

Решения первого теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Андреев М.Н.)

1. Апротонные растворители – это вещества, не содержащие О-Н или N-Н связей, а потому неспособные к образованию гомомолекулярных водородных связей. При этом полярные молекулы являются полярными растворителями, а молекулы с дипольным моментом равным 0 Д - неполярными. Полярными апротонными растворителями являются, например: ацетон, ацетонитрил, дихлорметан, диэтиловый эфир и др. Неполярные апротонные растворители – гексан, бензол, четырёххлористый углерод и др.

2. Согласно строению А, Е и F, валентность одного из элементов 3 и 5, в состав X входят элементы малых периодов, что позволяет предполагать, что это соединения фосфора. Т.к. в качестве продукта образуется HCl, а в качестве реагента жёлто-зелёный газ D, атомы хлора входят в состав веществ А и Е. Малорастворимая соль лития – это или фосфат лития и ли фторид. Сам фосфат-анион имеет тетраэдрическое строение и, если G – это фосфат лития, трудно предложить какое-то превращение с участием фосфата лития, а вот фторид-ион может принять участие в образовании октаэдрического комплекса. Тогда G – фторид лития.

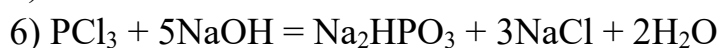
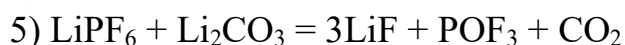
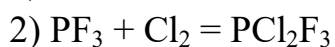
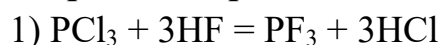
При взаимодействии карбоната лития и X при нагревании образуется твердый фторид лития. Рассмотрим для удобства смесь 1 моля X и 1 моля карбоната лития, тогда масса этой смеси составит $73.891 + M(X) \cdot 1$ моль, а масса фторида лития составит $0.3446 \cdot (73.891 + M(X)) = n \cdot 25.94$, где n – число моль фторида лития, образовавшегося в реакции. Тогда $M(X) \approx n \cdot 75.277 - 73.891$. Число моль фторида лития должно быть больше 2-х, для соединения элементов малого периода трудно ожидать большой молярной массы:

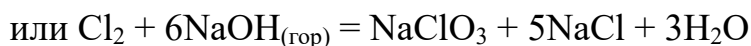
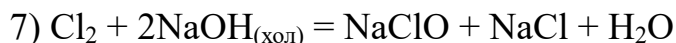
n	3	4	5	6
$M(X)$, г/моль	151.94	227.22	302.49	377.77

В состав X должны входить атомы фтора, фосфора и один атом лития, анион имеет октаэдрическое строение, для $M(X) = 151.94$ г/моль получаем X – LiPF₆,

A	B	C	D	E	F	G	X
PCl ₃	HF	PF ₃	Cl ₂	PCl ₂ F ₃	PF ₅	LiF	LiPF ₆

3. Уравнения реакций:

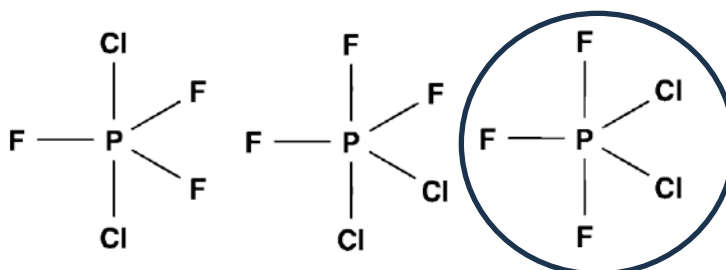




(если не указаны условия, то 0 баллов)



4. Наибольшей устойчивостью обладает структура, в которой большие атома хлора находятся в экваториальном положении.



Система оценивания:

1	Примеры растворителей по 0.5 балла	2 балла
2	Вещества А – Г и Х по 1 баллу	8 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
4	3 изомера по 0.5 балла, выбор наиболее устойчивого 0.5 балла	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2 (автор: Серяков .С.А.)

1. Оксид меди (II), реагируя с восстановителями, превращается в металл, поэтому в трубке 1 происходит изменение окраски от чёрной до красной (оранжевой, розовой). Безводный сульфат меди поглощает пары воды, его окраска в трубке 2 при этом меняется от белой до синей (голубой). Гидроксид бария даёт осадки с газами SO_2 либо CO_2 , при этом прозрачный раствор 3 становится мутно-белым (выпадает белый осадок).

2. По условию все продукты разложения поглотились безводным сульфатом меди, следовательно, при разложении В выделялась только вода, тогда масса сухого остатка:

$$m(\text{A}) = 4.862 - 3.06 = 1.802 \text{ г.}$$

По условию масса А во всех опытах одинакова, значит общая потеря массы при разложении С составила:

$$\Delta m(\text{C}) = m(\text{C}) - m(\text{A}) = 1.054 \text{ г,}$$

тогда на поглощенный $\text{Ba}(\text{OH})_2$ продукт пришлось:

$$\Delta m(\text{C})_3 = \Delta m(\text{C}) - \Delta m(\text{C})_2 = 1.054 - 0.306 = 0.748 \text{ г.}$$

Предположим, что этим газом был SO_2 , тогда

$$v(\text{SO}_2) = 0.748 / 64.064 = 0.01168 \text{ моль,}$$

$$v(\text{BaSO}_3) = 3.349 / 217.393 = 0.0154 \text{ моль,}$$

количества веществ не совпадают, значит, SO_2 не мог быть продуктом разложения.

Проверим CO_2 :

$$\nu(\text{CO}_2) = 0.748 / 44.009 = 0.017 \text{ моль} = 3.349 / 197.338 = \nu(\text{BaCO}_3),$$

значит, продукт разложения **B** – это CO_2 .

При разложении **C** $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0.306 / 18.015 = 0.017$ моль, т.е. соотношение $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ в газовой смеси (соответствует отщеплению « H_2CO_3 » от **C**). Так могут разлагаться гидрокарбонаты:

$2\text{M}(\text{HCO}_3)_x = \text{M}_2(\text{CO}_3)_x + x\text{H}_2\text{O} + x\text{CO}_2$, где x – степень окисления металла **M**, обозначим его молярную массу $M(\text{M}) = M$, тогда

$$\nu(\text{M}_2(\text{CO}_3)_x) = \nu(\text{CO}_2) / x, \Rightarrow$$

$$M(\text{M}_2(\text{CO}_3)_x) = m(\text{A}) / \nu(\text{A}) = 1.802x / 0.017 = 106x \text{ г/моль},$$

с другой стороны $M(\text{M}_2(\text{CO}_3)_x) = 2M + 60.008x$, откуда $M \approx 23x$, при $x = 1$ **M** – натрий. **A** = Na_2CO_3 , **C** = NaHCO_3 , для вещества **B** воды в 10 раз больше чем Na_2CO_3 , откуда **B** = $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Определим количества CO_2 и H_2O при разложении вещества **D** на 0.017 моль **A**:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0.510 / 18.015 = 0.028(3) \text{ моль},$$

$$\nu(\text{CO}_2) = 1.116 / 197.338 = 0.005665 \text{ моль}.$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) : \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{A}) = 5 : 1 : 3$$

или

$4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – это трона. Она могла служить либо сырьём в производстве, либо образовываться в качестве побочного продукта в методе Сольвэ. **D** = $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для **E** масса выделившегося газа $\Delta m(\text{E}) = 2.278 - 1.802 = 0.476$ г, его молярная масса $M(\text{газ E}) = \Delta m(\text{E}) / \nu(\text{BaCO}_3) = 0.476 / 0.017 = 28$ г/моль, а судя по тому что для превращения 1 моль его в CO_2 требуется 1 атом кислорода = $\Delta m(\text{E})_1 / (16 \cdot \nu(\text{газ E}))$, выделившийся газ CO . Соотношение $\text{CO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$, следовательно соль **E** = $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оксалат натрия.

При разложении **F**, как следует из ранее проведенных вычислений, на 1 моль **A** поглотилось 1 моль CO_2 и 1 моль H_2O в результате расходования 2 моль атомов кислорода из трубки **1**. Следовательно, состав

$$\langle\langle \text{F} \rangle\rangle = \langle\langle \text{Na}_2\text{CO}_3 \rangle\rangle + \langle\langle \text{CO}_2 \rangle\rangle + \langle\langle \text{H}_2\text{O} \rangle\rangle - 2\langle\langle \text{O} \rangle\rangle = \langle\langle \text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rangle\rangle,$$

простейшая формуле NaHCO_2 или $\text{HCOONa} = \text{F}$ – формиат натрия.

Определим сколько (моль) продуктов поглотилось на 1 моль **A** при разложении **G**:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0.918 / (18.015 \cdot 0.017) = 3, \nu(\text{CO}_2) = 10.047 / (197.338 \cdot 0.017) = 3,$$

$$\nu(\text{O})_{\text{расх}} = 0.544 / (15.999 \cdot 0.017) = 2.$$

Формула исходного вещества

$$\langle\langle \text{G} \rangle\rangle = \langle\langle \text{Na}_2\text{CO}_3 \rangle\rangle + 3\langle\langle \text{CO}_2 \rangle\rangle + 3\langle\langle \text{H}_2\text{O} \rangle\rangle - 2\langle\langle \text{O} \rangle\rangle = \langle\langle \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{10} \rangle\rangle.$$

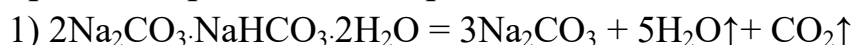
Простейшая формула $G = NaC_2H_3O_5$ в которой степень окисления углерода +3, что соответствует щавелевой кислоте, отделим оксалат-анион от формулы G и проанализируем остаток:



G – моногидрат гидрооксалата натрия.

A	B	C	D
Na_2CO_3	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	$NaHCO_3$	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ $Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$
	E	F	G
	$Na_2C_2O_4$	$HCOONa$	$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$

Уравнение разложения троны:



и вещества G :

2) $2NaHC_2O_4 \cdot H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2O \uparrow + CO_2 \uparrow + 2CO \uparrow$ температура разложения щавелевой кислоты ниже чем $Na_2C_2O_4$, поэтому вариант с отгонкой $H_2C_2O_4$ недопустим, как и вариант с образованием муравьиной кислоты по той же самой причине.

3. Формиат натрия получают при $130^\circ C$ в реакции $CO + NaOH$ (безводный) при давлении 6-8 атм:

4) $NaOH + CO = HCOONa$, $NaOH$ – каустическую соду получают из соды действием $Ca(OH)_2$:

3) $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaOH$, раствор после отделения осадка упаривают и кристаллизуют щёлочь.

Система оценивания.

1	Изменения внешнего вида 1 и 2 по 1 баллу, 3 – 1.5 балла <i>Если верно указана только начальная или конечная окраски для 1 и 2, то выставлять по 0.5 балла</i>	3.5 балла
2	Каждое из 7 веществ по 1.5 балла уравнение разложения D и G по 1.5 балла <i>В уравнениях разложения допустимо использовать брутто-формулы исходных веществ без штрафа</i>	13.5 баллов
3	Уравнения реакций 3 и 4 по 1.5 балла	3 балла
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-3 (авторы: Дмитриев Д.Н., Яшкин С.Н.)

1. Решение задачи логично начать с определения веществ D и G. Под описание (окраска и агрегатные состояния) подходит бурый диоксид азота и его бесцветный димер, который при н.у. существует в виде жидкости (D – N_2O_4 , G – NO_2).

Слабая одноосновная кислота, которая образует кислые соли – это HF, которая

способна образовывать анионы $(F \cdots H \cdots F)^-$. Тогда вещество **A** – это NH_4HF_2 .

Далее, для определения загаданного элемента, можно воспользоваться несколькими путями.

Во-первых, исходя из информации об идентичности структур сульфата калия и соли **I**, а также из описания получения **I**, нетрудно догадаться, что это соединение состава $(NH_4)_2[XF_4]$ (тетраэдрическое окружение в анионе, как в сульфат-ионе, и два катиона, как в составе сульфата калия). Далее, используя информация об амфотерности металла становится очевидно, что речь идет о соединениях бериллия.

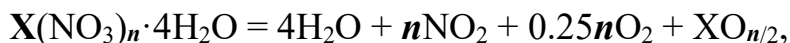
Во-вторых, бериллий можно определить из пункта 4 дополнительной информации. Определив диоксид азота, его жидкий димер и опираясь на методику синтеза безводного **Y**, можно понять, что **Y** – безводный нитрат металла **X**, **C** – безводный хлорид **X**, а вещество **E** – комплексное соединение, состоящее из нитрозил-катионов и нитратометаллат-аниона. Также формально **E** можно представить как аддукт безводного нитрата **X** и N_2O_4 , тогда **E** можно представить как $X(NO_3)_n \cdot mN_2O_4$. Известно, что из 37.0 мг **X** можно получить не более 1.3016 г **E**. Значит массовая доля металла **X** в **E**:

$$\omega_X = \frac{37.0}{1301.6} = 0.02843 = \frac{M(X)}{M(X) + 62n + m92}$$

$$M(X) = \frac{\omega_X}{1 - \omega_X} (62n + m92),$$

Значение n не превышает 4-х, m также не может принимать очень больших значений, т.к. **E** – «сольват» при разложении которого образуется газ **G**. Перебирая n и m , при $n=2$ и $m=2$ находим $M(X) = 9.0$ (бериллий); при $n=3$ и $m=2$ $M(X) = 10.8$ (бор). Других разумных вариантов нет. В задаче явно указано, что **X** – металл, значит **X** – бериллий.

В-третьих, бериллий можно определить из потери массы при разложении гидрата нитрата, предполагая, что степень окисления металла в нитрате и оксиде совпадает:



где n – степень окисления металла. Тогда,

$$0.878 = \frac{4 \cdot 18 + n \cdot 46 + 0.25n \cdot 32}{M(X) + 62n + 4 \cdot 18},$$

$$M(X) = 4 \cdot 18 \frac{1 - 0.878}{0.878} + n \left(\frac{46 + 0.25 \cdot 32}{0.878} - 62 \right) = 10.01 - 0.50n,$$

при $n = 2$ $M(X) \approx 9$ г/моль.

Итак, **X** – Be, **C** – $BeCl_2$, **E** – $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$.

Из дополнительной информации можно предположить, что кислота **H** с характерным запахом – это карбоновая кислота, так как карбоновые кислоты, способны образовывать димеры в газовой фазе за счет водородных связей.

Судя по описанному методу получения **Z** – это соль бериллия кислоты **H**

$\text{Be}(\text{OOCR})_2$. При взаимодействии $\text{Be}(\text{OH})_2$ с кислотой **H** и при разложении $\text{Be}(\text{OOCR})_2$ образуется одно и то же молекулярное вещество: $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR})_6$



Потеря массы связана с удалением ангидрида:

$$0.2008 = \frac{2M(\text{R})+72}{4(2M(\text{R})+88+9)}, \text{ откуда } M(\text{R}) = 15 \text{ г/моль, что соответствует } \text{R} = \text{CH}_3.$$

тогда **H** – CH_3COOH , **I** – $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$.

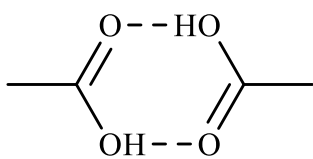
Фрагмент, характерный для соединений бериллия, который содержится в оксоацетате – тетраэдрическая группировка Be с атомом кислорода в центре (Be_4O). Таким образом **F** – $[\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6]$.

X	Y	Z	A	B	C	D
Be	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	NH_4HF_2	$(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$	BeCl_2	N_2O_4
E		F	G	H	I	
$(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]$		$[\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6]$	NO_2	CH_3COOH	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$	

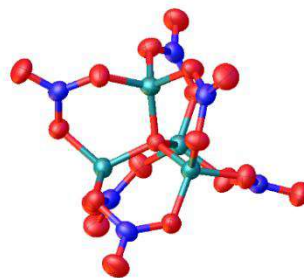
2. Уравнения реакций:

- $\text{Be} + 2\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + \text{H}_2$
- $\text{Be} + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2$
- $\text{BeCl}_2 + 4\text{N}_2\text{O}_4 = (\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4] + 2\text{NOCl}$
- $(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4] = \text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2$
- $8\text{Be}(\text{NO}_3)_2 = 2[\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6] + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{BeO} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- $4\text{Be}(\text{OH})_2 + 6\text{CH}_3\text{COOH} = [\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6] + 7\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = [\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6] + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

3. Структура **H** и **F** в газовой фазе:



H



F

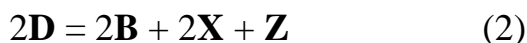
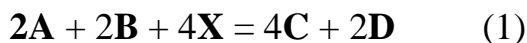
4. Болезнь = «бериллиоз»

Система оценивания:

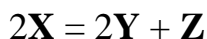
1	Вещества A – I по 1 баллу	9 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
3	Структуры H и F по 1 баллу	2 балла
4	Название болезни	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-4 (автор: Болматенков Д.Н.):

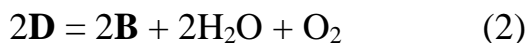
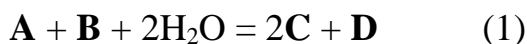
Проведём сложение имеющихся реакций, предварительно удвоив реакции **1** и **3**, чтобы коэффициенты перед веществами **С** и **Д** совпали:



В результате такого сложения промежуточные вещества **А-Д** сократятся. Оставшиеся в реакции вещества соответствуют уравнению:



В этой реакции из жидкости **X** образуются газообразные простые вещества **Y** и **Z**. Учитывая агрегатной состояние **X**, коэффициенты в уравнении реакции, а также упоминание современной энергетики, можно предположить, что речь идёт о разложении воды на водород и кислород. Действительно, водород является экологичным видом топлива, однако его получение из наиболее очевидного источника – воды – является экономически невыгодным процессом. Итак, **X** – H_2O , **Y** – H_2 , **Z** – O_2 . С установленными веществами схема выглядит следующим образом:



В таком виде реакция **2** может соответствовать разложению кислоты (учитывая газообразное состояние продуктов), а реакция **3** – разложению водородного соединения. Установим средние молярные массы соответствующих смесей:

$$M(2) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.433 \cdot 8.314 \cdot (830 + 273.15)}{101.325} = 39.2 \text{ г / моль}$$

$$M(3) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.156 \cdot 8.314 \cdot (450 + 273.15)}{101.325} = 127.9 \text{ г / моль}$$

Первая молярная масса может быть связана с составом смеси следующим образом:

$$\begin{aligned} M(2) = 39.2 \text{ г / моль} &= 0.4 \cdot M(\mathbf{B}) + 0.4 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + 0.2 \cdot M(\text{O}_2) = \\ &= 0.4 \cdot M(\mathbf{B}) + 7.2 + 6.4 \end{aligned}$$

Откуда $M(\mathbf{B}) = 64$ г/моль. Среди кислотных оксидов такая молярная масса соответствуют диоксиду серы SO_2 . Тогда **B** – SO_2 , **D** – H_2SO_4 .

Средняя молярная масса смеси, полученной в реакции **3**, – полусумма молярных масс водорода и **A**, откуда $M(\mathbf{A}) = 253.8$ г/моль. Также эта средняя молярная масса совпадает с молярной массой **C**: $M(\mathbf{C}) = 127.9$ г/моль. Этим молярным массам хорошо соответствуют иод и иодоводород. Последний действительно легко разлагается при нагревании на простые вещества. Агрегатные состояния веществ,

упомянутые в условии, подтверждают это предположение. Тогда **A** – I₂, **C** – HI. Полный цикл выглядит следующим образом:



Альтернативным способом разложения воды на водород и кислород является, например, электролиз водных растворов кислот (H₂SO₄, HNO₃) или щелочей (NaOH). Указание на электролиз воды без упоминания электролита оценивается половиной от максимального балла.

Процесс самопроизволен, когда стандартная энергия Гиббса отрицательна. Для ответа на первый вопрос необходимо решить неравенство вида:

$$\Delta_r G^\circ(1) = -56100 + 125.5 \cdot (T / K) \geq 0$$

Откуда $T \geq 447$ К или 174 °С.

Для проведения реакции 2 стандартная энергия Гиббса реакции должна быть отрицательна:

$$\Delta_r G^\circ(2) = 551000 - 764.8 \cdot (T / K) \leq 0$$

Откуда $T \geq 720$ К или 447 °С.

Первые числа в уравнениях для свободной энергии Гиббса реакций 1 и 2 – энтальпии соответствующих процессов в Дж/моль. Тогда $\Delta_r H^\circ(1^*) = -42.9$ кДж/моль, а $\Delta_r H^\circ(2) = 551.0$ кДж/моль (в расчётах используется энтальпия процесса 1*, агрегатные состояния веществ в котором соответствуют агрегатным состояниям веществ в процессах 2 и 3). Ранее было показано, что совокупный процесс разложения воды – сумма удвоенных реакций 1 и 3 и реакции 2. Согласно следствию из закона Гесса, то же справедливо для энтальпии:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(2H_2O = 2H_2 + O_2) &= 2 \cdot \Delta_r H^\circ(1^*) + \Delta_r H^\circ(2) + 2 \cdot \Delta_r H^\circ(3) = \\ &= 2 \cdot (-42.9) + 551.0 + 2 \cdot 9.2 = 483.6 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Полученная величина соответствует удвоенной энтальпии разложения газообразной воды ($2 \cdot 241.8 = 483.6$ кДж/моль).

Система оценивания:

1	Уравнение реакции	3 балла
2	Формулы веществ X , Y , Z и A – D по 1 баллу	7 баллов
3	Альтернативный способ разложения воды	2 балла
4	Расчёт двух температур по 2 балла	4 балла
5	Расчёт теплового эффекта, уравнение в общем виде с ошибкой в расчёте – 2 балла	4 балла
Итого 20 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Каргов С.И.)

1. Средняя молярная масса газовой смеси равна

$$M_{\text{ср}} = x(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) + x(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}),$$

где $x(\text{CO}_2)$ и $x(\text{CO})$ – мольные доли CO_2 и CO . Следовательно,

$$32 = x(\text{CO}_2) \cdot 44 + x(\text{CO}) \cdot 28,$$

откуда $x(\text{CO}_2) = 0.25$, $x(\text{CO}) = 0.75$.

Начальное количество CO_2 равно $17.6 / 44 = 0.4$ моль.

Пусть к моменту установления равновесия прореагировало a моль CO_2 . Тогда осталось $(0.4 - a)$ моль CO_2 и образовалось $2a$ моль CO . Общее количество газов в равновесной смеси равно $(0.4 - a) + 2a = (0.4 + a)$ моль. Мольная доля CO равна

$$x(\text{CO}) = 2a / (0.4 + a) = 0.75.$$

Отсюда $a = 0.24$, и общее количество газов равно $(0.4 + a) = 0.64$ моль.

Тогда общее равновесное давление в сосуде равно

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.64 \cdot 8.314 \cdot 1273}{1.10 \cdot 10^{-3}} = 6.16 \cdot 10^6 \text{ Па} = 61.6 \text{ бар}.$$

Равновесные давления CO_2 и CO равны

$$P(\text{CO}_2) = 61.6 \cdot 0.25 = 15.4 \text{ бар},$$

$$P(\text{CO}) = 61.6 \cdot 0.75 = 46.2 \text{ бар}.$$

Константа равновесия равна ($P^\circ = 1$ бар):

$$K_p = \frac{(P(\text{CO})/P^\circ)^2}{(P(\text{CO}_2)/P^\circ)} = \frac{46.2^2}{15.4} = 138.6.$$

2. Если средняя молярная масса смеси равна 36 г/моль, то $x(\text{CO}_2) = x(\text{CO}) = 0.50$. Значит, $P(\text{CO}_2) = P(\text{CO}) = 0.5P$, где P – общее равновесное давление. Тогда

$$K_p = \frac{(0.5P/P^\circ)^2}{(0.5P/P^\circ)} = 138.6, \text{ откуда } P = 277 \text{ бар}.$$

Пусть начальное количество CO_2 равно n моль и к моменту установления равновесия прореагировало a моль CO_2 , тогда осталось $(n - a)$ моль CO_2 и образовалось $2a$ моль CO . Общее количество газов в равновесной смеси равно $(n - a) + 2a = (n + a)$ моль. Если мольные доли CO_2 и CO равны, то и их количества равны. Тогда $(n - a) = 2a$, откуда $n = 3a$, и общее количество газов равно $(n + a) = 4a$ моль. Следовательно,

$$a = \frac{PV}{4RT} = \frac{277 \cdot 1.10 \cdot 10^5 \cdot 1.10 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 8.314 \cdot 1273} = 0.720 \text{ моль}.$$

Начальное количество CO_2 равно $n = 3a = 2.16$ моль.

Тогда начальная масса CO_2 равна $2.16 \cdot 44 = 95.0$ г.

3. Если добавить He при постоянном объёме, то парциальные давления участвующих в реакции газов не изменятся, поэтому равновесное количество CO не изменится.

4. Если добавить He при постоянном давлении с увеличением общего объёма,

то парциальные давления участвующих в реакции газов уменьшатся, что эквивалентно уменьшению общего давления в системе, поэтому по принципу Ле Шателье равновесное количество CO увеличится.

5. Начальное количество графита равно $7.2 / 12 = 0.6$ моль.

Пусть начальное количество CO₂ равно n моль. К моменту установления равновесия прореагирует по 0.6 моль графита и CO₂, останется $(n - 0.6)$ моль CO₂ и образуется 1.2 моль CO. Тогда равновесное давление CO будет равно

$$P(\text{CO}) = \frac{nRT}{V} = \frac{1.2 \cdot 8.314 \cdot 1273}{1.10 \cdot 10^{-3}} = 1.155 \cdot 10^7 \text{ Па} = 115.5 \text{ бар.}$$

Равновесное давление CO₂ находим из константы равновесия:

$$K_p = \frac{115.5^2}{(P(\text{CO}_2)/P^\circ)} = 138.6,$$

откуда $P(\text{CO}_2) = 96.2$ бар.

Равновесное количество CO₂ равно

$$(n - 0.6) = \frac{P(\text{CO}_2) \cdot V}{RT} = \frac{96.2 \cdot 1.10 \cdot 10^5 \cdot 1.10 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 1273} = 1.00 \text{ моль.}$$

Следовательно, начальное количество CO₂ равно 1.6 моль.

Тогда начальная масса CO₂ равна $1.6 \cdot 44 = 70.4$ г.

Система оценивания:

1.	Общее равновесное давление – 2 балла Давления CO ₂ и CO – по 1 баллу Константа равновесия K_p – 2 балла	6 баллов
2.	Общее равновесное давление – 2 балла Начальное количество CO ₂ – 2 балла Начальная масса CO ₂ – 1 балл Правильный расчёт с неверным значением K_p (из п. 1) – полный балл	5 баллов
3.	Правильный ответ с объяснением – 2 балла Ответ без объяснения – 0 баллов	2 балла
4.	Правильный ответ с объяснением – 2 балла Ответ без объяснения – 0 баллов	2 балла
5.	Равновесное давление CO – 1 балл Равновесное давление CO ₂ – 1 балл Равновесное количество CO ₂ – 2 балла Масса CO ₂ – 1 балл Правильный расчёт с неверным значением K_p (из п. 1) – полный балл	5 баллов
		Итого: 20 баллов