

Решения первого теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1

1. Внимательное чтение второго абзаца позволяет установить, что речь идёт об оксидных и силикатных минералах марганца. Пирролюзит – это диоксид марганца MnO_2 , что можно подтвердить подсчётом числа электронов: $2 \cdot 8 + 25 = 41$. Используя приведённое в условии соотношение молярных масс, получим, что $M(\text{манганит}) = 87 \cdot 1.0116 = 88 \text{ г/моль}$, что соответствует соединению MnOOH (допустима запись $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Аналогичным образом вычислим молярную массу браунита: $M(\text{браунит}) = 87 \cdot 6.955 = 605 \text{ г/моль}$. Масса марганца в этом веществе составляет $0.636 \cdot 605 = 385 \text{ г}$, что соответствует 7 атомам марганца. На кислород и ещё один неизвестный элемент приходится остаток $605 - 385 = 220 \text{ г/моль}$. Поочерёдно вычитая атомы кислорода и анализируя остаток, можно установить, что формула браунита $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ или $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$. Вещество содержит марганец в степенях окисления +2 и +3, что удовлетворяет условию.

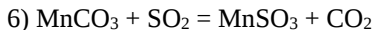
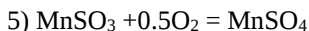
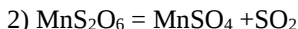
2. При обжиге сульфидных руд образуется SO_2 . Его реакция с MnO_2 могла бы дать сульфат, однако сульфат марганца(II) содержит менее 100 электронов; кроме того, сульфат образуется уже на следующей стадии. При этом неизвестная соль должна реагировать с диоксидом марганца. Тогда это MnS_2O_6 – дитионат марганца, дающий сульфат марганца при разложении или реакции с MnO_2 .

Реакция с участием " $\text{Mn}(\text{SO}_3)_2$ " оценивается в 0 баллов.

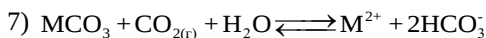
Соли марганца в степени окисления +3 неустойчивы, поэтому в реакции диоксида серы с манганитом стоит ожидать образования солей марганца +2 и +4. Однако марганец(IV), как следует из предыдущих реакций, даёт с SO_2 дитионат. Тогда в реакции SO_2 с манганитом образуются MnSO_3 и MnS_2O_6 . Сульфит, в свою очередь, может быть окислен до сульфата.

Родохрозит – карбонат марганца MnCO_3 . Его реакция с SO_2 приведёт к образованию сульфита и выделению углекислого газа.

Уравнения реакций:



3. При взаимодействии водной суспензии нерастворимого карбоната с углекислым газом происходит образование растворимых гидрокарбонатов:



4. Рассчитаем количество каждого карбоната в 1 кг руды:

$$\nu_{\text{MnCO}_3} = 329/115 = 2.861 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{FeCO}_3} = 230/116 = 1.983 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{CaCO}_3} = 286/100 = 2.860 \text{ моль}$$

В раствор перешло 2.860 моль CaCO_3 , 2.861 моль MnCO_3 и некоторое количество FeCO_3 , которое мы обозначим за x . Согласно уравнению реакции 7, это привело к связыванию $(2.860 + 2.861 + x)$ моль CO_2 . Масса раствора увеличилась на $(165\,285 - 164\,400) = 885$ г. Эта масса включает 329 г MnCO_3 , 286 г CaCO_3 , 116 x г FeCO_3 и $(2.860 + 2.861 + x) \cdot 44$ г CO_2 , то есть:

$$885 = 329 + 286 + 116x + (2.860 + 2.861 + x) \cdot 44$$

Откуда $x = 0.114$ моль.

Согласно реакции 7, количество карбонатов, перешедшее в начальный раствор, равно количеству катионов этих металлов, следовательно:

$$[\text{Mn}^{2+}] = 2.861/164.4 = 0.0174 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.860/164.4 = 0.0174 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.114/164.4 = 0.000693 \text{ моль/л.}$$

5. Пусть при сбрасывании давления из раствора выделилось y моль MnCO_3 и z моль FeCO_3 . Тогда масса образовавшегося концентрата составит

$$m(\text{конц.}) = y \cdot 115 + z \cdot 116.$$

$$\omega(\text{MnCO}_3) = y \cdot 115 / (y \cdot 115 + z \cdot 116) = 0.96$$

С другой стороны, масса раствора уменьшилась на

$$(165\,285 - 164\,861) = 424 \text{ г.}$$

Согласно реакции 7, эта масса включает массы выпавших в осадок карбонатов и массу выделившегося CO_2 , которая равна $44(y + z)$ г:

$$424 = y \cdot 115 + z \cdot 116 + (y + z) \cdot 44$$

Решая систему уравнений, получаем $y = 2.56$ моль и $z = 0.106$ моль.

Масса концентрата составит:

$$m(\text{конц.}) = 2.56 \cdot 115 + 0.106 \cdot 116 = 306.7 \text{ г.}$$

Степень извлечения марганца из руды составит:

$$\eta(\text{MnCO}_3) = 2.56 \cdot 115 \cdot 100 / 329 = 89.5 \%$$

Система оценивания:

1	Формулы пиролюзита, манганита – по 1 балл Формула браунита – 2 балла	4 балла
2	Уравнения реакций 1 – 6 – по 1 балл	6 баллов
3	Уравнение реакции 7 – 1 балл	1 балл
4	Расчёт молярных концентраций $[\text{Mn}^{2+}]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$ - по 1 балл Расчёт молярной концентрации $[\text{Fe}^{2+}]$ – 3 балла	5 баллов
5	Расчёт степени извлечения – 2 балла Расчёт массы концентрата – 2 балла	4 балла
Итого 20 баллов		

Решение задачи 9-2

1 и 2. Такое широкое применение могут находить группы солей: фосфаты, нитраты, карбонаты, хлориды. Переход $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ под действием щелочи, похож на последовательное депротонирование кислых солей многоосновной кислоты. Очень вероятно, что буквенные сокращения – это названия веществ и в каждом присутствует Р. Кроме того вещества используются в качестве удобрений, поэтому остановимся на фосфатах (**Phosphates**). Из анализа схемы превращений видно, что некоторые соединения (**2,3,7,8**) содержат натрий (**Sodium**). Найдём молярные массы 1, 2 и 3 в расчёте на один атом фосфора:

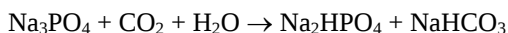
		$\omega(\text{P})\%$	$M=M(\text{P})/\omega(\text{P})$	формула	название	
1	MSP	25.82	120	NaH_2PO_4	мононатрийфосфат дигидрофосфат натрия	monosodium phosphate
2	DSP	21.82	142	Na_2HPO_4	динатрийфосфат гидрофосфат натрия	disodium phosphate
3	TSP	18.89	164	Na_3PO_4	тринатрийфосфат	trisodium phosphate

Уравнения реакций:

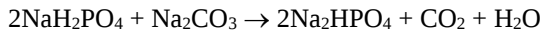
- 1) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1 → 2)
- 2) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (2 → 3)
- 3) $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (1 → 4)
- 4) $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (2 → 5)
- 5) $3\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1 → 6)
- 6) $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ (6 → 7)
- 7) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 → 7)
- 8) $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 3\text{NaF} \rightarrow 3\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ (6 → 8)
- 9) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (9 → 2)

		формула	M, г/моль	название	
4	DSPP	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	221.9	дигидропирофосфат натрия	di sodium pyrophosphate
5	TSPP	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	265.9	пирофосфат натрия	tetrasodium pyrophosphate
6	STMP	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	102.0	триметафосфат натрия	sodium trimetaphosphate
7	STPP	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	367.9	триполифосфат натрия	sodium tripolyphosphate
8	SMFP	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	143.9	монофторофосфат натрия	sodium monofluorophosphate
9	DAP	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132.1	диаммонийфосфат	diammonium phosphate
10	APP	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$	97.0	аммоний-полифосфат	ammonium polyphosphate

3. При длительном хранении раствор фосфата натрия поглощает углекислый газ:



В реакции с карбонатом натрия при нагревании образуется гидрофосфат натрия (фосфат натрия образоваться не может):



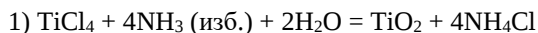
4. В качестве пищевых добавок используются почти все соли: **1-7, 9, 10**.
В средствах бытовой химии: **3, 6, 7**. Как удобрения **9 и 10**.

Система оценивания:

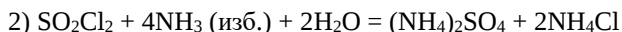
1	10 веществ по 0.5 балла 9 уравнений реакций по 0.5 балла	9.5 баллов
2	Расшифровка 10 обозначений по 0.5 балла	5 баллов
3	Реакция при хранении – 1.5 балла Реакция с карбонатом – 1 балл	2.5 балла
4	Применение по 0.5 балла	3 балла
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-3

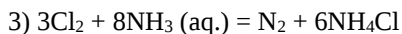
1. Сначала напишем реакции **в воде**. После каждой реакции приведены комментарии.



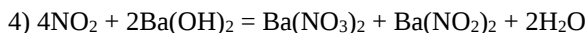
В воде тетрахлорид титана гидролизует, аммиак будет усиливать гидролиз, связывая соляную кислоту в хлорид аммония.



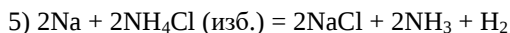
Гидролиз сульфурилхлорида, усиленный водным аммиаком. Допускается образование сульфаминовой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$.



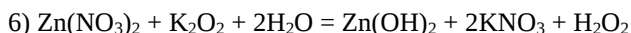
Возможно образование монохлорамина и гидразина.



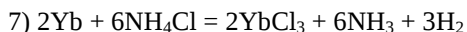
Растворение бария в воде приводит к образованию гидроксида, в котором диспропорционирует диоксид азота.



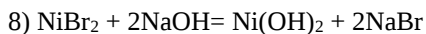
При растворении натрия в воде образуется сильная щелочь, которая вытесняет аммиак из соли.



Образующаяся при гидролизе K_2O_2 щелочь КОН вызывает выпадение гидроксида цинка. Допускается указание в качестве продукта гидроксокомплекса, а также отсутствие перекиси водорода в продуктах реакции.

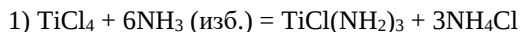


Иттербий – активный металл; при растворении в кислом за счет гидролиза растворе хлорида аммония дает хлорид иттербия(III) и водород.

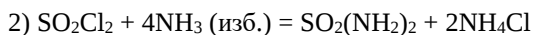


При растворении натрия в воде образуется сильная щелочь, которая осаждает гидроксид никеля(II).

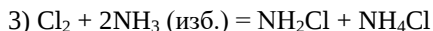
Теперь рассмотрим реакции в **жидком аммиаке**. После каждой реакции приведены комментарии.



Реакция аммонолиза; допускается написание продукта полного замещения хлоридов.



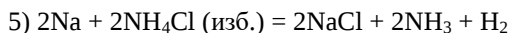
Снова аммонолиз с образованием сульфида.



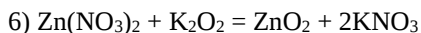
Поскольку температура реакции в ж. аммиаке низкая, возможно получить монохлорамин в качестве основного продукта.



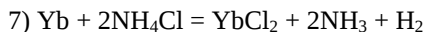
В жидком аммиаке многие окислители проявляют существенно менее выраженные окислительные свойства, поэтому в этой реакции азот стабилизируется в необычной степени окисления в виде цис-гипонитрита бария.



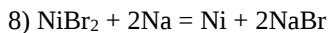
В жидком аммиаке хлорид аммония (NH_4^+) выступает в роли кислоты.



Способ синтеза пероксидов некоторых металлов. По сути, это обменная реакция.



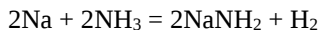
Способ синтеза хлоридов иттербия(II) и европия(II); хлорид аммония (NH_4^+) выступает в роли кислоты. В жидком аммиаке возможно стабилизировать промежуточную степень окисления металла.



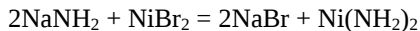
Обменная реакция.

2. Растворы щелочных металлов в жидком аммиаке достаточно стабильны, однако, присутствие мелкодисперсных металлов катализирует образование

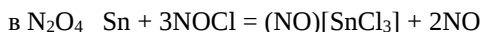
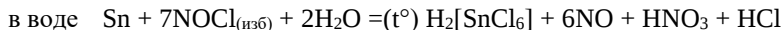
амидов. В реакции 8) образующийся переходный металл никель катализирует выделение водорода и образование амида натрия.



Амид натрия реагирует с бромидом никеля, давая амид никеля.



3. Например, в димере диоксида азота(IV) катион NO^+ является аналогом H_3O^+ в воде, а NOCl – кислотой. Поэтому возможны реакции.



Литература:

J. J. Lagowski (2007) Liquid Ammonia, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 37:2, 115-153;
<http://dx.doi.org/10.1080/15533170601187474>

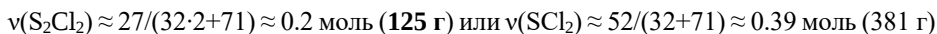
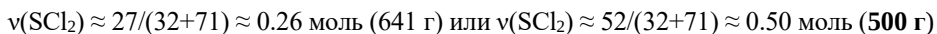
Система оценивания:

1	Реакции 1) – 8) в воде – по 1 баллу. Реакции 1) – 8) в жидком аммиаке – по 1 баллу.	16 баллов
2	Верные побочные реакции.	2 балла
3	Разумные 2 реакции.	2 балла
Итого: 20 баллов		

Решение задачи 9-4

1. В задаче речь идёт про соединения серы, натриевая соль (при синтезе **N** и **O** выпадает хлорид натрия) **A** реагирует с иодом, и широко используется в аналитической химии. Их этого можно догадаться, что **A** – тиосульфат натрия. **C** и **D** – это хлориды серы S_2Cl_2 и SCl_2 , а **B** – сульфат натрия.

Во всех этих реакциях участвует **A** и известные реагенты, для которых можно определить количество вещества. Массы веществ даны с достаточно низкой точностью, поэтому нет смысла рассчитывать молярные массы до 3 знака после запятой. Исходя из молярной массы известного реагента можно вычислить массу в расчете на 1 моль этого реагента **C** или **D** (приведено в скобках)



Исходя из этого можно заключить, что **C** – это S_2Cl_2 , а **D** – это SCl_2 . Так как в противном случае массы **A** не кратны друг другу.

Коммерчески доступная соль **A** содержит воду, т.к. для приготовления, насыщенного при 0 °С раствора из 150 г коммерчески доступной соли **A** растворяют в 117 мл воды, а растворимость 50 г безводной соли в 100 г воды. Из этих данных можно рассчитать состав кристаллогидрата тиосульфата натрия. В насыщенном растворе массовая доля безводной соли составляет $50 / 150 = 0.33$. Тогда в 150 г коммерчески доступной соли **A** содержится $285 \text{ г} \cdot /3 = 95 \text{ г}$ безводной соли и $150 - 95 = 55 \text{ г}$ воды. Состав **A** можно представить как $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где

$$n = \frac{55}{95} \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{H}_2\text{O})} \approx 5$$

Таким образом, **A** – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

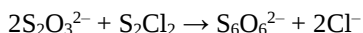
Запишем в таблицу количества вещества использованных и массы веществ полученных в синтезах веществ:

1	$\nu(\mathbf{A}) \approx 0.40$ моль	$\nu(\text{I}_2) \approx 0.20$ моль	$m(\mathbf{L}) = 50/0.82 \approx 61 \text{ г}$
2	$\nu(\mathbf{A}) \approx 0.60$ моль	$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 122 \cdot 1.123 \cdot 0.3 = 41.1 \text{ г}$ $\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.20$ моль	$m(\mathbf{M}) = 62/0.86 \approx 72 \text{ г}$
3	$\nu(\mathbf{A}) \approx 0.40$ моль	$\nu(\text{S}_2\text{Cl}_2) = 0.20$ моль	$m(\mathbf{N}) = 11/0.15 \approx 73 \text{ г}$
4	$\nu(\mathbf{A}) \approx 1.0$ моль	$\nu(\text{SCl}_2) = 0.50$ моль	$m(\mathbf{O}) = 46/0.25 \approx 183 \text{ г}$

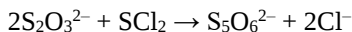
Так как в методике 2 указано, что кроме целевого продукта выделяется **B**, то рассмотрим только **L**, **N** и **O**. При синтезе **L** добавляют ацетат калия, а при синтезе **N** и **O** гидроксид калия, это позволяет предполагать, что синтезируемые вещества – соли калия. Вычислим их молярные массы поделив массу на количество добавляемого реагента (меньшее количество вещества), получим

$$M(\mathbf{L}) \approx 61/0.2 = 305; M(\mathbf{N}) \approx 73/0.2 \approx 365; M(\mathbf{O}) = 183/0.5 \approx 366.$$

Масса 0.4 моль тиосульфат-аниона составляет примерно 45 г, а масса 0.4 моль катионов калия примерно 16 г, что соответствует массе продукта первого синтеза, т.е. его состав $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $M(\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6) \approx 302 \text{ г/моль}$, что близко к полученному ранее значению. Молярные массы **N** и **O** близки и отличаются от $M(\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6)$ на 60 г/моль. С учетом точности низкой точности вычислений эта разница может соответствовать двум атомам серы, т.е. соединению $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$. Для вещества **N** – это соответствует материальному балансу:



Но для вещества **О**, если руководствоваться теми же соображениями, следовало бы ожидать:



На это также намекает реакция с цианидом калия, в которой образуется 1, 2 и 3 частицы SCN^- .

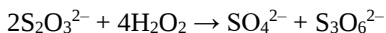
При окислении тиосульфата хлором сера должна окисляться до высшей степени окисления, а в щелочной среде следует ожидать образование сульфата натрия.

Потеря массы при прокаливании, позволяет определить состав $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

$$n = \frac{56}{44} \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{O})} \approx 10$$

Таким образом, **В** – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Теперь рассмотрим более подробно методику синтеза вещества **М**, которое является солью натрия, т.к. другие катионы не добавляют. На начальной стадии выделяется 98 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.30$ моль. Это позволяет определить состав **Н** согласно схеме реакции из материального баланса по сере:

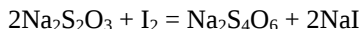
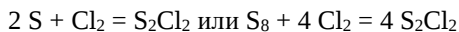
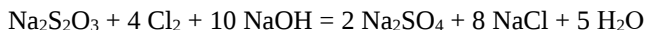


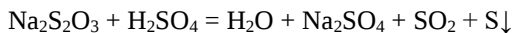
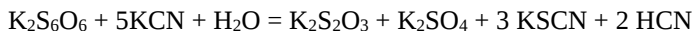
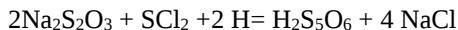
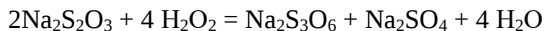
В реакции с цианидом калия участвуют $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ при этом образуется 1, 2 и 3 частицы SCN^- , в то время как $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ в реакции с цианидом не участвует.

Для объяснения рассчитанной из методики молярной массы **О** можно вспомнить, что **А** и **В** являются кристаллогидратами, что не запрещено и для **О**. Так как массы реагентов и продуктов даны с достаточно низкой точностью приемлемую молярную массу будет иметь дигидрат: $M(\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 370.5$ г/моль. Хотя в реальности образуется $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ с $M = 361.5$ г/моль. (оба варианта приемлемы в качестве ответа).

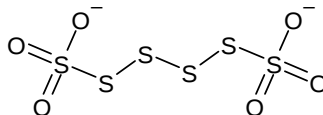
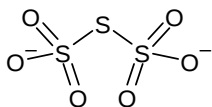
А	В	С	Д	Л	М	Н	О
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	S_2Cl_2	SCl_2	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$	$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

2. Уравнения реакций:

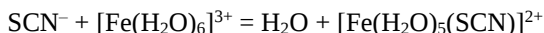




3. Анионы $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ и $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$:



4. Роданид-ион используется для обнаружения катионов железа(III), но и в обратную сторону это тоже работает:



Система оценивания:

1	Вещества A – D, L – O по 1 баллу <i>без обоснования – 0 баллов</i>	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 9	9 баллов
3	Строение анионов M и N по 1 баллу	2 балла
4	Реакция с катионом Fe^{3+}	1 балл
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-5

1. Реакция пиролиза метана имеет вид:



Энтальпия реакции при 25 °C может быть найдена при помощи следствия из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(25^\circ \text{C}) &= 2\Delta_{\text{сгор}} H(\text{CH}_4, 25^\circ \text{C}) - \Delta_{\text{сгор}} H(\text{C}_2\text{H}_2, 25^\circ \text{C}) - 3\Delta_{\text{сгор}} H(\text{H}_2, 25^\circ \text{C}) = \\ &= 2 \cdot (-890.7) - (-1299.5) - 3 \cdot (-285.8) = 375.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

На схеме рассмотрен случай, где $T_2 > T_1$, однако в случае рассматриваемой реакции пересчёт ведётся на более высокую температуру, поэтому нагрев реагентов и охлаждение продуктов сменятся охлаждением реагентов и нагревом продуктов.

Изменение энтальпии при охлаждении 2 моль метана составит

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{охл}} H(2\text{CH}_4, 1500 - 25) &= 2 \cdot 60 \cdot (25 - 1500) = -177000 \cdot \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= -177.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

(для расчёта разности температур переводить их в кельвины необязательно)

Энтальпии нагрева продуктов составят:

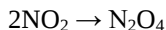
$$\Delta_{\text{нагр}}H(\text{C}_2\text{H}_2, 25 - 1500) = 55 \cdot (1500 - 25) = 81125 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 81.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_{\text{нагр}}H(3\text{H}_2, 25 - 1500) = 3 \cdot 30.1 \cdot (1500 - 25) = 133193 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 133.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Согласно изображённому на рисунке циклу, энтальпия реакции при 1500 °C будет равна сумме рассчитанных вкладов:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(1500 \text{ }^\circ\text{C}) &= \Delta_r H(25 \text{ }^\circ\text{C}) + \Delta_{\text{охл}}H(2\text{CH}_4, 1500 - 25) + \Delta_{\text{нагр}}H(\text{C}_2\text{H}_2, 25 - 1500) + \\ &+ \Delta_{\text{нагр}}H(3\text{H}_2, 25 - 1500) = 375.5 - 177.0 + 81.1 + 133.2 = 412.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

2. Реакции димеризации имеет вид:



Рассчитаем изменение энтальпии процесса при 100 °C:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(100 \text{ }^\circ\text{C}) &= \Delta_{\text{обр}}H(\text{N}_2\text{O}_4, 100 \text{ }^\circ\text{C}) - 2\Delta_{\text{обр}}H(\text{NO}_2, 100 \text{ }^\circ\text{C}) = \\ &= 9.0 - 2 \cdot 32.6 = -56.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Энтальпия реакции может отличаться на 2 % как в большую, так и в меньшую сторону, то есть составлять либо $1.02\Delta_r H(100 \text{ }^\circ\text{C})$, либо $0.98\Delta_r H(100 \text{ }^\circ\text{C})$. Однако и в том и в другом случае разность энтальпий реакций при 100 °C и искомой температуре составит $\pm 0.02\Delta_r H(100 \text{ }^\circ\text{C}) = \pm 1124 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Эта разность обусловлена разницей в энтальпиях нагревания продуктов и реагентов, то есть величиной:

$$C_p(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot (t - 100) + 2 \cdot C_p(\text{NO}_2) \cdot (100 - t) = [C_p(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot C_p(\text{NO}_2)] \cdot (t - 100).$$

Величина в квадратных скобках – разность теплоёмкостей продуктов и реагентов (ΔC_p). Приравнявая полученное выражение к $\pm 1124 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и подставляя значения теплоёмкостей газов, получим $t_1 = 194 \text{ }^\circ\text{C}$ и $t_2 = 6 \text{ }^\circ\text{C}$, то есть энтальпия реакции незначительно меняется в диапазоне температур порядка 200 °C.

3. Объединяя энтальпии реакции и нагрева продуктов и реагентов в одно выражение, получим для процесса диссоциации брома $\text{Br}_2(\text{г}) = 2\text{Br}(\text{г})$ следующее выражение для энтальпии реакции при 298 K:

$$\begin{aligned} \Delta_r H(298 \text{ K}) &= \Delta_r H(T) + C_p(\text{Br}_2) \cdot (T - 298) + 2C_p(\text{Br}) \cdot (298 - T) = \\ &= \Delta_r H(T) + [2C_p(\text{Br}) - C_p(\text{Br}_2)] \cdot (298 - T) = \Delta_r H(T) + \Delta C_p \cdot (298 - T) \end{aligned}$$

Величина ΔC_p составляет $2 \cdot 22 - 38 = 6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Тогда для результатов первого эксперимента получим:

$$\Delta_r H(298 \text{ K}) = 194000 + 6 \cdot (298 - 920) = 190300 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 190 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для второго опыта имеем:

$$\Delta_p H (298 \text{ K}) = 188000 + 6 \cdot (298 - 1250) = 182 \text{ 300 Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 182 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

С результатами спектроскопии сходится первое значение.

Если значение второго, пересчитанное к 298, ниже ожидаемой величины на 8 кДж моль⁻¹, стоит ожидать, что и экспериментальное значение, полученное ими, занижено, а верная величина должна составлять около 196 кДж·моль⁻¹ при 1250 К.

4. Как видно из размерности, для полиэтилена приведена удельная теплоёмкость. Чтобы рассчитать молярную теплоёмкость формульной единицы C₂H₄, умножим удельную теплоёмкость на молярную массу:

$$0.85 \cdot 28 = 23.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Величина ΔC_p для реакции полимеризации в расчёте на звено C₂H₄ составляет

$$\Delta C_p = 23.8 - 42.9 = -19.1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Тогда:

$$\Delta_p H (T_2) = \Delta_p H (T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

При T₂ > T₁ величина ΔC_p(T₁ – T₂) будет отрицательна, то есть энтальпия реакции будет убывать с температурой.

Система оценивания:

1	Уравнение реакции	1 балл
	Расчёт энтальпии при 25 °С	2 балла
	Расчёт энтальпии при 1500 °С	2 балла
2	Энтальпия реакции при 100 °С*	1 балл
	Нижняя граница температуры	2 балла
	Верхняя граница температуры	2 балла
3	Пересчёт энтальпии реакции от 920 к 298 К	2 балла
	Пересчёт энтальпии реакции от 1250 к 298 К	2 балла
	Аргументированный вывод	1 балл
	Верное значение энтальпии при высокой температуре	1 балл
4	Расчёт мольной энтальпии полиэтилена*	1 балл
	Расчёт величины разности теплоёмкостей*	1 балл
	Аргументированный вывод	2 балла
Итого 20 баллов		

* Указанные величины являются промежуточными в ответе на вопрос задачи. Если верный ответ был получен без их явного вычисления, ставится полный балл.

** Отсутствие размерностей в ответе штрафуеться половиной от полного балла.