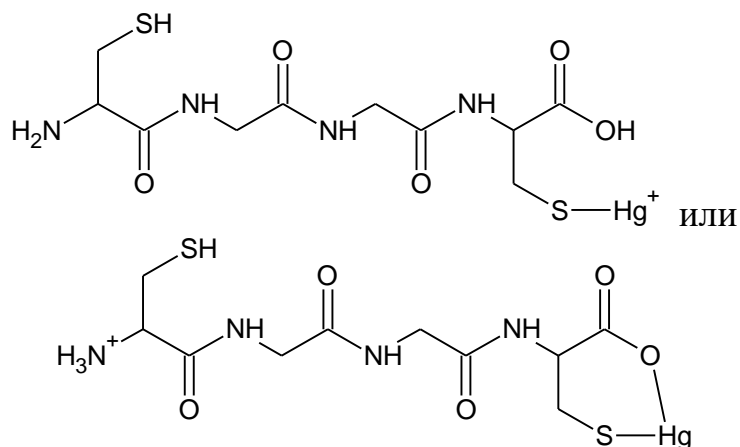
Молярная масса CGGC (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>) равна 338<sup>г/моль</sup> (если учитывать только наиболее распространенные изотопы <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>32</sup>S). Так как приведены спектры катионов, то **I** – это протонированная форма CGGC, например:



Наличие линий с большими массами 340, 341 и т.д. вызвано присутствием в природной смеси изотопов с большей массой. Т.к. молекула CGGC содержит большое количество атомов, вероятность того, что хотя бы один из атомов будет не из числа наиболее распространенных, велика (чуть более 10%).

Соотношение интенсивностей линий в спектрах катионов **III** и **IV** близко к таковому для  $\text{Hg}^+$ , это позволяет утверждать, что в состав этих катионов входит один атом ртути. В природной смеси изотопов доля  $^{202}\text{Hg}$  наибольшая, удобнее всего определять массу именно по этому пику.

*Катион III.*  $539 - 202 = 337$ , что соответствует отрыву одного протона от CGGC и присоединению катиона  $\text{Hg}^{2+}$ :



*Катион IV.*  $877 - 202 = 675$ , что соответствует двум молекулам CGGC, от которых оторвался один протон и присоединился катион  $\text{Hg}^{2+}$ , например:



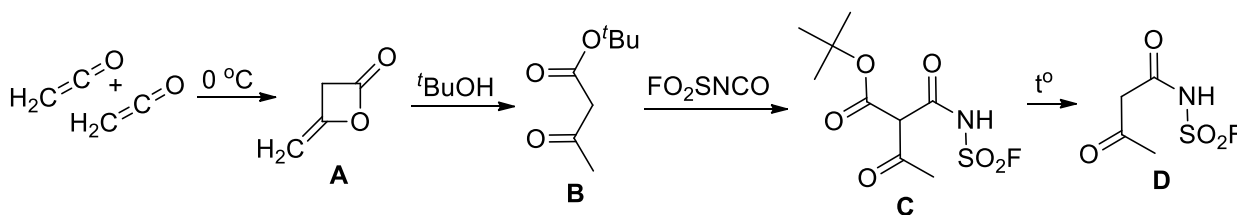
### Система оценивания:

- |   |  |                  |
|---|--|------------------|
| 1 | Вещества <b>X</b> , <b>A – F</b> по 1 баллу  | <b>14 баллов</b> |
|   | Уравнения <i>реакций 1–7</i> – по 1 баллу  |                  |
| 2 | Уравнения реакций из <b>A</b> в <b>B</b> и в <b>X</b> – по 1 баллу   | <b>2 балла</b>   |
| 3 | Вещества <b>G</b> и <b>H</b> по 0.5 балла  | <b>1 балл</b>    |
| 4 | Расчет массы самого легкого изотопа <b>X</b> – 0.5 балла,<br>Объяснение наличия нескольких линий – 0.5 балла | <b>3 балла</b>   |
|   | Состав катионов <b>I – IV</b> по 0.5 балла   |                  |

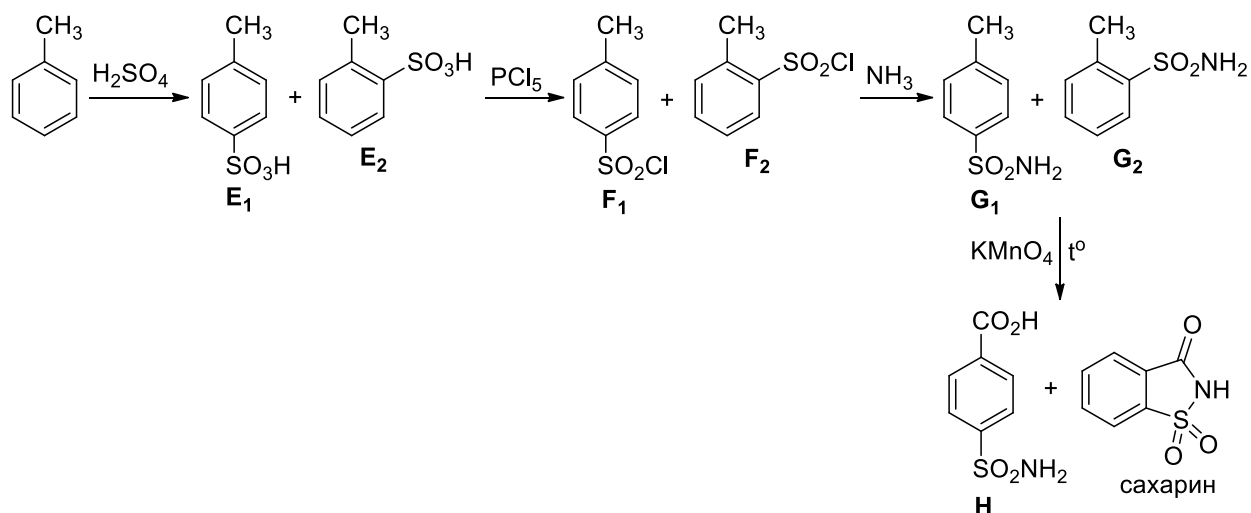
**Итого: 20 баллов**

### Решение задачи 10-4 (авторы: Плодухин А.Ю., Бачева А.В.)

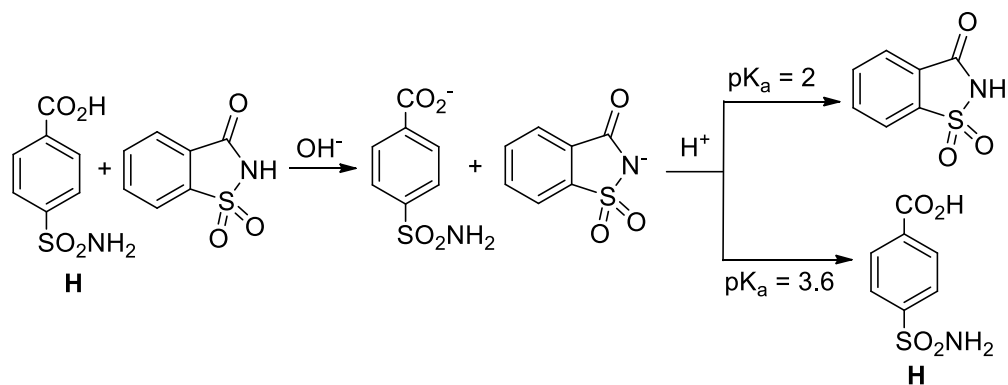
1. Первая стадия представляет собой димеризацию кетена – [2+2]-циклоприсоединение, в результате чего образуется **A**, соединение с четырехчленным циклом. Взаимодействие полученного циклического продукта с *трет*-бутанолом приводит к *трет*-бутилацетоацетату **B**. Дальнейшая реакция полученного соединения с фторсульфоизоцианатом приводит к **C**, последующее деалкоксикарбонилирование которого приводит к **D**. И наконец, последняя стадия – образование ацесульфата калия.



2. Фальберг начинал промышленный синтез сахарина с толуола, который после сульфирования серной кислотой приводил к смеси *орто*- и *пара*-толуолсульфокислот (**E**<sub>1</sub> и **E**<sub>2</sub>). Эту смесь затем превращали в сульфонилхлориды **F**<sub>1</sub> и **F**<sub>2</sub> с использованием  $\text{PCl}_5$ . Разделение двух изомеров казалось легким, поскольку *орто*-толуолсульфонилхлорид (**F**<sub>2</sub>) представляет собой жидкость, тогда как соответствующий *пара*-изомер (**F**<sub>1</sub>) представляет собой твердое вещество. Дальнейшая обработка аммиаком с последующим окислением приводила к «чистому» сахарину.

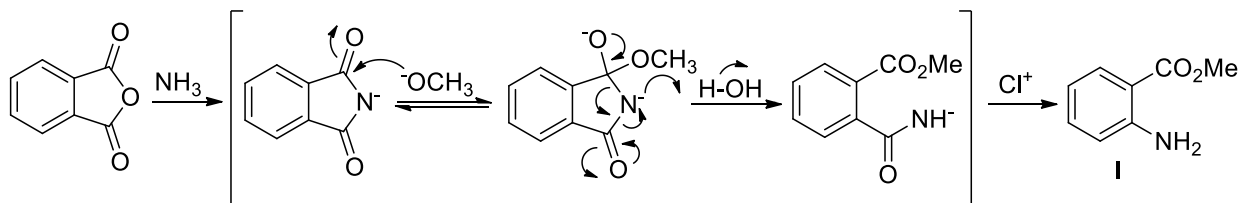


3. В первые годы производства никто не осознавал, что полученный сахарин действительно был загрязнен *n*-сульфанилбензойной кислотой (**H**) до степени 40%. В 1891 году Фальберг ввел дополнительную стадию очистки, на которой якобы «чистый» сахарин сначала обрабатывали щелочным раствором, а затем подкисляли. Значения  $pK_a$  *n*-сульфанилбензойной кислоты (**H**) ( $pK_a = 3.6$ ) и сахарина ( $pK_a = 2$ ) значительно различаются, поэтому более сильная кислота (сахарин) растворяется, а побочный продукт **H** остается нерастворимым. Таким образом, разница в растворимости обусловлена карбоксильной группой в веществе **H** и иминогруппой в сахарине.

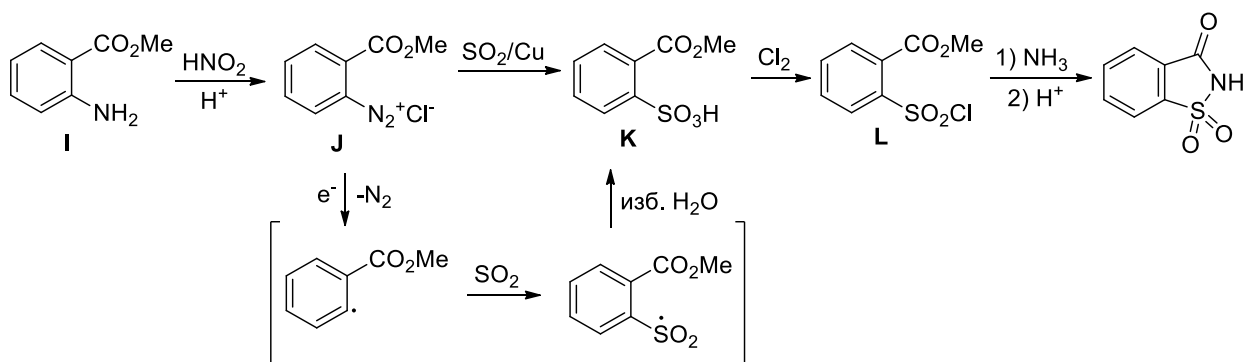


4. Оливер Ф. Сенн в 1949 году возглавил группу химиков в Толедо (США), которые разработали принципиально новый способ синтеза заменителя сахара сахарина. Сначала они исходили из антраниловой кислоты, а затем из легкодоступного фталевого ангидрида. Именно этот метод используется в США, причем на сегодняшний день процесс Маумеэ превратился в эффективный непрерывный процесс.

На первой стадии предложенного Сенном синтеза сначала происходит амилолиз фталевого ангидрида с промежуточным образованием фталимида натрия. Однако в сильнощелочной среде под действием метоксид-аниона также происходит раскрытие пятичленного цикла с образованием метилового эфира монокислоты-моноамида. Полученный моноамид под действием  $\text{NaClO}$  подвергается перегруппировке Гофмана с образованием метил 2-аминоантранилата **I**:



Обработка **I** азотистой кислотой приводит к образованию соли диазония **J**. В присутствии восстановителя происходит одноэлектронный перенос. Полученный в результате этого фенильный радикал после взаимодействия с  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  дает сульфокислоту **K**. При хлорировании **K** получается эфир 2-хлорсульфонилбензойной кислоты **L**, и, наконец, взаимодействие последнего с аммиаком с последующим подкислением приводит непосредственно к нерастворимому сахарину в кислотной форме. Последующее добавление гидроксида натрия дает растворимую форму сахарина.



**Система оценивания:**

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1. Структурные формулы <b>A – D</b> – по 1.5 балла   | <b>6 баллов</b> |
| 2. Структурные формулы <b>E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub></b> и <b>H</b> – по 1 баллу | <b>7 баллов</b> |
| 3. Функциональные группы, отвечающие за разницу в растворимости – 1 балл   | <b>1 балл</b>   |
| 4. Структурные формулы <b>I – L</b> – по 1.5 балла   | <b>6 баллов</b> |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>  |                 |

**Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д.Н.)**

1. Состав исходной смеси можно рассчитать по количеству теплоты, выделившейся при сгорании. Если обозначить количество этилена за  $x$ , то количество водорода будет равно  $1 - x$ . Умножим данные количества на соответствующие теплоты сгорания и приравняем к выделившейся теплоте:

$$x \cdot 1411 + (1 - x) \cdot 286.0 = 848.5$$

Отсюда  $x = 0.5$ . Смесь является эквимольной.

После внесения катализатора состав смеси меняется за счёт протекания реакции гидрирования. Составим материальный баланс этой реакции.



Вещество	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$
Было	0.5	0.5	0
Реагирует	$\alpha$	$\alpha$	$-\alpha$
Стало	$0.5 - \alpha$	$0.5 - \alpha$	$\alpha$

При сгорании образовавшейся смеси выделяется 793.3 кДж теплоты. Таким образом:

$$(0.5 - \alpha) \cdot 1411 + (0.5 - \alpha) \cdot 286.0 + \alpha \cdot 1560 = 793.3$$

Отсюда  $\alpha = 0.403$ . Равновесная смесь содержит **0.097** моль этилена, **0.097** моль водорода и **0.403** моль этана.

2. Выразим мольные доли веществ в смеси и найдём их парциальные давления. Суммарное количество вещества равно **0.597** моль. При общем давлении **1** бар мольные доли будут численно равны парциальным давлениям.

Отсюда:

$$P(\text{C}_2\text{H}_4) = P(\text{H}_2) = 0.1625 \text{ бар};$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.675 \text{ бар}.$$

Константа равновесия реакции будет равна:

$$K_p = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_6)}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2)} = \frac{0.675}{0.1625 \cdot 0.1625} = 25.6$$

3. Теплоту реакции можно рассчитать с помощью известных теплот сгорания реагентов и продукта:

$$Q_{p\text{-ции}} = 1411 + 286.0 - 1560 = 137.0 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, реакция гидрирования экзотермическая. Следовательно, по принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие реакции гидрирования сместится в сторону реагентов.

4. Ответ на этот вопрос может дать сравнение первого эксперимента со вторым. Когда реакция шла в прямом направлении, теплота сгорания смеси понижалась. В данном случае она возрастает. Следовательно, реакция идёт в обратном направлении.

5. В данном случае необходимо вновь составить материальный баланс и систему уравнений. Обозначим начальные количества веществ за  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Тогда имеем:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$
Было	$x$	$y$	$z$
Реагирует	$-\alpha$	$-\alpha$	$\alpha$
Стало	$x + \alpha$	$y + \alpha$	$z - \alpha$

$$x + y + z = 1$$

$$x \cdot 1411 + y \cdot 286.0 + z \cdot 1560 = 1417.7$$

$$(x + \alpha) \cdot 1411 + (y + \alpha) \cdot 286.0 + (z - \alpha) \cdot 1560 = 1428$$

$$\frac{(z - \alpha)(x + y + z - \alpha)}{(x + \alpha)(y + \alpha)} = \frac{(z - \alpha)(1 + \alpha)}{(x + \alpha)(y + \alpha)} = 25.6$$

Из второго и третьего уравнения легко найти, что  $\alpha = 0.075$ . Из первого и второго уравнений можно выразить  $z$  и  $x$  через  $y$ :

$$x = 0.955 - 8.55 y$$

$$z = 0.045 + 7.55 y$$



Подстановка  $z$  и  $x$  в выражение для константы равновесия приводит к квадратному уравнению относительно  $y$ , решение которого даёт  $y = 0.1$  (второй корень не имеет смысла).

Отсюда  $z = 0.8$ , а  $x = 0.1$ .

Поскольку суммарное количество вещества исходной смеси 1 моль, моли численно совпадают с мольными долями. Соответственно, состав исходной смеси: 10 %  $C_2H_4$ , 10 %  $H_2$  и 80 %  $C_2H_6$ .

Мольные доли веществ в равновесной смеси можно рассчитать, зная  $\alpha$ .

Количества веществ составят **0.175**, **0.175** и **0.725**. Суммарное количество молей равно **1.075**.

Тогда состав равновесной смеси: этилен – **16.3 %**, водород – **16.3 %**, этан – **67.4 %**.

***Система оценивания:***

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1. Состав исходной смеси – 2 балла                     |                 |
| Состав конечной смеси – 2 балла                        | <b>4 балла</b>  |
| 2. Верное значение константы равновесия – 4 балла      | <b>4 балла</b>  |
| 3. За верный ответ с расчетом и обоснованием – 2 балла |                 |
| Без расчета и обоснования – 0 баллов                   | <b>2 балла</b>  |
| 4. За верный ответ с обоснованием – 2 балла            |                 |
| Без обоснования – 0 баллов                             | <b>2 балла</b>  |
| 5. Количество прореагировавшего этана – 2 балла        |                 |
| Состав исходной смеси                                  |                 |
| (в молях или мольных долях) – 3 балла                  | <b>8 баллов</b> |
| Состав конечной смеси                                  |                 |
| (в молях или мольных долях) – 3 балла                  |                 |

**Итого: 20 баллов**