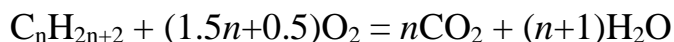


## 10 класс

### 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:

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

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

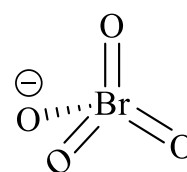
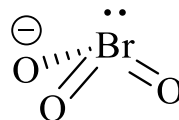
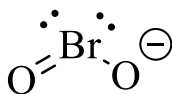
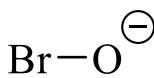
Откуда  $a = 660$ ,  $b = 240$ .

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.

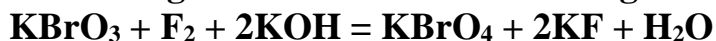
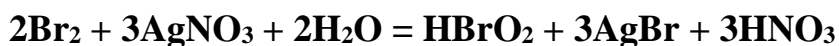


**линейный                      угловой                      пирамидальный                      тетраэдрический**  
(по 0.5 баллу за каждую структуру с верной геометрией)

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)





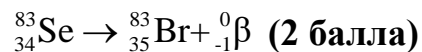
\*допустима запись анодного процесса  $\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2e^- = \text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+$

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:

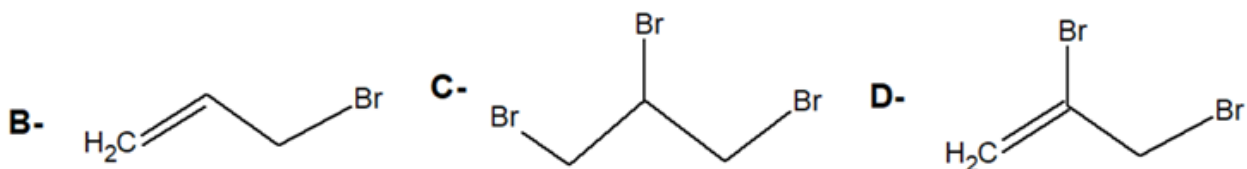


Тогда количество вещества углекислого газа  $55.5/100 = 0.555$  моль. Так как углекислый газ единственный продукт окисления X, исходное вещество содержит либо только водород и углерод, либо водород, углерод и кислород, т.е. общая формула соединения X  $\text{C}_n\text{H}_m$  или  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_y$ . 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 –  $\text{C}_3\text{H}_4$ . 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.



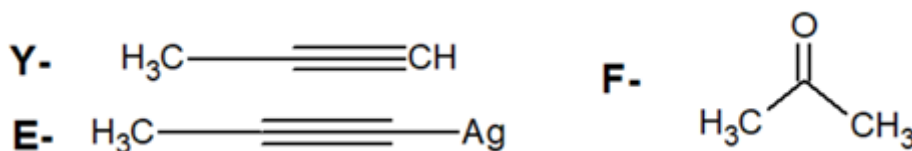
2. За каждую верную структуру вещества 1 балл



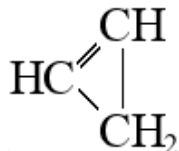
Рассчитаем суммарный выход реакции  $\eta = 0.83 \cdot 0.97 \cdot 0.91 \cdot 0.60 = 0.44$ . Количество вещества аллена, образующегося в результате реакций составит 0.185 моль, следовательно, исходное количество вещества пропена  $0.185/0.44 = 0.42$  моль или  $0.42 \cdot 42 = 17.64$  г (2 балла)

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



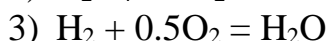
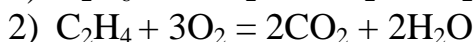
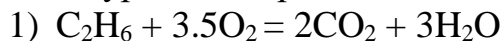
4. Для соединения с брутто-формулой  $C_3H_4$  степень ненасыщенности равна 2. Одна степень ненасыщенности достигается наличием в структуре либо двойной связи, либо цикла. Последний возможный изомер содержит в себе цикл и двойную связь. Таким образом, пропину и аллену изомерно одно вещество – циклопропен: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



Всего максимум 16 баллов.

#### Задание 4.

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



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

Таким же образом  $\Delta S_{\text{дегидр}} = \Delta S_{\text{сгор 1}} - \Delta S_{\text{сгор 2}} - \Delta S_{\text{сгор 3}} = 120.5$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> (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:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot V}{RT} = \frac{3.27 \cdot 1}{8.314 \cdot 1300} = 3.03 \cdot 10^{-2} \text{ моль (3 балла)}$$

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  $y = 1.02$  бар.

4.

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

**Всего максимум 15 баллов.**