

## Девятый класс

### Задача 9-1

Навеску неизвестного минерала **X** массой **1,00** г смешали с избытком карбоната натрия и сплавляли на воздухе (реакция 1). Полученную смесь внесли в горячую воду (реакции 2 и 3). При этом образовался бурый осадок **A**, который отфильтровали и прокалили при  $500^{\circ}\text{C}$  (реакция 4). Масса полученного красного порошка **B** составила **0,46** г. Через фильтрат пропустили ток углекислого газа (реакция 5), выделившийся при этом белый осадок **Г** отделили и тоже прокалили (реакция 6). Масса образовавшегося остатка **Д** составила **0,59** г.

1. Определите формулу минерала **X**. При сильном нагревании смеси **B** и **Д** может быть получен исходный минерал **X** (реакция 7).

2. Напишите уравнения проведенных реакций (7 уравнений), а так же реакцию кислотного вскрытия минерала концентрированной азотной кислотой (реакция 8).

### Задача 9-2

Сложные вещества **A**, **B**, **C** образуются при взаимодействии двух простых веществ **X** и **Z**. Вещество **D**, помимо **X** и **Z**, содержит кислород. Для получения указанных веществ использовали равные навески **X**. Ожидаемые по завершении экспериментов массы образующихся продуктов представлены в таблице.

| Вещество                       | <b>A</b>     | <b>B</b>     | <b>C</b>             | <b>D</b>     |
|--------------------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------|
| свойства                       | бц. жидкость | желт. крист. | оранж.-красн. крист. | бц. жидкость |
| $m(\text{продукта}), \text{г}$ | 1,7484       | 2,7806       | 3,8129               | 1,8516       |

Известно, что экспериментаторы планировали получить **D** путем окисления **A** кислородом.

1. Определите формулы веществ **X**, **Z**, **A–D**, аргументируйте свой выбор численным расчетом.

2. Выскажите аргументированное предположение о пространственном строении частиц, составляющих **B** и **C**, зная, что элемент **X** в них четырехвалентен.

3. Определите исходную навеску простого вещества **X**. Вычислите объемы 0,2 М КОН (мл), необходимые для полной нейтрализации продуктов растворения в воде 1/10 указанных навесок для каждого из веществ **A–D**. Составьте соответствующие уравнения реакций (гидролиза и нейтрализации).

### Задача 9-3

Навеску массой 1,00 г светло-желтого вещества (**X**), полученного взаимодействием двух простых веществ, растворили в 10 мл 5 М раствора азотной кислоты (**раствор 1**). Если к полученному **раствору 1** добавить раствор перманганата калия, то происходит его обесцвечивание и выделяется газ объемом 287 мл (н. у.). Этот же газ выделяется при добавлении 0,1 г диоксида марганца (IV) к **раствору 1**, но объем выделившегося газа вдвое меньше. При этом температура раствора повышается на 27,3 градуса. Если к **раствору 1** прилить избыток раствора иодида калия появляется коричневое окрашивание, которое исчезает при добавлении 25,6 мл 1 М раствора тиосульфата натрия.

1. Определите состав вещества **X**.

2. Напишите уравнения реакций.

Рассчитайте теплоту образования (кДж/моль) вещества, образующегося в **растворе 1**. Считайте плотности растворов 1 г/мл. Теплоемкость растворов равными теплоемкости воды: 4,18 Дж/град/г, а теплота образования жидкой воды составляет 285,8 кДж/моль.

### Задача 9-4

Неизвестный белый порошок, содержащий два металла одной группы, устойчив к нагреванию до 500 °С, а при сильном прокаливании окрашивает пламя в кирпично-красный цвет. При обработке 8,92 г порошка разбавленной соляной кислотой наблюдается выделение газа А. Общий объем выделившегося газа А составил 1 л (н. у.). При действии на образовавшийся раствор избытком твердого гидроксида натрия выделился газ Б объемом 2 л (н. у.). Собранные газы А и Б количественно взаимодействуют друг с другом (при 150 °С и повышенном давлении) с образованием белого кристаллического вещества Г, используемого в качестве удобрения.

1. Установите состав белого порошка и определите все неизвестные вещества.

2. Напишите уравнения реакций.

Что происходит при обработке исходного порошка водой? Какое вещество образуется при растворении Г в воде?

### Задача 9-5

#### **Формула Менделеева**

Одна из самых острых проблем, стоящих перед мировым сообществом в XXI веке – обеспеченность энергетическими ресурсами, главным из которых по сей день остаётся ископаемое сырьё: уголь, нефть и газ.

Ещё в конце XIX века Д. И. Менделеев вывел уравнение для расчёта удельной теплоты сгорания топлива по массовому содержанию (%) элементов в его составе:

$$Q(\text{кДж/кг}) = 339,3 \cdot \omega_{\text{C}} + 1256 \cdot \omega_{\text{H}} - 109 \cdot (\omega_{\text{O}} - \omega_{\text{S}}) - 25,2 \cdot (9 \cdot \omega_{\text{H}} + \omega_{\text{W}}).$$

Переменными величинами в уравнении являются соответствующие массовые доли (в %) элементов (С, Н, О и S) и воды (W).

1. Используя формулу Менделеева, рассчитайте мольные теплоты сгорания (в кДж/моль) простых веществ – углерода, водорода, серы. Запишите уравнения сгорания.

2. Выразите объём кислорода  $V$  (л, н. у.), необходимый для полного сжигания 1 кг топлива, через массовые доли (в %) элементов С, Н, О и S.

3. Какому процессу соответствует последнее слагаемое в формуле Менделеева? Запишите его уравнение и рассчитайте теплоту  $Q$  (в кДж/моль).

4. Используя формулу Менделеева, определите вещество, обладающее наивысшей удельной теплотой сгорания. Объясните свой выбор.

5. Какой из углеводородов обладает наивысшей удельной теплотой сгорания? Объясните.

6. В таблице приведены состав и цена 1 кг топлива (в условных единицах).

| Состав,<br>% | С    | Н    | О   | S   | W | Цена |
|--------------|------|------|-----|-----|---|------|
| нефть        | 83   | 10.4 | 0.7 | 2.8 | 3 | 18.6 |
| уголь        | 55.2 | 3.8  | 5.8 | 3.2 | 8 | 4.5  |

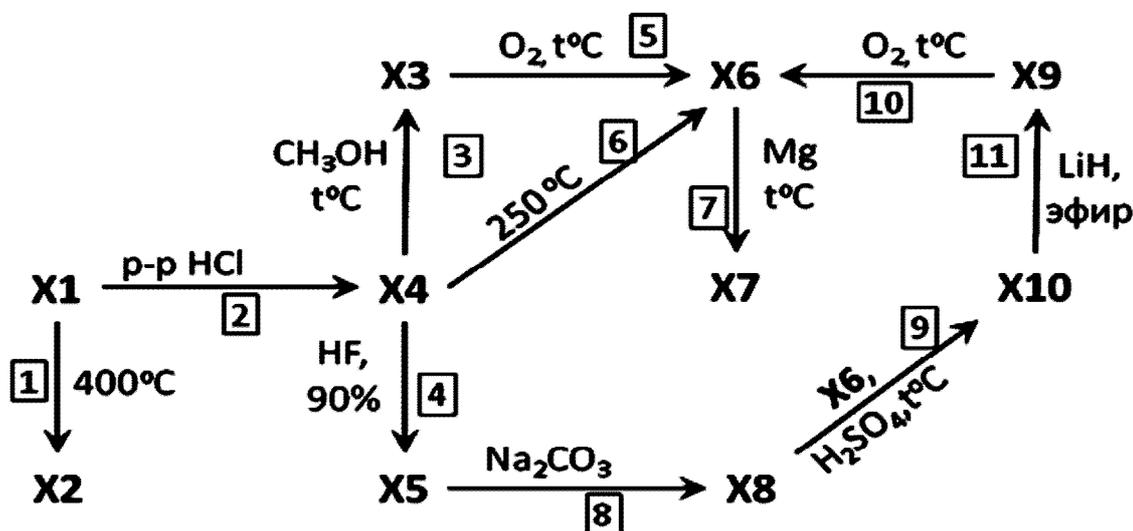
Природный газ состоит в основном из метана, его цена 5.6 у. е./кг.

Проведя необходимые расчеты, определите, в виде какого из представленных видов топлива энергия дешевле всего.

## Десятый класс

### Задача 10-1

На схеме представлены химические превращения веществ, имеющих в своем составе элемент X.



#### Дополнительная информация:

Вещества X9 и X10 при нормальных условиях бесцветные газы, их плотности при нормальных условиях равны 1,2353 г/л и 3,0270 г/л, соответственно.

Вещество X5 существует только в растворе и является сильной кислотой.

X1 – белое кристаллическое вещество, входит в состав минерала. Эта натриевая соль используется в аналитической химии в качестве первичного стандарта для определения концентрации растворов кислот.

При термическом разложении вещества X1 (реакция 1), потеря массы составляет 47,24 %. Массовая доля элемента X в X2 и X5 составляет 21,49 % и 12,31 %, соответственно X7 – простое вещество, при восстановлении магнием оно образуется в аморфном состоянии. При сгорании вещества X3 (реакция 5) пламя окрашивается в зеленый цвет.

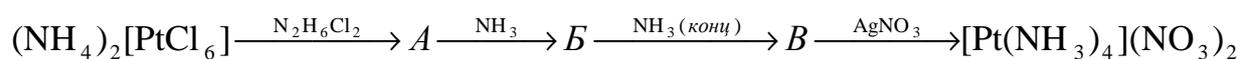
#### Вопросы:

Напишите уравнения реакций всех указанных превращений. Состав веществ X1, X2, X5, X9 и X10 подтвердите расчетом.

Приведите тривиальное название вещества X1, совпадающее с названием минерала.

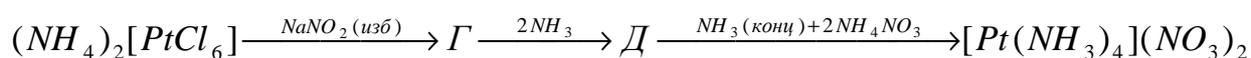
### Задача 10-2

Исходными реагентами для приготовления катализаторов на основе металлической платины чаще всего служат комплексные соединения этого металла. Наибольшее распространение получила платинахлористоводородная кислота  $H_2[PtCl_6]$ . Тем не менее, в случаях, где необходимы катионные комплексы платины, а присутствие хлора нежелательно (он способен отравлять катализатор), часто применяют хорошо растворимый нитрат тетраамминплатины(II)  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ . Его обычно получают по схеме 1:



Сначала аммонийную соль платинахлористоводородной кислоты восстанавливают хлоридом гидразиния (II) и выделяют комплексную соль **A** (52,30 % Pt), в которой атомы платины окружены четырьмя атомами хлора по квадрату. Затем раствор этой соли обрабатывают аммиаком, в результате чего выпадает зеленая соль Магнуса **B** (65,02 % Pt), состоящая из комплексных катионов и комплексных анионов. В дальнейшем её обрабатывают концентрированным раствором аммиака и выделяют соль **B** (58,39 % Pt), из которой обработкой эквивалентным количеством нитрата серебра получают искомое соединение.

Однако для лабораторных нужд существует другой, более удобный и эффективный способ получения искомой соли (схема 2):



В этом случае аммонийную соль кипятят в растворе нитрита натрия, взятом в избытке. Последний выполняет сразу четыре функции: удаляет ион аммония, восстанавливает Pt (IV) до Pt (II), замещает лиганды  $Cl^-$  на  $NO_2^-$  и нейтрализует образующиеся  $H^+$ .

В полученный раствор комплексной соли **G** добавляют аммиак, в результате чего из раствора выпадает осадок соединения **D**. Его отделяют, заливают концентрированным раствором аммиака, добавляют нитрат аммония и нагревают полученную смесь при повышенном давлении (в автоклаве). В результате получают раствор целевого комплекса в аммиаке.

### Задания:

1. Приведите названия промышленных процессов, в которых применяются катализаторы, содержащие металлическую платину (достаточно двух примеров).

2. Установите формулы веществ *A–B* и напишите уравнения реакций, представленных на схеме 1 (4 уравнения).

3. Проиллюстрируйте функции нитрита натрия в процессе получения раствора *Г* (схема 2) с помощью уравнений реакций в ионном виде (4 уравнения). В реакции восстановления (вторая функция) платину можно схематично представить в виде одноатомных катионов.

4. Установите формулы соединений *Г* и *Д*. Напишите уравнение реакции превращения *Г* в *Д*, приведенной на схеме 2.

5. Для комплекса *Д* возможно существование нескольких изомеров, т. е. соединений, аналогичных по составу, но отличающихся по строению (по взаимному расположению лигандов или атомов в лиганде). Это различие отражается и в названиях данных изомеров. Изобразите структурные формулы четырех таких изомеров по их названиям:

- a. транс-динитродиаминоплатина(II);
- b. цис-динитродиаминоплатина(II);
- c. транс-динитритодиаминоплатина(II);
- d. цис-динитритодиаминоплатина(II).

Известно, что комплексные ионы Pt(II) имеют плоское строение. Какой из них является комплексом *Д*?

6. Напишите уравнение реакции превращения *Д* в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ .

7. Нагревание комплексной соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  приводит к ее разложению, сопровождающемуся образованием металлической платины. Напишите уравнение этой реакции.

### Задача 10-3

Два бинарных твердых соединения **X** и **Y**, имеющих в своем составе один и тот же элемент **Z**, по отдельности растворили в воде (выделение газов и образование осадка не наблюдалось). Затем к раствору **Y** постепенно прилили раствор **X** до появления зеленой окраски. При охлаждении из раствора выпали зеленые кристаллы комплексного соединения **N**. Водный раствор **N** при комнатной температуре реагирует с магнием с выделением газа **M** и образованием соли **O**, содержащей такой же анион, что и **N**. Дополнительно известно, что подкисленный серной кислотой раствор соли **O** обесцвечивает бромную воду.

| Вещество         | <b>X</b> | <b>Y</b> | <b>O</b> | <b>N</b> |
|------------------|----------|----------|----------|----------|
| Окраска          | красная  | белая    | зеленая  | зеленая  |
| $\omega(Z)$ , %  | 48,00    | 43,64    | 43,90    | 59,55    |
| $\omega(Mg)$ , % | –        | –        | 10,98    | –        |

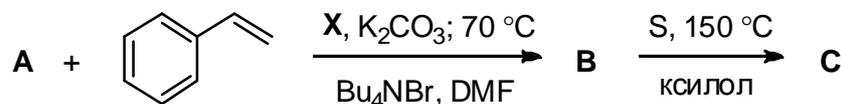
#### **Вопросы:**

1. Определите неизвестные соединения, подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения проведенных реакций и реакцию соли **O** с концентрированной азотной кислотой.

### Задача 10-4

В 2010 г. Нобелевская премия по химии была присуждена Ричарду Хеку, Акире Сузуки и Еичи Негиши за работы, посвященные разработке реакций кросс-сочетания (образования связи C–C с участием арил- или алкенилгалогенидов, не склонных вступать в реакции замещения галогена в обычных условиях, в присутствии катализатора). В реакции Хека эти галогениды реагируют с алкенами ( $RX + CH_2=CHR' \rightarrow (E)-RCH=CHR'$ ), в реакции Сузуки – с арил- или алкенилборонатами ( $RX + R'B(OR'')_2 \rightarrow R-R'$ ), в реакции Негиши – с цинк-органическими соединениями ( $RX + R'ZnX \rightarrow R-R'$ ). Одним из катализаторов, использовавшихся во всех этих реакциях, является соль **X**, содержащая 47,4 % металла и карбоксилат-анион, которая может

существовать в виде тримера. Например, **X** катализирует реакцию тетрабромида **A** ( $\omega_{\text{Br}} = 61,5\%$ ), являющегося производным необычного углеводорода класса циклофанов, со стиролом. Нагревание продукта **B** с серой приводит к углеводороду **C**.



Реагируя с соляной кислотой, **X** дает другую соль, **Y**, содержащую 60,0 % металла, водный раствор которой используется для качественного определения окиси углерода.

1. Определите соли **X** и **Y**.
2. Приведите уравнение реакции **Y** с окисью углерода.
3. Приведите пространственное строение тримера **X**.

Соединение **A** содержит только один тип атомов водорода (в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствует только один сигнал) и три типа атомов углерода в соотношении 2:1:1. Соединение **C**, содержащее 5 типов атомов водорода, в реакции с бромом в присутствии бромида железа (III), в отличие от **A** и **B**, образует только продукты замещения, но не присоединения. Окисление **A** избытком раствора перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к единственному продукту **D**, содержащему два типа атомов водорода в соотношении 2:1. На нейтрализацию 1,328 г соединения **D** требуется 17,15 мл 5 % раствора KOH (плотностью 1,045 г/мл).

4. Определите молекулярную формулу **A**.
5. Напишите структурные формулы веществ **A-D**.

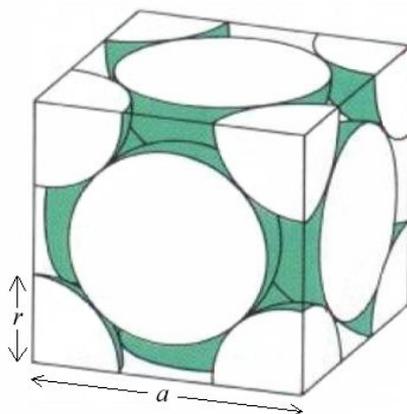
### Задача 10-5

#### Поглощение водорода палладием

Газообразный водород при комнатной температуре хорошо растворим в некоторых металлах, например палладии.

Элементарная ячейка палладия имеет форму куба, она представлена на рисунке. Центры атомов палладия находятся в вершинах и в центрах граней

куба (атомы считаются жесткими шарами). Плотность палладия равна  $12,02 \text{ г/см}^3$ , молярная масса составляет  $106,4 \text{ г/моль}$ .



**1.** Рассчитайте число атомов палладия в элементарной ячейке, длину ребра ячейки ( $a$ ) и радиус атома палладия ( $r$ ) в пм ( $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$ ).

**2.** Считая атомы жёсткими шарами, рассчитайте максимальный радиус атома, который может поместиться в пустоты между атомами палладия в кристаллической решётке.

**3.** Межъядерное расстояние в молекуле  $\text{H}_2$  равно  $74 \text{ пм}$ , а радиус атома  $\text{H}$  равен  $53 \text{ пм}$ . В каком виде – атомарном, молекулярном или обоих – водород находится в кристаллической решётке палладия? Объясните, почему.

**4.** Какое максимальное число атомов водорода может поместиться в элементарной кубической ячейке палладия?

**5.** Сколько объёмов газообразного водорода (в расчёте на  $1 \text{ атм}$  и  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) теоретически может максимально раствориться в одном объёме твёрдого палладия?

**6.** Считая, что между газообразным водородом и водородом, растворённым в палладии, устанавливается равновесие, выведите уравнение зависимости концентрации атомов водорода в палладии от давления газообразного водорода над твёрдым палладием при постоянной температуре.

## ***Одиннадцатый класс***

### **Задача 11-1**

В лаборатории есть смесь трех индивидуальных безводных солей, являющихся карбонатами и/или гидрокарбонатами металлов, один из которых щелочноземельный. Навеску этой смеси массой 0,1 г растворили в воде, а нерастворившийся остаток отфильтровали. На титрование полученного фильтрата (раствор № 1) с метиловым оранжевым в качестве индикатора (титрование с этим индикатором происходит до угольной кислоты) пошло 13,0 мл 0,10 М HCl.

Смесь солей прокалили при 200 °С. Навеску полученной таким образом смеси массой 0,1 г также растворили в воде, а не растворившийся остаток отфильтровали. На титрование фильтрата (раствор № 2) с метиловым оранжевым затратили 14,7 мл 0,10 М HCl.

Если исходную смесь прокалить при 1400 °С, то на титрование раствора 0,1 г полученной смеси после фильтрования (раствор № 3) идет 15,4 мл 0,10 М HCl.

### ***Вопросы:***

1. Найдите мольные доли компонентов исходной смеси.
2. Какой объем титранта пошел бы на титрование профильтрованного раствора навески исходной смеси массой 0,1 г после ее прокаливании при 200 °С (раствор № 4)? При 1400 °С (раствор № 5)?
3. Упорядочьте по возрастанию рН все пронумерованные растворы (№ 1–№ 5), считая, что смеси были растворены в равных объемах 10 мл.

Ответ представьте в виде таблицы:

| № вопроса |                                  | Ответы                |                        |  |
|-----------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|--|
|           |                                  |                       |                        |  |
| 1         | Мольные доли компонентов, %:     |                       |                        |  |
| 2         | Объемы титрантов, мл:            | Раствор № 4 (200 °С): | Раствор № 5 (1400 °С): |  |
| 3         | Ряд растворов по возрастанию рН: |                       |                        |  |

### Задача 11-2

Простое вещество элемента **X** было получено 26 июня 1886 года в Париже. Автору открытия была присуждена Нобелевская премия по химии 1906 года. Название элемента **X** в переводе с латинского означает «текучий». По распространенности в земной коре **X** стоит на 13 месте среди всех элементов. В природе **X** наиболее часто встречается в форме трех минералов, из которых стоит особо отметить минерал **A**, представляющий собой одно из бинарных соединений **X**. Кроме трех основных минералов **X** содержится в топазе, селлаите.

1. Реакция **A** с концентрированной серной кислотой приводит к образованию газа **B** (промышленное получение **B**), содержащего элемент **X**. Навеску **A** массой 0,5733 г обработали избытком концентрированной серной кислоты при нагревании. Весь выделившийся газ поглотили 1 л воды, пробу получившегося раствора разбавили в 10 раз, в полученной пробе  $pH = 3$ . Константа диссоциации **B** в водном растворе составляет  $6,8 \cdot 10^{-4}$ .

Определите элемент **X**. Напишите формулу простого вещества элемента **X**.

Определите состав минерала **A** и соединения **B**. Ответ обоснуйте.

Напишите уравнение реакции получения **B**.

Почему необходимо тщательно очищать исходные реагенты от **SiO<sub>2</sub>**? Напишите побочные реакции, происходящие в присутствии оксида кремния (IV) в реакционной смеси.

2. Соединения элемента **X** используются в атомной энергетике и в быту.

Приведите по одному примеру соединений **X**, используемых в атомной энергетике и в быту. Укажите, какие свойства веществ определяют их использование.

3. Простое вещество элемента **X** с конца XIX века получали только электролизом. Только в 1986 году К. Кристе провел химический синтез простого вещества. Кристе использовал соединения **Y1** и **Y2**, массовая доля элемента **X** в которых соответственно равна 46,15 % и 43,77 %. Одним из продуктов реакции является соединение **Y3**, которое помимо **X** содержит тот же элемент, что и **Y1**, а массовая доля **X** в нем составляет 50,89 %. **Y2** и **Y3** – бинарные соединения.

Напишите реакцию получения простого вещества элемента **X**, которую использовал Кристе и назовите **Y1**, **Y2** и **Y3**.

Формула для расчета pH:

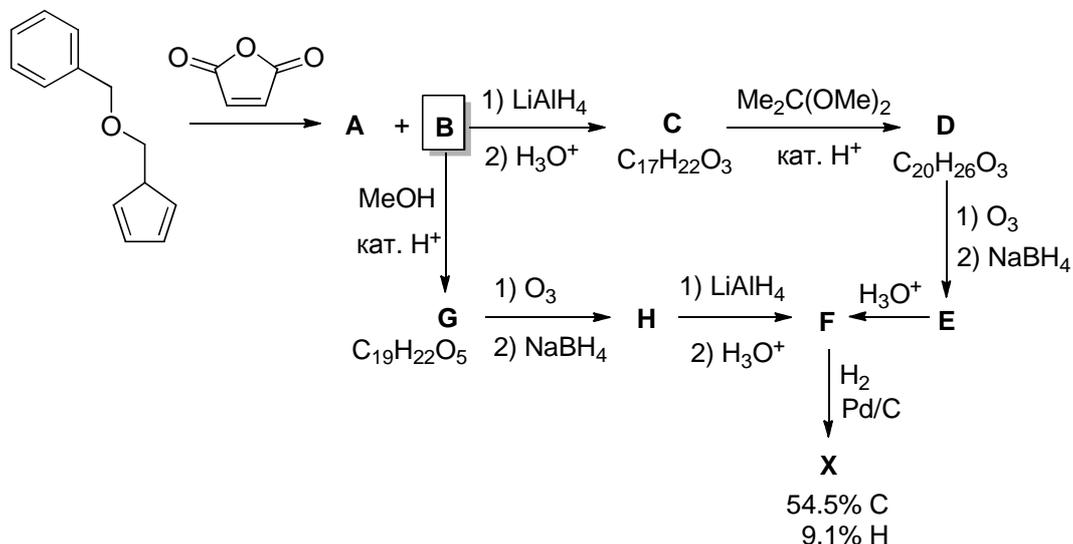
$$\text{pH} = 0,5 \text{p}K_{\text{д}} - 0,5 \lg C$$

$$\text{p}K_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$$

### Задача 11-3

В 1985 г. американские ученые описали высокосимметричное соединение **X**, имеющее всего два типа атомов углерода и три типа атомов водорода. Это соединение синтезировали согласно приведённой ниже схеме. Основной изомер продукта реакции Дильса–Альдера превращали в соединение **G** реакцией с метанолом в присутствии кислотного катализатора. Озонирование **G**, по утверждению авторов, давало после обработки озонида боргидридом натрия соединение **H**, которое далее превращали в **F**, а из него получали целевой продукт **X**. Поскольку в этой работе не было приведено никаких физико-химических характеристик **F-H** и **X**, в 2013 г. французские ученые изучили этот синтез более тщательно и нашли, что в описанных условиях вместо **H** получается трициклическое соединение (**I**,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ ), которое, впрочем, при восстановлении алюмогидридом лития (и последующей нейтрализации) дает то

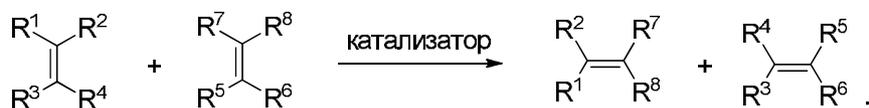
же соединение **F**, которое в описанных ранее условиях превращается в **X**. Французские ученые предложили модифицированную схему синтеза **X**, согласно которой **B** сперва восстанавливают алюмогидридом лития до соединения **C**. Последующие стадии приведены на схеме ниже.



Изобразите структурные формулы соединений **A–I** и **X**.

### Задача 11-4

В 2005 г. Нобелевской премии по химии были удостоены Ив Шовен, Роберт Граббс и Ричард Шрок за исследования реакции метатезиса алкенов, в том числе разработку высокоэффективных катализаторов на основе карбеновых комплексов молибдена и рутения (катализаторы Шрока и Граббса, соответственно). Результатом этой реакции является перераспределение заместителей при C=C-связях алкенов в соответствии со схемой:

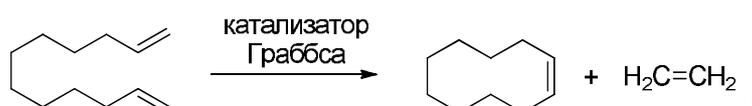


Реакция метатезиса алкенов является термодинамически обратимой.

1. Определите состав равновесной смеси для реакции метатезиса пропена при 298 К, используя приведённые в таблице термодинамические данные и уравнение  $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$ . Считайте, что в реакции образуется только *транс*-изомер бутена-2.

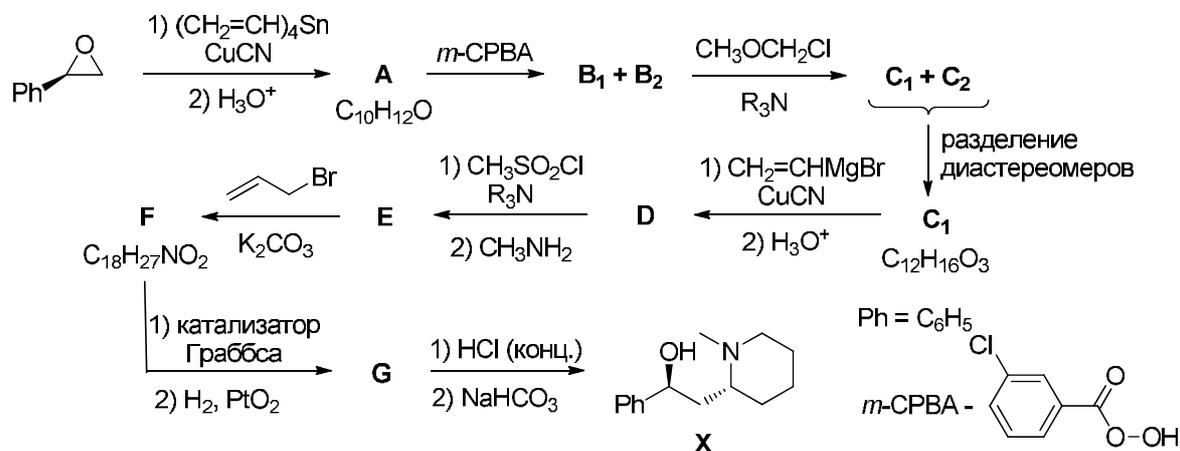
| Вещество                            | Этен  | Пропен | Транс-бутен-2 |
|-------------------------------------|-------|--------|---------------|
| $\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль | 68,14 | 62,70  | 62,94         |

В синтезе лекарственных препаратов и природных соединений особую роль играет реакция метатезиса с образованием цикла (Ring Closing Metathesis, RCM), позволяющая эффективно получать циклы самых разных размеров, в том числе макроциклы. Ниже приведена схема RCM-реакции на примере додекадиена-1,11:



2. Объясните, почему в этой реакции удаётся достичь высокой селективности образования целевого продукта, несмотря на возможность протекания обратной реакции.

В 2004 г. корейские учёные использовали реакцию метатезиса с образованием цикла для стереоселективного синтеза алкалоида (+)-аллоседамина (X).



3. Приведите структурные формулы соединений A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, D–G. Учтите, что B<sub>1</sub>/B<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> – пары диастереомеров, при этом в молекулах B<sub>1</sub> и C<sub>1</sub> один хиральный центр имеет R-конфигурацию, а другой – S-конфигурацию.

**Внимание!** Полный балл ставится за структуры с правильно указанной стереохимией. Если стереохимия отсутствует или приведена неправильно, структура оценивается неполным баллом.

### Задача 11-5

#### Кинетика и термодинамика дегидрирования этана

Одним из важнейших продуктов промышленного органического синтеза является углеводород этилен, мировое производство которого составляет около 150 млн тонн в год. В ряде стран основным промышленным способом получения этого вещества служит реакция дегидрирования этана:

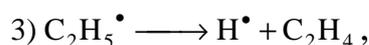
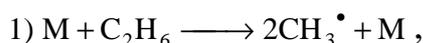


Реакцию обычно проводят на катализаторе Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 550–650 °С и давлении 0.05 МПа; к этану, как правило, добавляют газообразный азот. Выход этилена в этих условиях составляет около 30 %.

Термодинамические характеристики этого процесса, измеренные при температуре 600 °С, составляют  $\Delta_r H^\circ = 148.3$  кДж/моль,  $\Delta_r S^\circ = 141.7$  Дж/(моль·К).

1. Используя приведённые выше данные, объясните (качественно, т. е. не проводя расчётов), как повлияет на выход этилена: а) уменьшение давления; б) уменьшение температуры.

Реакция дегидрирования этана может протекать и в отсутствие катализатора, хотя, конечно, такой способ проведения реакции не используется в химической промышленности. Для некаталитического дегидрирования этана в 1939 году был предложен следующий цепной механизм:



где М – любая из частиц, присутствующих в газовой смеси.

2. В неразветвлённых цепных радикальных процессах элементарные реакции подразделяют на стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи. Укажите, к какому типу относится каждая из стадий 1–5.

3. Какая из стадий характеризуется наибольшей, а какая – наименьшей энергией активации? Объясните.

Теоретический анализ этого механизма позволил получить следующее выражение для скорости образования этилена:

$$W = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{эфф} \sqrt{[C_2H_6][M]}.$$

Экспериментально было определено, что  $k_{эфф} = 5.54 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4. Определите порядок реакции по этану: а) при малых степенях превращения этана; б) при больших степенях превращения или при сильном разбавлении азотом.

Предварительно вакуумированный реактор объёмом 250 мл заполнили газообразным этаном при комнатной температуре, после чего реактор быстро нагрели до температуры  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Начальное давление этана при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  составляло 0.361 бар.

5. Рассчитайте парциальные давления (в барах) этана, этилена и водорода: а) через 2 минуты после начала реакции; б) после достижения равновесия.

6. Сравним каталитическое и некаталитическое дегидрирование этана. В таблице приведены некоторые физико-химические параметры реакции. Под каждым параметром поставьте один из знаков: **плюс**, если катализатор влияет на этот параметр (при прочих равных условиях), **минус**, если не влияет, и **знак вопроса**, если в задаче не хватает данных для однозначного ответа.

| $\Delta_r H^\circ$ | $K_p$ | Кинетический порядок по этану | Константа скорости | Равновесный выход этилена | Выход этилена через 2 мин |
|--------------------|-------|-------------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
|                    |       |                               |                    |                           |                           |

**Справочная информация:**

1) Уравнение кинетической кривой для реакции первого порядка:  $[A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt)$ .

2)  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ .

3) Связь энергии Гиббса и константы равновесия реакции:  $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$ .

4) Универсальная газовая постоянная  $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .