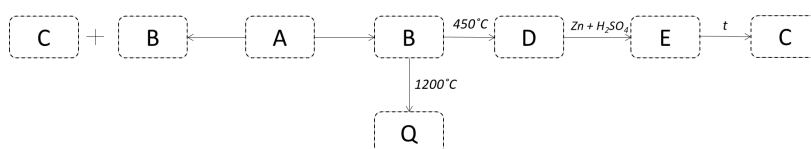


11 класс
Вариант 1

Задание 11-1

В своем докладе о периодическом законе химических элементов в 1869 году Дмитрий Иванович Менделеев предсказал существование нескольких неизвестных на то время химических элементов, в частности и элемента **Z**. В своей статье ученый назвал его «экасилицием». В 1885 году в Саксонии Клеменс Винклер обнаружил новый элемент и указал на его схожесть с сурьмой. Он хотел назвать его «нептунием», но это название уже было закреплено за одним из предполагаемых элементов, поэтому элемент **Z** получил свое название в честь родины ученого. Простое вещество **A**, образованное атомами элемента **Z** – это серо-белое вещество с металлическим блеском, имеет стратегическое значение в производстве оптических элементов инфракрасной оптики, в частности, в тепловизионных камерах. Массовая доля **Z** в соединении **D**, являющегося галогенидом, составляет 33,95 %, а плотность паров газообразного вещества **E**, равна 3,44 г/л (н.у.). Бинарное соединение **Z** с кислородом - вещество **B**, применяется в изготовлении широкоугольных объективов камер и производстве оптического волокна, а бинарное соединение **Z** с серой – **C** считается перспективным материалом для электродов литий-ионных аккумуляторов.

На схеме изображены превращения веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, а также соединения **Q**, представляющего собой натриевую соль кислоты, содержащей элемент **Z** в степени окисления +4:



1. Определите, какой элемент может быть элементом **Z**.
2. Установите формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, а также соединения **Q**.
3. Напишите уравнения химических реакций, изображенных на схеме.

Решение:

1. Какой элемент может быть элементом **Z?**

Элемент **Z**. Под эти критерии подходит **германий Ge**.

2. Формулы веществ **A, **B**, **C**, **D**, **E**:**

Решим уравнение:

$$\omega(\text{Ge}) = \frac{M(\text{Ge})}{M(\text{D})} = 0,3395$$

$$M(\text{D}) = \frac{M(\text{Ge})}{\omega(\text{Ge})} = \frac{73}{0,3411} = 215 \text{ г/моль}$$

$$\text{D} = \text{Ge}_x\text{Э}_y, \text{ примем что } x=1, \text{ значит } \text{Э}_y = 215 - 73 = 142.$$

В условии сказано, что D это галогенид, проверим на хлорид: $142 : 35,5 = 4$, подходит, значит это GeCl_4 (тетрахлорид германия).

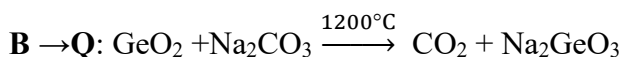
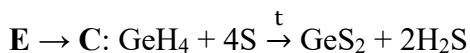
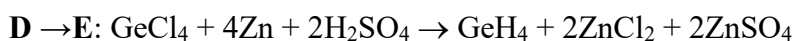
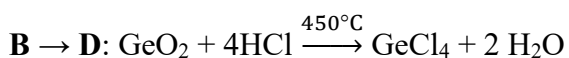
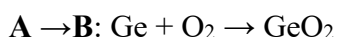
E — газообразное соединение с плотностью паров 3,42 г/л:

Используем уравнение:

$$M = \rho \cdot 22,4 = 3,42 \times 22,4 = 76,6 = 77 \text{ г/моль}$$

$M(\text{элемента}) = 77 - M(\text{Ge}) = 77 - 73 = 4$, элемент это H, значит соединение E — это GeH_4 (герман).

3. Уравнения химических реакций:



Ответ:

1. Германий

2. Формулы веществ:

A = Ge (простое вещество);

B = GeO_2 (оксид германия (IV));

C = GeS_2 (сульфид германия (IV));

D = GeCl_4 (тетрахлорид германия);

E = GeH_4 (герман);

Q = Na_2GeO_3 (германат натрия).

Критерии оценивания:

1. Указание на германий - 1 балл

2. Определение формул:

A - 1 балл

B - 1 балл

C - 1 балл

D - 2 балла

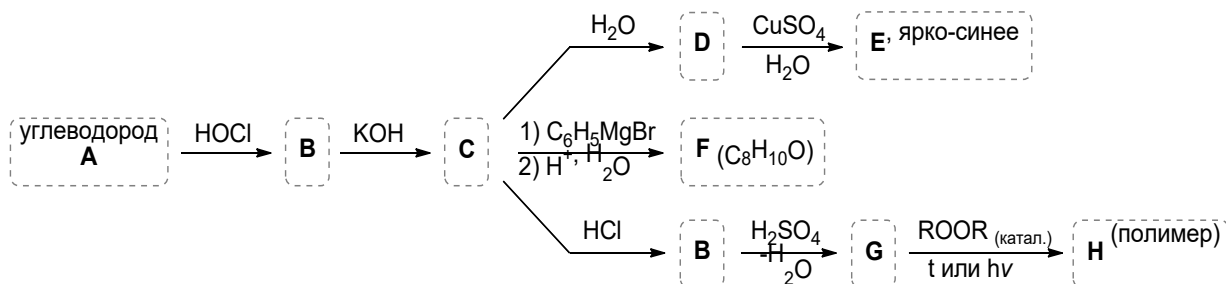
E - 2 балла

Q - 1 балла

3. Уравнения реакций:

А-В 1 балл, все остальные по 2 балла.

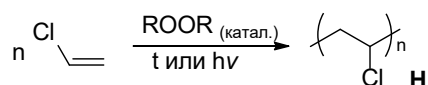
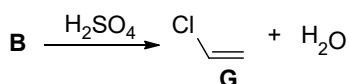
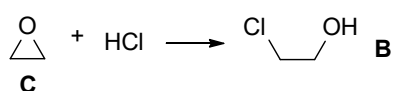
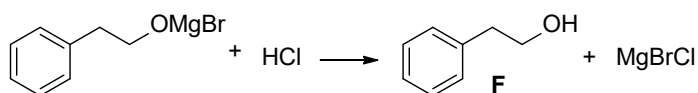
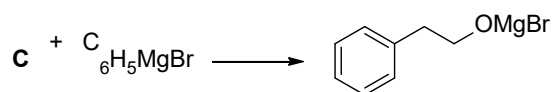
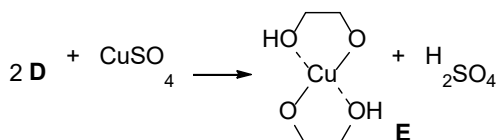
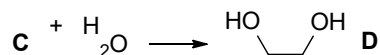
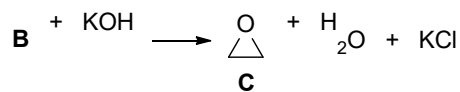
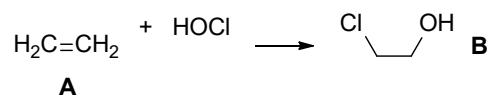
Задание 11-2



1. Определите зашифрованные в схеме соединения **А–Н** и изобразите их структурные формулы
2. Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Напишите названия ключевого соединения **С** и полимерного продукта **Н**.

Решение:

Большинство реакций с участием реактивов Гриньяра проходят по пути нуклеофильного присоединения углеводородного радикала, приводя после гидролиза к продуктам формального присоединения соответствующего углеводорода (в данном случае бензола) к исходному субстрату. Учитывая это, по брутто-формуле соединения **F** ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$) найдем предполагаемый элементный состав исходного соединения **C** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), которое может быть одним из двух соединений — ацетальдегид или оксиран. По реакции соединения **C** с водой и хлороводородом из двух возможных соединений следует выбрать оксиран. Уравнения реакций выглядят следующим образом:



Название соединения **C** — оксиран, окись или оксид этилена, эпоксид. Название полимера **H** — поливинилхлорид.

Критерии оценивания:

За верное написание структурной формулы **C** — 3 балла (верным считать также и изображение **C** с «ломанными» или «Г»-образными связями C–O).

За верное написание структурной формулы комплекса **E** — 4 балла.

За верное написание структурных формул соединений **A, D** — по 1 баллу.

За верное написание структурных формул соединений **B, F, G, H** — по 2 балла.

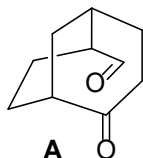
За название полимера **H** — поливинилхлорид — 1.5 балла (за название полихлорэтилен — снижение балла до 1, за оба названия баллы не суммируются).

За любое название **C** — 1.5 балла (за несколько названий баллы не суммируются).

Уравнение с участием реактива Гриньяра допустимо писать в одну или две стадии — оценивается одинаково.

Задание 11-3

Дикарбонильное соединение **A** получено озонлизом ненасыщенного углеводорода **B**, который, в свою очередь, является продуктом внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера соединения **C**.

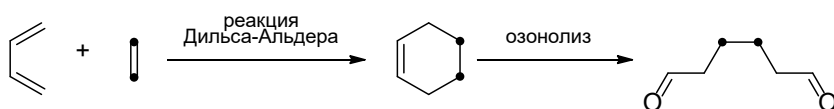


1. Изобразите структурные формулы соединений **B** и **C**.
2. Изобразите все возможные исходные углеводороды, из которых, теоретически, можно по реакции Дильса-Альдера получить соединение **B**. Кратко объясните, почему из предложенных вами вариантов подходит только один.

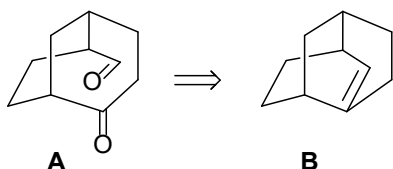
Решение:

Озонолиз — окислительный разрыв $C=C$ связи с образованием двух карбонильных соединений (альдегидов, кетонов или карбоновых кислот). При озонолизе циклических алкенов такой разрыв приведет к образованию дикарбонильного соединения, в данном случае соединения **A**, содержащего кетонную и альдегидную группы.

Реакция Дильса-Альдера — электроциклическая реакция 1,3-диена и алкена, приводящая к формированию циклогексенового цикла. Для лучшего восприятия атомы этилена и соответствующие атомы в продуктах выделены жирными точками.

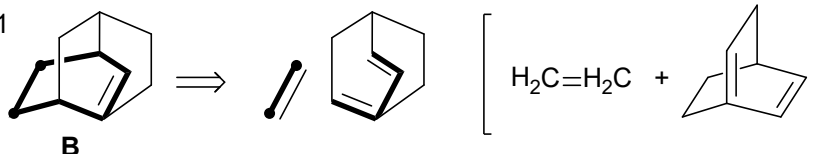


Обратный путь из дикарбонильного соединения **A** к углеводороду **B** выглядит следующим образом:

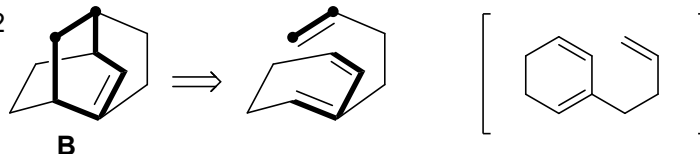


Раскрыть соединение **B** в углеводород **C** можно тремя способами, поскольку двойная связь в соединении **B** может относиться к одному из трех циклогексенов (выделены жирным):

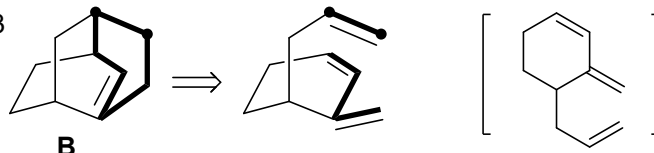
вариант 1



вариант 2



вариант 3



Вариант 1 не подходит под условие задачи, в которой сказано, что циклизация проходит внутримолекулярно. Вариант 3 не осуществим, поскольку для протекания реакции Дильса-Альдера две двойные связи 1,3-диенового фрагмента должны располагаться по одну сторону относительно одинарной связи (*s-цис*-форма). Верный вариант 2. Схема синтеза А из углеводорода В через промежуточное соединение Б выглядит следующим образом::



Критерии оценивания:

За верное написание структурной формулы соединения **В** — 4 балла.

За верное написание структурной формулы соединения **С** — 6 баллов.

За написание двух дополнительных вариантов раскрытия соединения **В** — по 3 балла.

За объяснение, почему два других варианта не подходят — по 2 балла.

Задание 11-4

Выбросы углекислого газа в атмосферу в результате работы промышленных предприятий, ТЭЦ составляют несколько миллионов тонн в год. В Российской Федерации в 2023 году утверждена климатическая доктрина, которая предполагает уменьшение выбросов углекислого газа к 2060 году до нулевых значений. Один из путей снижения выбросов углекислого газа заключается в переработке этого парникового газа в ценные для органического синтеза продукты посредством реакций его гидрирования. Достичь превращения этой устойчивой молекулы позволяют различные гетерогенные катализаторы, которые разрабатываются во

многих лабораториях отечественных и мировых университетов, в том числе в НИТУ МИСИС.

Изучение активности и селективности катализатора в лабораторных условиях проводят в специальном проточном реакторе при определенной скорости потоков газов, температуре и давлении. Студент Степан проводил изучение реакции гидрирования углекислого газа в изобарно-изотермических условиях при давлении 1 атм и двух температурах: 200 °С и 220 °С. Начальная скорость потока смеси газов на входе в реактор составляла 50 мл/мин, при этом объемная концентрация углекислого газа в смеси была 20 %. Эксперимент для каждой температуры Степан проводил в течение 45 минут. Через заданный промежуток времени он фиксировал объем, вышедших из реактора газов. Ему удалось определить объемную концентрацию углекислого газа на выходе из реактора. Все наблюдения он занес в таблицу. Кроме того, Степан вычислил, что относительная плотность паров углеродсодержащего продукта по воздуху составляет 0,552.

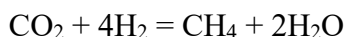
Экспериментальный параметр	Температура в реакторе 200 °С	Температура в реакторе 220 °С
Объем вышедших из реактора газов, мл	2070	1530
Объемная концентрация углекислого газа на выходе из реактора, %	17,4	5,89

1. Подтвердите расчётами, какой ценный углеродсодержащий продукт получил Степан в результате каталитической реакции. Составьте уравнение этой реакции.
2. Предложите не менее трех реакций гидрирования углекислого газа с альтернативными продуктами.
3. Рассчитайте степень превращения углекислого газа в описанном эксперименте для каждой температуры.
4. Рассчитайте средние скорости реакции при разных температурах.
5. Вычислите температурный коэффициент Вант-Гоффа данной реакции и энергию активации (E_A) в присутствии катализатора.

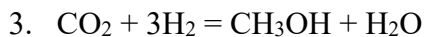
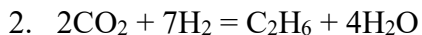
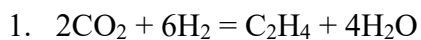
Решение:

1. Молярная масса газа углеродсодержащего продукта $0,552 \cdot 29 = 16$ г/моль, следовательно, это метан CH_4 .

Уравнение реакции гидрирования CO_2 :



2. Альтернативные варианты (примеры):



допустимы реакции с другими углеводородами

3. Объем газов, которые входят в реактор за 45 минут – $50 \cdot 45 = 2250$ мл

Из них, $\text{CO}_2 - 2250 \cdot 0,2 = 450$ мл

Количество вещества $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,45) / (8,314 \cdot 473) = 0,0116$ моль

Температура 200°C

Объем CO_2 после реакции $2070 \cdot 0,174 = 360,18$ мл

Количество вещества CO_2 после реакции $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,360) / (8,314 \cdot 473) = 0,00928$ моль

При постоянном температуре и давлении степень превращения можно рассчитать через объем углекислого газа:

$$(450 - 360) / 450 = 0,2 \text{ (или 20\%)}$$

По количеству вещества получаем аналогичное значение $(0,0116 - 0,00928) / 0,0116 = 0,2$ (20%)

Температура 220°C

Объем CO_2 после реакции $1530 \cdot 0,0589 = 90,117$ мл

Количество вещества $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,45) / (8,314 \cdot 493) = 0,0111$ моль

Количество вещества CO_2 после реакции $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,090117) / (8,314 \cdot 493) = 0,00223$ моль

При постоянном температуре и давлении степень превращения можно рассчитать через объем углекислого газа: $(450 - 90) / 450 = 0,8$ (или 80%)

По количеству вещества получаем аналогичное значение $(0,0111 - 0,00223) / 0,0111 = 0,8$ (80%)

4. Скорость реакции при температуре 200°C (моль CO_2 /мин):

$$(0,0116 - 0,00928) / 45 = 0,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мин}$$

Скорость реакции при температуре 220°C (моль CO_2 /мин):

$$(0,0111-0,00223)/45=1,97 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мин}$$

5. Температурный коэффициент Вант-Гоффа и энергия активации:

Отношение скоростей $1,98/0,51 \approx 4$

Тогда температурный коэффициент Вант-Гоффа ≈ 2

$$E_A = [RT_1T_2/(T_2 - T_1)] \cdot \ln(k_2/k_1)$$

$$E_A = 8,314 \cdot 473 \cdot 493 / (493 - 473) \cdot \ln(1,98/0,51) = 131,5 \text{ кДж/моль}$$

Критерии оценивания:

1. Верное нахождение формулы углеродсодержащего вещества – **1 балл**.

Верное написание уравнение реакции – **1 балл**.

2. Верно написанные 3 уравнения реакции – **3 балла** (за каждое уравнение по 1 баллу).

3. Расчет степени превращения углекислого газа для каждой температуры – **5 баллов** (по 2,5 балла для каждой температуры).

4. Расчет скорости реакции для каждой температуры – **5 баллов** (по 2,5 балла для каждой температуры).

5. Расчет температурного коэффициента Вант-Гоффа – **1 балл**,

Расчет энергии активации – **4 балла**.

Задание 11-5

Пиролиз метана позволяет производить водород экологически безопасным способом, поскольку углерод выделяется в твердой биологически нейтральной форме и может быть использован в производстве. Полученный данным способом водород классифицируют как «бирюзовый водород».

Для обратимой реакции $\text{CH}_4 = \text{C}_{\text{тв.}} + 2\text{H}_2$ известны стандартные энтальпии образования её участников при температуре $T = 734^\circ\text{C}$: $-34,29 \text{ кДж/моль}$ для метана, $12,14 \text{ кДж/моль}$ для углерода и $20,97 \text{ кДж/моль}$ для водорода. Константа равновесия, выраженная через давления газообразных участников реакции (в атмосферах), при этой температуре равна 10,0. Для проведения реакции использовали предварительно вакуумированный достаточно длинный цилиндрический сосуд, герметично закрытый невесомым подвижным поршнем. В пространство под поршнем поместили избыток углерода, а также ввели 32 г метана и 32 г водорода.

1. Дайте обоснованный ответ, является ли данная реакция экзотермической или эндотермической.
2. Определите количественный состав (мольные доли) газовой фазы после достижения системой химического равновесия.
3. Установите в каком направлении протекает реакция при таком исходном составе.
4. Определите выделялось ли или поглощалось тепло при протекании реакции от исходного состава до достижения равновесия?

Решение:

1. Определение типа реакции по тепловому эффекту. Для этого вычислим изменение энтальпии при реакции:

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2) + \Delta H^\circ(\text{C}) - \Delta H^\circ(\text{CH}_4) = \{2 \cdot 20,97 + 12,14 - (-34,29)\} \text{ кДж/моль} =$$

88,37 кДж/моль > 0 => реакция эндотермическая.

2. Определение равновесного состава смеси:

- 2.1. В равновесии парциальные давления газообразных участников реакции связаны уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}.$$

- 2.2. При этом, поскольку сосуд закрыт невесомым подвижным поршнем, суммарное давление обоих газов внутри сосуда равно давлению атмосферы снаружи сосуда, т.е.

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ атм.}$$

- 2.3. Поскольку газообразных участников реакции только два, то можно выразить давление одного из них через давление другого и подставить в выражение, связывающее равновесные давления с константой равновесия:

$$P_{\text{CH}_4} = 1 - P_{\text{H}_2},$$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{1 - P_{\text{H}_2}}.$$

- 2.4. Обозначив давление водорода как x , и подставив численное значение K_p , получим квадратное уравнение

$$10 = \frac{x^2}{1-x}, \quad \text{или} \quad x^2 + 10x - 10 = 0, \quad \text{корнями которого являются } -5 \pm \sqrt{35}.$$

Положительный корень этого уравнения равен равновесному давлению водорода:

$$P_{\text{H}_2} = 0,916 \text{ атм.}$$

Тогда равновесное давление метана $P_{\text{CH}_4} = 1 - 0,916 = 0,084 \text{ атм.}$

2.5. Согласно закону Дальтона парциальное давление газа пропорционально его мольной доле, т.е. учитывая, что общее давление в сосуде равно 1 атм,

$$X_{\text{H}_2} = \frac{0,916 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = 0,916, \quad X_{\text{CH}_4} = \frac{0,084 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = 0,084.$$

3. Определение направления протекания реакции:

Для определения направления протекания реакции сравним равновесные мольные доли в газовой фазе с исходными. В начальный момент времени в сосуде было:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{32 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 16 \text{ моль}, \quad n_{\text{CH}_4} = \frac{32 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}.$$

Тогда мольные доли веществ в газовой фазе составили:

$$X_{\text{H}_2}(\text{нач.}) = \frac{16}{2+16} = 0,89, \quad X_{\text{CH}_4}(\text{нач.}) = \frac{2}{2+16} = 0,11.$$

Сравнение мольных долей газов до и после реакции показывает, что **доля продукта увеличилась, а исходного вещества – снизилась**, т.е. реакция шла в **прямом** направлении.

4. Реакция эндотермическая, к равновесию от исходного состава шла в **прямом** направлении, значит, теплота **поглощалась**.

Критерии оценивания:

1. Верно вычислено изменение энтальпии при реакции – **2 балла**.

Верно определён тип реакции (эндотермическая или экзотермическая) – **2 балла**.

2. Верно найден равновесный состав смеси – **10 баллов**.

3. Верно указано и обосновано направление реакции – **4 балла**

4. Верно указано, выделяется тепло, или поглощается – **2 балла**.

11 класс

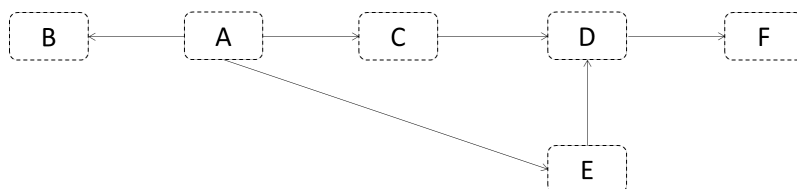
Вариант 2

Задание 11-1

Элемент **X**, является одним из древнейших элементов, используемых человеком. Его соединения аурипигмент и реальгар были знакомы римлянам и грекам. Название элемента с греческого переводится как «желтый аурипигмент» и является аналогом фосфора. Соединения на основе **X** используются для синтеза полупроводниковых материалов. Простое вещество **A**, представляющий собой элемент **X**, встречается в природе в самородном виде, является ядом и канцерогеном. Соединение **D** является бинарным соединением **X** с кислородом и обладает плотностью 4,12 г/см³. Вещество **E**, содержащее **X** и серу, используется живописи в качестве красок, массовая доля **X** в этом веществе равна 60,5 %. В газообразном веществе **C**, содержащее **X**, плотность паров составляет 3,5 г/л (н.у.). Вещество **F**, оксид, представляющий собой гигроскопичный белый порошок.

Простое вещество **B**, получаемое из **A** при температуре 600⁰С представляет собой наиболее устойчивую модификацию **A**.

На схеме изображены превращения веществ **A, B, C, D, E, F**:



1. Определите, какой элемент может быть элементом **X**.
2. Установите формулы веществ **A, B, C, D, E, F**.
3. Напишите уравнения химических реакций, изображенных на схеме.

Решение:

1. Какой элемент может быть элементом **X**?

Элемент должен быть аналогом фосфора, значит находится в той же группе, также он ядовит, под это подходит мышьяк **As**.

2. Формулы веществ **A, B, C, D, E, F**:

A — простое вещество элемента **X**: **As** (мышьяк).

B — простое вещество, получаемое из **A** и имеет металлический блеск это аллотропная модификация мышьяка **As** – серый мышьяк.

С — газообразное вещество с плотностью паров 3,5 г/л:

Используем уравнение:

$$M = \rho \cdot 22,4 = 3,5 \times 22,4 = 78 \text{ г/моль}$$

$M(\text{As}) = 75 \text{ г/моль}$, значит вещество **С** это AsH_3 , его $M = 75 + 3 \times 1 = 78 \text{ г/моль}$.

С - AsH_3 (арсин).

D — бинарное соединение **As** с кислородом: As_2O_3 (оксид мышьяка (III)).

E — соединение с массовой долей **As** равной 30,5 %.

Решим уравнение:

$$\omega(\text{Te}) = \frac{M(\text{As})}{M(\text{E})} = 0,305$$

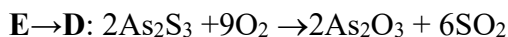
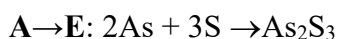
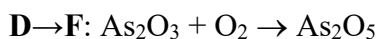
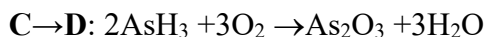
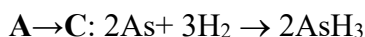
$$M(\text{E}) = \frac{M(\text{As})}{\omega(\text{As})} = \frac{75}{0,305} = 246 \text{ г/моль}$$

Сказано, что это соединение с серой, проверим сульфид мышьяка (III): $M(\text{As}_2\text{S}_3) = 75 \times 2 + 32 \times 3 = 246 \text{ г/моль}$.

Значит **E** это As_2S_3 (сульфид мышьяка (III)).

F — гигроскопичный оксид - это As_2O_5 (оксид мышьяка (V)).

3. Уравнения химических реакций:



Ответ:

1. Мышьяк

2. Формулы веществ:

A = **As** (простое вещество);

B = **As** (серый мышьяк);

C = AsH_3 (арсин);

D = As_2O_3 (оксид мышьяка (III));

E = As_2S_3 (сульфид мышьяка (III));

F = As_2O_5 (оксид мышьяка (V)).

Критерии оценивания:

1. Указание на мышьяк - 1 балл

2. Определение формул:

A - 1 балл

B - 1 балл

C - 2 балла

D - 1 балл

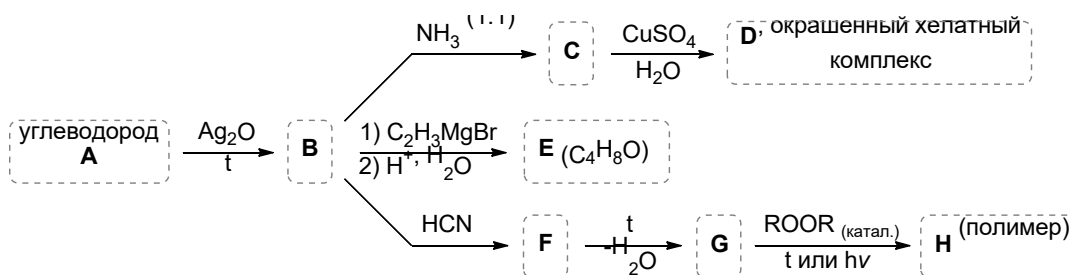
E - 2 балла

F - 1 балл

3. Уравнения реакций:

A-B 1 балл, все остальные по 2 балла.

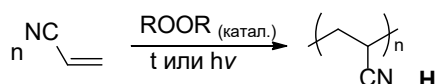
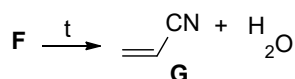
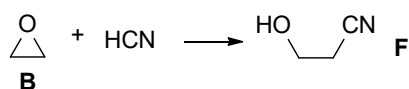
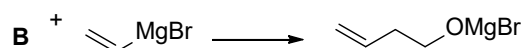
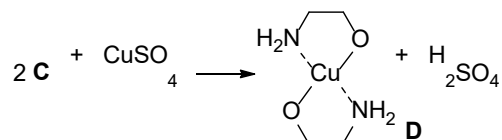
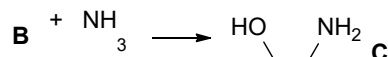
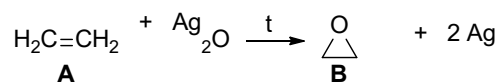
Задание 11-2



1. Определите зашифрованные в схеме соединения **A–H** и изобразите их структурные формулы.
2. Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Напишите названия ключевого соединения **B** и полимерного продукта **H**.

Решение:

Большинство реакций с участием реактивов Гриньяра проходят по пути нуклеофильного присоединения углеводородного радикала, приводя после гидролиза к продуктам формального присоединения соответствующего углеводорода (в данном случае бензола) к исходному субстрату. Учитывая это, по брутто-формуле соединения **E** ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) найдем предполагаемый элементный состав исходного соединения **C** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), которое может быть одним из двух соединений — ацетальдегид или оксиран. По реакции соединения **C** с аммиаком и циановодородом из двух возможных соединений следует выбрать оксиран. Уравнения реакций выглядят следующим образом:



Название соединения **В** — окиран, окись или оксид этилена, эпоксид. Название полимера **Н** — полиакрилонитрил.

Критерии оценивания:

За верное написание структурной формулы **В** — 3 балла (верным считать также и изображение **С** с «ломанными» или «Г»-образными связями С–О).

За верное написание структурной формулы комплекса **Д** — 4 балла.

За верное написание структурных формул соединений **А,С** — по 1 баллу.

За верное написание структурных формул соединений **Е,Ф,Г,Н** — по 2 балла.

За название полимера **Н** — полиакрилонитрил — 1.5 балла.

За любое название **В** — 1.5 балла (за несколько названий баллы не суммируются).

Уравнение с участием реактива Гриньяра допустимо писать в одну или две стадии — оценивается одинаково.

Задание 11-3

Дикарбоновая кислота **А** получена озонлизом ненасыщенного углеводорода **В**, который, в свою очередь, является продуктом внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера соединения **С**.



Критерии оценивания:

За верное написание структурной формулы соединения **B** — 4 балла.

За верное написание структурной формулы соединения **C** — 6 балла.

За верное написание структурной формулы соединения **D** — 6 балла.

За верное написание структурной формулы соединения **E** — 4 балла.

Задание 11-4

Выбросы углекислого газа в атмосферу в результате работы промышленных предприятий, ТЭЦ составляют несколько миллионов тонн в год. В Российской Федерации в 2023 году утверждена климатическая доктрина, которая предполагает уменьшение выбросов углекислого газа к 2060 году до нулевых значений. Один из путей снижения заключается в переработке этого парникового газа в ценные для органического синтеза продукты посредством реакций его гидрирования. Достичь превращения этой устойчивой молекулы позволяют различные гетерогенные катализаторы, которые разрабатываются во многих лабораториях отечественных и мировых университетов, в том числе в НИТУ МИСИС.

Изучение активности и селективности катализатора в лабораторных условиях проводят в специальном проточном реакторе при определенной скорости потоков газов, температуре и давлении. Студент Степан проводил изучение реакции гидрирования углекислого газа в изобарно-изотермических условиях при давлении 1 атм и двух температурах: 320 °С и 340 °С. Начальная скорость потока смеси газов на входе в реактор составляла 40 мл/мин, при этом объемная концентрация углекислого газа в смеси была 25 %. Эксперимент для каждой температуры Степан проводил в течение 45 минут. Через заданный промежуток времени он фиксировал объем, вышедших из реактора газов. Ему удалось определить объемную концентрацию углекислого газа на выходе из реактора. Все наблюдения он занес в таблицу. Кроме того, Степан вычислил, что относительная плотность паров углеродсодержащего продукта по азоту составляет 1.

Экспериментальный параметр	Температура в реакторе 320 °С	Температура в реакторе 340 °С
Объем вышедших из реактора газов, мл	1700	1192,5

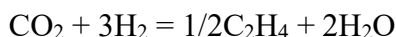
Объемная концентрация углекислого газа на выходе из реактора, %	22,5	3,78
---	------	------

1. Подтвердите расчётами, какой ценный углеродсодержащий продукт получил Степан в результате каталитической реакции. Составьте уравнение этой реакции.
2. Предложите не менее трех реакций гидрирования углекислого газа с альтернативными продуктами.
3. Рассчитайте степень превращения углекислого газа в описанном эксперименте для каждой температуры.
4. Рассчитайте скорости реакции при разных температурах.
5. Вычислите температурный коэффициент Вант-Гоффа данной реакции и энергию активации (E_A) в присутствии катализатора.

Решение:

1. Молярная масса газа углеродсодержащего продукта $1 \cdot 28 = 28$ г/моль, следовательно, это метан этилен.

Уравнение реакции гидрирования CO_2 :



2. Альтернативные варианты (примеры):

1. $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

допустимы реакции с другими углеводородами

3. Объем газов, которые входят в реактор за 45 минут – $50 \cdot 45 = 2250$ мл

Из них, $\text{CO}_2 - 2250 \cdot 0,2 = 450$ мл

Температура 320°C

Количество вещества до реакции $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,45) / (8,314 \cdot 593) = 0,00925$ моль

Объем CO_2 после реакции $1700 \cdot 0,225 = 382,5$ мл

Количество вещества CO_2 после реакции $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,3825) / (8,314 \cdot 593) = 0,00786$ моль

При постоянном температуре и давлении степень превращения можно рассчитать через объем углекислого газа:

$$(450-382.5)/450=0,15 \text{ (или 15\%)}$$

По количеству вещества получаем аналогичное значение $(0,00925-0,00786)/0,0925=0,15$ (15%)

Температура 340°С

Количество вещества до реакции $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,45)/(8,314 \cdot 613) = 8,95 \cdot 10^{-3}$ моль

Объем CO_2 после реакции $1192,5 \cdot 0,0378 = 45$ мл

Количество вещества после реакции $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,045)/(8,314 \cdot 613) = 0,895 \cdot 10^{-3}$ моль

При постоянном температуре и давлении степень превращения можно рассчитать через объем углекислого газа:

$$(450-45)/450=0,9 \text{ (или 90\%)}$$

По количеству вещества получаем аналогичное значение $(8,95 \cdot 10^{-3} - 0,895 \cdot 10^{-3})/(8,95 \cdot 10^{-3}) = 0,9$ (90%)

4. Скорость реакции при температуре 320°С (моль CO_2 /мин):

$$(0,00925-0,00786)/45=3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/мин}$$

Скорость реакции при температуре 340°С (моль CO_2 /мин):

$$(8,95 \cdot 10^{-3} - 0,895 \cdot 10^{-3})/45=1,79 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мин}$$

5. Температурный коэффициент Вант-Гоффа и энергия активации:

Отношение скоростей $17,9/3 \approx 6$

Тогда температурный коэффициент Вант-Гоффа $\approx 2,4$

$$E_A = [RT_1T_2/(T_2 - T_1)] \cdot \ln(k_2/k_1)$$

$$E_A = 8,314 \cdot 593 \cdot 613 / (613 - 593) \cdot \ln(17,9/3) = 269,9 \text{ кДж/моль}$$

Критерии оценивания:

1. Верное нахождение формулы углеродсодержащего вещества – **1 балл.**

Верное написание уравнение реакции – **1 балл.**

2. Верно написанные 3 уравнения реакции – **3 балла** (за каждое уравнение по 1 баллу).
3. Расчет степени превращения углекислого газа для каждой температуры – **5 баллов** (по 2,5 балла для каждой температуры).
4. Расчет скорости реакции для каждой температуры – **5 баллов** (по 2,5 балла для каждой температуры).
5. Расчет температурного коэффициента Вант-Гоффа – **1 балл**,
Расчет энергии активации – **4 балла**.

Задание 11-5

Сероуглерод широко используется в промышленности как растворитель, экстрагент, а также в производстве вискозы.

Для обратимой реакции $\text{CS}_2 = \text{C}_{\text{тв.}} + \text{S}_2$ известны стандартные энтальпии образования её участников при температуре $T = 827^\circ\text{C}$: 160,38 кДж/моль для сероуглерода, 14,11 кДж/моль для углерода и 157,31 кДж/моль для двухатомной серы. Константа равновесия, выраженная через давления газообразных участников реакции (в атмосферах), при этой температуре равна 0,148. Для проведения реакции использовали предварительно вакуумированный достаточно длинный вертикальный цилиндрический сосуд диаметром 11 см, герметично закрытый сверху подвижным поршнем массой 97 кг. В пространство под поршнем поместили избыток углерода, а также ввели 38 г сероуглерода и 32 г двухатомной серы.

1. Дайте обоснованный ответ, является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?
2. Определите количественный состав (мольные доли) газовой фазы после достижения системой химического равновесия.
3. Установите в каком направлении протекает реакция при таком исходном составе?
4. Определите выделялось ли или поглощалось тепло при протекании реакции от исходного состава до достижения равновесия?

Решение:

1. Определение типа реакции по тепловому эффекту. Для этого вычислим изменение энтальпии при реакции:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{S}_2) + \Delta H^\circ(\text{C}) - \Delta H^\circ(\text{CS}_2) = (157,31 + 14,11 - 160,38) \text{ кДж/моль} =$$

11,04 кДж/моль > 0 => реакция эндотермическая.

2. Определение равновесного состава смеси:

2.1. В равновесии парциальные давления газообразных участников реакции связаны уравнением

$$K_p = \frac{P_{S_2}}{P_{CS_2}}.$$

2.2. При этом общее давление смеси газов в сосуде уравновешено давлением атмосферы снаружи сосуда и давлением, оказываемым на смесь газов массивным поршнем, т.е.

$$P_{S_2} + P_{CS_2} = P_{\text{атм}} + P_{\text{поршня}}.$$

где

$$P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм},$$

$$P_{\text{поршня}} = \frac{mg}{\pi d^2/4} = \frac{4 \cdot 97 \text{ кг} \cdot 9,8 \text{ Н/кг}}{3,14 \cdot (0,11 \text{ м})^2} \approx 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}.$$

Т.е.

$$P_{S_2} + P_{CS_2} = 1 \text{ атм} + 1 \text{ атм} = 2 \text{ атм}.$$

2.3. Поскольку газообразных участников реакции только два, то можно выразить давление одного из них через давление другого и подставить в выражение, связывающее равновесные давления с константой равновесия:

$$P_{CS_2} = 2 - P_{S_2},$$

$$K_p = \frac{P_{S_2}}{2 - P_{S_2}}.$$

2.4. Обозначив давление двухатомной серы как x , и подставив численное значение K_p , получим уравнение

$$0,148 = \frac{x}{2-x}, \text{ или } 2 \cdot 0,148 - 0,148x = x, \text{ корень которого равен } x = \frac{0,296}{1,148} = 0,258.$$

Т.е.:

$$P_{S_2} = 0,258 \text{ атм}.$$

Тогда равновесное давление двухатомной серы $P_{CS_2} = 2 - 0,258 = 1,742 \text{ атм}.$

2.5. Согласно закону Дальтона парциальное давление газа пропорционально его мольной доле, т.е. учитывая, что общее давление в сосуде равно 2 атм,

$$X_{S_2} = \frac{0,258 \text{ атм}}{2 \text{ атм}} = 0,129,$$

$$X_{CS_2} = \frac{1,724 \text{ атм}}{2 \text{ атм}} = 0,871.$$

3. Определение направления протекания реакции:

Для определения направления протекания реакции сравним равновесные мольные доли в газовой фазе с исходными. В начальный момент времени в сосуде было:

$$n_{S_2} = \frac{32 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль},$$

$$n_{CS_2} = \frac{38 \text{ г}}{76 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}.$$

Тогда мольные доли веществ в газовой фазе составили:

$$X_{S_2}(\text{нач.}) = \frac{0,5}{0,5 + 0,5} = 0,5,$$

$$X_{CS_2}(\text{нач.}) = \frac{0,5}{0,5 + 0,5} = 0,5.$$

Сравнение мольных долей газов до и после реакции показывает, что **доля продукта снизилась, а исходного вещества – возросла**, т.е. реакция шла в **обратном** направлении.

4. Реакция эндотермическая, но к равновесию от исходного состава шла в **обратном** направлении, значит, теплота **выделялась**.

Критерии оценивания:

1. Верно вычислено изменение энтальпии при реакции – **2 балла**.

Верно определён тип реакции (эндотермическая или экзотермическая) – **2 балла**.

2. Верно найден равновесный состав смеси – **10 баллов**.

3. Верно указано и обосновано направление реакции – **4 балла**.

4. Верно указано, выделяется тепло, или поглощается – **2 балла**.