

## Оглавление

<b><i>Девятый класс</i></b>	<b><i>1</i></b>
Решение задачи 9-1 (Дроздов А.А. и Андреев М.Н.) .....	1
Решение задачи 9-2 (Серяков С.А.).....	3
Решение задачи 9-3 (Курамшин Б.К.) .....	5
Решение задачи 9-4 (Сапарбаев Э.С.) .....	9
Решение задачи 9-5 (Сапарбаев Э. С., Каргов С. И. и Еремин В. В.) .....	12
<b><i>Десятый класс</i></b>	<b><i>14</i></b>
Решение задачи 10-1 (Седов И.А.) .....	14
Решение задачи 10-2 (Курамшин Б.К.) .....	15
Решение задачи 10-3 (Серяков С.А.).....	17
Решение задачи 10-4 (Демаков П.А) .....	20
Решение задачи 10-5 (Курамшин Б.К.) .....	22
<b><i>Одиннадцатый класс</i></b>	<b><i>26</i></b>
Решение задачи 11-1 (Курамшин Б.К.) .....	26
Решение задачи 11-2 (Ельняков Д.Д.) .....	29
Решение задачи 11-3 (Сальников О.Г.).....	34
Решение задачи 11-4 (Зима А.М.).....	36
Решение задачи 11-5 (Еремин В.В.) .....	38



## Девятый класс

### Решение задачи 9-1 (Дроздов А.А. и Андреев М.Н.)

1. Первый опыт сообщает нам, что неизвестное вещество устойчиво в инертной атмосфере при температуре равной или меньше 300 °С.

В седьмом опыте иодид X разлагается на фиолетовые пары (йод) и блестящие кристаллы (металл). Таким образом массовая доля йода в X равна 88 %. Пусть формула X –  $MI_n$ , где  $n$  – валентность металла. Составим уравнение:  $127n/(M + 127n) = 0.88$ .

Отсюда:  $M = (127n - 127 \cdot 0.88n)/0.88 = 144.32n - 127n = 17.32n$

$n$	$M$	металл
1	17.32	–
2	34.64	–
3	51.96	Cr
4	69.98	Ga

В опытах 3 и 6 происходит частичное восстановление металла.  $\Delta(m) = 29.33\%$ . В опыте 7 – полное восстановление металла.  $\Delta(m) = 88\%$ . Потеря массы различается ровно в 3 раза:  $88/29.33 = 3$ . Во всех случаях выделяется иод (фиолетовые пары). Это свидетельствует о том, что степень окисления металла равна ТРЕМ.

X – иодид хрома (III)  $CrI_3$ ,  $M(CrI_3) = 51.996 + 3 \cdot 126.9 = 432.7$  г/моль. Пусть масса X = 100 г. Тогда  $n(CrI_3) = 100/432.7 = 0.2311$  моль  $CrI_3$

Зеленый оксид в опыте 2 –  $Cr_2O_3$   $M(Cr_2O_3) = 51.996 \cdot 2 + 3 \cdot 15.999 = 151.989$  г/моль

В восстановительной атмосфере (опыт 3)  $CrI_3$  превращается в  $CrI_2$  (красно-коричневый порошок)

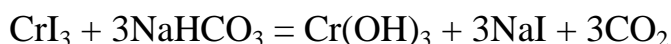
Опыт 4: образуется фиолетовый порошок  $CrCl_3$

Опыт 5:  $CrCl_3$  сублимируется и конденсируется на стенках трубки.

Опыт 6: красно-коричневые кристаллы в лодочке – это  $CrI_2$

№ опыта	Условия опыта	Наблюдения	Уравнение реакции	Расчет $\Delta(m)\%$
1	Ar, 300 °C	Никаких видимых изменений	нет	0
2	O <sub>2</sub> , 300 °C	Выделение фиолетовых паров, зеленый порошок в лодочке	$2\text{CrI}_3 + 3/2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{I}_2\uparrow$	В лодочке Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\Delta(m) = 100 - (0.2311 \cdot 151.989/2) =$ $= 82.4364\text{г} = \mathbf{82.4377 \%}$
3	H <sub>2</sub> , 300 °C	Выделение фиолетовых паров, красно-коричневый порошок в лодочке	$2\text{CrI}_3 + \text{H}_2 = 2\text{CrI}_2 + 2\text{HI}$ $2\text{HI} = \text{H}_2\uparrow + \text{I}_2\uparrow$ или $2\text{CrI}_3 = 2\text{CrI}_2 + \text{I}_2\uparrow$	В лодочке CrI <sub>2</sub> $\Delta(m) = 126.9 \cdot 2 \cdot 0.2311/2 = \mathbf{29.3266 \%}$
4	Cl <sub>2</sub> , 300 °C	Выделение фиолетовых паров, фиолетовый порошок в лодочке	$2\text{CrI}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{I}_2\uparrow$	В лодочке CrCl <sub>3</sub> $\Delta(m) = 3(126.9 - 35.453) \cdot 0.2311 = 63.14\text{г}$ $= \mathbf{63.4002 \%}$
5	Cl <sub>2</sub> , 1150 °C	Выделение фиолетовых паров, образование фиолетовых чешуйчатых кристаллов на стенках реактора	$2\text{CrI}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3\uparrow + 3\text{I}_2\uparrow$	В лодочке ничего не осталось (пары CrCl <sub>3</sub> конденсировались на стенках трубки). $\Delta(m)\% = \mathbf{100 \%}$
6	Ar, 500 °C	Выделение фиолетовых паров, красно-коричневые кристаллы в лодочке	$2\text{CrI}_3 = 2\text{CrI}_2 + \text{I}_2$	В лодочке CrI <sub>2</sub> $\Delta(m) = 100 - 0.2311 \cdot (51.996 + 126.9 \cdot 2) =$ $= 29.3305 \text{ г} = \mathbf{29.3305 \%}$
7	Ar, 1100 °C	Выделение фиолетовых паров, мелкие блестящие кристаллы в лодочке	$2\text{CrI}_3 = 2\text{Cr} + 3\text{I}_2$	В лодочке Cr $\Delta(m) = 100 - 0.2311 \cdot 51.996 =$ $100 - 12 = 88\text{г} = \mathbf{87.9837 \%}$

2. реакция 1 – гидролиз солей, взаимоусиливающих гидролиз друг друга:



реакция 2 – окислительно-восстановительная реакция: окислитель –  $\text{Cl}^{+1}$ ,  
восстановитель –  $\text{Cr}^{+3}$

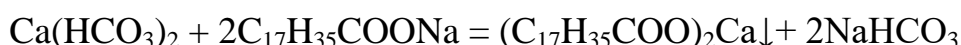
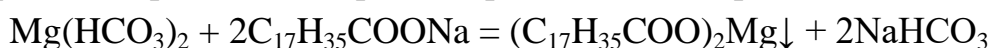


**Система оценивания:**

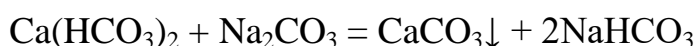
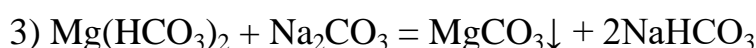
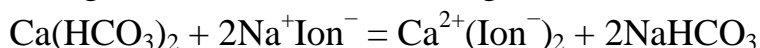
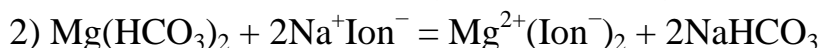
1	Определение вещества X – 2 балла Уравнения реакций с подтверждающими расчетами в 6 опытах по 2.5 балла	17 балла
2	Два уравнения по 1.5 балла	3 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 9-2 (Серяков С.А.)**

1. Уравнения реакций стеарата натрия с солями карбонатной жесткости:



2. Устранение временной жесткости:



3. Количество стеарата натрия в куске мыла  $n = 200\text{г}/306 \text{ г/моль} = 0.6536 \text{ моль}$ .

1) Обозначим искомый объем воды  $V_A$ . По уравнениям реакций, представленным в пункте 1, мыло частично расходуется на взаимодействие с гидрокарбонатами ( $n_1$ ) моль, остаток составляет ( $n_2$ ) моль.

$$n_1 = \{2c(\text{Mg}^{2+}) + 2c(\text{Ca}^{2+})\} \cdot V_A, \quad n_2 = c(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}) \cdot V_A$$

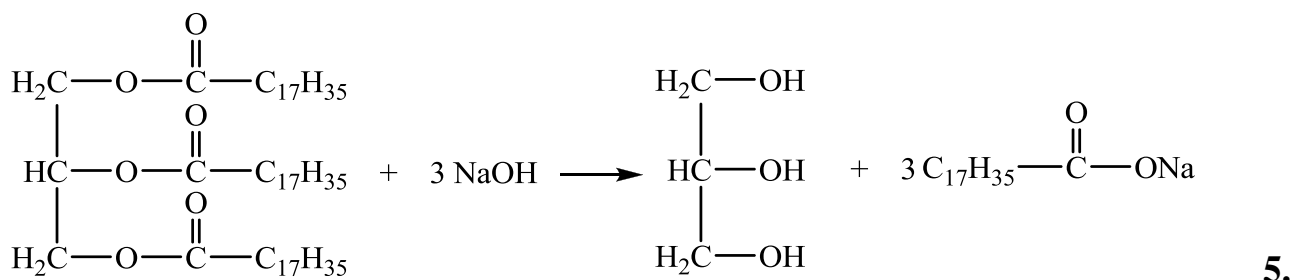
По условию  $n_2 = 0.001 \text{ моль/л}$ . Тогда общее количество составит:

$$n = n_1 + n_2 = \{2c(\text{Mg}^{2+}) + 2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa})\} \cdot V_A;$$

$$V_A = 0.6536 / (2 \cdot 0.0025 + 2 \cdot 0.0025 + 0.001) = 59.4 \text{ л.}$$

2) После кипячения остаточные количества ионов магния и кальция будут составлять 20 % от исходных, то есть  $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+}) = 0.2 \cdot 0.0025 = 0.0005 \text{ моль/л}$ . По аналогичной указанной выше формуле найдем объем воды:  
 $V_B = 0.6536 / (2 \cdot 0.0005 + 2 \cdot 0.0005 + 0.001) = 217.9 \text{ л.}$

4. Уравнение получения мыла из животного жира:

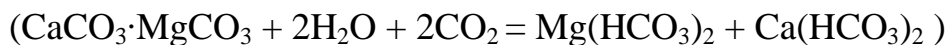
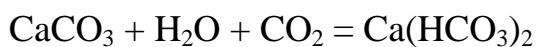
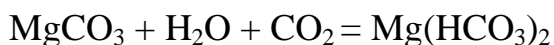


5.

При кипячении  $V = 3$  л воды в чайнике, в осадок выпадают карбонаты кальция и магния. В воде содержится  $0.0025 \cdot 3 \text{ л} = 0.0075$  моль гидрокарбонат ионов, следовательно, в растворе содержится в два раза меньше катионов (катионы кальция и магния двухзарядны). Соотношение катионов в растворе 1:1, значит  $n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) = 0.0075/2 = 0.00375$ . Только 80% карбонатов выпадает в осадок  $n(\text{CaCO}_3) = n(\text{MgCO}_3) = 0.8 \cdot 0.00375 = 0.003$  моль.

$$m = m(\text{CaCO}_3) + m(\text{MgCO}_3) = n \cdot (M(\text{CaCO}_3) + M(\text{MgCO}_3)) = 0.003 \cdot (100 + 84) = 0.052 \text{ г.}$$

6. 1) Подземные воды содержат растворенный  $\text{CO}_2$  и находятся в контакте с различными породами, в том числе с известняком ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломитом ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ). В сезон поступления воды от паводков и дождей происходит растворение этих пород по уравнениям:



2) Карстовые провалы часто возникают в местности, где залегание известняковых (или гипсовых) горизонтов происходит близко к поверхности земли. Строительство приводит к увеличению механической нагрузки (давления) на породу. Согласно принципу Ле-Шателье, система ответит на возрастающее давление путем растворения породы по механизму, описанному выше. В результате число провалов существенно увеличивается. Капитальное строительство запрещено на таких территориях.

3) Во многих регионах России вода содержит довольно много ионов железа. Появление бурой мути при стоянии прозрачной воды на воздухе указывает на выпадение гидроксида железа (III) из раствора, содержащего  $\text{Fe}^{2+}$ , под действием кислорода воздуха:



Двухвалентное железо не придает окраски раствору и не подвергается гидролизу в присутствии гидрокарбонатов, в отличие от трехвалентного.

### Система оценивания

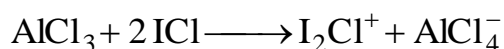
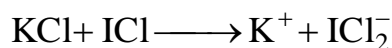
1.	2 уравнения реакций стеарата натрия с гидрокарбонатами кальция и магния – по 1 баллу	2 балла
2.	6 уравнений реакций гидрокарбонатов кальция и магния при устранении жесткости тремя способами – по 1 баллу	6 баллов
3.	Расчет объема воды: 2 пункта по 3 балла	6 баллов
4.	Уравнение реакции получения стеарата натрия	1 балл
5.	Расчет массы осадка	2 балла
6.	Аргументированный ответ: 3 пункта по 1 баллу	3 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

### Решение задачи 9-3 (Курашин Б.К.)

1. Автоионизация  $\text{ICl}$  (исходя из того, что образуются трехатомные ионы):



Хлорид йода может вести себя как донор и как акцептор хлорид-ионов. При реакции с хлоридом калия  $\text{ICl}$  является акцептором хлорид-иона, т. к. катион калия не способен присоединять хлорид-ионы с образованием анионных комплексов. Хлорид алюминия способен присоединять хлорид-ион с образованием  $\text{AlCl}_4^-$ , поэтому при реакции с  $\text{AlCl}_3$  хлорид йода ведет себя как донор хлорид-иона.



2. Если массовая доля хлора в хлориде  $\text{XCl}_n$  равна  $\omega$ , то молярная масса такого хлорида равна

$$M = \frac{35.453n}{\omega} = M_{\text{X}} + 35.453n$$

Тогда молярная масса неизвестного элемента равна

$$M_{\text{X}} = 35.453 \frac{1 - \omega}{\omega} \cdot n$$

Пользуясь таким подходом, получаем:

	<b>A</b>		<b>Б</b>		<b>В</b>	
<b>n</b>	<b>29.72n</b>		<b>6.207n</b>		<b>22.95n</b>	
<b>1</b>	29.72		6.21		22.95	<b>Na</b>
<b>2</b>	59.44	Ni	12.41	~C	45.91	
<b>3</b>	89.15	~Y	18.62	~F	68.86	
<b>4</b>	118.87	<b>Sn</b>	24.83	~Mg	91.82	~Zr
<b>5</b>	148.59		31.04	<b>P</b>	114.77	In
<b>6</b>	178.31	Hf	37.24		137.72	~Ba

Для хлорида **A** находим  $M_x = 29.7n$ . Перебором различных целых  $n$  находим наиболее подходящие варианты при  $n = 6$  ( $\text{HfCl}_6$ ),  $n = 4$  ( $\text{SnCl}_4$ ),  $n = 3$  ( $\text{YCl}_3$ ), при  $n = 2$  ( $\text{NiCl}_2$ ).

По плотности пара можно оценить молярную массу **A**:

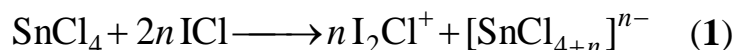
$$\rho \cdot V_M = 9 \cdot 22.4 = 201.6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \text{ т. е. } M_A > 201.6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Hf находится в 4-ой группе, значит для него максимальная степень окисления +4, и  $\text{HfCl}_6$  не существует.  $M_{\text{NiCl}_2} = 129.6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ ,  $M_{\text{YCl}_3} = 195.3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ , ионные соединения, поэтому не летучи.  $M_{\text{SnCl}_4} = 260.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ , т. е. только хлорид олова удовлетворяет условию задачи, значит **A** – **SnCl<sub>4</sub>**.

Аналогично, для **Б**.  $\text{MgCl}_4$ ,  $\text{FCl}_3$  и  $\text{CCl}_2$  существовать не могут, остаётся единственный разумный вариант при  $n = 5$ , т. е. **Б** – **PCl<sub>5</sub>**.

Рассмотрим варианты для **В**.  $\text{InCl}_5$  и  $\text{BaCl}_6$  не могут существовать. Из двух возможных вариантов  $\text{NaCl}$  и  $\text{ZrCl}_4$  хлорид натрия лучше подходит по молярной массе. Значит, **В** – **NaCl**.

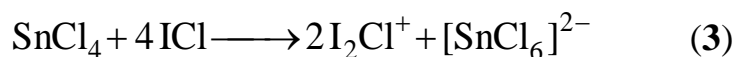
Хлорид олова  $\text{SnCl}_4$  реагирует с хлоридом йода аналогично хлориду алюминия, поэтому можно предположить уравнение реакции в следующем виде:



В случае хлорида натрия уравнение аналогично хлориду калия:



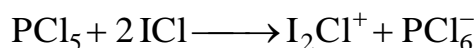
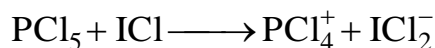
При растворении 0.001 моль хлорида натрия образовалось 0.002 моль ионов. По условию задачи, при растворении хлорида олова их образовалось в 1.5 раза больше, то есть 0.003 моль ионов из 0.001 моль  $\text{SnCl}_4$ . Это возможно при условии  $n = 2$  в уравнении реакции (1):



3.  $\text{PCl}_5$  в реакции с  $\text{ICl}$  может как отдавать, так и присоединять хлорид-

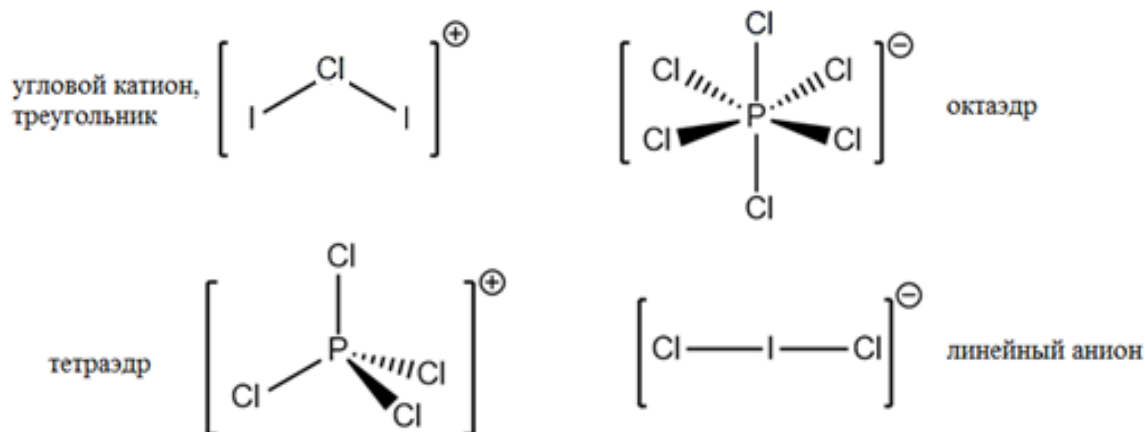


ионы. То есть возможны два варианта взаимодействия:

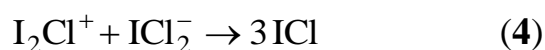


В обоих случаях образуется такое же количество ионов, как в случае хлорида натрия (по 0.002 моль). Поэтому на основании этого факта нам сделать выбор в пользу одного из двух взаимодействий не удастся.

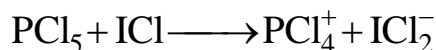
Структурные формулы ионов в продуктах возможных реакций можно определить, используя метод Гиллеспи\*:



4. Раствор **А** содержит ионы  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  и  $\text{I}_2\text{Cl}^+$ . Поскольку при его сливании с раствором **Б** электропроводность уменьшается, то должна происходить реакция, уменьшающая количество диссоциированных ионов в растворе. Такой реакцией может быть только реакция  $\text{I}_2\text{Cl}^+$  с  $\text{ICl}_2^-$ , аналогичная реакции нейтрализации в водных растворах:



Это значит, что в растворе **Б** содержались ионы  $\text{ICl}_2^-$ , то есть реакция  $\text{PCl}_5$  с  $\text{ICl}$  пошла по пути, в котором хлорид фосфора был донором хлорид-иона (первая реакция в п.3). Значит, происходящая в растворе **Б** реакция:



5. В растворе **Б** содержится 0.001 моль ионов  $\text{ICl}_2^-$ . Значит, необходимо добавить 0.001 моль  $\text{I}_2\text{Cl}^+$  в растворе **А**.

Общая масса раствора равна сумме масс хлорида олова и хлорида йода:

$$m = 0.001 \cdot 260.51 + 100 = 100.26 \text{ г.}$$

Объем раствора равен:

\* Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)

$$V = 100.26 : 3.24 = 30.94 \text{ мл} = 3.094 \cdot 10^{-2} \text{ л.}$$

Общее количество  $I_2Cl^+$  равно 0.002 моль, поэтому нам необходимо прилить ровно половину раствора **A** (чтобы добавить 0.001 моль):

$$V_{\text{доб}} = 30.94 : 2 = \mathbf{15.46 \text{ мл.}}$$

Осталось определить концентрацию катиона  $PCl_4^+$  в полученном растворе. Его количество не изменилось: оно равно 0.001 моль. Поскольку плотности исходных и конечного раствора совпадают, то общий объем равен сумме добавленного объема (найден выше – 15.46 мл) и объема раствора **B**.

Общая масса исходного раствора **B** равна сумме масс хлоридов фосфора и йода:

$$m = 0.001 \cdot 208.22 + 100 = 100.21 \text{ г}$$

Объем раствора **B** равен:  $V = 100.21 : 3.24 = 30.93 \text{ мл.}$

Общий объем после добавления раствора **A**:

$$V_{\text{кон}} = 30.93 + 15.46 = 46.39 \text{ мл} = 0.04639 \text{ л.}$$

Концентрация катиона  $PCl_4^+$  в полученном растворе:

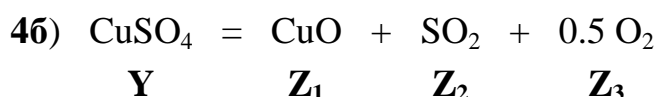
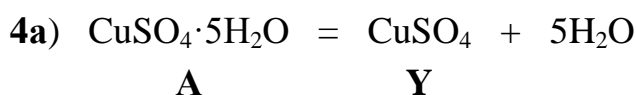
$$C = 0.001 : 0.04639 = \mathbf{0.0216 \text{ М.}}$$

**Система оценивания:**

1.	Уравнение автоионизации и диссоциация $AlCl_3$ , $KCl$ в $ICl$ – по 1 баллу	3 балла
2.	Определение <b>A</b> , <b>B</b> , <b>B</b> – по 1 баллу; реакции ( <b>A</b> и <b>B</b> с $ICl$ ) – по 1 баллу;	5 баллов
3.	2 возможных реакции <b>B</b> с $ICl$ – по 1 баллу; 4 структурные формулы ионов – по 1 баллу;	6 балла
4.	Обоснованный выбор реакции $PCl_5$ с $ICl$ – 2 балла; реакция, приводящая к понижению электропроводности (4) – 2 балл;	4 балла
5.	Необходимый объем раствора <b>A</b> – 1 балл; концентрация катиона – 1 балл.	2 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

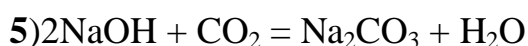
**Решение задачи 9-4 (Сапарбаев Э.С.)**

1. Сначала определим вещество **A**. Металл желто-красного цвета – это медь. Значит, вещество **A** – растворимая соль меди голубого цвета, разлагающаяся при относительно невысокой температуре на белую соль **Y**, и при более высоких температурах – на **Z<sub>1</sub>**, **Z<sub>2</sub>** и **Z<sub>3</sub>**, т. е. **A** – голубой пентагидрат сульфата меди (II),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , **Y** – белый сульфат меди (II). Судя по описанию в условии, **Z<sub>1</sub>** – черный оксид меди (II), **Z<sub>2</sub>** –  $\text{SO}_2$  и **Z<sub>3</sub>** – кислород:



Для того, чтобы определить содержимое **первой колбы**, необходимо определить вещество **B**.

$M(\text{B}) = D \times V_m$ , отсюда  $M(\text{B}) = 44$  г/моль. Этой молярной массе соответствуют газы  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .  $\text{N}_2\text{O}$  не реагирует с растворами щелочей, в то время как  $\text{CO}_2$  с избытком щелочи реагирует с образованием карбоната натрия:



**Содержимое первой колбы – раствор карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).**

Уравнение реакции при добавлении сульфата меди(II):



Помутнение и осадок вызваны образованием нерастворимого зеленого  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  или  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

Обозначив за  $n$  число атомов кислорода, рассчитаем молярную массу **D**. Бинарное вещество **D**, из которого получают содержимое **второй колбы**, содержит 18.93 % кислорода, что соответствует молярной массе  $16n$ .

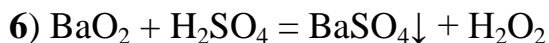
100 % будут соответствовать молярной массе бинарного вещества **D**. Следовательно

$$M(\text{D}) = \frac{100 \times 16n}{18.93} = 84.5n \text{ г/моль}$$

Составим таблицу:

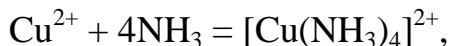
<b>n</b>	Формула кислородного соединения <b>D</b> ( $\text{Э}_x\text{O}_y$ )	$M_{\text{Э}}$ , г/моль	Примечание
<b>1</b>	$\text{ЭO}$	$84.5 - 16 = 68.5$	Элемента с такой $M$ нет.
	$\text{Э}_2\text{O}$	$(84.5 - 16 \cdot 2) / 2 = 34.25$	Элемента с такой $M$ нет.
<b>2</b>	$\text{ЭO}_2$	$84.5 \cdot 2 - 16 \cdot 2 = 137$	Барий
	$\text{Э}_2\text{O}_2$	$(84.5 \cdot 2 - 16 \cdot 2) / 2 = 68.5$	Элемента с такой $M$ нет.

Итак, **D** – **BaO<sub>2</sub>**

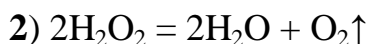


**Содержимое второй колбы – раствор пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), секретный ингредиент – это аммиак (NH<sub>3</sub>).**

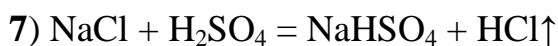
При добавлении к этому раствору сульфата меди (II) образуется комплекс:



который катализирует разложение перекиси водорода, в результате чего происходит бурная реакция с выделением большого количества кислорода:

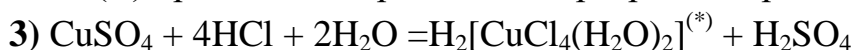


Содержимое третьей колбы – насыщенный раствор вещества **C**, которое можно получить взаимодействием концентрированного купоросного масла – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с NaCl:



**Содержимым третьей колбы** является насыщенный раствор хлороводорода (**HCl**).

Взаимодействие избытка соляной кислоты с небольшим количеством сульфата меди(II) приводит к образованию прозрачного раствора зеленого цвета:



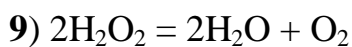
**2. Фиолетово-черный порошок E**, при растворении которого в воде получили фиолетовый раствор, – это **KMnO<sub>4</sub>**.

**Содержимое первой пробирки** у Гарри и Рона аналогично содержимому *второй колбы* в опытах профессора, т. е. в ней находится **перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**.

Перманганат калия окисляет перекись с образованием кислорода:



Образующийся оксид марганца(IV) катализирует разложение перекиси с бурным газовыделением:



Содержимое **второй** пробирки получают пропуская сернистого ангидрида через большой избыток гидроксида калия:



**Содержимое второй пробирки – это раствор сульфита калия (K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и гидроксида калия(KOH) в воде.**

Образующийся в реакции 10 сульфит калия в щелочной среде окисляется перманганатом с образованием зеленого раствора манганата:

---

\* Ионы хлора расположены в вершинах квадрата, вода на больших расстояниях, допустимо: H<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>], однако тетраэдрический комплекс меди [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> имеет оранжевую окраску, в отличие от квадратного.



Для того, чтобы определить содержимое **третьей** пробирки, необходимо определить состав газовой смеси, пропускаемой через раствор гидроксида калия.

Зная плотность газовой смеси по воздуху, можно определить среднюю молярную массу газовой смеси, состоящей из двух оксидов азота:

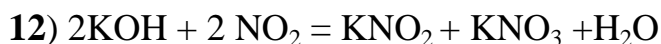
$$M(\text{смеси}) = D(\text{смеси}) \times M(\text{возд}) = 1.310 \times 29 = 38 \text{ г/моль}$$

Зная, что смесь эквимольная, приходим к выводу, что

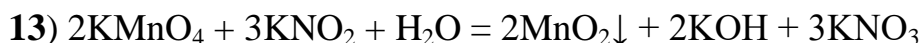
$$M(\text{газа 1}) + M(\text{газа 2}) = 76 \text{ г/моль.}$$

Если одним из оксидов является  $\text{NO}_2$  (46 г/моль), то на молярную массу второго оксида приходится 30 г/моль, что соответствует  $\text{NO}$ ,

В третьей пробирке идет реакция:



Соответственно, из двух веществ в **третьей** пробирке только **нитрит калия** ( $\text{KNO}_2$ ), может реагировать с перманганатом. Поскольку газы пропускали через раствор щелочи до нейтральной среды, то в результате реакции образуется диоксид марганца – нерастворимое вещество коричневого цвета «почва»:

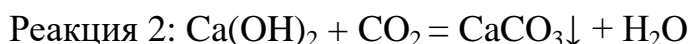
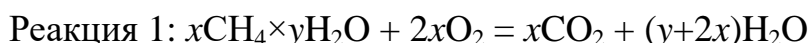


**Система оценивания:**

1.	Определение формулы вещества А	2 балла
2.	Уравнение реакций 1–8 и 10–13 по 1 баллу (уравнения 2 и 9 совпадают)	12 баллов
3.	Содержимое каждой из трех колб и двух пробирок по 1 баллу 1 × 5 (Содержание 2 колбы и пробирки 1 совпадают) (если без расчетов там, где они необходимы, по 0.5 баллов)	5 баллов
	Определение формулы вещества Е	1 балл
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 9-5 (Сапарбаев Э. С., Каргов С. И. и Еремин В. В.)**

**1.**



Осадок массой 8.37 г – это  $\text{CaCO}_3$ . Количество выпавшего  $\text{CaCO}_3$  равно количеству  $\text{CO}_2$ , которое, в свою очередь, равно количеству метана в исходном клатрате:

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4).$$

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{8.37}{100} = 8.37 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

$$m(\text{CH}_4) = 8.37 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \times 16 \text{ г/моль} = 1.34 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) \text{ в клатрате} = 10.00 - 1.34 = 8.66 \text{ г.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.48 \text{ моль.}$$

$$n(\text{CH}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5.75.$$

Простейшая формула:  $\text{CH}_4 \times 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ .

$$M(\text{CH}_4 \times 5.75 \text{ H}_2\text{O}) = 119.5 \text{ г/моль.}$$

Коэффициент, при умножении на который получится истинная формула:

$$956 / 119.5 = 8.$$

Следовательно, молекулярная формула клатрата  $8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}$ .

$$\omega(\text{CH}_4) = \frac{8M(\text{CH}_4)}{M(8\text{CH}_4 \times 46\text{H}_2\text{O})} = \frac{8 \cdot 16}{956} = 0.134 = 13.4 \text{ \%}.$$

$$2. m(\text{формульной единицы } 8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{M(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O})}{N_A} = \frac{956}{6.02 \cdot 10^{23}} =$$

$$1.59 \cdot 10^{-21} \text{ г.}$$

$$V(\text{элементарной ячейки}) = (1.2 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 1.73 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 = 1.73 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3.$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.59 \cdot 10^{-21}}{1.73 \cdot 10^{-21}} = 0.92 \text{ г/см}^3.$$

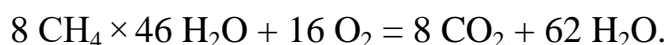
$$m(\text{гидрата}) = 0.92 \cdot 1000 = 920 \text{ г,}$$

$$m(\text{CH}_4) = 920 \cdot 0.134 = 123 \text{ г,}$$

$$V(\text{CH}_4) = \frac{m}{M} \frac{RT}{P} = \frac{123 \cdot 8.314 \cdot 298}{16 \cdot 101.3} = 188 \text{ л.}$$

**3.**

Реакция сгорания  $8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}$ :

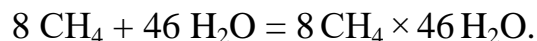


$$Q_{\text{реакции}} = 62 Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 8 Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 16 Q_{\text{обр}}(\text{O}_2) - Q_{\text{обр}}(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}).$$

Тогда

$$Q_{\text{обр}}(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) = 62 Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 8 Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 16 Q_{\text{обр}}(\text{O}_2) - Q_{\text{реакции}} = \\ = 62 \cdot 285.8 + 8 \cdot 393.5 - 16 \cdot 0 - 6690.4 = 14177.2 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция образования  $8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}$  из  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



$$Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{обр}}(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) - 8 Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4) - 46 Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 14177.2 - 8 \cdot 74.8 - 46 \cdot 285.8 = 432 \text{ кДж/моль}.$$

**4.**

Примем общую массу гидрата метана равной  $10^{15}$  т, или  $10^{18}$  кг.

$$m(\text{CH}_4) = m(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) \times \omega(\text{CH}_4) = 1 \cdot 10^{18} \cdot 0.134 = 1.34 \cdot 10^{17} \text{ кг}.$$

$$m(\text{атм}) = 5.1 \cdot 10^{18} \text{ кг}, M(\text{атм}) = 29 \text{ г/моль}.$$

Объёмная доля газа равна его мольной доле:

$$\varphi(\text{CH}_4) = \frac{v(\text{CH}_4)}{v(\text{CH}_4) + v(\text{атм})} = \frac{\frac{1.34 \cdot 10^{17}}{16}}{\frac{1.34 \cdot 10^{17}}{16} + \frac{5.1 \cdot 10^{18}}{29}} = 0.045 = 4.5 \ %.$$

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Запись уравнений реакций (1), (2)	<b>2 балла</b>
	Расчёт молекулярной формулы гидрата метана	<b>3 балла</b>
	Расчёт процентного содержания метана	<b>1 балл</b>
<b>2.</b>	Расчёт плотности	<b>4 балла</b>
	Расчёт отношения объёмов	<b>3 балла</b>
<b>3.</b>	Теплота образования и тепловой эффект реакции	<b>4 балла</b>
<b>4.</b>	Масса чистого метана	<b>1 балл</b>
	Расчёт объёмной доли через объёмы или через моли (расчёт без количества метана в знаменателе – 1 балл из 2)	<b>2 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (Седов И.А.)

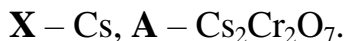
1. Зеркальный налет свидетельствует, что **X** – металл, причем легкоплавкий (плавится при температуре ниже 600 °С). В этой установке можно полностью исключить контакт веществ с воздухом и смазкой шлифов, что необходимо при получении чистых щелочных металлов (группа 1). Другие металлы недостаточно летучи, и/или применение подобных предосторожностей для них нецелесообразно.

2. Оранжевый цвет исходного соединения и образование зеленого оксида в результате реакции говорит о том, что был взят дихромат щелочного металла:

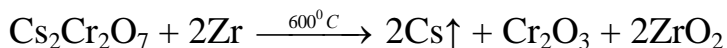


Исходя из этого уравнения, можно определить атомные массы **X** и **B** по приведенным массовым соотношениям:

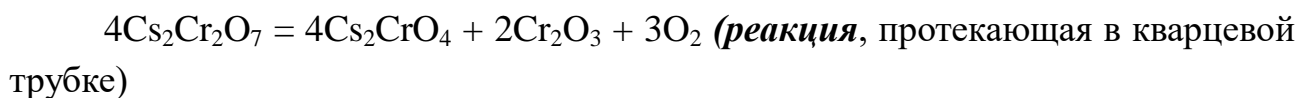
$$M(\mathbf{X}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 2M(\mathbf{X}) = 1.81; M(\mathbf{X}) = 133 \text{ г/моль, что соответствует цезию.}$$



$M(\mathbf{B})/n = 0.69 \cdot 2M(\mathbf{X})/8 = 22.9$  г/моль, что при  $n = 1$  соответствует натрию, при  $n = 3$  (68.8 г/моль) относительно близко к галлию (69.7 г/моль), при  $n = 4$  (91.7 г/моль) – близко к цирконию (91.2 г/моль), при других  $n$  разумных вариантов с учетом степени окисления нет. Однако натрий и галлий легкоплавки и поэтому даже если бы восстановление протекало, в кварцевой трубке оставалась бы жидкость, что противоречит условию. Значит, **B** – Zr.



3. При термическом разложении дихромата цезия в отсутствие или недостаточном количестве восстановителя выделяется кислород:



Кислород реагирует с цезием с образованием оксидов и пероксидов:



Пероксиды и оксиды цезия при нагревании обратимо разлагаются, а поэтому при перегонке загрязненного ими цезия выделяется кислород, который загрязняет также и перегнанный цезий.



Это свойство – способность к фотоэлектронной эмиссии – используется в фотоэлементах.



**Система оценивания:**

1.	За верный ответ	2 балла
2.	За вывод о дихромате – 2 балла, за нахождение <b>В</b> и <b>Х</b> – по 4 балла, за уравнение реакции – 1 балл	11 баллов
3.	За уравнения реакций – два уравнения – по 1.5 балла, за верное объяснение – 1.5 балла	4.5 балла
4.	За уравнение реакции – 2 балла, за применение – 0.5 балла	2.5 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 10-2 (Курамшин Б.К.)**

1. Определим среднюю молярную массу смеси газов после разложения соли **Г**.

$$M_1 = M_{\text{ср.А с Y}} = \frac{mRT}{VP} = \frac{\rho_1 RT}{P} = 47.90 \text{ г/моль}$$

Когда один из компонентов (**Y**) поглотился водой, молярная масса стала равна

$$M_2 = \frac{mRT}{VP} = \frac{\rho_2 RT}{P} = 28.01 \text{ г/моль}$$

Такую молярную массу имеют азот, СО, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и несколько хуже подходит диборан (В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> 27.67 г/моль). Из условия химической инертности **Y** можно сделать вывод, что **Y** = N<sub>2</sub>. Исходя из молярной массы второго компонента, найдем молярную массу **А**. С учетом того, что в исходной смеси газы смешаны в равных количествах  $M_1 = 0.5M(\text{А}) + 0.5M_2$ , значит  $M(\text{А}) = 67.79$  г/моль. Из всех галогенов в **А** может содержаться только фтор или хлор (так как  $M(\text{Br}) > 67.79$ ). Однако хлорида с такой молярной массой не существует.

Возможные варианты фторидов вида XF<sub>n</sub>:

<i>n</i>	<i>M<sub>X</sub></i>	<b>XF<sub>n</sub></b>
1	48.79	~TiF
2	29.79	~PF <sub>2</sub>
3	10.80	BF <sub>3</sub>

Из рассмотренных вариантов может существовать только ВF<sub>3</sub>, кроме того, он лучше всего подходит по молярной массе. Значит, **X** = **В**, **А** = ВF<sub>3</sub>.

В исходном веществе **Г** найдем мольное отношение элементов:

$n(C):n(H) = \frac{37.67}{12.01} : \frac{2.63}{1.008} = 1.20 = 6:5$ , что соответствует наличию фенильного фрагмента в молекуле ( $C_6H_5$ ).

Если в  $\Gamma$  6 атомов углерода (то есть содержится одна фенильная группа), то молярная масса  $\Gamma$  равна  $M = 6 \cdot 12.01 : 0.3767 = 191.9$  г/моль. То есть, на остаток, не содержащий углерода и водорода, приходится  $191.9 - 6 \cdot 12.01 + 5 \cdot 1.008 = 114.80$  г/моль.

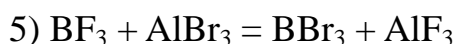
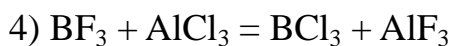
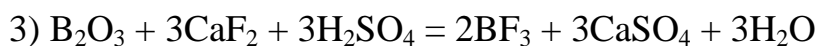
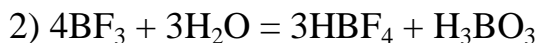
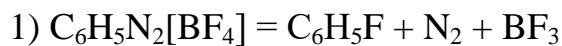
При разложении  $\Gamma$  образуется  $BF_3$  и  $N_2$  в соотношении 1 : 1, их суммарная молярная масса составляет:  $10.811 + 18.998 \cdot 3 + 14.008 \cdot 2 = 95.82$  г/моль,  $114.8 - 95.82 = 18.98$  г/моль.

Итак,  $\Gamma$  имеет формулу  $C_6H_5N_2BF_4$ . Это соль фенилдиазония:  $\Gamma = C_6H_5N_2[BF_4]$ . Разложением этой соли может быть получен чистый  $BF_3$  в лаборатории\*. Если продуктами ее разложения являются  $BF_3$ ,  $N_2$ , то оставшийся продукт разложения  $D$  – это  $C_6H_5F$ .

Второй способ получения фторида бора из его оксида, минерала  $Z$  и серной кислоты – это реакция  $B_2O_3$  с  $CaF_2$  и  $H_2SO_4$ . Таким образом,  $Z = CaF_2$ . Название этого минерала – **флюорит (или плавиновый шпат)**.

Далее, исходя из агрегатных состояний  $B$  (газ) и  $V$  (жидкость), можно понять, что  $B = BCl_3$  и  $V = BBr_3$ .

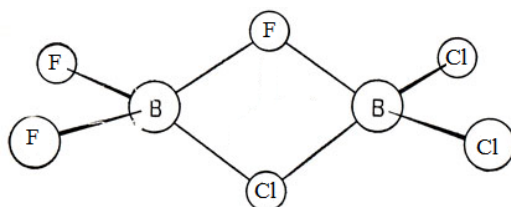
## 2. Уравнения реакций:



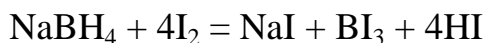
3. Молекулы галогенидов бора содержат в себе одновременно вакантную орбиталь на атоме бора и неподеленные электронные пары на атомах галогена. Вследствие этого обмен галогенами возможен в результате образования промежуточного ассоциата двух молекул, аналогичного по строению димерам хлорида алюминия.

---

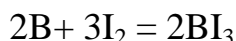
\*D.M. Yost, D. DeVault, T.F. Anderson, E.N. Lassetre // J. Chem. Phys., 1938, V.6., №8 p. 424, doi: 10.1063/1.1750286



4. Чистый иодид бора может быть получен при взаимодействии раствора иода с борогидридом натрия, калия или лития. Уравнение реакции:



или взаимодействием простых веществ при температуре  $900^\circ\text{C}$ :



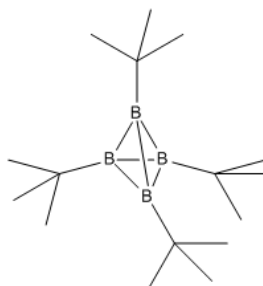
5. Найдем состав **Ж** исходя из массовых долей:

$$n(\text{B}):n(\text{H}) = \frac{81.1}{10.81} : \frac{100 - 81.1}{1.008} = 2:5$$

Соединение с формулой  $\text{B}_2\text{H}_5$  не существует (простейший боран –  $\text{B}_2\text{H}_6$ ), однако существует  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ . Итак, **Ж** =  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ . Значит, в **Е** и **З** по 4 атома бора. Поскольку всего в **Е** 8 атомов, то **Е** =  $\text{B}_4\text{Cl}_4$ .

Для **З** логично предположить формулу  $\text{B}_4\text{Cl}_x(\text{C}_4\text{H}_9)_{4-x}$ . Однако из тетраэдрической симметрии следует, что все заместители в молекуле одинаковы, а значит **З** =  $\text{B}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ .

Структура **З** содержит тетраэдрический кластер  $\text{B}_4$  с 4 одинаковыми заместителями:



**Система оценивания:**

1	Соединения <b>А – Д, У, Z</b> по 1 баллу	7 баллов
2	Реакции 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
3	Структура интермедиата	1 балл
4	Реагенты и реакция	1 балл
5	Соединения <b>Е, Ж, З</b> – по 1 баллу, структура <b>З</b> – 2 балла	5 баллов
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 10-3 (Серяков С.А.)**

1. Поскольку соединения  $\text{A}_n$  бинарные, сумма массовых долей элементов в

составе каждого из них равна 100%, откуда определим массовые доли элементов в составе каждого из веществ:

$$\omega_1 = (100\% + \Delta \omega)/2, \omega_2 = (100\% - \Delta \omega)/2.$$

Вещество	<b>A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>3</sub></b>	<b>A<sub>5</sub></b>	<b>A<sub>6</sub></b>
$\omega_1, \%$	52.6	81.6	59.65	42.5	38.8
$\omega_2, \%$	47.4	18.4	40.35	57.5	61.2

Судя по увеличению массовой доли (2) при озонировании **A<sub>4</sub>**, элемент (2) – кислород. Определим элемент (1). Пусть его валентность в соединении **A<sub>6</sub>** равна  $x$ , тогда его молярная масса в оксиде  $\text{Э}_2\text{O}_x$  составит величину

$$M = (\omega_1 / \omega_2) \cdot 8x = 5.072 \cdot x.$$

$x$	1	2	3	4	5	6	7	8
$M$ г/моль	5.07	10.14 ( <b>B<sup>II</sup></b> )	15.21	20.3	25.36	30.43	<b>35.5 (Cl)</b>	40.5

Жидких и газообразных оксидов бора не известно, поэтому элемент (1) – хлор.

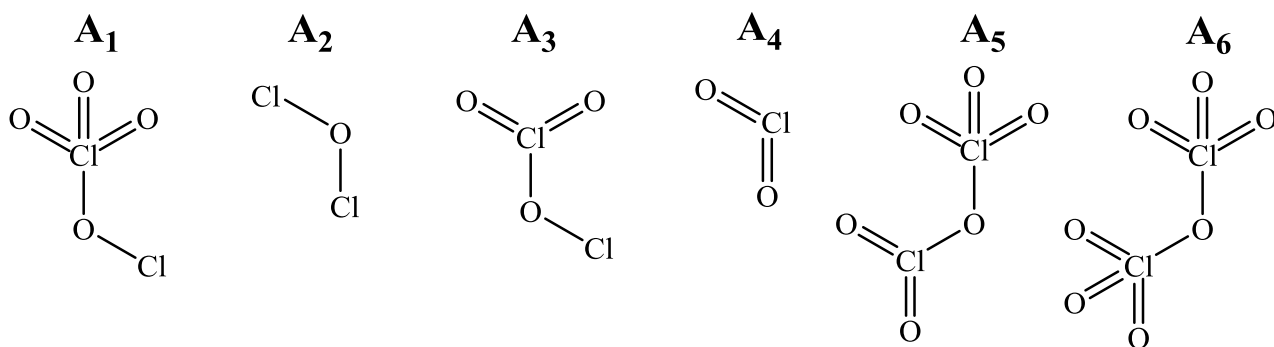
Простейшие формулы веществ (вычислены по массовым долям):

**A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>** =  $\text{ClO}_2$  (реальная формула требует уточнения). **A<sub>2</sub>** =  $\text{Cl}_2\text{O}$ , **A<sub>3</sub>** =  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , **A<sub>5</sub>** =  $\text{ClO}_3$  (реальная формула требует уточнения). **A<sub>6</sub>** =  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ .

Степени окисления +4 и +6 являются нехарактерными для хлора, отвечают наличию неспаренного электрона в его атоме. Возможные причины «нехарактерной» степени окисления – существование молекулы в форме устойчивого радикала, либо «усреднение» состава молекулы (содержащей атомы элемента в двух различных «характерных» степенях окисления) при расчете простейшей формулы. Устойчивый (судя по газообразному состоянию) радикал **A<sub>4</sub>** =  $\text{ClO}_2$ . **A<sub>1</sub>**, исходя из способа получения, отвечает двум различным степеням окисления хлора в своем составе. **A<sub>5</sub>** существует в виде димера (в жидком состоянии)  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ .

Вернемся к схеме получения веществ. Вещество **X**, из которого в одну стадию получают оксид хлора(I), а при взаимодействии с солями серебра дающее продукты замещения металла на галоген – это хлор. При нагревании хлора со щелочью образуется хлорат калия (**KZ** =  $\text{KClO}_3$ ), являющийся ключевым веществом при получении кислородсодержащих соединений хлора. Нагревание последнего без катализатора приводит к перхлорату калия  $\text{KClO}_4$  (**KY**), а вытеснение хлорной кислоты (**HY** =  $\text{HClO}_4$ ) из которого открывает путь к высшему оксиду хлора. Таким образом, **AgY** =  $\text{AgClO}_4$ , **AgZ** =  $\text{AgClO}_3$ . Отсюда становится понятна структура веществ **A<sub>1</sub>** и **A<sub>3</sub>**

Структурные формулы веществ:



Несмотря на то, что молекула  $\text{ClO}_2$  несет неспаренный электрон, её интересной особенностью является полное отсутствие склонности к димеризации даже в жидком и твердом состояниях.

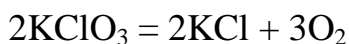
Остальные неизвестные вещества:

$\mathbf{X} = \text{Cl}_2$ ,  $\mathbf{KZ} = \text{KClO}_3$ ,  $\mathbf{KY} = \text{KClO}_4$ ,  $\mathbf{HY} = \text{HClO}_4$ ,  $\mathbf{AgY} = \text{AgClO}_4$ ,  $\mathbf{AgZ} = \text{AgClO}_3$ .

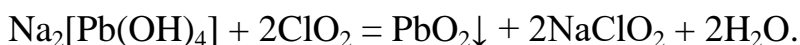
**Уравнения реакций:**

- 1)  $\text{AgClO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Cl}_2\text{O}_4$
- 2)  $2\text{Cl}_2 + 3\text{HgO} = \text{Cl}_2\text{O} + \text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$
- 3)  $\text{AgClO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Cl}_2\text{O}_3$
- 4)  $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{ClO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 6)  $2\text{ClO}_2 + 2\text{O}_3 = \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$
- 7)  $4\text{KClO}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$
- 8)  $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к.})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{HClO}_4 + \text{KHSO}_4$
- 9)  $2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3$

**2.** Примеси в составе  $\text{KClO}_3$  могут выступать катализаторами реакции разложения соли с выделением кислорода, не приводящей к требуемому продукту:



**3.** Уравнение реакции получения  $\text{NaClO}_2$ , используемого для отбеливания бумаги:



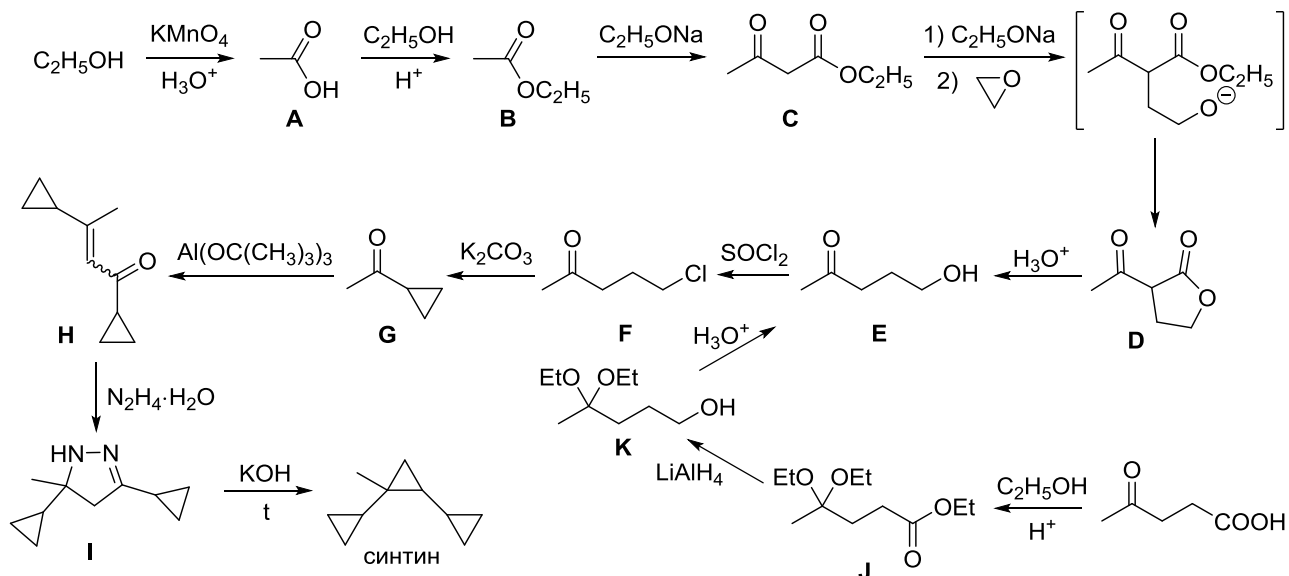
**Система оценивания:**

1	Установление состава бинарных веществ: Вещества $A_1 - A_6$ по 1.5 балла за структурную формулу ( <i>брутто-формула без структурной – по 1 баллу</i> ) Уравнения реакций <b>1 – 9</b> по 1 баллу	<b>18 баллов</b>
2	Уравнение реакции разложения $KClO_3$ в присутствии примесей – 1 балл	<b>1 балл</b>
3	Уравнение реакции получения $NaClO_2$	<b>1 балл</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

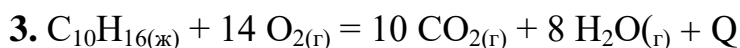
**Решение задачи 10-4 (Демаков П.А)**

1. Последовательность первых трёх стадий – хорошо известный способ получения ацетоуксусного эфира (С,  $C_6H_{10}O_3$ ), который имеет достаточно высокую кислотность и депротонируется основаниями с образованием С-нуклеофила. После присоединения к нему окиси этилена происходит внутримолекулярная переэтерификация с образованием циклического сложного эфира **D**, который называют лактоном Кнунянца. Кислотный гидролиз лактона, сопровождающийся декарбоксилированием 1,3-кетокислоты, приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). Структуру этого соединения можно также определить из второй цепочки: при нагревании избытка этанола с левулиновой кислотой в присутствии кислотного катализатора фрагмент кетона даёт кеталь, а карбоксильная группа превращается в сложноэфирную. При действии на образовавшееся соединение **J** алюмогидридом лития происходит восстановление сложноэфирной группы до спирта, а последующий гидролиз кетала приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). В условии сказано, что превращение **G** в **H** – альдольно-кетоновая конденсация. В отсутствие других реагентов это может быть только конденсация двух одинаковых молекул. Брутто-формула образующегося  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона **H** –  $C_{10}H_{14}O$ , следовательно, брутто-формула **G** –  $C_5H_8O$ . Это помогает сделать вывод, что превращение **E** в **F** – замена  $OH$ -группы на атом хлора, а превращение **F** в **G** идёт с отщеплением  $HCl$ . При этом наличие в синтине сразу трёх фрагментов циклопропана позволяет сделать вывод, что это не 1,2-элиминирование, приводящее к образованию  $C=C$  связи, а 1,3-элиминирование с образованием фрагмента циклопропана. Образование третьего трёхчленного цикла происходит в результате присоединения ненасыщенным кетоном **H** гидразина с образованием пиразолина **I**, при нагревании которого со щёлочью отщепляется молекула  $N_2$  и образуется связь между атомами

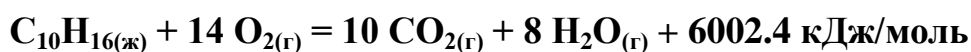
углерода, связанными с атомами азота.



2. Обозначим стандартную теплоту образования *транс*-изомера через  $x$ , тогда соответствующая величина для *цис*-изомера равна  $(x - 2.5)$ . Тогда  $0.44x + 0.56(x - 2.5) = -133.0$ . Отсюда  $x = -131.6$  кДж/моль. А стандартная теплота образования *цис*-изомера равна  $-134.1$  кДж/моль.



$$Q = 8 \times 241.8 + 10 \times 393.5 - (-133.0) = 6002.4 \text{ кДж/моль.}$$



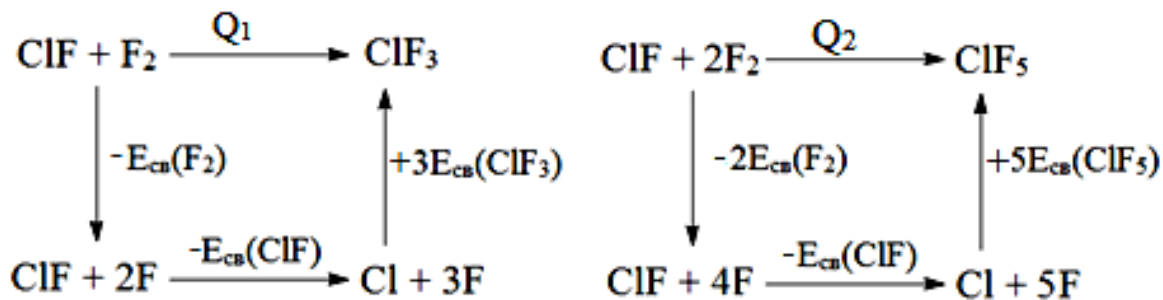
При сгорании 1 кг синтина выделится  $6002.4 \times 1000 / 136 = 44\,135$  кДж/моль.

### Система оценивания:

1.	Структурные формулы А–С по 1 баллу, структурные формулы D–K по 1.5 балла.	15 баллов
2.	Теплота образования каждого изомера – по 1 баллу	2 балла
3.	Уравнение реакции – 1 балл. Определение мольного теплового эффекта сгорания синтина – 1 балл. Расчёт количества теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг синтина – 1 балл.	3 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 10-5 (Курашкин Б.К.)**

1. Для реакций с известными теплотами можно записать следующие термодимические циклы с использованием энергий связей:



Из этих циклов по закону Гесса следуют соотношения:

$$-E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 3E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = Q_1 = 108.58 \text{ кДж/моль}$$

$$-2E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 5E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = Q_2 = 188.20 \text{ кДж/моль}$$

Кроме того, известно, что  $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3)$  больше  $E_{\text{св}}(\text{ClF}_5)$  на 14.2 % (то есть  $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 1.142 E_{\text{св}}(\text{ClF}_5)$ ), но меньше  $E_{\text{св}}(\text{ClF})$  на 31.2% (то есть  $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 0.688 E_{\text{св}}(\text{ClF})$ ). Используя эти соотношения, выразим энергии связей в разных фторидах хлора через энергию связи в ClF:

$$\begin{aligned} E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) &= 0.688 E_{\text{св}}(\text{ClF}), \\ E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) &= \frac{E_{\text{св}}(\text{ClF}_3)}{1.142} = \frac{0.688 E_{\text{св}}(\text{ClF})}{1.142} = 0.6025 E_{\text{св}}(\text{ClF}) \end{aligned}$$

Эти соотношения подставим в уравнения, полученные из закона Гесса, и получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} -E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 3 \cdot 0.688 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 108.58 \\ -2E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 5 \cdot 0.6025 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 188.20 \end{cases}$$
$$\begin{cases} E_{\text{св}}(\text{F}_2) - 1.064 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = -108.58 \\ 2E_{\text{св}}(\text{F}_2) - 2.0125 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = -188.20 \end{cases}$$

После решения системы получаем:  $E_{\text{св}}(\text{F}_2) = 158.2 \text{ кДж/моль}$ ,  
 $E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 250.7 \text{ кДж/моль}$ .

Тогда  $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 0.688 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 172.5 \text{ кДж/моль}$ ,

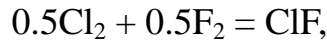
$E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = 0.6025 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 151.1 \text{ кДж/моль}$ .

Итоговый ответ:

$$\begin{aligned} E_{\text{св}}(\text{F}_2) &= 158.2 \text{ кДж/моль,} \\ E_{\text{св}}(\text{ClF}) &= 250.7 \text{ кДж/моль,} \\ E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) &= 172.5 \text{ кДж/моль,} \\ E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) &= 151.1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

2. Изменение теплоты в реакции равно разности суммы энергий образовавшихся связей и суммы энергий разорванных связей. Иначе говоря, для реакции образования ClF:





$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = E_{\text{св}}(\text{ClF}) - 0.5 \cdot (E_{\text{св}}(\text{F}_2) + E_{\text{св}}(\text{Cl}_2))$$

Исходя из уже полученных значений энергий связи, можно рассчитать  $Q_{\text{обр}}(\text{ClF})$ :

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 250.7 - 0.5 \cdot (158.2 + 242.6) = \mathbf{50.3 \text{ кДж/моль}}$$

Далее проще всего воспользоваться известными значениями  $Q_1$  и  $Q_2$ :

$$Q_1 = Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3) - Q_{\text{обр}}(\text{ClF}),$$

значит,

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3) = Q_1 + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 108.58 + 50.3 = \mathbf{158.9 \text{ кДж/моль.}}$$

$$Q_2 = Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5) - Q_{\text{обр}}(\text{ClF}),$$

значит,

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5) = Q_2 + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 188.20 + 50.3 = \mathbf{238.5 \text{ кДж/моль.}}$$

**3.** При увеличении температуры проведения реакции будет увеличиваться равновесный выход ClF (по сравнению с ClF<sub>3</sub> и ClF<sub>5</sub>), поскольку реакции образования ClF<sub>3</sub> и ClF<sub>5</sub> из фтора и ClF экзотермические. Согласно принципу Ле Шателье, при увеличении температуры равновесие реакции смещается в сторону поглощения теплоты (то есть в данном случае в сторону образования ClF).

**4.** Определим начальный состав смеси. Поскольку объем и суммарная масса системы постоянны, то плотность до реакции равна плотности реакционной смеси после реакции, то есть 2.781 г/л. Найдем массу смеси фтора и хлора:

$$m = \rho V = 2.086 \text{ г} = 70.9n(\text{Cl}_2) + 38.0n(\text{F}_2)$$

Найдём суммарное количество газов в исходной смеси из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$n(\text{Cl}_2) + n(\text{F}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{1.502 \cdot 10^5 \cdot 0.75 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 300} = 0.04516 \text{ моль}$$

Из двух полученных уравнений относительно количеств фтора и хлора составляем систему уравнений и решаем ее. Получаем значения  $n(\text{Cl}_2) = \mathbf{0.01124 \text{ моль}}$ ,  $n(\text{F}_2) = \mathbf{0.03392 \text{ моль}}$ . То есть фтора изначально в сосуде было примерно в 3 раза больше, чем хлора.

Теоретически после реакции может остаться как фтор (в случае преимущественного образования низших фторидов), так и хлор (в случае преимущественного образования высших фторидов). Предположим, что после опыта осталось хлор, но не осталось фтора. Запишем для этого случая условие сохранения массы, которое сводится к равенству числа атомов каждого элемента до и после реакции:

$$2n_0(\text{F}_2) = n(\text{ClF}) + 3n(\text{ClF}_3) + 5n(\text{ClF}_5)$$

$$2n_0(\text{Cl}_2) = n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) + 2n(\text{Cl}_2)$$

Поделим первое равенство на второе и преобразуем:

$$\frac{n_0(\text{F}_2)}{n_0(\text{Cl}_2)} = \frac{n(\text{ClF}) + 3n(\text{ClF}_3) + 5n(\text{ClF}_5)}{n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) + 2n(\text{Cl}_2)} = \frac{0.03392}{0.01124} = 3.018$$

$$n(\text{ClF}) + 3n(\text{ClF}_3) + 5n(\text{ClF}_5) = 3.018 \cdot (n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) + 2n(\text{Cl}_2))$$

$$1.982n(\text{ClF}_5) = 2.018n(\text{ClF}) + 0.018n(\text{ClF}_3) + 6.036n(\text{Cl}_2)$$

$$n(\text{ClF}_5) = 1.018n(\text{ClF}) + 0.009n(\text{ClF}_3) + 3.045$$

Согласно этому равенству, количество  $\text{ClF}_5$  больше количества  $\text{ClF}$ , что не соответствует условию задания. Значит, в конечной смеси не может присутствовать хлор, и тогда простое вещество, присутствующее в смеси – это **фтор**.

Для нахождения конечного количества фтора вновь запишем условие сохранения числа атомов хлора (с учетом присутствия фтора в смеси):

$$n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) = 2n_0(\text{Cl}_2) = 0.02248 \text{ моль}$$

Общее количество газов в конечной смеси из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) + n(\text{F}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{0.788 \cdot 10^5 \cdot 0.75 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 280} = 0.02539 \text{ моль}$$

Сравнивая два последних уравнения и вычитая одно из другого, получаем:

$$n(\text{F}_2) = 0.02539 - 0.02248 = \mathbf{2.91 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}$$

**5.** Вновь запишем условие материального баланса по фтору и суммарное количество газов в конечной смеси:

$$n(\text{ClF}) + 3n(\text{ClF}_3) + 5n(\text{ClF}_5) + 2n(\text{F}_2) = 2n_0(\text{F}_2)$$

$$n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) + n(\text{F}_2) = 0.02539 \text{ моль}$$

После подстановки известных численных данных получим два уравнения:

$$n(\text{ClF}) + 3n(\text{ClF}_3) + 5n(\text{ClF}_5) = 0.06202 \quad (1)$$

$$n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) = 0.02248 \quad (2)$$

Кроме того, выразим количество выделившейся теплоты через теплоты образования фторидов хлора:

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF})n(\text{ClF}) + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3)n(\text{ClF}_3) + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5)n(\text{ClF}_5) = Q$$

Подставим известные численные данные и получим третье уравнение:

$$50.3n(\text{ClF}) + 158.9n(\text{ClF}_3) + 238.5n(\text{ClF}_5) = 3.144 \quad (3)$$

Уравнения (1), (2) и (3) образуют систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Ее решением является:

$$n(\text{ClF}) = 7.32 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = \mathbf{7.23 \text{ ммоль}}$$

$$n(\text{ClF}_3) = 10.54 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = \mathbf{10.54 \text{ ммоль}}$$

$$n(\text{ClF}_5) = 4.61 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = \mathbf{4.61 \text{ ммоль}}$$

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	4 значения энергии связи – по <b>1.5 балла</b>	<b>6 баллов</b>
<b>2.</b>	3 значения теплот образования – по <b>1 баллу</b> (Если приведён верный расчёт для неверных значений энергии связи – по 0.5 балла, всего максимально <b>1.5 балла</b> )	<b>3 балла</b>
<b>3.</b>	Верный ответ и объяснение – по <b>0.5 балла</b>	<b>1 балл</b>
<b>4.</b>	Определение простого вещества (фтора) с объяснением (Без объяснения – 0 баллов) Количества фтора до и после реакции – по <b>1.5 балла</b>	<b>1 балл</b> <b>3 балла</b>
<b>5.</b>	Количества трёх фторидов хлора – по <b>2 балла</b> (Если пункт верно решён для неверных значений теплот образования или неверного количества фтора или хлора в смеси – <b>6 баллов</b> , если верно составлена система из трёх уравнений, но неверно решена – <b>2 балла</b> )	<b>6 баллов</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

## Одиннадцатый класс

### Решение задачи 11-1 (Курамшин Б.К.)

1. Рассчитаем концентрацию щелочи в растворе исходя из того, что количества соляной кислоты и щелочи в процессе титрования равны. Количество растворенного вещества, в свою очередь, равно произведению концентрации на объем.

$$c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \Rightarrow c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0.1345 \cdot 20.99 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0.2823 \text{ М}$$

2. Количество щелочи, затраченной на титрование кислоты **A**, равно количеству **A** в аликвоте 10.00 мл:

$$n(\text{A}) = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 0.2823 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 2.823 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Общее количество кислоты в 100 мл раствора, соответствующее 2 г, в 10 раз больше найденного и составляет  $2.823 \cdot 10^{-2}$  моль. И молярная масса кислоты равна:

$$M(\text{A}) = \frac{2}{2.823 \cdot 10^{-2}} = 70.8 \text{ г/моль}$$

3. Общая концентрация **A** в растворе равна 0.2823 моль/л, поскольку количество  $2.823 \cdot 10^{-2}$  моль растворено в 0.1 л. Пусть концентрация ионов водорода  $[\text{H}^+] = x$  моль/л, тогда  $[\text{A}] = 0.2823 - x$  моль/л, и  $[\text{A}^-] = x$  моль/л. Подставим эти выражения в формулу для константы кислотности:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{0.2823 - x} = 10^{-0.17} = 0.676$$

Полученное уравнение относительно  $x$  легко решить, преобразовав его к квадратному. Получим решение  $x = 0.1134 \text{ М} = [\text{H}^+]$ .

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 0.95$ . (В случае предположения 100 % диссоциации получаем ответ 0.89)

$$\text{Степень диссоциации кислоты равна: } \alpha = \frac{0.1134}{0.2823} \cdot 100 \% = 40.2 \%$$

4. Для **B** указана плотность паров, что позволяет определить его молярную массу по закону Менделеева-Клапейрона:

$$M = \frac{\rho \cdot RT}{p} = \frac{5990 \frac{\text{г}}{\text{м}^3} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} (273.15 + 125.7) \text{ К}}{101325 \text{ Па}} = 196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

При гидролизе **B** образуется газ и раствор азотной кислоты, результаты титрования раствора позволяют определить количество нитрогрупп на 1 моль вещества:

$$v(B) = \frac{1\text{мл} \cdot 1.639 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.008362 \text{ моль}$$

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HNO}_3)} = \frac{0.2823\text{M} \cdot 4.74\text{мл}}{10\text{мл}} = 0.1338\text{M}$$

$$v(\text{HNO}_3) = c(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3) = 0.1338\text{M} \cdot 0.25\text{л} = 0.03345 \text{ моль}$$

$$\frac{v(\text{HNO}_3)}{v(B)} = \frac{0.03345 \text{ моль}}{0.008362 \text{ моль}} = 4$$

Из 1 моль **Б** образуется 4 моль  $\text{HNO}_3$ , что позволяет предположить наличие 4-х нитрогрупп в **Б**, а  $M(\text{Б}) - M(\text{NO}_2) \cdot 4 = 196 - (14 + 16 \cdot 2) \cdot 4 = 12 \text{ г/моль}$ . Утверждение, что **Б** состоит только из 3-х элементов позволяет предполагать, что третий элемент – углерод, т. е. **Б** –  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  (тетранитрометан).

Подтвердим состав расчетом, используя данные о массе осадка, образующегося с баритовой водой. Газовая смесь, образовавшаяся в *реакциях 4а* и *4б*, содержит  $\text{NO}_2$ , кроме того, в этой же смеси, содержится и углекислый газ, который дает осадок с баритовой водой.

Начальная масса **Б** составляла  $5.00 \cdot 1.639 = 8.195 \text{ г}$ . В порции 5.00 мл, отобранной из раствора объемом 250 мл, содержалось  $8.195 \cdot 5 : 250 = 0.1639 \text{ г}$ , что соответствует

$$v(B) = \frac{0.1639\text{г}}{196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.0008362 \text{ моль} = v(\text{BaCO}_3) = \frac{0.165\text{г}}{197 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.000838 \text{ моль}$$

В *реакции 5* йодид-ионы окислились и образовался газ с плотностью, близкой к плотности воздуха. Поскольку он, вероятно, содержит азот, и состоит из двух элементов, то можно предположить, что это  $\text{NO}$  (молярная масса 30 г/моль, близка к средней молярной массе воздуха 29 г/моль).

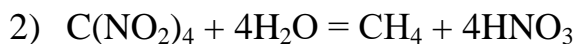
Иодид восстановил азот до  $\text{NO}$  в растворе. Веществом-окислителем может быть либо нитрат, либо нитрит, но нитрат не является окислителем в слабо кислой среде, а потому в *реакции 5* участвует нитрит, который является окислителем в кислой среде. Иод – твердое вещество чёрного цвета, в то время как по условию задачи образуется коричневый раствор, т. е. продуктом реакции окисления йодид-иона является трийодид ион:  $\text{I}_3^-$ .

Поскольку тетранитрометан получился нитрованием **А**, то формулу **А** можно записать как  $\text{CH}_x(\text{NO}_2)_{4-x}$ . По молярной массе находим, что подходит только  $x = 1$ , **А** –  $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$  (тринитрометан).

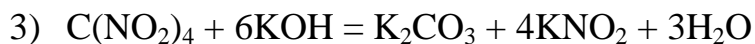
**5. Реакция 1** – реакция **А** с нитрующей смесью:



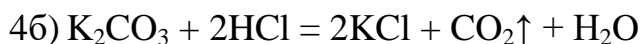
В *реакции 2* выделяется азотная кислота, а газ легче воздуха – это метан:



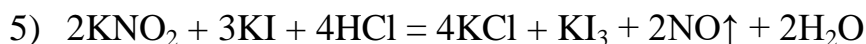
Ранее установили, что продукты щелочного гидролиза содержат нитрит калия:



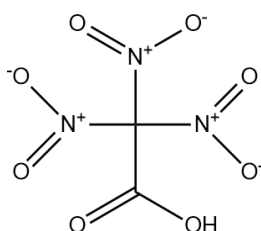
Угольная и азотистая кислоты неустойчивы в кислой среде и разлагаются с выделением газов:



Описанным в условиях задачи наблюдениям отвечает реакция:

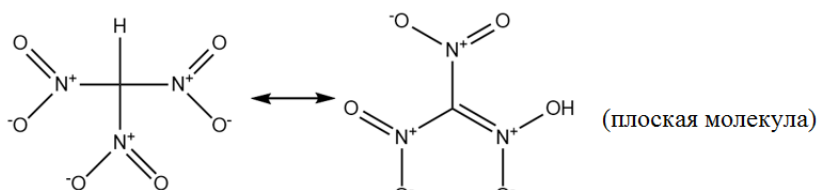


6. Формула кислоты, которая при декарбоксилировании дает **A** –  $(\text{NO}_2)_3\text{CCOOH}$  (**B**):

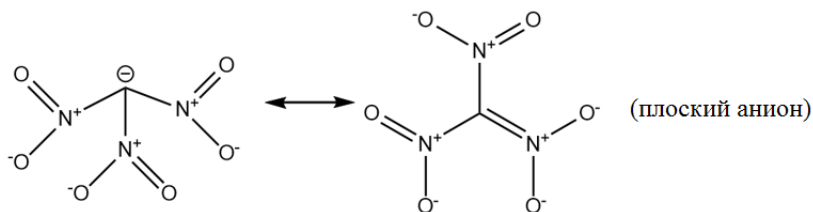


7. Тринитрометан (**A**) содержит анионные центры на трех атомах кислорода нитрогрупп, поэтому возможна таутомерия между формами, содержащими связи C–H и O–H. Анион тринитрометана, соответственно, может содержать анионный центр либо на атоме углерода, либо на еще одном атоме кислорода:

Таутомеры **A**:



Резонансные структуры **A<sup>-</sup>**:



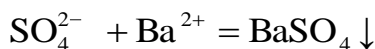
**Система оценивания:**

1.	Концентрация NaOH	1 балл
2.	Молярная масса А	1 балл
3.	Значение pH – 1 балл, степень диссоциации – 1 балл	2 балла
4.	Формулы А и Б – по 1 баллу, названия – по 0.5 балла, расчет – 2 балла (принимается любой расчет – как по HNO <sub>3</sub> , так и по BaCO <sub>3</sub> )	5 баллов
5.	6 реакций по 1 баллу	6 баллов
6.	Структура В	1 балл
7.	4 структурные формулы – по 0.5 балла, указание двух плоских структур – по 1 баллу	4 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 11-2 (Ельняков Д.Д.)**

1. Одинаковый качественный состав минералов и их поведение при нагревании дают основание предположить, что они представляют собой кристаллогидраты одной и той же соли с различным содержанием кристаллизационной воды. Вещество X, следовательно, представляет собой саму безводную соль.

Судя по тому, что при смешении растворов X и хлорида бария, образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах, соль X, весьма вероятно, представляет собой сульфат некоторого металла.



$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{29,125 \text{ г}}{233 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,125 \text{ моль}$$

Пусть степень окисления металла равна +x, его молярная масса – y, а число молекул воды, приходящееся на одну формульную единицу сульфата – z<sub>1</sub>. Тогда формула минерала Y<sub>2</sub> – M<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> • z<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O (если x – нечётное) или M(SO<sub>4</sub>) <sub>$\frac{x}{2}$</sub>  • z<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O (если x – чётное). Выразим количество сульфат-ионов, образующихся при диссоциации X через количество взятого для приготовления раствора кристаллогидрата:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = x \cdot n(\text{X}) = x \cdot \frac{26,75}{2y + 96x + 18z_1} = 0.125 \text{ (моль)}, \text{ в случае чётного } x$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot x \cdot n(\text{X}) = x \cdot \frac{26,75}{y + 48x + 18z_1} = \frac{13,375x}{y + 48x + 18z_1} = 0.125 \text{ (моль)}, \text{ в слу-}$$

чае нечётного  $x$ . Выразим из обоих уравнений  $y$ . После преобразований получа-  
ем:

$$y = 59x - 9z_1 - \text{ для нечётного } x,$$

$$y = 59x - 18z_1 - \text{ для чётного } x.$$

Число молекул воды, приходящихся на одну формульную единицу сульфата в кристаллогидрате, может быть и дробью, но для простоты предположим вначале, что оно целое. Также нет смысла рассматривать катионы металлов со степенями окисления выше +4, так как они в водном растворе нестабильны.

Если  $z_1 = 1$ , тогда

$x$	$y$ , г/моль	$M$	Комментарий
+1	50	–	–
+2	100	–	–
+3	168	–	Близкие значения молярных масс имеют Er ( $\approx 167$ ) и Tm ( $\approx 169$ ). Однако, эти элементы собственных минералов не образуют. Редкоземельные металлы встречаются в природе главным образом в виде карбонатных и фосфатных минералов, которые одновременно содержат иттрий, лантан и почти все лантаниды.
+4	218	–	–

Если  $z_1 = 2$

$x$	$y$ , г/моль	$M$	Комментарий
+1	41	–	–
+2	82	–	–
+3	159	Tb	Собственных минералов не образует.
+4	200	–	Близкое значение молярной массы имеет ртуть ( $\approx 200.61$ г/моль), однако для атомов этого элемента степень окисления +4 в соединениях нехарактерна.



Если  $z_1 = 3$

$x$	$y$ , г/моль	<b>М</b>	<b>Комментарий</b>
+1	32	<b>S</b>	Неметалл.
+2	64	<b>Cu</b>	Возможное решение.
+3	150	<b>Sm</b>	Собственных минералов не образует.
+4	182	–	–

Если  $z_1 = 4$

$x$	$y$ , г/моль	<b>М</b>	<b>Комментарий</b>
+1	23	<b>Na</b>	Возможное решение.
+2	46	–	–
+3	141	<b>Pr</b>	Собственных минералов не образует.
+4	164	–	–

Таким образом, минерал  $Y_2$  может иметь следующие формулы:  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  и  $Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$ . При желании не слишком много времени уйдёт, чтобы определить ещё несколько гипотетических кристаллогидратов, которые удовлетворяют количественным соотношениям, приведённым в условии задачи:  $In_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ,  $Mo_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $V_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  и т. д. Однако  $Na_2SO_4$  не взаимодействует с водным раствором аммиака, а гидроксиды индия (III), молибдена (III) и ванадия (III) нерастворимы в его избытке (см. схему превращений с участием вещества **X**). Следовательно, формула минерала  $Y_2$  –  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ , а вещества **X** –  $CuSO_4$ .

Пусть формула минерала  $Y_1$  –  $CuSO_4 \cdot z_2H_2O$ , а масса его навески равна 100 г. Тогда

$$n(CuSO_4 \cdot z_2H_2O) = \frac{100}{160 + 18z_2} \text{ моль}$$

Так как температура невысока, то уменьшение массы обусловлено только лишь потерей части кристаллизационной воды. Значит масса и количество образовавшегося в результате нагревания  $Y_2$  равны:

$$m(CuSO_4 \cdot 3H_2O) = 100 \text{ г} \cdot 0.8560 = 85.6 \text{ г}$$

$$n(CuSO_4 \cdot 3H_2O) = \frac{85.6 \text{ г}}{214 \text{ г/моль}} = 0.4 \text{ моль}$$

По этой же самой причине  $n(CuSO_4 \cdot z_2H_2O) = n(CuSO_4 \cdot 3H_2O)$ . То есть:

$$\frac{100}{160 + 18z_2} = 0.4. \text{ Откуда } z_2 = 5.$$

Следовательно, формула минерала  $Y_1$  –  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

Пусть формула минерала  $Y_3$  равна  $CuSO_4 \cdot z_3H_2O$ . Тогда массовая доля сульф-

фата меди в растворе, полученном при одновременном растворении в воде  $Y_1$  и  $Y_3$ , равна:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{(\omega_1(\text{CuSO}_4) + \omega_2(\text{CuSO}_4)) \cdot 10 \text{ г}}{120 \text{ г}} = \frac{\left(\frac{160}{160+18z_3} + 0.64\right) \cdot 10}{120}, \text{ где}$$

$\omega_1(\text{CuSO}_4)$  – массовая доля сульфата меди в минерале  $Y_3$

$\omega_2(\text{CuSO}_4)$  – массовая доля сульфата меди в минерале  $Y_1$

Составим уравнение: 
$$\frac{\left(\frac{160}{160+18z_3} + 0.64\right) \cdot 10}{120} = 0.1$$

Откуда  $z_3 = 7$  и, следовательно, формула минерала  $Y_3$  –  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**2.** Минералы  $Y_1$ ,  $Y_2$  и  $Y_3$  окрашены в голубой цвет. Это объясняется тем, что их кристаллические структуры построены из комплексных частиц, в которых вокруг иона  $\text{Cu}^{2+}$  координировано несколько молекул воды. От количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  во внутренней сфере зависит величина энергии расщепления  $d$ -орбиталей иона меди, длина волны поглощаемого света и, соответственно, оттенок.

В составе вещества **X** комплексных частиц нет, электронных переходов, по энергии соответствующих диапазону видимого света, происходить не может, и поэтому он практически бесцветный.



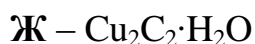
Вещество **Ж** при высушивании теряет часть своей массы. Это наводит на мысль, что оно является кристаллогидратом ацетилениды меди (I).

Пусть формула **Ж** –  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ , тогда:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18b}{152 + 18b} = 0.1059$$

Где  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  – массовая доля воды.

Решая получившиеся уравнения, находим:  $b = 1$ .



Одним из продуктов реакции, описывающей получение **Е** из **Б**, является водород. Он мог образоваться только при восстановлении ионов  $\text{OH}^-$ , которые входили в состав гидроксида натрия. Следовательно, реакция является окислительно-восстановительной и **Е** является продуктом окисления **Б**. То есть, содержит медь в степени окисления +3. Это подтверждается расчетом. Кислорода выделяется  $112 \text{ мл} / 22.4 \text{ л/моль} = 5 \text{ ммоль}$ , а количество **Е** –  $10 \text{ ммоль}$ , т. е. кислорода выделяется в два раза меньше по молям. Следовательно, **Е** – одноэлектронный окислитель, и медь в нем имеет степень окисления +3. Учитывая, что синтез **Е** протекает при сплавлении исходных веществ, можно провести аналогию со свойствами гидроксидов алюминия и хрома (III) и догадаться, что **Е** –

метакупрат (III) натрия.



**Д** –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , перекристаллизацией из жидкого аммиака можно получить



$$n([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2) = \frac{1.84 \text{ г}}{255.7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 7.20 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{KC} \equiv \text{CCH}_3) = \frac{1.126 \text{ г}}{78.2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 14.40 \text{ ммоль}$$

Взаимодействие соли меди (II) и пропиленита калия в соотношении 1:2 наводит на мысль о возможном восстановлении меди. Если предположить, что  $n(\text{З}) = n(\text{И})$ , то молярная масса **И** равна  $0.738 \text{ г} / 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 102.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Что соответствует **И** –  $\text{CuC} \equiv \text{CCH}_3$ .

**Уравнения реакций:**

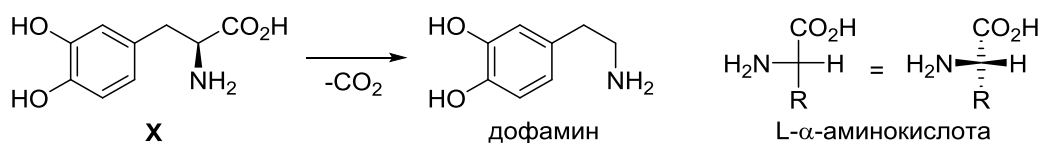
1.  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH}_{\text{недостаток}} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
2.  $4 \text{CuSO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 + 8 \text{NaOH} \xrightarrow{\text{кипячение}} 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $4\text{CuO} \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$
5.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
7.  $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + 4\text{KC}_2\text{CH}_3 = 2\text{CuC}_2\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{CC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CCH}_3 + 4\text{KNO}_3 + 8\text{NH}_3$
8.  $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
9.  $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
10.  $2\text{CuO} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{300^\circ\text{C}, \text{электролиз}} 2\text{NaCuO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

**Система оценивания:**

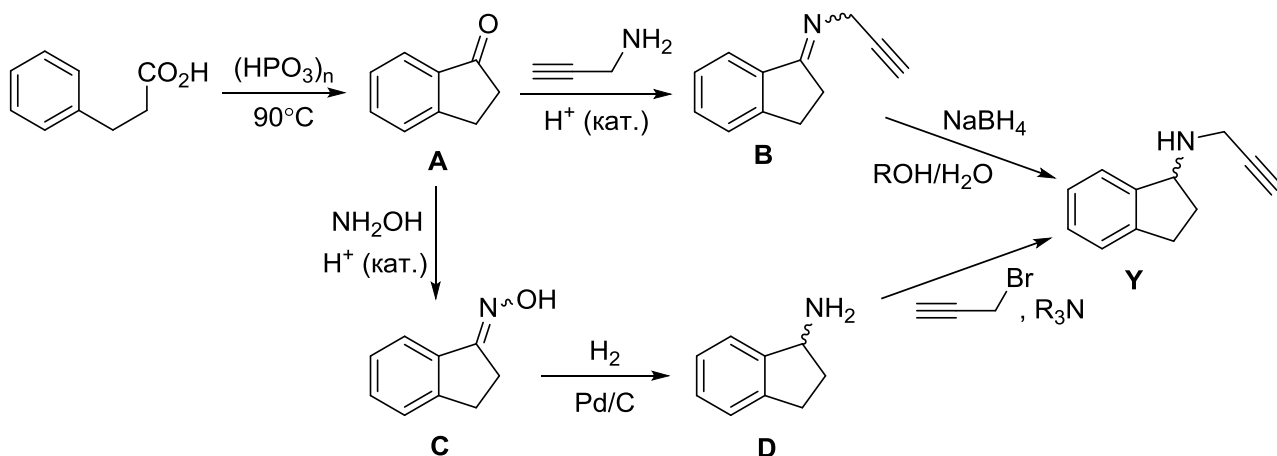
1	Установление состава минералов: <b>Y</b> <sub>1</sub> – 3 балла, <b>Y</b> <sub>2</sub> , <b>Y</b> <sub>3</sub> по 2 балла. Определение вещества <b>X</b> – 0.5 балла.	<b>7.5 баллов</b>
2	Объяснение правильной окраски <b>Y</b> <sub>1</sub> – <b>Y</b> <sub>3</sub> и <b>X</b>	<b>0.5 балла</b>
3	Формулы веществ <b>Е</b> , <b>Ж</b> , <b>З</b> и <b>И</b> по 0.5 балла Уравнения реакций <b>1</b> – <b>10</b> по 1 баллу.	<b>12 баллов</b>
		<b>ИТОГО: 20 баллов</b>

### Решение задачи 11-3 (Сальников О.Г.)

1. Структурная формула дофамина устанавливается по его номенклатурному названию. Так как **X** является  $\alpha$ -аминокислотой и превращается в дофамин в результате реакции декарбоксилирования, то в этом веществе карбоксильная группа находится у того же атома углерода, что и аминогруппа. Конфигурация хирального центра определяется по стандартным правилам для  $\alpha$ -аминокислот (у  $L$ - $\alpha$ -аминокислоты в проекции Фишера аминогруппа должна находиться слева, карбоксильная группа сверху, а радикал снизу). По  $R,S$ -номенклатуре хиральный центр имеет  $S$ -конфигурацию.

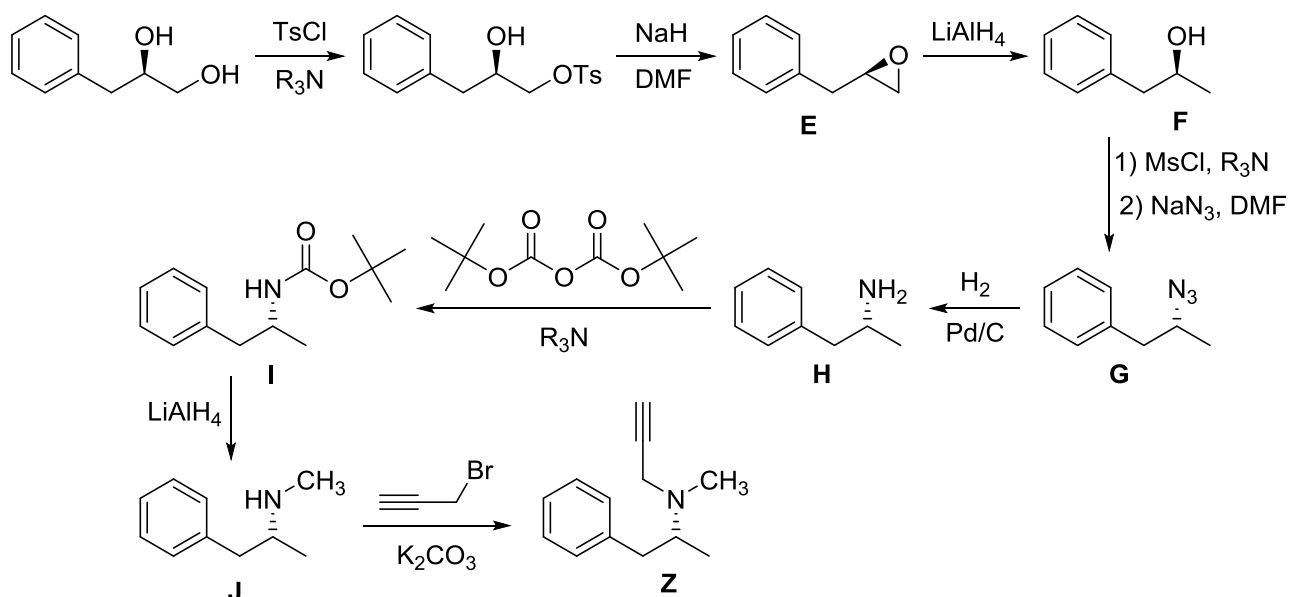


2. На первой стадии синтеза разагилина происходит циклизация 3-фенилпропионовой кислоты под действием полифосфорной кислоты с образованием инданона (**A**), что подтверждается приведённым на схеме содержанием углерода в **A**. При его взаимодействии с пропаргиламином образуется имин **B**, восстановление которого боргидридом натрия позволяет получить рацемат разагилина (**Y**). В другом синтезе разагилина кетон **A** превращают в оксим **C** при действии гидросиламина. Гидрирование **C** на палладиевом катализаторе приводит к амину **D** в виде рацемической смеси энантиомеров, который далее алкилируется пропаргилбромидом с образованием разагилина **Y**. Стоит отметить, что при превращении **D** в **Y** возможно дальнейшее алкилирование по атому азота с образованием триалкиламина, однако соответствующий продукт не может быть получен по первой схеме синтеза.



На первой стадии синтеза селегилина на 3-фенилпропандиол-1,2

действуют тозилхлоридом, в результате чего должно происходить тозилирование одной или обеих гидроксильных групп. Если предположить, что тозилируются обе гидроксильные группы, то совершенно непонятно, что может происходить на следующей стадии при действии сильного основания гидрида натрия. В то же время, если происходит тозилирование только одной гидроксильной группы, то при действии гидрида натрия вторая ОН-группа депротонируется, и образующийся анион внутримолекулярно замещает тозилат по механизму  $S_N2$ , в результате чего образуется эпоксид **E**. Приведённое содержание углерода в **E** подтверждает этот вывод. Стоит отметить, что более предпочтительным будет тозилирование стерически менее затруднённой первичной гидроксильной группы; поэтому хиральный центр в эпоксиде **E** будет иметь такую же конфигурацию, что и в исходном диоле. При восстановлении **E** алюмогидридом лития происходит раскрытие эпоксидного цикла с образованием вторичного спирта **F** (так как эта реакция также протекает по механизму  $S_N2$ , то раскрытие цикла идёт со стороны менее замещённого атома углерода). Мезилирование гидроксильной группы позволяет превратить её из плохой уходящей группы в хорошую и затем заместить на азидную группу; так как реакция идёт по механизму  $S_N2$ , при этом происходит обращение конфигурации хирального центра. Гидрирование азида **G** на палладиевом катализаторе позволяет получить амин **H** (80.0 % C соответствуют формуле  $C_9H_{13}N$ ), который затем ацилируют ди-*трет*-бутилдикарбонатом ( $Woc_2O$ ). Восстановление полученного соединения **I** алюмогидридом лития в принципе может приводить к разным продуктам. Однако из брутто-формулы соединения **Z** следует, что это вещество не содержит кислорода; по-видимому, то же самое можно сказать и о соединении **J**. При этом если формула **Z** –  $C_{13}H_{17}N$ , а при превращении **J** в **Z** в молекулу входит 3 атома углерода и два дополнительных атома водорода, то формула **J** –  $C_{10}H_{15}N$ . Учитывая формулу **H**, можно сделать вывод, что суммарное превращение **H** в **J** представляет собой замещение атома водорода на группу  $CH_3$ . Значит, *трет*-бутоксикарбонильная группа восстанавливается алюмогидридом лития до метильной группы. На последней стадии амин **J** алкилируется пропаргилбромидом с образованием селегилина **Z**.



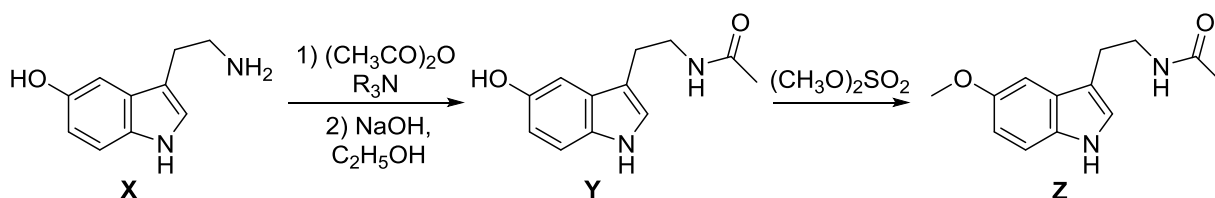
### Система оценивания:

1.	Структурные формулы дофамина и <b>X</b> – по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы <b>A–J</b> , <b>Y</b> и <b>Z</b> – по 1.5 балла (при неправильной стереохимии – по 1 баллу)	18 баллов
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

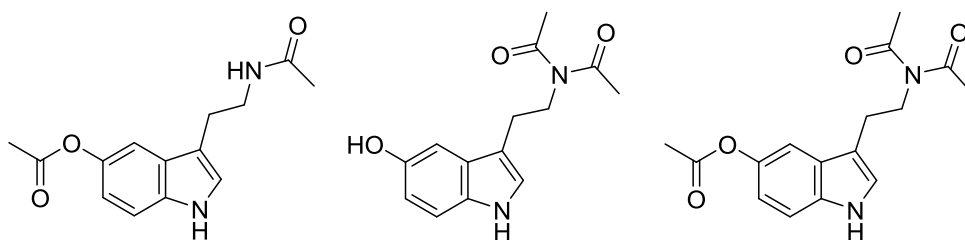
### Решение задачи 11-4 (Зима А.М.)

1. Ферменты – белковые молекулы, молекулы РНК или их комплексы, ускоряющие химические реакции в живых системах. От промышленных катализаторов они отличаются высокой специфичностью и эффективностью, а также способностью работы только в ограниченном диапазоне температур, давлений и кислотности среды.

2. Из приведённой схемы видно, что превращение вещества **Y** в мелатонин **Z** представляет собой метилирование гидроксильной группы диметилсульфатом. К такому же выводу можно прийти, сопоставляя брутто-формулы этих веществ, которые отличаются на фрагмент  $\text{CH}_2$ . В таком случае логично предположить, что на первой стадии происходит ацилирование, и серотонин (**X**) представляет собой 5-гидрокситриптамин. На такую структуру указывает и двухстадийный биохимический синтез серотонина из триптофана путём ферментативного гидроксирования ароматического кольца и декарбоксилирования аминокислоты.

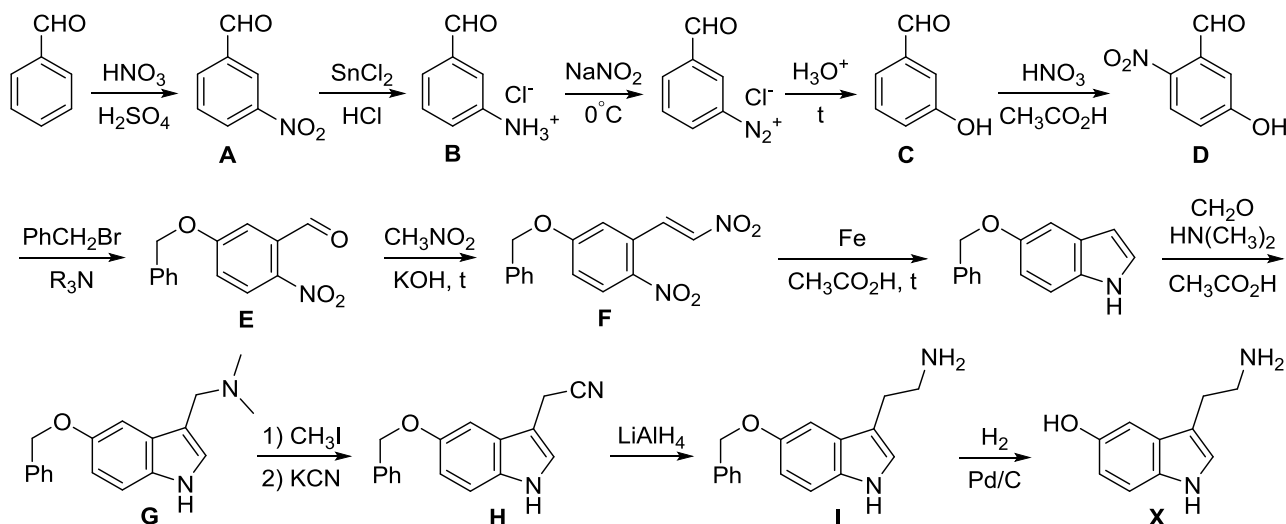


3. При действии уксусного ангидрида в присутствии основания наряду с образованием амида протекает ацилирование гидроксигруппы с образованием сложного эфира. Кроме того, возможно ацилирование уже образовавшегося амида с образованием имида  $-N(COCH_3)_2$ . Поэтому за правильный ответ принимается любая из трёх приведённых ниже структур.



4. На первой стадии происходит нитрование бензальдегида в *мета*-положение с образованием *m*-нитробензальдегида **A**. Далее следует восстановление нитрогруппы в аминогруппу, причём из молекулярной формулы видно, что карбонильная группа не восстанавливается, а наличие атома хлора указывает, что вещество **B** представляет собой соль. Диазотирование полученного анилина при действии  $NaNO_2$  приводит к соли диазония, в которой диазогруппа при нагревании замещается на гидроксильную с образованием 3-гидроксибензальдегида (**C**). Следующая стадия – нитрование. Из брутто-формулы **D** следует, что в молекуле **C** происходит замещение одного атома водорода на нитрогруппу. Из структуры открытого интермедиата можно сделать вывод, что нитрование идёт по *пара*-положению к гидроксигруппе, алкилирование которой бензилбромидом даёт соединение **E**. Как указано в условии, превращение **E** в **F** является разновидностью альдольно-кетоновой конденсации. При взаимодействии присутствующей в **E** альдегидной группы с нитрометаном образуется нитроалкен **F** (*реакция* Анри), что подтверждается брутто-формулой соединения. Восстановление нитрогруппы сопровождается циклизацией, приводящей к образованию 5-бензилоксииндола, структура которого приведена в условии. Получение соединения **G** – реакция аминотетирования (*реакция* Манниха). Атака индольного цикла электрофильными агентами идёт по атому C(3). Даже не зная этого, направление аминотетирования можно определить из расположения заместителей в структуре вещества **Z**, приведённой в условии реакции. Далее третичный амин метилируется метилиодидом, а образующаяся тетраалкиламмониевая соль реагирует с цианидом калия. Строение

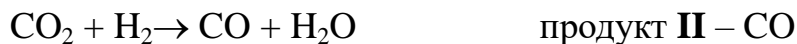
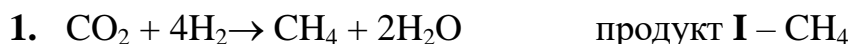
продукта **II** подтверждается приведённой брутто-формулой, а также тем, что в серотонине присутствует фрагмент  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , образующийся при восстановлении нитрила алюмогидридом лития. Удаление гидрогенолизом бензильной защиты в образовавшемся 5-(бензилокси)триптаме **I** завершает синтез искомого серотонина (**X**).



#### Система оценивания:

1.	Определение для ферментов и отличия от промышленного катализа по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы <b>X</b> и <b>Y</b> по 1.5 балла	3 балла
3.	Структурная формула одного из возможных побочных продуктов в синтезе <b>Y</b> из <b>X</b>	1.5 балла
4.	Структурные формулы продуктов <b>A–I</b> по 1.5 балла	13.5 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

#### Решение задачи 11-5 (Еремин В.В.)



2. Давление уменьшается только в первой реакции: из 5 молекул получается 3, одна из которых –  $\text{CH}_4$ . Следовательно, парциальное давление метана равно половине от уменьшения общего давления:

$$p(\text{CH}_4) = (p_{\text{общ}}(0) - p_{\text{общ}}(5 \text{ мин})) / 2 = (1.20 - 1.08) / 2 = 0.06 \text{ атм.}$$

$$p_1(\text{H}_2\text{O}) = 2p(\text{CH}_4) = 0.12 \text{ атм,}$$

$$p_2(\text{H}_2\text{O}) = 0.16 - 0.12 = 0.04 \text{ атм,}$$

$$p(\text{CO}) = p_2(\text{H}_2\text{O}) = 0.04 \text{ атм.}$$

Селективность катализатора по отношению к  $\text{CH}_4$ :



$v(\text{CH}_4) / (v(\text{CH}_4) + v(\text{CO})) = p(\text{CH}_4) / (p(\text{CH}_4) + p(\text{CO})) = 0.06 / 0.10 = 0.6 = 60 \%$ .

**3.** Давление метана во втором опыте:  $p_2(\text{CH}_4) = (1.70 - 1.52) / 2 = 0.09$  атм.

По сравнению с первым опытом, при увеличении давления водорода в 1.5 раза скорость образования метана также увеличилась в 1.5 раза. Порядок по  $\text{H}_2$ :  $y = 1$ .

Давление метана в третьем опыте:  $p_3(\text{CH}_4) = (0.60 - 0.56) / 2 = 0.02$  атм.

По сравнению с первым опытом оно уменьшилось в 3 раза, из них – в 2 раза за счет уменьшения давления  $\text{H}_2$  (первый порядок по  $\text{H}_2$ ) и в 1.5 раза – за счет двукратного уменьшения давления  $\text{CO}_2$ .

$1.5 \approx \sqrt{2}$ , следовательно, порядок по  $\text{CO}_2$ :  $x = 1/2$  (принимаются и другие близкие значения).

Давление метана в четвертом опыте:  $p_4(\text{CH}_4) = (1.20 - 0.90) / 2 = 0.15$  атм.

Сравним с первым опытом. При нагревании от 623 до 663 К скорость реакции при одинаковых начальных давлениях  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  увеличилась в  $0.15/0.06 = 2.5$  раза. Энергия активации:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{8.314 \cdot 623 \cdot 663}{40} \ln(2.5) = 79000 \text{ Дж/моль} = 79 \text{ кДж/моль}.$$

**4.** При освещении катализатора скорость реакции увеличилась в 10 раз при температуре 623 К. Запишем два уравнения Аррениуса (полагаем, что константа в уравнении Аррениуса – одна и та же):

$$\ln k_{\text{темн}} = \text{const} - \frac{E_{\text{темн}}}{RT}, \text{ где } E_{\text{темн}} = 79 \text{ кДж/моль},$$

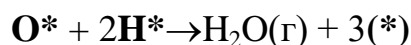
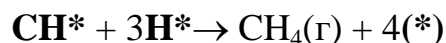
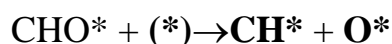
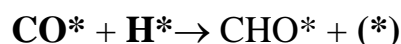
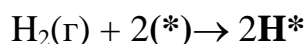
$$\ln k_{\text{свет}} = \text{const} - \frac{E_{\text{свет}}}{RT}.$$

По условию,  $k_{\text{свет}} = 10k_{\text{темн}}$ . Отсюда находим  $E_{\text{свет}}$ :

$$\ln(10) = \frac{E_{\text{темн}}}{RT} - \frac{E_{\text{свет}}}{RT},$$

$$E_{\text{свет}} = E_{\text{темн}} - RT \ln(10) = 67 \text{ кДж/моль}$$

**5.**  $\text{CO}_2(\text{г}) + 2(*) \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$



**6.** Удельная поверхность катализатора не зависит от числа частиц, поэтому

возьмем одну частицу и найдем ее поверхность и массу.

$$S(\text{частицы}) = 6 \cdot 37^2 = 8214 \text{ нм}^2 = 8.214 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2,$$

$$m(\text{частицы}) = \rho V = 12.4 \text{ г/см}^3 \cdot (37 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 6.28 \cdot 10^{-16} \text{ г},$$

$$S_{\text{уд}} = S / m = 13 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Это – относительно небольшая величина.

Для того, чтобы определить расстояние между частицами катализатора на подложке, сначала найдем число частиц. Масса частицы известна, рассчитаем общую массу металла.

$$v(\text{Rh}) = v(\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 12 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 263.5 \text{ г/моль} = 4.55 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

$$m(\text{Rh}) = 4.55 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 103 \text{ г/моль} = 4.69 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

$$\text{Число частиц: } N = 4.69 \cdot 10^{-3} / 6.28 \cdot 10^{-16} = 7.47 \cdot 10^{12}.$$

При равномерном заполнении подложки на одну частицу катализатора приходится площадь:  $10 / 7.47 \cdot 10^{12} = 1.34 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ . Корень из этой величины и можно считать средним расстоянием между частицами  $l$ :

$$l = (1.34 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1.16 \cdot 10^{-6} \text{ м},$$

отношение расстояния к размеру частицы,  $a = 37 \text{ нм}$ :

$$l / a = 1.16 \cdot 10^{-6} / 37 \cdot 10^{-9} = 31.$$

Расстояние между частицами в 31 раз превышает размер частиц, поэтому их можно считать изолированными друг от друга.

*Ответы.*

**2.** 0.06 атм  $\text{CH}_4$ , 0.04 атм  $\text{CO}$ . Селективность 60%.

**3.** Порядок 0.5 по  $\text{CO}_2$ , 1 по  $\text{H}_2$ .  $E_a = 79 \text{ кДж/моль}$ .

**4.** 67 кДж/моль.

**6.** 13  $\text{м}^2/\text{г}$ . В 31 раз.

**Система оценивания**

	Элементы решения	Оценка
1.	За каждое уравнение – 1 балл (с неправильными коэффициентами – 0.5 балла);	<b>2 балла</b>
2.	По 1 баллу за парциальные давления $\text{CH}_4$ и $\text{CO}$ и за селективность;	<b>3 балла</b>
3.	За каждый порядок по 2 балла; За энергию активации 2 балла; Ответы без расчетов – 0 баллов;	<b>6 баллов</b>
4.	Правильный ответ (Если в предыдущем пункте энергия активации не найдена, а в данном пункте рассчитано уменьшение энергии активации – ставится полный балл) Ответы без расчетов – 0 баллов	<b>2 балла</b>
5.	За каждое уравнение по 0.5 балла; Если не указан свободный центр на поверхности – 0 баллов.	<b>3 балла</b>
6.	Удельная поверхность – 2 балла. Среднее расстояние – 2 балла, из них: число молей родия – 0.5 балла, число наночастиц – 0.5 балла, отношение размеров – 1 балл Ответы без расчетов – 0 баллов	<b>4 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>