

Решения заданий 1 теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Курамшин Б.К.)

1. **Алена – лжец**, так как противоречит сама себе в первой реплике (заявляя, что X хорошо растворим при любых pH) и в следующей (когда говорит, что X не растворяется в соляной кислоте при кипячении).

Значит, оба утверждения в скобках являются неверными. Это означает, что X растворим по крайней мере в соляной кислоте. Кроме того, неверным является утверждение «в X элементов-металлов не меньше двух». Значит, в X только 1 элемент-металл, и именно он обуславливает цвет пламени (по версии Игоря – яблочно-зеленый, Олега – фиолетовый).

Допустим, что Олег – рыцарь. Тогда X – соль калия, состоящая из трех элементов, растворимая в щелочах и, как установлено ранее, в соляной кислоте. Однако утверждение « X хорошо растворимо при любых pH » неверно (т.к. его автор – Алена, лжец), значит, X без добавления кислот или щелочей нерастворим. Обратите внимание – это не значит, что среда нейтральная, например, чистый силикат калия или хлорид железа растворимы сами по себе, а вот при pH 7 выпадет осадок. Нерастворимые в воде трехэлементные соли калия – перхлорат, $K_2[PtCl_6]$ но их растворимость не увеличивается в щелочной среде, а при прокаливании масса твердой фазы не может увеличиваться. Значит, если Алена лжец, то и **Олег – лжец**.

Тогда **Игорь – рыцарь**.

2. Итак, суммирую высказывания Игоря и некоторые неверные факты из высказываний Алены и Олега, можно следующим образом описать X .

- 1) X состоит из 4 элементов;
- 2) при прокаливании масса X немного уменьшается, твердый остаток состоит из 3 элементов;
- 3) X содержит атомы только 1 металла, окрашивающего пламя в яблочно-зеленый цвет;

- 4) **X** нерастворимо в воде;
 5) **X** растворимо в соляной кислоте (по крайней мере при кипячении);
 6) в серной кислоте **X** превращается в другое нерастворимое вещество той же массы.

По цвету пламени и нерастворимости сульфата однозначно можно определить катион **X** – это барий.

Анион **X** состоит из 3 элементов, а при прокаливании масса **X** уменьшается с образованием трехэлементного вещества. Это говорит о том, что **X** – кислая соль.

Кислая соль, нерастворимая в воде, которая при превращении в сульфат бария не изменяет массы, должна содержать анион с молярной массой 96 г/моль (в случае двухзарядного аниона). Единственный анион кислой соли с такой массой – гидрофосфат: $1 + 31 + 64 = 96$ г/моль.

Значит, **X** – BaHPO_4 .

Уравнения реакций:

- 1) разложение при нагревании: $2\text{BaHPO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
 2) взаимодействие с серной кислотой: $\text{BaHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$

Других верно описанных реакций в диалоге нет.

3. В растворе фосфорной кислоты **X** растворится (по первой ступени она заметно сильнее, чем по второй):



Андрей – рыцарь.

Система оценивания:

1	Верно определенные лжецы и рыцари – по 2 балла	6 баллов
2	Катион вещества X – 3 балла, анион – 3 балла 2 реакции по 2 балла	10 баллов
3	Андрей – рыцарь – 2 балла Уравнение реакции – 2 балла	4 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2 (автор: Седов И.А.)

1, 2. Задачу можно решить совершенно разными способами. В приведенном ниже решении мы будем исходить из того, что ничего не знаем об истории открытия элементов и опираемся только на их физические и химические свойства.

Прежде всего отметим, что масса фторида, получаемого окислением 1 г элемента, равна $(M+19n)/M=1+19 n/M$, где M – атомная масса элементов, n – число атомов фтора, приходящихся на 1 атом элемента во фториде. Поэтому массы фторидов (и аналогичным образом оксидов) возрастают в порядке, обратном возрастанию отношений M/n , т.е. эквивалентов.

Эквиваленты в реакции со фтором возрастают в ряду: $1 < 8 < 3 < 10 < 7 < 2 < 9 < 4 < 6 < 5$. Эквиваленты в реакции с кислородом возрастают в ряду: $1 < 8 < 6 < 3 < 10 < 5 < 7 < 2 < 9 < 4$.

Обращают на себя внимание элементы 5 и 6. Они имеют низкую температуру плавления и плотность, большой атомный радиус. Кроме того, эквиваленты всех остальных элементов для реакций со фтором и кислородом изменяются в одном и том же порядке, а у 5 и 6 эквиваленты для реакции со фтором выше, чем с кислородом. Кислород обычно не окисляет элементы до более высокой степени окисления, чем фтор, однако щелочные металлы за исключением лития при сгорании образуют пероксиды или надпероксиды, поэтому эквивалент снижается в 2 или 4 раза по сравнению с оксидами. Итак, 5 и 6 – щелочные металлы, причем высокие по сравнению с другими элементами значения атомных радиусов и эквивалентов в реакции со фтором дают возможность полагать, что 5 – Cs, 6 – Rb. Отметим, что среди оставшихся элементов нет s-элементов и элементов с максимально возможной степенью окисления +1.

Обратим внимание на то, что атомная масса элемента 7 ниже, чем у цезия, но его эквивалент в реакции с кислородом выше, чем у цезия, а у элемента 4 выше чем у 7, при том что его атомная масса ниже, чем у 7. Вероятнее всего, элемент 7 окисляется кислородом до степени окисления +3, а элемент 4 – до +2. Значит, 4 – Cd, а 7 (с большей атомной массой) – In. Элемент 3 имеет

атомную массу и эквивалент в реакции с кислородом между рубидием и цезием, значит, он окисляется до степени окисления +4, а так как его атомная масса меньше, чем у кадмия, то это Zr.

Среди оставшихся элементов больше нет элементов с максимальной возможной степенью окисления меньше +4. Эквивалент элемента 10 лежит в промежутке между цезием и цирконием (от 22,8 до 33,2), а атомная масса выше, чем у цезия. Если он окисляется кислородом до степени окисления +5, то его атомная масса лежит в пределах 133–166 – элементов с такими свойствами нет. Если он окисляется до степени окисления +6, диапазон возможных атомных масс составляет 137–199, сюда попадают W и Re. Для +7 подходит только Re. Прежде чем сделать выбор, рассмотрим элементы 9 и 2 с еще большими атомными массами и эквивалентами. Из условия следует, что элемент 2 открыт раньше многих других элементов, а потому он не может быть искусственно полученным. Окисляться кислородом до +4 и выше из встречающихся в природе элементов с атомной массой больше, чем у рения, могут только Th, Pa и U. Однако эквивалент тория при окислении кислородом до Th+4 (58) больше эквивалента кадмия (56), и он не подходит. Значит, 2 – U, 9 – Pa. Уран проявляет максимальную степень окисления +6, поэтому элемент 10 может быть только рением Re.

Теперь известно, что 1 и 8 – p-элементы 2–4 периодов с максимальными степенями окисления +4 и +5. Они не могут быть газами судя по плотности и температуре плавления. Легкоплавкий элемент 1 – P. Другой элемент 8 с большей атомной массой и максимальной степенью окисления +4 – Ge (названный в честь Германии).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Элемент	P	U	Zr	Cd	Cs	Rb	In	Ge	Pa	Re
Оксид	P ₂ O ₅	U ₃ O ₈	ZrO ₂	CdO	CsO ₂	RbO ₂	In ₂ O ₃	GeO ₂	Pa ₂ O ₅	Re ₂ O ₇
Фторид	PF ₅	UF ₆	ZrF ₄	CdF ₂	CsF	RbF	InF ₃	GeF ₄	PaF ₅	ReF ₇ или ReF ₆

3. Последними элементами, открытыми в Германии, являются искусственно полученные элементы от 107-го до 112-го: Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn. Они были синтезированы на ускорителе в городе Дармштадт, в честь которого получил название элемент дармштадтий (Ds).



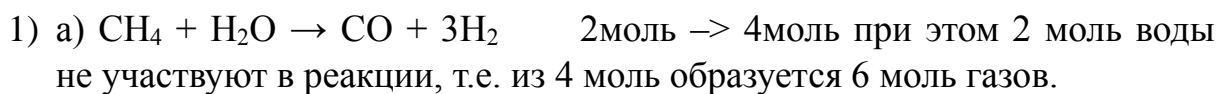
$4\text{Cs} + \text{Ge} = \text{Cs}_4\text{Ge}$, $3\text{Cd} + 2\text{P} = \text{Cd}_3\text{P}_2$ и другие комбинации реакций металлов с германием и фосфором

Система оценивания:

1.	По 1 баллу за каждое верное соответствие номера и элемента	10 баллов
2.	По 0.3 балла за каждую формулу из 20 перечисленных <i>засчитываются даже если перепутан номер элемента</i>	6 баллов
3.	По 0.25 балла за каждый верный символ элемента, 0.5 балла за название города	2 балла
4.	По 1 баллу за уравнения реакций	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-3 (автор: Долженко В.Д.)

На входе в реактор 1 поток газа равен $80+240$ моль/с, на выходе – 480 моль/л, т.е. $480/(240+80) = 1.5$, значит при нагревании смеси воды и метана число моль газа увеличивается в 1.5 раза.



б) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 3моль \rightarrow 5моль, а с учетом избытка 1 моль воды – из 4 моль образуется 6 моль, т.е. по количествам вещества оба процесса удовлетворяют условию. Однако, молекулы H_2 и CO_2 неполярные, а по условию в смеси газов присутствует только один из них, значит протекает реакция а.

В реакторе 2 только кислород может вступать в реакцию:



Еще одна реакция, которая требует катализатора и протекает

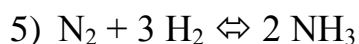
без изменения количества вещества, это реакция угарного газа с водой:



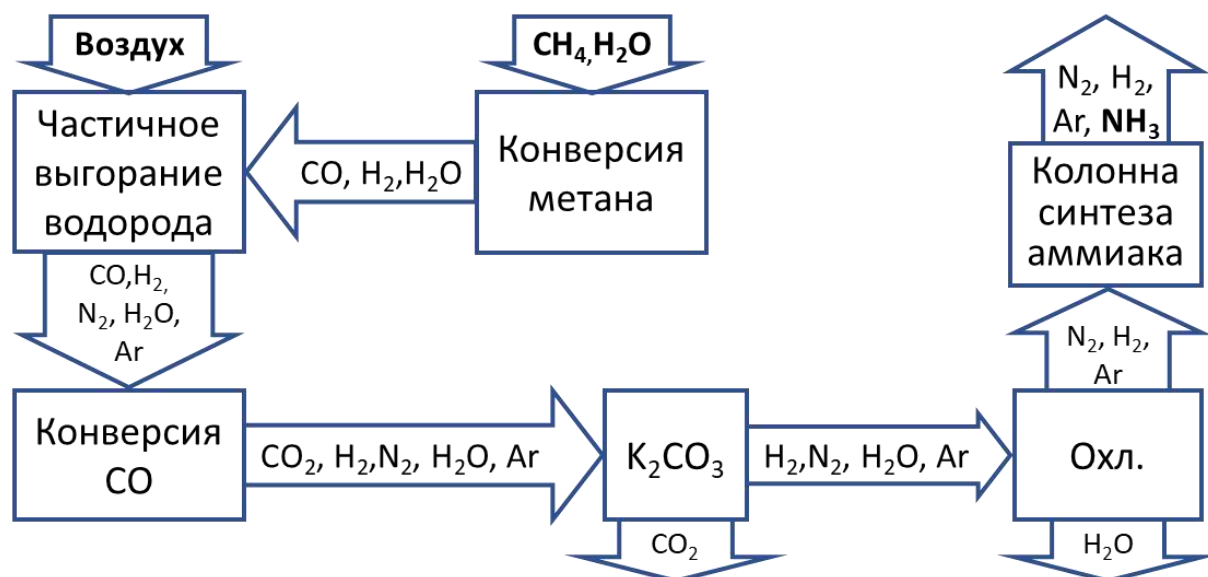
Водный раствор карбоната калия под высоким давлением поглощает углекислый газ:



При охлаждении газовой смеси вода конденсируется и остается только 3 компонента: азот (N_2), водород (H_2) и аргон (Ar). Указанная смесь под большим давлением поступает в реактор, где протекает реакция:



Причем в реакторе в лучшем случае достигается равновесие, реакция протекает неполностью.



Вычислим потоки газов:

а) При условии, что реакции протекают количественно, в первом реакторе вода находится в избытке, а количество угарного газа определяется потоком метана, поток CO равен потоку метана, т.е. 80 моль/с. На 1 моль метана образуется 3 моль водорода, т.е. поток водорода 240 моль/с.

б) Воздух содержит 21 % кислорода, т.е. поток кислорода составляет $0.21 \cdot 115 = 24.15$ моль/с, аналогично потоки азота и аргона составляют: 89.7 моль/с и 1.15 моль/с, соответственно.

Водород с кислородом реагируют в соотношении 2 : 1, т.е. поток водорода

снижается на 48.3 моль/с , поток воды возрастает на 48.3 моль/с , а поток кислорода падает до нуля.

в) При реакции CO с водой поток воды уменьшается, а углекислого газа и водорода возрастает на 80 моль/с .

г) В реакторе 3 происходит поглощение CO₂, потоки других газов можно считать неизменными. При охлаждении большая часть воды конденсируется, а при осушении поток воды снижается до 0.

В таблице приведены потоки газов между «реакторами» в моль/с :

Газ	а	б	в	г
CO	80	80		
H ₂ O	160	208.3	128.3	
H ₂	240	191.7	271.7	271.7
N ₂		89.7	89.7	89.7
Ar		1.15	1.15	1.15
CO ₂			80	

На вход в реактор 5 в секунду поступает $271.7 + 89.7 + 1.15 = 362.55 \text{ моль}$ газовой смеси, а на выходе $\frac{pV}{RT} = \frac{1.8 \cdot 10^7 \cdot 103 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 707} = 315.41 \text{ моль}$.

Согласно уравнению *p-ции 5* разность ($362.55 - 315.41 = 47.14 \text{ моль}$) соответствует числу моль аммиака, выходящему из реактора в секунду.

Если поток аммиака составляет 47.14 моль/с , то азота $89.7 - 23.57 \approx 66.13 \text{ моль/с}$, а водорода $271.7 - 70.71 = 200.9 \text{ моль/с}$, поток аргона не изменяется.

Мольные доли газов в итоговой смеси могут вычислены как скорости потока газа, отнесенные к общей скорости:

Газ	Скорость моль/с	Мольная доля, %	T _{кип} , К
H ₂	200.9	63.7	20.2
N ₂	66.13	21.0	77.4
Ar	1.15	0.4	87.3
NH ₃	47.14	14.9	240

При атмосферном давлении температуры кипения приведены в таблице выше. Температуры кипения зависят от энергии межмолекулярных взаимодействий. В жидком аммиаке такое взаимодействие осуществляется за счет водородных связей, а в остальных случаях только за счет дисперсионных

взаимодействий*. Таким образом $T_{пл}(NH_3) \gg \{T_{кип}(N_2), T_{кип}(H_2), T_{кип}(Ar)\}$. Сила дисперсионного взаимодействия зависит от поляризуемости частицы[†], которая в свою очередь зависит от размеров частицы (см. таблицу ниже). Самой маленькой частицей из рассматриваемых является молекула водорода, для водорода следует ожидать самой низкой температуры кипения.

$$\underline{T_{кип}(H_2) < T_{кип}(N_2) \approx T_{кип}(Ar) \ll T_{пл}(NH_3)}.$$

	Ковалентный радиус, пм	Поляризуемость, Å ³
H	31	0.667
N	70	1.10
Ar	106	1.64

3) Из-за различий в температуре кипения аммиака и остальных компонентов смеси удобнее всего отделять его охлаждением смеси, при этом аммиак конденсируется.

В сутки образуется $47.14 \text{ моль/с} \cdot 17 \text{ г/моль} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \approx 69 \text{ тонн}$.

Система оценивания:

1.	Уравнения реакций (1 – 5) по 2 балла	10 баллов
2.	Скорости потоков газов по 1 баллу за «стрелку»	4 балла
2.	Мольные доли газов в итоговой смеси, 4 газа по 0.25 балла Указание, что $T_{кип}(NH_3)$ больше остальных – 1 балл Указание, что $T_{кип}(H_2)$ меньше остальных – 1 балл Указание на водородные связи для аммиака и маленький размер для водорода, как причину – по 0.5 балла	4 балла
3.	Охлаждение, как способ отделения – 1 балл Расчет массы аммиака в сутки – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-4 (автор: Птицын А.Д.)

1. Рассчитаем массу вещества **D**, взятого для синтеза **Y**:

* Дисперсионные – взаимодействия между частицами за счет образования мгновенных диполей.

† Поляризуемость характеризует способность образования диполя нейтральной частицей в электрическом поле. В слабых электрических полях наведённый дипольный момент пропорционален напряжённости электрического поля: $\mu = \alpha e E$, где коэффициент αe – количественная мера поляризуемости.

$$m(\mathbf{D}) = 40 \cdot 0.85 = 34 \text{ г.}$$

При этом образуется 42 г **Y**. Т.е. анализируемая навеска вещества может быть получена из $\frac{34}{42} \cdot 0.4456 = 0.3607$ г вещества **D**. Известно также, что оно превращается в желтый осадок (вещество **C**), который может быть или иодидом или фосфатом серебра.

В случае иодида:

$$\nu(\text{AgI}) = \frac{1.5409}{234.78} = 6.56 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

Тогда молярная масса **D** в расчете на 1 атом иода:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{0.3607}{6.56 \cdot 10^{-3}} = 54.98 \text{ г/моль} < 126.9 \text{ г/моль} = M(\text{I}), \text{ чего не может быть.}$$

В случае фосфата серебра:

$$\nu(\text{P}) = \nu(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{1.5409}{418.58} = 3.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

Тогда молярная масса **D** в расчете на 1 атом фосфора:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{0.3607}{3.68 \cdot 10^{-3}} \approx 98 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует } \mathbf{фосфорной\ кислоте}.$$

Из условия известно, что при нагревании раствора фосфорной кислоты (**D**) образуется вещество **B**, причем потеря массы составляет ~30.6%. Из них 15% - это вода, т.к. раствор 85%-ный, а остальное (15.6%) – потеря воды при разложении фосфорной кислоты, важно понимать что это доля от исходной массы, для того, чтобы вычислить долю от массы фосфорной кислоты необходимо $\frac{0.156}{0.85} = 0.184$. Т.к. молярная масса кислоты составляет 98 г/моль, потеря массы – $0.184 \cdot 98 = 18$ г/моль, что соответствует отщеплению одной молекулы воды с образованием **метафосфорной кислоты** (вещество **B**).

Теперь рассмотрим вещество **X**, которое содержит два элемента третьего периода, один из которых – это фосфор. Второй элемент вводится в виде белого порошка **A**. Вещество **A**, образующееся при прокаливании студенистого осадка, выпадающего при нейтрализации раствора, скорее всего является оксидом кремния или алюминия, т.к. выпадает из щелочного раствора.

Судя по изображению в структуре **X** присутствуют фрагменты $\{\text{Э}_2\text{O}_7\}$ (наличие

кислорода следует из того, что в качестве исходного вещества используют метафосфорную кислоту). Так как для фосфора характерно образование подобного аниона, $\{P_2O_7\}^{4-}$, рассмотрим возможные варианты. Из рисунка не следует стехиометрия, поэтому заряд катиона вычислить из имеющихся данных мы не можем. Количество вещества фосфора в анализируемой навеске **X**:

$$\nu(P) = \nu(Ag_3PO_4) = \frac{2.7697}{418.58} = 6.62 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Рассмотрим оба варианта (кремний и алюминий):

A	$\nu_A = \frac{0.1988}{M(A)}$, ммоль	ν_P / ν_A	$M(X)$, г/моль на 1 моль A	Состав соединения X
SiO ₂	3.31	2.00	202	SiP₂O₇[‡]
Al ₂ O ₃	1.95	3.39	343	–

Определим теперь состав **Y** на основании результатов анализа:

$$\nu(P) = \nu(Ag_3PO_4) = \frac{1.5409}{418.58} = 3.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\nu(Si) = \nu(SiO_2) = \frac{0.1843}{60.084} = 3.07 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Для определения числа атомов кремния и фосфора в формульной единице представим число атомов фосфора в виде $\frac{3.68}{3.07} \cdot n$, где **n** – число атомов кремния. Перебором **n** получаем, что при **n** = 5, $\frac{3.68}{3.07} \cdot n = 5.99$, т.е. на формульную единицу приходится 5 атомов кремния и 6 атомов фосфора. Молярная масса:

$$M(Y) = \frac{0.4456}{3.68 \cdot 10^{-3}} \cdot 6 = 726.5 \text{ г/моль},$$

что соответствует формуле Si₅O(PO₄)₆[§] или Si₅P₆O₂₅.

Вещество **Z** образуется при взаимодействии эквимольных количеств Si₅O(PO₄)₆ и SiO₂, т.е. число атомов фосфора и кремния становится равным, по условию на формульную единицу приходится по одному атому фосфора и

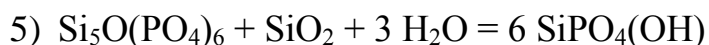
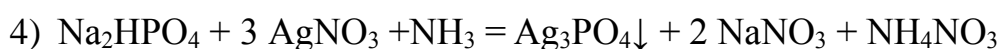
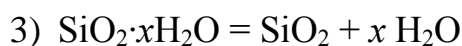
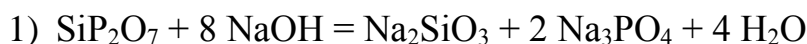
‡ K. Huttner. *Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silikatgläser* // Z. AAC **59**, 216 – 224 (1908)

§ Poojary, D.M., Borade, R.B., Clearfield, A., *Structural characterization of silicon orthophosphate* // Inorg. Chim. Acta **208**, 23 – 29 (1993)

кремния, при этом число атомов кислорода $25+2=27$ не кратно 6, т.е. необходимо добавить 3 молекулы воды (см. уравнение реакции 5) $Z = \text{SiPO}_4(\text{OH})^{**}$.

X	Y	Z	A	B	C	D
SiP_2O_7	$\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	$\text{SiPO}_4(\text{OH})$	SiO_2	HPO_3	Ag_3PO_4	H_3PO_4

2. Уравнения реакций:



4. В структуре вещества **Y** фосфор находится в тетраэдрическом окружении, а кремний и в тетраэдрическом, и в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Это можно понять, если сосчитать количество «концевых» атомов кислорода в фосфатных группах и прибавить валентность атома кислорода: $6 \cdot 3 + 2 = 20$, т.е. в среднем на 1 атом кремния должно приходиться 5 связей, а т.к. в условии предложен выбор между 4 и 6, то половина атомов кремния имеет $kч = 6$, а половина – $kч = 4$.

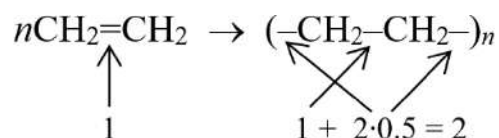
Система оценивания:

1	Элементы Э ₁ и Э ₂ по 1 баллу	2 балла
	Вещества X, Y и Z по 1 балл	3 балла
	Вещества A – D по 1.5 балла	6 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 5 по 1.5 балла	7.5 баллов
3	Координационные число P - 0.5 балла	1.5 балла
	Координационные числа Si – 1 балл	
ИТОГО: 20 баллов		

** L. A. Stearns, T. L. Groy, K. Leinenweber, *High-pressure synthesis and crystal structure of silicon phosphate hydroxide, SiPO₄(OH)* // J. Solid State Chem., **178**, 2594 – 2601 (2005)

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. В ходе реакции полимеризации формально разрывается n связей $C=C$ и образуется $2n$ связей $C-C$:



Из этого следует, что энтальпия реакции полимеризации составит $(588 \cdot n - 332 \cdot 2 \cdot n)/n = -76$ кДж/моль.

2. Выразим энтальпию реакции полимеризации с учётом инициатора через энергии связи:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= n \cdot E(C=C) + E(O-O) - 2 \cdot E(C-O) - (2 \cdot n - 1) \cdot E(C-C) = \\ &= 588n + 188 - 666 - 664n + 332 = -146 - 76n \end{aligned}$$

В расчёте на 1 моль этилена энтальпия составит $(-146 - 76n)/n$. По условию, данное значение не должно отличаться от рассчитанного в пункте 1 более чем на 0.1 %, то есть:

$$\frac{\frac{-146 - 76n}{n} - (-76)}{-76} = 0.001$$

Отсюда $n = 1921$, то есть при степенях полимеризации, превышающих данное значение, вкладом инициатора можно пренебречь.

3. Из текста задачи следует, что полиэтилен – аналог бесконечно длинного алкана. Видно, что энтальпия образования алканов в зависимости от числа атомов углерода линейно растёт. Найдём параметры этой зависимости, решив систему уравнений:

$$\begin{aligned} -84 &= A \cdot 2 + B \\ -105 &= A \cdot 3 + B \\ -126 &= A \cdot 4 + B \end{aligned}$$

Любая пара уравнений даёт параметры $A = -21$ и $B = -42$. Следовательно, для алкана с числом атомов углерода m энтальпия образования составит $(-21 \cdot m - 42)$ кДж/моль. Энтальпия образования в расчёте на фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ составит $(-21 \cdot m - 42) \cdot 2/m$. В случае бесконечно длинной цепи ($m \rightarrow \infty$) имеем:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{(-21 \cdot m - 42) \cdot 2}{m} = -42 \text{ кДж/моль}$$

Это и будет энтальпия образования фрагмента полиэтилена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Энтальпия реакции полимеризации, согласно закону Гесса, составит:

$$-42 - 52.4 = -94.4 \text{ кДж/моль.}$$

4. Из данных таблицы следует, что между энтальпиями испарения и плавления и числом атомов углерода в молекуле углеводорода существуют линейные зависимости, как указано в пункте 3. Найдём коэффициенты этих зависимостей и оценим из этих данных энтальпии плавления и испарения фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ полимерной цепи:

Для энтальпии испарения получим следующую зависимость:

$$\Delta_{\text{исп.}} H^\circ = (4.75m + 2.733).$$

На фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ придётся:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{(4.75 \cdot m + 2.733) \cdot 2}{m} = 9.5 \text{ кДж/моль}$$

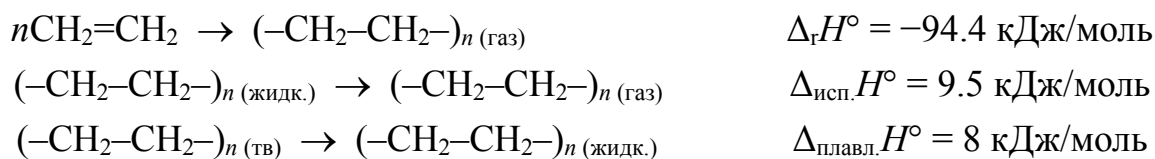
Это будет энтальпия испарения фрагмента полиэтилена.

Для энтальпии плавления получим следующую зависимость:

$$\Delta_{\text{плавл.}} H^\circ = (4m - 11).$$

Для фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ значение составит 8 кДж/моль.

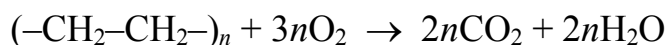
Рассмотрим имеющиеся данные (в расчёте на $n = 1$):



Тогда энтальпия реакции полимеризации с образованием твёрдого полиэтилена составит:

$$-94.4 - 9.5 - 8 = -111.9 \text{ кДж/моль.}$$

5. Молярная масса фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ равна 28 г/моль, следовательно, мольная энтальпия сгорания этого фрагмента составит: $28 \cdot (-46.50) = -1302$ кДж/моль. Запишем реакцию сгорания и воспользуемся законом Гесса, чтобы найти энтальпию образования полиэтилена:



$$\Delta_r H^\circ = 2n \cdot (-393.5) + 2n \cdot (-285.8) - n \cdot x = -1302n.$$

Решив уравнение, получим $x = -56.6$ кДж/моль.

Энтальпия реакции полимеризации составит:

$$-56.6 - 52.4 = -109 \text{ кДж/моль.}$$

6. Энтальпия реакции полимеризации с образованием кристаллического полимера равна -111.9 кДж/моль. В условиях указано, что аморфный полимер можно рассматривать как жидкость. Энтальпия реакции полимеризации с образованием жидкого полимера составит, согласно данным из пункта **4**, $-94.4 - 9.5 = -103.9$ кДж/моль. Полученное из экспериментальных данных значение равно -109 кДж/моль и находится между этими двумя величинами.

Пусть доля кристаллического полимера равна x , а аморфного $(1 - x)$. Тогда

$$-111.9 \cdot x + (-103.9) \cdot (1 - x) = -109.$$

Отсюда получаем, что $x \approx 0.64$, или 64 %.

Система оценивания:

1.	Энтальпия реакции полимеризации	2 балла
2.	Определите значение n	3 балла
3.	Энтальпия образования фрагмента – 2 балла Энтальпия реакции полимеризации – 2 балла	4 балла
4.	Энтальпия испарения фрагмента – 1 балл Энтальпия плавления фрагмента – 1 балл Энтальпия полимеризации с образованием тв. полиэтилена – 2 балла	4 балла
5.	Мольная энтальпия сгорания – 1 балл Уравнение реакции сгорания полиэтилена – 1 балл Энтальпия образования полиэтилена – 2 балла Энтальпия реакции полимеризации – 1 балл	5 баллов
6.	Оценка степени кристалличности	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов