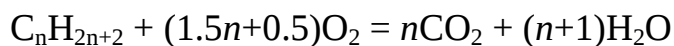


10 класс

Задание 1.

1. Как алканы, так и их смеси могут быть описаны общей формулой C_nH_{2n+2} , где для смесей n может принимать дробное значение. Уравнение реакции сгорания имеет вид:



Тогда масса полученного CO_2 равна $44n$, а масса воды $18(n+1)$. Если масса воды вдвое меньше массы углекислого газа, то $22n = 18(n+1)$, что даёт $n = 4.5$. Тогда смесь состоит из **бутана ($n = 4$) (2 балла)** и **пентана ($n = 5$) (2 балла)**, а их мольные доли равны по **0.5 (по 1 баллу за каждую мольную долю)**. Масса 1 моль смеси складывается из масс 0.5 моль бутана (29 г) и 0.5 моль пентана (36 г) и равна 65 г. Массовые доли веществ равны $29/65 = 0.446$ (1 балл) и $36/65 = 0.554$ (1 балл), соответственно.

2. Найдём параметры линейной зависимости теплоты сгорания от числа атомов углерода, решив систему уравнений вида:

$$Q_2 = a \cdot 2 + b = 1560$$

$$Q_3 = a \cdot 3 + b = 2220$$

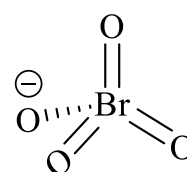
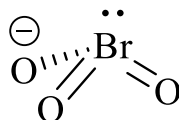
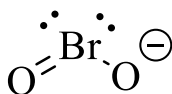
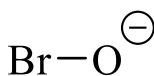
Откуда $a = 660$, $b = 240$.

Тогда для $n = 4.5$ теплота сгорания равна $240 + 660 \cdot 4.5 = 3210$ кДж/моль (4 балла).

Всего максимум 12 баллов.

Задание 2.

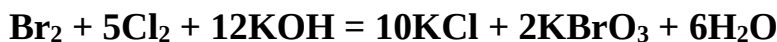
1.

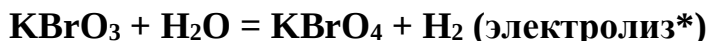
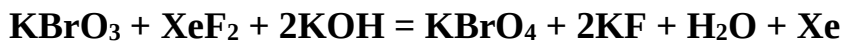
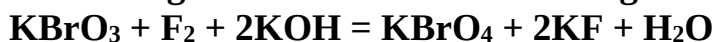
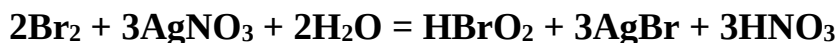


линейный угловой пирамидальный тетраэдрический
(по 0.5 баллу за каждую структуру с верной геометрией)

2. I – BrO_3^- (1 балл), II – BrO^- (1 балл), III – BrO_2^- (1 балл), IV – BrO_4^- (1 балл).

Уравнения реакций (по 1 баллу)



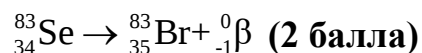


3. Кристаллогидрат натриевой соли II имеет формулу $\text{NaBrO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Массовая доля кислорода в нём составляет:

$$\omega(\text{O}) = \frac{16 + 16n}{23 + 80 + 16 + 18n} = 0.459$$

Откуда $n = 5$. Тогда соль имеет формулу **$\text{NaBrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 балл)**

4. Анион X может быть образован только селеном. Проверка по массовой доле показывает, что речь идёт о $^{83}\text{SeO}_4^{2-}$. Чтобы селен превратился в бром, должен произойти бета-распад:



Всего максимум 17 баллов.

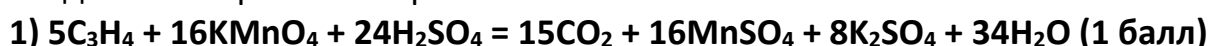
Задание 3.

1. При поглощении газа А раствором известковой воды, т.е. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выпадает осадок массой 55.5 г. Так как газ А был получен при окислении X кислотным раствором перманганата калия, вероятно, в начальном соединении содержался (-ись) ненасыщенный (-ые) фрагмент (-ы). Предположим, что продуктом окисления является углекислый газ, который образует с известковой водой нерастворимый карбонат кальция:

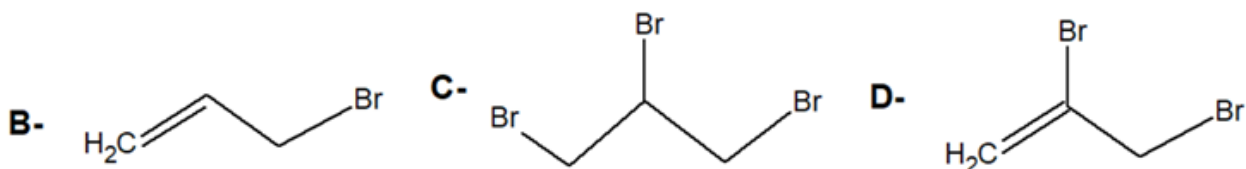


Тогда количество вещества углекислого газа $55.5/100 = 0.555$ моль. Так как углекислый газ единственный продукт окисления X, исходное вещество содержит либо только водород и углерод, либо водород, углерод и кислород, т.е. общая формула соединения X C_nH_m или $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_y$. Так как в X содержится n атомов углерода, то углекислого газа будет в n раз больше, следовательно, отношение молей веществ X и А в уравнении реакции 1 равно n.

Рассчитаем молярную массу X, исходя из его массы, умноженной на неизвестное число углеродов n и делённой на количества вещества углекислого газа $M(\text{X}) = 7.4 \cdot n / 0.555$. При подборе n целочисленное значение молярной массы 40 г/моль достигается при $n = 3$, тогда формула X – C_3H_4 . Так как при окислении образуется только углекислый газ, исходным веществом является аллен, **$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (2 балла)**. Для случая с атомом кислорода в составе соединения X реального решения нет.



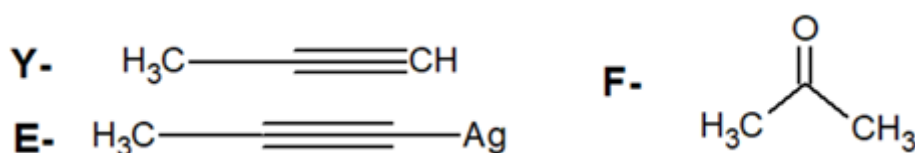
2. За каждую верную структуру вещества 1 балл



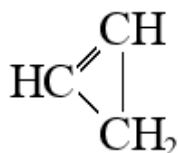
Рассчитаем суммарный выход реакции $\eta = 0.83 \cdot 0.97 \cdot 0.91 \cdot 0.60 = 0.44$. Количество вещества аллена, образующегося в результате реакций составит 0.185 моль, следовательно, исходное количество вещества пропена $0.185/0.44 = 0.42$ моль или $0.42 \cdot 42 = 17.64$ г (2 балла)

3. Так как Y изомер X, его брутто-формула C_3H_4 . Полученный изомер вступает в реакцию с реактивом Толленса и в реакцию Кучерова, что говорит о наличии в структуре вещества Y тройной связи. Под это описание подходит одно возможное вещество – пропин (Y) (2 балла).

За каждую верную структуру 1 балл



4. Для соединения с брутто-формулой C_3H_4 степень ненасыщенности равна 2. Одна степень ненасыщенности достигается наличием в структуре либо двойной связи, либо цикла. Последний возможный изомер содержит в себе цикл и двойную связь. Таким образом, пропину и аллену изомерно одно вещество – циклопропен: (2 балла за структуру)



Всего максимум 16 баллов.

Задание 4.

1. Запишем уравнения реакций, для которых приведены данные в условии:

- 1) $C_2H_6 + 3.5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$
- 2) $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$
- 3) $H_2 + 0.5O_2 = H_2O$

Реакция дегидрирования $C_2H_6 = H_2 + C_2H_4$ может быть получена комбинированием реакций 1-3. Для этого из уравнения реакции 1 вычтем уравнения реакций 2 и 3. То же будет справедливо для термодинамических функций реакции:

Тогда $\Delta H_{\text{дегидр}} = \Delta H_{\text{сгор 1}} - \Delta H_{\text{сгор 2}} - \Delta H_{\text{сгор 3}} = -1559.7 + 1410.9 + 285.8 = 137 \text{ кДж моль}^{-1}$ (2 балла)

Таким же образом $\Delta S_{\text{дегидр}} = \Delta S_{\text{сгор 1}} - \Delta S_{\text{сгор 2}} - \Delta S_{\text{сгор 3}} = 120.5 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (2 балла)

2. Условие самопроизвольного протекания реакции при стандартных давлениях участников реакции – равенство нулю стандартной энергии Гиббса.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 = 0$$

Откуда искомая температура $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 137000 / 120.5 = 1137 \text{ К}$ (2 балла)

3. Используя приведённые в условии формулы для стандартной энергии Гиббса, получим равенство:

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

или

$$K = \exp\left(\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{137000 - 1300 \cdot 120.5}{-8.314 \cdot 1300}\right) = 6.17 \text{ (3 балла)}$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

Изначально давление этана в сосуде составляло 5 бар. Если в результате реакции давление этана снизилось на x и составило $(5-x)$, а давления продуктов составили величину x , то верно следующее:

$$K = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{x \cdot x}{5 - x} = 6.17$$

Решение данного уравнения даёт $x = 3.27$ (второй корень лишён физического смысла).

Количество полученного этилена может быть вычислено с использованием уравнения идеального газа:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot V}{RT} = \frac{327 \cdot 1}{8.314 \cdot 1300} = 3.03 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \text{ (3 балла)}$$

После удаления этилена система содержит 3.27 бар водорода и 1.73 этана. Если в ходе протекания реакции дегидрирования давление этана снизится на y , то его парциальное давление составит $(1.73-y)$, парциальное давления водорода составит $(3.27+y)$, а парциальное давление этилена будет равно y . Тогда:

$$K = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{y \cdot (3.27 + y)}{1.73 - y} = 6.17$$

Откуда $y = 1.02 \text{ бар}$.

4.

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot V}{RT} = \frac{102 \cdot 1}{8.314 \cdot 1300} = 9.44 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \text{ (3 балла)}$$

Всего максимум 15 баллов.