

**КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ**

ДЛЯ ЖЮРИ

1 тур

Оглавление

Пояснительная записка.....	3
Решения задач теоретического тура	4
Девятый класс	4
<i>Задача 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)</i>	<i>4</i>
<i>Задача 9-2 (автор: Пошихонов И.С.)</i>	<i>5</i>
<i>Задача 9-3 (автор: Серяков С.А.).....</i>	<i>7</i>
<i>Задача 9-4 (автор: Кураמיин Б.К.).....</i>	<i>9</i>
<i>Задача 9-5 (автор: Курамиин Б. К.).....</i>	<i>11</i>
<i>Задача 9-6 (автор: Каргов С. И.)</i>	<i>13</i>
Десятый класс	15
<i>Задача 10-1 (автор: Кузнецов Д.В.)</i>	<i>15</i>
<i>Задача 10-2 (автор: Долженко В.Д.)</i>	<i>18</i>
<i>Задача 10-3 (автор: Зима А.М.)</i>	<i>21</i>
<i>Задача 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.)</i>	<i>26</i>
<i>Задача 10-5 (авторы: Болматенков Д. Н., Седов И. А.)</i>	<i>30</i>
<i>Задача 10-6 (автор: Долженко В. Д.)</i>	<i>32</i>
Одиннадцатый класс	36
<i>Задача 11-1 (автор: Долженко В.Д.)</i>	<i>36</i>
<i>Задача 11-2 (автор: Пошихонов И.С.).....</i>	<i>38</i>
<i>Задача 11-3 (автор: Зима А.М.)</i>	<i>42</i>
<i>Задача 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)</i>	<i>46</i>
<i>Задача 11-5 (автор: Трофимов И.А.)</i>	<i>50</i>
<i>Задача 11-6 (автор: Еремин В. В.)</i>	<i>54</i>

Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 6 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются, то есть за теоретический тур можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 40 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 140 баллов.

Решения задач теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

$$\nu(\text{Al}_2\text{S}_3) = \frac{15}{2 \cdot 26.982 + 3 \cdot 32.066} = \frac{15}{150.162} = \mathbf{0.10 \text{ моль}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{S}) = m(\text{p-ра}) \cdot \omega(\text{Na}_2\text{S}) = 200 \cdot 0.1677 = 33.54 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{33.54}{22.99 \cdot 2 + 32.066} = \frac{33.54}{78.046} = \mathbf{0.43 \text{ моль}}$$
 - Na_2S взят в избытке,

поэтому H_2S не выделяется. Процесс можно представить как 2-х стадийный: на первой – выпадает гидроксид, на второй – осадок частично растворяется в растворе сульфида натрия, имеющего щелочную реакцию. Выпавший осадок – это гидроксид алюминия, при прокаливании которого образуется оксид алюминия:

$$\nu(\text{Al}(\text{OH})_3) = 2 \cdot \nu(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 \frac{3.57}{26.982 \cdot 2 + 15.999 \cdot 3} = 2 \frac{3.57}{101.961} = \mathbf{0.070 \text{ моль}}$$

1)	Al_2S_3	+	$3\text{Na}_2\text{S}$	+	$6\text{H}_2\text{O}$	=	6NaHS	+	$2\text{Al}(\text{OH})_3$
	моль								
	Было		0.1		0.43		0		0
	Прореагировало		0.1		0.30				
	Осталось (образовалось)		0		0.13		0.60		0.20

2)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	+	Na_2S	+	H_2O	=	NaHS	+	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
	моль								
	Было		0.20		0.13		0.21		
	Прореагировало		0.13		0.13				
	Осталось (образовалось)		0.07		0		0.34		0.13

$$m(\text{p-ра}) = m(\text{Al}_2\text{S}_3) + m(\text{p-ра Na}_2\text{S}) - m(\text{Al}(\text{OH})_3)$$

$$m(\text{p-ра}) = 15 + 200 - 5.46 = 209.54 \text{ г},$$

в растворе присутствуют: NaHS и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

$$m(\text{NaHS}) = (0.60 + 0.13) \cdot (22.99 + 32.066 + 1.006) = 40.93 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 0.13 \cdot (22.99 + 26.982 + (15.999 + 1.008) \cdot 4) = 15.34 \text{ г},$$

$$\omega(\text{NaHS}) = 40.88 / 209.54 = 0.1951 \text{ или } \mathbf{19.51\%}$$

$$\omega(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 15.34 / 209.54 = 0.0732 \text{ или } \mathbf{7.32\%}$$

Соляная кислота реагирует и с гидросульфидом натрия, и с тетрагидроксоалюминатом натрия:



моль 0.60+0.13 **0.73**



моль 0.13 4·0.13 = **0.52**

$$v(\text{HCl}) = 0.73 + 0.52 = 1.25 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCl}) = 1.25 \cdot (1.008 + 35.453) = 45.576 \text{ г}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 45.625 / 0.1 = 456.25 \text{ г}$$

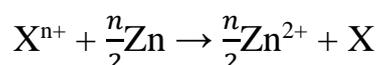
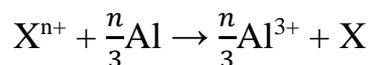
$$V_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 456.25 \text{ г} / 1.05 \text{ г/мл} = 434.52 \text{ мл}$$

Система оценивания:

Уравнения реакций по 2 балла	8 баллов
Расчет массовой доли гидросульфида натрия	4 балла
Расчет массовой доли тетрагидроксоалюмината натрия	4 балла
Расчет объема соляной кислоты	4 балла
ИТОГО:	20 баллов

Задача 9-2 (автор: Пошехонов И.С.)

1. Металл **X** при растворении в азотной кислоте образует соль **A** – нитрат этого металла. При помещении металлических пластинок в раствор соли **A** протекают следующие процессы:



При осаждении ν моль металла **X** масса пластинок изменяется на $\nu \cdot |M(\text{X}) - \frac{n}{3} M(\text{Al})|$ и $\nu \cdot |M(\text{X}) - \frac{n}{2} M(\text{Zn})|$. Отношения масс пластинок равны:

$$\frac{|M(\text{X}) - 8.994 n|}{|M(\text{X}) - 32.695 n|} = \frac{0.971}{0.738}$$

$$\frac{|M(\text{X}) - 8.994 n|}{|M(\text{X}) - 32.695 n|} = 1.316$$

Если $n = 1$, а $M(\text{X}) > 32.7$, то $M(\text{X}) = 107.7$ г/моль, если $n = 2$, то $M(\text{X}) = 216.6$ г/моль, если $n = 3$, то $M(\text{X}) = 325.0$ г/моль.

Варианты с $n = 2$ и 3 не имеют смысла, значит, искомый металл **X** - серебро **Ag**, а **A** – нитрат серебра, т.к. образуется при взаимодействии металла с азотной кислотой.

Вычислим количество вещества AgNO_3 :

$$\Delta m = \nu \cdot |M(\text{Ag}) - \frac{1}{3} M(\text{Al})| \Rightarrow \nu(\text{AgNO}_3) = \frac{\Delta m}{107.87 - \frac{1}{3} 26.982} = \frac{0.971}{80.888} =$$

0.012 моль

Объем раствора – 100 мл = 0.1 л $\Rightarrow c(\text{AgNO}_3) = \nu/\nu = 0.0012$ моль/л.

2. Уравнения реакций:

- 1) $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- 4) $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 5\text{H}_2\text{S}_{(\text{изб.})} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{HS}$
- 5) $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{KCN}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + 2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
- 6) $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Ag}$

Таким образом, зашифрованные вещества:

X	A	B	C	D	E
Ag	AgNO_3	Ag_2O	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	Ag_2S	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

3. Серебро зачастую встречается в природе в виде примесей, сопутствующих другим минералам, в том числе в виде сульфида серебра.

Цианидный процесс лежит в основе одного из промышленных методов получения этого металла.

Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Расчет молярной массы металла – 1.5 балла | 2.5 балла |
| Определение концентрации A в растворе – 1 балл | |
| 2. Формулы веществ A – E по 1.5 балла | 7.5 баллов |
| Уравнения реакций по 1.5 балла | 9 баллов |
| 3. Обоснование промышленного использования реакций | 1 балл |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Задача 9-3 (автор: Серяков С.А.)

1. Вычислим количество вещества газа **C**:

$$v_C = \frac{0.236 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.0105 \text{ моль}$$

$$M_A = n \cdot \frac{m_A}{v_C} = 9.524 \cdot n, \text{ где } n - \text{ число моль } C \text{ газа на 1 моль } A.$$

Судя по схеме синтеза **A** (*p-циии* 5, 6), оно содержит литий и неизвестный металл.

<i>n</i>	1	2	3	4	5
$M_A, \text{ г/моль}$	9.52	19.05	28.57	38.10	47.62
$M_A - M_{Li}$	2.58	12.11	21.63	31.15	40.68

Низкая молярная масса **A** позволяет предположить, что в состав **A** кроме **Li** могут входить **Be**, **Mg**, **Al** при этом третьим элементом может быть только водород, тогда можно предположить, что газ **C** – это **H₂**. По молярной массе подходит только **Al**, состав **A** = **LiAlH₄**.

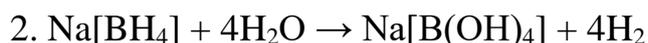
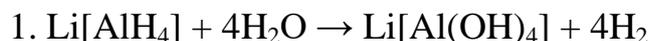
Поскольку соотношение элементов в веществе **B** аналогичное, то из равенства выделяющихся при гидролизе объемов водорода следует, что суммарная масса катионов в молярной массе **B** совпадает с рассчитанной для вещества **A**. Найдём элементы, для которых:

$M_1 + M_2 = M(Li) + M(Al) = 34$, где M_1 и M_2 – молярные массы одновалентного и трехвалентного элементов (возможно, что оба двухвалентные):

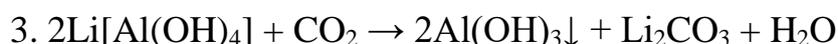
M_1	7 (Li)	23 (Na)	39 (K)
M_2	27 (Al – A)	11 (B)	<0

Следовательно вещество **B** – боргидрид натрия $\text{Na}[\text{BH}_4]$.

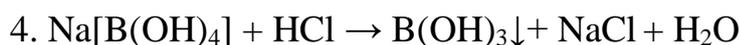
Уравнения реакций:



При хранении в открытом сосуде CO_2 , содержащийся в воздухе, будет реагировать с алюминатом натрия:



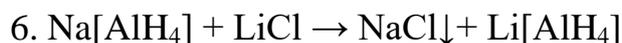
A при подкислении бората натрия соляной кислотой может образоваться борная кислота:



Сплав **H** = NaAl состоит из натрия и алюминия в мольном соотношении 1 : 1

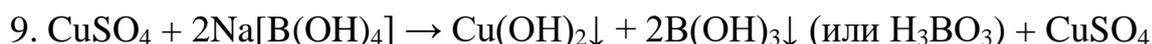


или



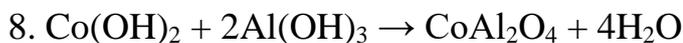
A = $\text{Li}[\text{AlH}_4]$	B = $\text{Na}[\text{BH}_4]$	C = H_2	D = $\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
E = $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	F = $\text{Al}(\text{OH})_3$	G = $\text{B}(\text{OH})_3$	H = NaAl
I = $\text{Na}[\text{AlH}_4]$	J = CoAl_2O_4	K = CuB_2O_4	

2. Получение сложных оксидов CoAl_2O_4 и CuB_2O_4 .



Не допускается наличие в продуктах тетрагидроксоалюмината кобальта и $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ по причине неустойчивости этих веществ в водной среде вследствие гидролиза. По этой причине, например, нельзя получить силикат алюминия по обменной реакции в водном растворе.

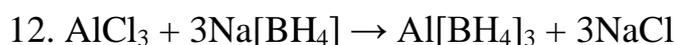
«Правильная» стехиометрия для образования CoAl_2O_4 и CuV_2O_4 достигается соотношением соответствующих гидроксидов в реакции гидролиза на предыдущей стадии:



3. Обменные реакции с участием упомянутых веществ и AlCl_3 :



Движущей силой этой реакции является образование полимерного AlH_3 .



Возможные продукты этой реакции, содержащие гидрид-ион - это AlH_3 , B_2H_6 и $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$. AlH_3 отпадает, т.к. он образуется в предыдущей реакции, B_2H_6 – газ, методом исключения легколетучая жидкость - это $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. 11 веществ (А – К) по 1 баллу; | 14 баллов |
| уравнений реакций (1 – 6) по 0.5 балла; | |
| 2. 4 уравнения реакции синтеза Ж и К по 1 баллу; | 4 балла |
| 3. 2 уравнения реакций А и В с AlCl_3 по 1 баллу; | 2 балла |

ИТОГО 20 баллов

Задача 9-4 (автор: Курамшин Б.К.)

1. **А** – бинарное вещество, состоящее только из селена и серы. Тогда газ **В**, получающийся при окислении **А** кислородом, – это диоксид серы, SO_2 . Можно предположить, что **Б** – один из оксидов селена (SeO_2 или SeO_3). При растворении в воде оксидов селена получают соответствующие кислоты (H_2SeO_3 или H_2SeO_4 соответственно), которые далее восстанавливаются сернистым газом с образованием твердого простого вещества – селена. Значит, можно рассчитать массовую долю селена в оксиде и определить формулу оксида.

$$w(\text{Se}) = \frac{78.3}{110} = \frac{78.96}{78.96 + 16.00x} \Rightarrow x = 2$$

Значит, **Б** – это SeO_2 , **Г** – это H_2SeO_3 .

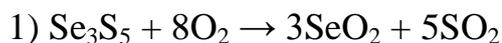
Из данных задачи и проведенных расчетов видно, что в 131 мг вещества **А** содержится 78.3 мг селена. Тогда масса серы в **А** равна $131 - 78.3 = 52.7$ мг. Определим мольное соотношение элементов в **А**.

$$v(\text{Se}):v(\text{S}) = \frac{78.3}{78.96} : \frac{52.7}{32.07} = 0.991 : 1.643 = 1.00 : 1.66 \approx 3 : 5$$

Тогда формула **А** – Se_3S_5 .

Осталось определить формулу кислоты **Д**. Она образуется в реакции селенистой кислоты с диоксидом серы, причем диоксид серы – восстановитель. Значит, сера окисляется до степени окисления +6, и **Д** – серная кислота H_2SO_4 .

2. Уравнения реакций:



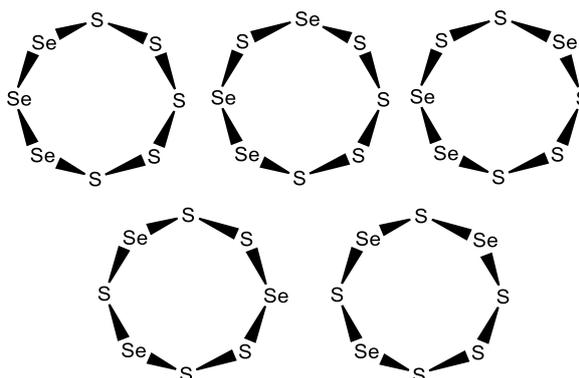
3. Найдем количество сернистого газа, которое получится из 131 мг Se_3S_5 :

$$v(\text{SO}_2) = 5v(\text{Se}_3\text{S}_5) = 5 \cdot \frac{0.131}{78.96 \cdot 3 + 32.07 \cdot 5} = 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

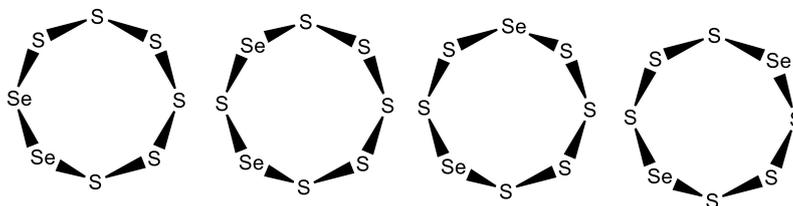
$$pV(\text{SO}_2) = v(\text{SO}_2)RT \Rightarrow T = \frac{pV(\text{SO}_2)}{v(\text{SO}_2)R} = \frac{101325 \cdot 58.2 \cdot 10^{-6}}{1.65 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314} = 430 \text{ K}$$

4. Соединение **А имеет пять циклических изомеров, строение которых аналогично строению молекул S_8 и Se_8 .**

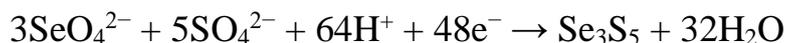
*ВсОШ по химии, Региональный этап
2018–2019 учебный год
Решения задач экспериментального тура*



5.4 изомера образуют Se_2S_6 и Se_6S_2 . Изомеры в случае первого соединения выглядят следующим образом (для Se_6S_2 – аналогично).



6. Полуреакция образования Se_3S_5 :



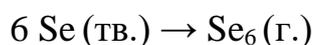
Система оценивания:

Элементы решения	Оценка
1. Определение А – 2 балла, Б – Д – по 1 баллу, Подтверждение расчетом А и Б – по 1 баллу	8 баллов
2. Уравнения реакций 1 – 3 – по 1 баллу	3 балла
3. Расчет температуры – 2 балла	2 балла
4. 5 изомеров – по 0.5 балла <i>каждый лишний – минус 0.5 балла</i>	2.5 балла
5. 2 формулы веществ – по 0.5 балла, 4 изомера – по 0.5 балла <i>каждый лишний изомер – минус 0.5 балла</i>	3 балла
6. Уравнение полуреакции восстановления с образованием А – 1.5 балла	1.5 балла

Итого: 20 баллов

Задача 9-5 (автор: Курамшин Б. К.)

1. Энтальпия образования Se_6 (г.) – это энтальпия реакции:



Она получается суммированием 0.75 первой реакции, 1 второй реакции, -0.75 третьей реакции и -1.5 четвертой реакции. По закону Гесса, искомый тепловой эффект тогда рассчитывается аналогичным образом:

$$\Delta_f H(\text{Se}_{6(z.)}) = 0.75\Delta_r H_1 - 0.75\Delta_r H_3 - 1.5\Delta_r H_4 + \Delta_r H_2 = 33.1 \text{ ккал/моль.}$$

Энтальпию образования Se_3 (г.) найдем из энтальпии пятой реакции.

$$\Delta_r H_5 = 2 \cdot \Delta_f H(\text{Se}_{3(z.)}) - \Delta_f H(\text{Se}_{6(z.)})$$

$$\Delta_f H(\text{Se}_{3(z.)}) = \frac{1}{2}(\Delta_r H_5 + \Delta_f H(\text{Se}_{6(z.)})) = 43.2 \text{ ккал/моль.}$$

Энтальпия образования Se_3 больше, так как он менее стабилен из-за высокого углового напряжения в трехчленном цикле.

2. Известна энтальпия реакции 3Se_2 (г.) \rightarrow Se_6 (г.)
 $\Delta_r H_2^\circ = -71.4$ ккал/моль.

Энтальпия реакции Se_6 (г.) \rightarrow 6Se (г.) равна $\Delta_r H_6^\circ = 6E_{\text{св}}(\text{Se}_6) = 6 \cdot 49.4 = 296.4$ ккал/моль.

Необходимо найти энтальпию реакции Se_2 (г.) \rightarrow 2Se (г.) $\Delta_r H^\circ = E_{\text{св}}(\text{Se}_2)$. Эта реакция получается сложением $1/3$ реакции Se_6 (г.) \rightarrow 6Se (г.) и $1/3$ реакции 3Se_2 (г.) \rightarrow Se_6 (г.), значит энергию связи находим следующим образом.

$$E_{\text{св}}(\text{Se}_2) = \frac{1}{3}\Delta_r H_2 + \frac{1}{3}\Delta_r H_6 = 75.0 \text{ ккал/моль}$$

Энергия связи в Se_2 значительно больше, чем в Se_6 , так как связь в Se_2 двойная, а в Se_6 связи одинарные.

3. Среднее количество атомов в молекуле – это отношение средней молярной массы смеси молекулярных форм селена к атомной массе селена. Найдем его для описанной в условии смеси.

$$P_{\text{общ}} = P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7 + P_8 = 12.0 + 10.0 + 9.8 + 8.7 + 6.1 + 2.0 + 1.5 = 50.1$$

кПа

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2018–2019 учебный год
Решения задач экспериментального тура*

$$M_{cp} = M_2 \frac{p_2}{P_{общ}} + M_3 \frac{p_3}{P_{общ}} + \dots + M_8 \frac{p_8}{P_{общ}} = \frac{M(Se)}{P_{общ}} \cdot (2p_2 + 3p_3 + \dots + 8p_8) = 475.5$$

г/моль

$$n = \frac{M_{cp}}{M(Se)} = \frac{475.5}{79.0} = 6.0$$

4. Равновесие образования больших циклов Se_n из меньших при увеличении давления сдвигается в сторону уменьшения числа частиц, то есть в сторону больших циклов. Значит, среднее число атомов в молекуле увеличится.

5. Плотность становится ниже предсказанной на основе состава, в котором нет атомарного селена. Значит, при более высоких температурах начинается атомизация селена и в заметных количествах образуется Se (г.), что понижает среднюю молярную массу и плотность смеси.

Система оценивания:

- | | | |
|----|---|-----------------|
| 1. | Расчет энтальпий образования Se_6 (г.) и Se_3 (г.) – по 2 балла | 6 баллов |
| | Объяснение соотношения между ними – 2 балла | |
| 2. | Расчет энергии связи в Se_2 (г.) – 2 балла | 4 балла |
| | Объяснение величины энергии связи – 2 балла | |
| 3. | Расчет средней молярной массы и среднего количества атомов в молекуле – по 3 балла. Если среднее количество атомов правильно найдено без использования средней молярной массы, ставится 6 баллов. | 6 баллов |
| 4. | Указание на увеличение среднего числа атомов – 1 балл, Верное объяснение – 1 балл | 2 балла |
| 5. | Указание на образование атомарного селена – 2 балла | 2 балла |
| | | 20 |
| | Итого: | баллов |

Задача 9-6 (автор: Каргов С. И.)

1. Уравнение радиоактивного распада:



2. Константа распада равна:

$$k = \frac{0.693}{\tau_{1/2}} = \frac{0.693}{87.7} = 7.90 \cdot 10^{-3} \text{ лет}^{-1}.$$

Количество распавшегося за 1 год плутония равно

$$-\Delta N = k \cdot N \cdot \Delta t = 7.90 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 = 7.90 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

3. Число распадов в единицу времени представляет собой скорость реакции распада. Поэтому

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta N}{\Delta t} &= k \cdot N = 7.90 \cdot 10^{-3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 4.76 \cdot 10^{21} \text{ распадов в год} = \\ &= \frac{4.76 \cdot 10^{21}}{365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60} = 1.51 \cdot 10^{14} \text{ распадов в секунду}. \end{aligned}$$

4. Дефект массы равен

$$\begin{aligned} \Delta m &= m({}_{94}^{238}\text{Pu}) - m({}_{92}^{234}\text{U}) - m({}_2^4\text{He}) = \\ &= 238.049560 - 234.040952 - 4.001506 = 7.10 \cdot 10^{-3} \text{ г/моль} = 7.10 \cdot 10^{-6} \\ &\quad \text{кг/моль} \end{aligned}$$

5. Этому дефекту массы соответствует энергия

$$\begin{aligned} E &= (\Delta m) c^2 = 7.10 \cdot 10^{-6} \text{ кг/моль} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = \\ &= 6.39 \cdot 10^{11} \text{ Дж/моль} = 6.39 \cdot 10^8 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

6. Такое же количество энергии выделится при сжигании

$$m(\text{C}) = \frac{6.39 \cdot 10^8}{393.5} \cdot 12 = 1.95 \cdot 10^7 \text{ граммов (19.5 тонн) углерода}.$$

Система оценивания:

- | | |
|---|----------|
| 1. Уравнение радиоактивного распада | 3 балла |
| 2. Расчёт константы распада – 2 балла,
Расчёт количества распавшегося плутония – 3 балла | 5 баллов |
| 3. Расчёт числа распадов в секунду | 3 балла |
| 4. Расчёт дефекта массы | 3 балла |
| 5. Расчёт энергии | 3 балла |
| 6. Расчёт массы углерода | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

Задача 10-1 (автор: Кузнецов Д.В.)

1. Серебристо-белое простое вещество скорее всего металл. Такое предположение подтверждает взаимодействие с кислотами (**p-ция 1**) и образование при сжигании нелетучего оксида (**p-ция 2**) (белый «дым», образующийся при сжигании **A** и «философская шерсть», на поверхности металла. Металл и оксид растворяются в щелочи, при этом образуется растворимый гидроксокомплекс, разрушающийся при подкислении сернистым газом, что говорит о кислотными свойствами оксида **B** (**p-ция 3, 4**). Выпадающий при подкислении сернистым газом осадок растворяется в растворе аммиака, молекула которого имеет тригонально-пирамидальное строение и ось третьего порядка \Rightarrow **X** – NH_3 , т.е. катион металла образует устойчивые аммиачные комплексы.

Совокупность представленных данных позволяет предположить, что **A** – Zn, **B** – ZnO, **C** – $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

При растворении цинка в серной кислоте образуется сульфат, при кристаллизации из водного раствора образуется кристаллогидрат **F**. В пользу этого предположения также свидетельствует ступенчатое разложение.

Если по описанию не удалось определить Zn, необходимо провести следующий расчет.

При синтезе **G** ацетилацетон ($5.01/100 = 0.05$ моль) и NaOH ($2/40 = 0.05$ моль) берут в отношении 1 : 1. Можно предположить, что сульфат **F** и ацетилацетон реагируют в отношении 1 : **k**, т.е. $M(\mathbf{F}) = k \cdot \frac{7.19}{0.05} = k \cdot 143.8$.

При разложении сульфата образуется оксид металла. Если предполагать, что при разложении степень окисления не меняется, то из $M_z\text{SO}_4$ образуется $M_z\text{O}$.

$$\omega(M_zO) = \frac{M(M_zO)}{M(M_zSO_4 \cdot nH_2O)} = \frac{z \cdot M + 15.999}{z \cdot M + 32.066 + 4 \cdot 15.999 + n \cdot 18.015} = 1 - 0.7170 = 0.2830$$

$$z \cdot M = 15.6019 + 7.1105 \cdot n$$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
z·M	22.71	29.82	36.93	44.04	51.15	58.26	65.38	72.49	79.60	86.70

Этот расчет позволяет перебором определить и Zn , и число молекул кристаллизационной воды. $F = ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

В присутствии ионов железа калий реагирует с аммиаком с образованием амида ($D = KNH_2$) и выделением водорода (*p-ция 5*). Амиды в жидком аммиаке являются основаниями, по аналогии с водным раствором, где цинк растворяется в растворе щелочей с образованием гидроксокомплекса, в жидком аммиаке образуется амидный комплекс ($E = K_2[Zn(NH_2)_4]$) (*p-ция 6*).

G – ацетилацетонат цинка. H не содержит метанол, так как вещество того же состава образуется при возгонке G , это значит, что при возгонке происходит частичное разложение. Т.к. G образуется из водного раствора можно предположить, что в состав молекулы комплекса цинка входит вода. Отличие в молярных массах в 2.8 раза предполагает, что при перекристаллизации из метанола отщепляется молекула воды и образуется тример: $H = \{Zn(acac)_2\}_3$.

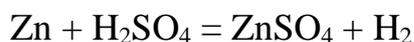
$$\frac{M(G)}{M(H)} = \frac{790.874}{263.63 + n \cdot 18.015} \approx 2.8 \Rightarrow n \approx 1.04 \Rightarrow G = Zn(acac)_2(H_2O)$$

A	B	C	D	E
Zn	ZnO	Na ₂ [Zn(OH) ₄]	KNH ₂	K ₂ [Zn(NH ₂) ₄]
F		G		H
ZnSO ₄ ·7H ₂ O		Zn(acac) ₂ (H ₂ O)		{Zn(acac) ₂ } ₃

2. Уравнения реакций:



или

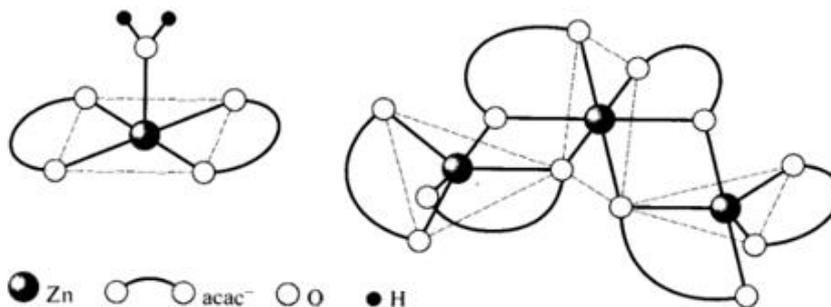


возможна реакция с любой кислотой не окислителем

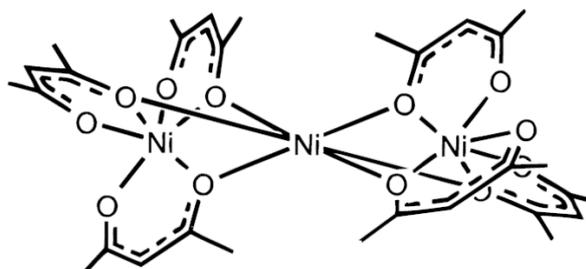
- 2) $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$;
- 3) $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;
- 4) $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$;
- 5) $2\text{K} + 2\text{NH}_3 = 2\text{KNH}_2 + \text{H}_2$;
- 6) $2\text{KNH}_2 + \text{Zn} + 2\text{NH}_3 = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4] + \text{H}_2^1$.

3. При пропускании сернистого газа через щелочной раствор $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ происходит подкисление, что может приводить к образованию гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, сульфит цинка плохо растворим, а значит может образоваться осадок сульфита цинка ZnSO_3 , кроме того, может образоваться гидрокосульфит $\text{Zn}(\text{OH})_{2x}(\text{SO}_3)_{(1-x)}$.

4. Ацетилацетонат – бидентантный лиганд. В $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$, кч цинка равно 5, ион металла находится в квадратно-пирамидальном окружении (искаженную тригональную бипирамиду можно также считать верным ответом). Тример $\text{Zn}_3(\text{acac})_6$, содержит два атома цинка в тригонально-бипирамидальном окружении, один – в октаэдрическом:



В качестве верного ответа можно принять структуру $\text{Ni}_3(\text{acac})_6$:



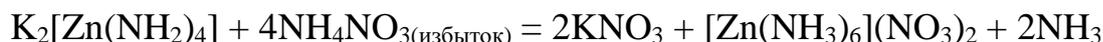
¹ Z. Kristallogr. **2013**, V. 228, pp. 351–358, DOI 10.1524/zkri.2013.1674

В этом случае все ионы металла находятся в октаэдрическом окружении.

5. Ион аммония в жидком аммиаке является кислотой, т.е. при взаимодействии с амидным комплексом может образоваться амид цинка или нитрат:



или



Допустимо в качестве продукта указывать $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

6. ZnS – существующий в виде двух полиморфных модификаций:
сфалерит (цинковая обманка) и вюрцит,

ZnCO_3 – цинковый шпат, смитсонит,

ZnO – цинкит.

Система оценивания:

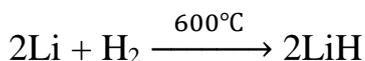
- | | |
|---|-----------------|
| 1. Вещества A – H, X по 1 баллу
<i>состав F, G и H оценивается при наличии расчета</i> | 9 балла |
| 2. Уравнения реакций 1 - 6 по 1 баллу | 6 баллов |
| 3. Указание на $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnSO_3 или $\text{Zn}(\text{OH})_{2x}(\text{SO}_3)_{(1-x)}$. | 1 балл |
| 4. Структурные формулы D и E по 1 баллу | 2 балла |
| 5. Одна из реакций с указанием условий – 1 балл
<i>без указания условий изб./нед. – 0.5 балла
при указании в качестве продукта $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – 0.5 балла</i> | 1 балл |
| 6. Названия минералов (оцениваются любые 2 верных минерала) по 0.5 балла | 1 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Задача 10-2 (автор: Долженко В.Д.)

1. Только один металл имеет плотность ниже плотности воды почти в 2 раза – это литий, в первой группе только один неметалл – это водород, таким образом, **A** – Li, **B** – H_2 . Указанная плотность **B**, позволяет подтвердить выбор: $\rho = 2^{\text{г/моль}} / 22.4^{\text{л/моль}} = 0.0893^{\text{г/л}}$.

При взаимодействии лития и водорода образуется гидрид лития, реакцию проводят при нагревании:



2. Анализ представленных кристаллических структур позволяет вычислить соотношения атомов:

а) $n_{\text{черн. атомов}} : n_{\text{бел. атомов}} = 8 : (8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) = \mathbf{2:1}$

б) $n_{\text{черн. атомов}} : n_{\text{бел. атомов}} = (8 \cdot \frac{1}{4} + 4 \cdot \frac{1}{4} + 1) : (8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) = \mathbf{1:1}$

в) $n_{\text{черн. атомов}} : n_{\text{бел. атомов}} = 8 \cdot \frac{1}{8} : (4 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4}) = \mathbf{1:3}$

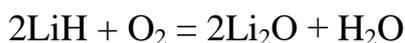
В LiH соотношение атомов равно 1:1. Значит, он имеет структуру б.

3. Известно, что щелочные металлы плавятся при низкой температуре, причем литий самый тугоплавкий из них, однако гидрид лития ионное соединение, поэтому его температура плавления выше: $T_{\text{пл}}(\text{LiH}) > T_{\text{пл}}(\text{Li})$.

4. Реакции гидрида лития с водой и кислородом:



или т.к. оксид лития устойчив при высокой температуре гидроксид может разложиться:



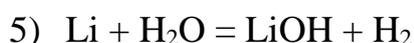
5. Хорошо известно, что Li медленно реагирует с азотом уже при комнатной температуре:



Конечно, литий будет реагировать и с кислородом с образованием оксида:



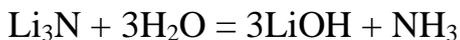
Кроме того, литий, его оксид и нитрид могут реагировать с водой, присутствующей в воздухе:



или



или



В воздухе содержится CO_2 , что может приводить к образованию карбоната:



б. Структура а. В этой структуре соотношение различных атомов 1 : 2 (это структурный тип флюорита или антифлюорита), т.к. литий может иметь степень окисления только +1, искать необходимо среди соединений состава Li_2Z , к таковым относится оксид лития, имеющий структуру антифлюорита. *Правильным можно считать любой предложенный вариант ионного соединения с соотношением ионов 1 : 2. Неверным будет пример LiO_2 , и любой другой, содержащий один атом лития в формульной единице, т.к. анион в этом случае будет двухатомным.*

Структура б. Размер гидрид-иона близок к фторид-иону, поэтому фторид лития LiF имеет такую же структуру. Правильным можно считать любой предложенный вариант ионного соединения с соотношением ионов 1 : 1, т.е. все галогениды лития.

Структура в. В этой структуре соотношение 1 : 3, и по аналогии со структурой **а**, формульная единица соединения должна содержать три атома лития Li_3Z , например Li_3N .

Из карбоната оксид лития можно получить при нагревании, в отличие от других щелочных металлов:

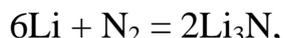


Галогениды лития могут быть получены при взаимодействии карбоната с соответствующей кислотой, например:

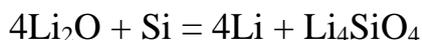
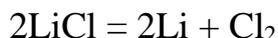


Следует отметить, что все галогениды, кроме LiF, очень гигроскопичны и для получения чистых веществ их необходимо прокалить.

Нитрид лития невозможно получить в одну стадию из карбоната, его получают из металла:



металл электролизом восстанавливают из расплава хлорида или кремнийтермией из оксида:



Синтез хлорида и оксида обсуждался выше.

Система оценивания:

1. Определение веществ **А**, **Б** и **В** с обоснованием по **2 балла**
0.5 бала
Реакция **А** с **Б** - 0.5 балла,
без указания, что реакция протекает при нагревании – 0 баллов
 2. Определение структуры **В** (расчет не оценивается) **1 балл**
 3. Соотношение температур плавления – 1 балл **2 балла**
Обоснование – 1 балла
 4. Уравнения реакций 1 и 2 по 1 баллу **2 балла**
 5. Указание на Li₂O, Li₃N, Li₂CO₃ и LiOH по 1 баллу **7 баллов**
Уравнения соответствующих реакций (**3 – 6**) по 1 баллу
если участник предлагает другие вещества, то оценка снижается на 1 балл за каждое, но не ниже 0 за данный пункт
 6. Выбор 3-х соединений по 1 баллу (с расчетом или **6 баллов обоснованием**),
Синтез веществ со структурой **а**, **б** и **в** по 1 баллу
- ИТОГО: 20 баллов**

Задача 10-3 (автор: Зима А.М.)

1. Из условия следует, что вещества **А** и **Б** широко используются в быту и имеют в своем составе элемент **Х**. Причем из **А** можно получить **Б**. Основными компонентами воздуха являются азот, кислород, углекислый газ

и благородные газы (преимущественно аргон). Из перечисленных газообразных веществ условию задачи удовлетворяет только кислород (А), поскольку азот и благородные газы являются достаточно инертными соединениями, а углекислый газ под действием электрического разряда не способен образовывать соединения, применяемые в быту. Тогда компонент воздуха представляет собой молекулярный кислород O_2 (А) и из него под действием электрического разряда образуется озон O_3 (Б). Озон является сильным окислителем и под действием катализаторов разлагается с выделением атомарного кислорода (функция «активного Х»). Из-за своей высокой окислительной способности озон довольно токсичен для живых организмов (бактерий, плесени, которые пагубно влияют на продукты питания в холодильнике) и поэтому используется для обеззараживания.

2. Начнем с определения веществ, которые зашифрованы в процессе титрования. В тексте условия указано, что речь идет об определении окислителей, значит необходимо рассмотреть различные варианты метода окислительно-восстановительного титрования. Наиболее распространенными видами которого являются перманганатометрия, дихроматометрия и иодометрия. Приведенная в условии стандартная методика, указанные изменения цвета раствора вблизи точки эквивалентности и использование крахмала в качестве индикатора позволяют однозначно сделать выбор в пользу иодометрии. В этом методе титрования к исследуемому раствору сначала добавляют избыток иодида натрия NaI – Ж (в условии задачи сказано, что все соли содержат натрий в качестве катиона), выдерживают раствор в темном месте. В результате образуется коричневый раствор, что однозначно указывает на NaI_3 (З), I_2 не отвечает описанному условию, т.к. это твердое вещество плохо растворимое в воде. Затем раствор NaI_3 титруют тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$ - (И) до исчезновения окраски.

Далее определим соединение **Е**, для чего воспользуемся данными по содержанию кислорода. $M(\mathbf{E}) = 16 \cdot n / 0.2149 = 74.45 \cdot n$ г/моль, где n – количество атомов кислорода в **Е**. Поскольку соединения **Г** – **Е** представляют собой порошки, которые растворяются в воде и активно используются в быту, то логично предположить, что все они представляют собой соли. Считая, что вещество **Е** содержит как минимум по одному атому кислорода и натрия, получим массу оставшейся части, равную $74.45 - 23 - 16 = 35.45$ г/моль, что соответствует хлору и тогда **Е** – гипохлорит натрия NaClO .

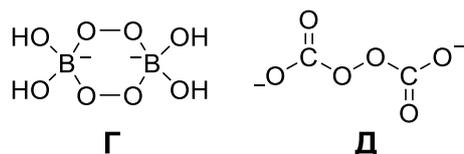
Состав вещества **В** также нетрудно установить, поскольку оно состоит из двух элементов, содержание одного из которых задано. $M(\mathbf{B}) = 16 \cdot n / 0.9407 = 17.01 \cdot n$ г/моль, откуда при $n = 2$ получаем, что **В** – пероксид водорода H_2O_2 . Для установления состава следующих соединений необходимо понять, что означает формула, по которой производится расчет содержания активного кислорода в веществах. После сопоставления приведенной формулы с методикой титрования видно, что содержание активного кислорода определяется как количество вещества пероксидных групп, умноженное на молярную массу кислорода и отнесенное к массе навески вещества, что логично, поскольку из одной молекулы пероксида водорода образуется один атом «активного кислорода». Подтвердим этот вывод, произведя расчет для пероксида водорода. $X_{\mathbf{B}} = 16/34 \cdot 100\% = 47.06\%$, что совпадает со значением из условия. Установим состав вещества **Г**. $M(\mathbf{G}) = 16 \cdot n / 0.6412 = 24.95 \cdot n$ г/моль, отношение содержания кислорода к водороду составляет $0.6412/16 : 0.0202/1 = 0.04 : 0.02 = 2 : 1$, отношение содержания кислорода к «активному кислороду» составляет $0.6412 : 0.1603 = 4 : 1$, причем поскольку содержание «активного кислорода» равно количеству пероксидных групп, то в соединении **Г** содержится минимум один пероксидный фрагмент. Найдем массу остатка при минимальных условиях $24.95 \cdot 4 - 16 \cdot 4 - 1 \cdot 2 = 33.8$ г/моль. Попробуем подобрать разумные соединения, вычитая атомную массу натрия.

Тогда получаем $M = 10.8$ г/моль, что соответствует атомной массе бора. В таком случае простейшей формулой соединения Г будет NaH_2BO_4 , т.к. анион двухзарядный формульная единица Г должна содержать два иона натрия, поэтому делаем вывод, что Г содержит две пероксидные группы и описывается составом $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ (Г). Аналогичным образом найдем состав соединения Д. $M(\text{Д}) = 16 \cdot n / 0.5783 = 27.67 \cdot n$ г/моль, а отношение содержания кислорода к «активному кислороду» составляет $0.5783 : 0.0964 = 6 : 1$, из которых 2 атома входят в пероксидную группу. При $n = 6$ на оставшиеся атомы приходится $27.67 \cdot 6 - 16 \cdot 6 = 70.02$ г/моль. При одном атоме натрия на формульную единицу получаем $M = 47.02$ г/моль (нет разумных вариантов), а при двух – $M = 24.02$ г/моль получаем соответствие двум атомным массам углерода и тогда Д – $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

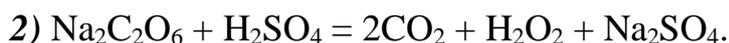
Таким образом:

Х	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
О	O_2	O_3	H_2O_2	$\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$	NaClO	NaI	KI_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

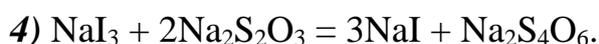
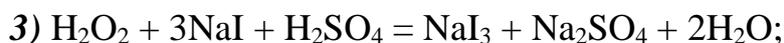
Структурные формулы анионов солей:



3. Соединения Г и Д неустойчивы в кислой среде и разлагаются с выделением молекул пероксида водорода. Уравнения реакций:



В случае иодометрического титрования для всех соединений В – Д можно записать следующие уравнения протекающих процессов.



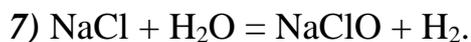
Для вещества **Е** первое из двух уравнений, происходящих при титровании, будет отличаться от предыдущего случая, а второе полностью совпадает с приведенным выше.



4. В настоящее время вещества **Д** и **Е** получают электролизом:



NaClO диспропорционирует при нагревании, поэтому электролиз необходимо вести при охлаждении и без разделения катодного и анодного пространства:



Впервые соединение **Е** получено по реакции диспропорционирования хлора в щелочной среде при низкой температуре:



5. Очевидно, что кислород (**А**) и озон (**Б**), являющиеся газами, в свободном виде находиться в креме не могут, а в связанном состоянии кислород не будет проявлять «активных» свойств. Пероксид водорода (**В**), как известно, проявляет окислительные свойства, под действием катализаторов (ионов переходных металлов, некоторых белков) разлагается с выделением атомарного кислорода и в виде 3%-ного раствора используется для обработки небольших ран. Однако необходимость такого вещества в креме для рук, часто предусматривающем ежедневное использование, вызывает большие сомнения. Использование пероксида водорода в долгосрочной перспективе может вызвать преждевременное старение кожи.

Пероксид водорода является клеточным ядом, поэтому важно предотвращать его наличие в косметических средствах. В силу окислительных свойств пероксида его антагонистами будут являться восстановители («антиоксиданты» из рекламных роликов).

Система оценивания:

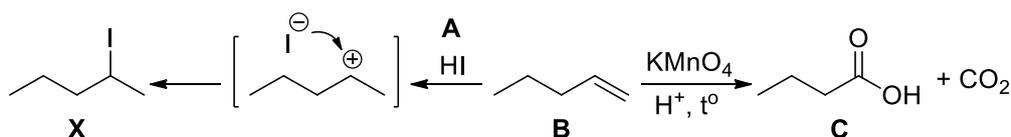
1. Определение веществ A и B и элемента X по 0.5 балла Свойства озона 0.5 балла Функция холодильника 0.5 балла	2.5 балла
2. Состав вещества B 0.5 балла Состав веществ Г – И по 1 баллу Структурные формулы анионов по 0.5 балла	7.5 балла
3. Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу	5 баллов
4. Уравнения реакций получения веществ 6 – 8 по 1 баллу	3 балла
5. Ответ 0.5 балла Пояснение для A и B по 0.25 балла Пояснение для B 0.5 балла Антиоксиданты (восстановители) 0.5 балла	2 балла
ИТОГО: 20 баллов	

Задача 10-4 (автор: Плодукин А.Ю.)

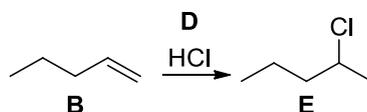
1. В «Химической энциклопедии» правило Марковникова формулируется так: при присоединении протонных кислот или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода.

2. Если предположить, что соединение **A** содержит один атом водорода, то его молярная масса $M(A) = 1.01/0.00788 = 128.2$ г/моль. Отсюда нетрудно догадаться, что **A** – иодоводород HI. Далее определим простейшую формулу углеводорода **B**. Для **B** $\nu(C) : \nu(H) = 85.71/12.01 : 14.29/1.01 = 7.137 : 14.15 = 1 : 1.98 \approx 1 : 2$. Значит, формула **B** C_nH_{2n} . Поскольку в задаче речь идёт о правиле Марковникова, то очевидно, что **B** – это алкен, а не циклоалкан. При окислении алкена перманганатом калия в жёстких условиях происходит разрыв связи $C=C$ с образованием кетонов, карбоновых кислот или CO_2 в зависимости от структуры алкена (при этом CO_2 выделяется при окислении алкенов с терминальной двойной связью). Поскольку **C** проявляет кислотные свойства, то это карбоновая кислота, причём одноосновная, поскольку дикарбоновая кислота может образоваться только при окислении

циклоалкена или диена, но не алкена. Из результатов титрования можно определить количество вещества исходной кислоты $\nu(\text{C}) = \nu(\text{NaOH}) = \text{C}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0.50 \cdot 0.0175 = 0.00875$ моль, откуда $M(\text{C}) = 0.77/0.00875 = 88$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Так как **C** не содержит третичных атомов углерода, то это – масляная (бутановая) кислота, а углеводород **B** – пент-1-ен (или пентен-1). Тогда **X** – 2-иодпентан.



3. По аналогии с определением соединения **A**, $M(\text{D}) = 1.01/0.0276 = 36.6$ г/моль, что соответствует хлороводороду HCl . Действительно, реакция **B** с HCl протекает значительное время, поскольку связь $\text{H}-\text{Cl}$ более прочная, чем связь $\text{H}-\text{I}$ (в частности, поэтому HI проявляет более сильные кислотные свойства, чем HCl). В результате реакции образуется 2-хлорпентан **E**:



Теперь определим соединения **F** и **G**. Для расчёта состава оксида **G** его формулу можно представить как Y_2O_x , а затем выразить известную по условию массовую долю кислорода как $\omega(\text{O}) = 0.4707 = 16.00 \cdot x / (16.00 \cdot x + 2y)$, где y – молярная масса элемента Y . Отсюда легко получить, что $y = 9x$. Переберём различные целочисленные значения x :

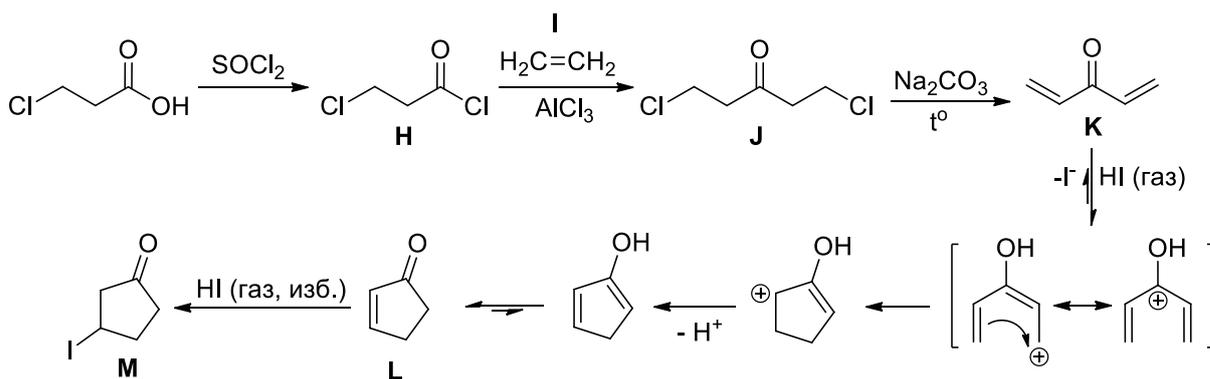
x	1	2	3	4	5	6	7	8
y , г/моль	9 (Be)	18	27 (Al)	36 (~Cl)	45 (Sc)	54	63 (~Cu)	72 (~Ge)

С учётом возможных для этих элементов степеней окисления единственными разумными вариантами является Al и Cl . Однако вариант, что **G** – это ClO_2 , выглядит сомнительно, поскольку, во-первых, ClO_2 не является удобным для использования в органическом синтезе реагентом, а во-вторых, получившаяся масса элемента Y не совсем совпадает с атомной массой Cl (притом, что мы брали все атомные массы с заданной в условии

точностью до 0.01 г/моль). Тогда формула оксида **G** – Al_2O_3 . Предположим, что **F** содержит 1 атом кислорода, тогда $M(\text{F}) = 16.00/0.1345 = 119.0$ г/моль. Очевидно, что вещество **F** также должно содержать хлор, при этом, поскольку молярная масса **F** целочисленная, **F** содержит чётное число атомов хлора. Если в **F** 2 атома хлора, то на остальные элементы (кроме O и Cl) приходится $119 - (71 + 16) = 32$ г/моль, что соответствует сере. Таким образом, **F** – это SOCl_2 . Протекание реакции присоединения HCl при действии SOCl_2 и Al_2O_3 объясняется тем, что используется влажный Al_2O_3 , что приводит к гидролизу SOCl_2 непосредственно в реакционной смеси с образованием HCl. Ускорение реакции в этих условиях предположительно связано с тем, что связь H–Cl ослабляется за счёт образования водородных связей с поверхностью оксида алюминия.

4. При обработке 3-хлорпропионовой кислоты SOCl_2 образуется хлорангидрид **H**, что также можно установить по массовому содержанию хлора. Простейший алкен **I** – это этилен. Предположим, что соединение **J** содержит один атом Cl. Тогда $M(\text{J}) = 35.45/0.4574 = 77.50$ г/моль. На остальные возможные элементы (C, H, O) приходится $77.50 - 35.45 = 42.05$ г/моль. Это может соответствовать C_3H_6 или $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, однако ни один из этих вариантов не является разумным (как минимум, потому что при наличии одного атома хлора **J** должно содержать нечётное количество атомов водорода). Если **J** содержит 2 атома хлора, то $M(\text{J}) = 35.45 \cdot 2/0.4574 = 155.0$ г/моль. На остальные возможные элементы (C, H, O) приходится $155.0 - 35.45 \cdot 2 = 84.11$ г/моль, что может соответствовать $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (вариант с 5 атомами углерода логичен, так как реагенты содержат 3 и 2 атома углерода соответственно). Тогда брутто-формула **J** $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$, что в точности соответствует сумме брутто-формул реагентов. Значит, в ходе реакции произошло присоединение хлорангидрида **H** по связи C=C этилена с образованием симметричного 1.5-дихлорпентан-3-она **J**. Его обработка

основанием (Na_2CO_3) при нагревании приводит к отщеплению двух молекул HCl с образованием пента-1,4-диен-3-она **К** (о наличии связей $\text{C}=\text{C}$ в **К** можно также догадаться исходя из того, что при взаимодействии **К** с HI можно было бы ожидать образования марковниковского продукта). Теперь установим брутто-формулу **Л**. Если **Л** содержит один атом кислорода, то $M(\text{Л}) = 16.00/0.1949 = 82.09$ г/моль, что соответствует формуле $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$. Такую же брутто-формулу имеет соединение **К**, то есть при действии HI произошла его циклизация с образованием циклопент-2-енона **Л** по приведённому ниже механизму (данная реакция называется циклизацией по Назарову). Стоит отметить, что структуру **Л** можно установить и без рассмотрения механизма его образования, поскольку для пятичленного карбоциклического соединения с брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ можно предложить единственную структуру, для которой присоединение HI на следующей стадии шло бы селективно. Далее **Л** реагирует с избытком HI с образованием единственного продукта 3-йодциклопентанона **М**. Региоселективность реакции в этом случае объясняется сильными электроноакцепторными свойствами карбонильной группы.



Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Формулировка правила Марковникова | 1 балл |
| 2. Формула А – 1 балл,
структура Х – 1 балл,
структуры В и С – по 1.5 балла | 5 баллов |
| 3. Формулы Д – Г – по 1 баллу | 4 балла |

4. Структуры **Н – М** – по 1.5 балла, 10 баллов
объяснение селективности – 1 балл

ИТОГО: 20 баллов

Задача 10-5 (авторы: Болматенков Д. Н., Седов И. А.)

1. Приравнивание правых частей реакций **VI** и **VII** даёт выражение:



Из таблицы видно, что вещества **G** и **J** простые – они имеют нулевую энтальпию образования, а **F** – сложное. Поэтому **G** – кислород O_2 , а **F** – NO :
 $2\text{NO}_2 = \text{O}_2 + 2\text{NO}$. Реакция **VII** теперь выглядит как:



Вещество **H** должно содержать кислород, чтобы число его атомов в правой части было кратно 4, при этом разложение любого из оксидов азота не удовлетворяет стехиометрии реакции. Значит, **C** и **H** содержат третий элемент. Наиболее очевидно предположить, что это водород, а реакция – разложение азотной кислоты:



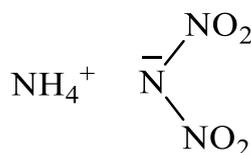
Тогда очевидно, что **J** – азот, так как водород не может выделяться вместе с диоксидом азота. Реакция (**V**) принимает вид:



Отсюда брутто-формула **B** – HN_3O_4 . Приравнивая правые части уравнений **I** и **II**, получаем $\text{B} = \text{C} + \text{D}$, откуда **D** – N_2O . Теперь из уравнения **IV** следует, что **E** – NH_4NO_3 , а из уравнения **III** – что **X** – $\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$. Наконец, из уравнения **I** получаем, что **A** – NH_3 .

Таким образом, **X** – $\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ или $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, **A** – NH_3 , **B** – HN_3O_4 или $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, **C** – HNO_3 , **D** – N_2O , **E** – $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ или NH_4NO_3 , **F** – NO , **G** – O_2 , **H** – H_2O , **J** – N_2 .

2. **X** – динитрамид аммония, соль очень сильной N-H кислоты $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, который при осторожном нагревании может отщеплять аммиак:



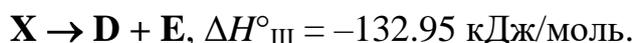
3. Разложение **X** может останавливаться на реакциях **I-III** либо (возможно, частично) продолжаться реакциями **IV-VI**. Необходимо вычислить энтальпии всех этих реакций и сравнить с экспериментальной величиной. Найдём энтальпии реакций **I-III** по закону Гесса:



$$\Delta H^\circ_{\text{I}} = \Delta_f H^\circ_{\text{A}} + \Delta_f H^\circ_{\text{B}} - \Delta_f H^\circ_{\text{X}} = -46.19 + 79.69 - (-150.6) = 184.1$$

кДж/моль.

Аналогично:

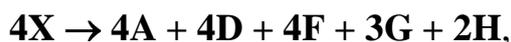


Очевидно, что они очень далеки от экспериментального значения -258 кДж/моль. Теперь найдём энтальпии всех возможных двухстадийных процессов. Динитраминовая кислота **B**, образующаяся в реакции **I**, может распадаться по реакции **V**. Уравнение суммарного процесса с учётом коэффициентов будет следующим:

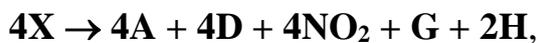


$$\Delta H^\circ_{\text{I+V}} = 115.02 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпия разложения 1 моль **X** в этом случае она составит $115/2 = 57.5$ кДж/моль. Аналогично найдём энтальпии процессов **II + VI**, **II + VII** и **III + IV**:



$$\Delta H^\circ_{\text{II+VI}} = 533.64 \text{ кДж/моль (133.41 кДж/моль на 1 моль X)}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{II+VII}} = 307.72 \text{ кДж/моль (76.93 кДж/моль на 1 моль X)}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{III+IV}} = -257.98 \text{ кДж/моль (-257.98 кДж/моль на 1 моль X).}$$

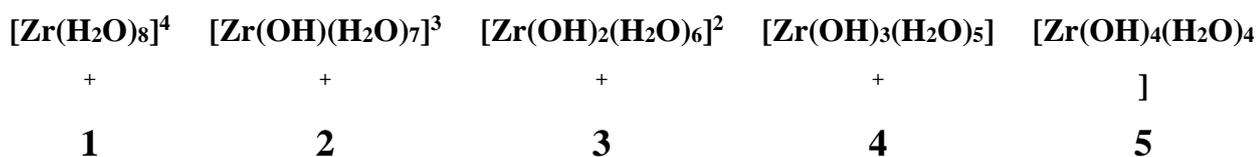
Как видно, последнее значение практически не отличается от экспериментального, в то время как все остальные реакции более эндотермичны, и никакая их комбинация не может дать экспериментального значения энтальпии разложения. Следовательно, динитрамид аммония разлагается нацело по реакциям **III** и **IV**.

Система оценивания:

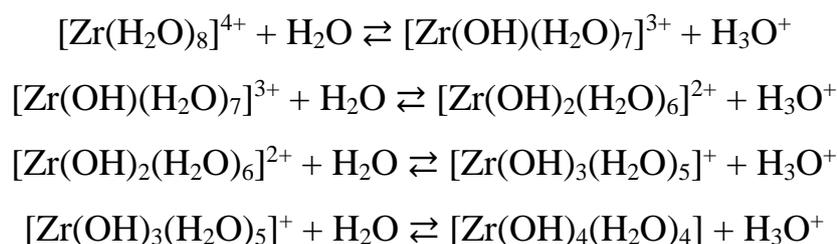
- | | |
|--|------------------|
| 1. За брутто-формулы соединений X, A–J – по 1 баллу | 10 баллов |
| 2. За верную структурную формулу – 1 балл | 1 балл |
| 3. За расчет энтальпии для каждого из возможных путей разложения, всего 7×1 балл = 7 баллов | 9 баллов |
| За доказательство существования и единственности пути разложения III + IV – 2 балла | |
| Итого: | 20 баллов |

Задача 10-6 (автор: Долженко В. Д.)

1) Цирконил-ион – это продукт гидролиза, можно предположить, что в сильно кислой среде будет преобладать $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, тогда при увеличении pH, по аналогии с катионом Al^{3+} , гидролиз будет приводить к замещению части молекул воды на гидроксо-группы в ближней координационной сфере циркония:



Последовательное превращение происходит за счёт отщепления протона от молекулы воды в ближней координационной сфере:



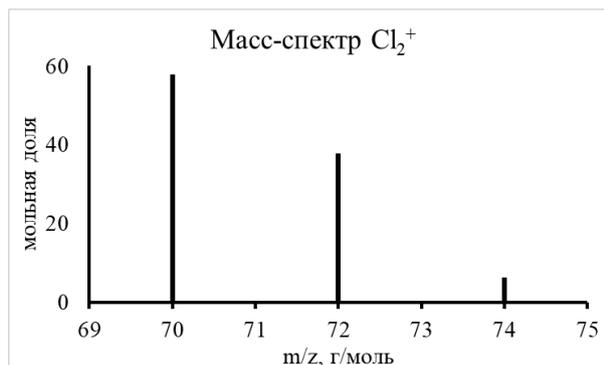
2) Средняя атомная масса хлора равна 35.453 г/моль.

$$35.453 = 34.9689 \cdot x + 36.9659 \cdot (1 - x),$$

где x – мольная доля ^{35}Cl . $\Rightarrow x = 0.7566$

Масс-спектр иона Cl_2^+ должен содержать 3 пика, соответствующих трём типам молекул: $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

Вероятность того, что два атома ^{35}Cl попадут в 1 ион, равна $x^2 = 0.5724$, два атома ^{37}Cl – $(1 - x)^2 = 0.0592$, а вероятность нахождения двух разных атомов равна $2 \cdot (1 - x) \cdot x = 0.3683$ или $1 - 0.5724 - 0.0592 = 0.3684$. Таким образом, самым интенсивным должен быть первый пик, второй – менее интенсивный, а третий самый низкий:

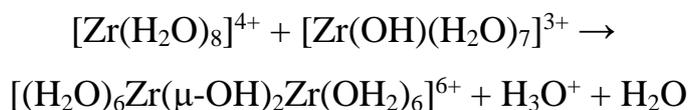


3) При увеличении концентрации частиц в растворе они могут реагировать между собой, с **образованием полиядерных комплексов** (реакции **олигомеризации**). При высоких значениях pH могут образоваться осадки гидроксидов из-за **полимеризации**.

В качестве примера подойдет любая реакция олигомеризации, т. к. в условии указано, что новая частица должна существовать в растворе:



или



4) Все элементы, которые могут присутствовать в составе **A**, кроме хлора, в основном содержат единственный изотоп. Цирконий изотопно чистый по условию задачи, т. е. частицы состоят из ^1H , ^{16}O , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{93}Zr . Наиболее распространённым изотопом хлора является более лёгкий из двух – ^{35}Cl . Удобно считать по самой маленькой массе $M(\text{A}) = 503 \cdot 2 = 1006$ г/моль для иона, содержащего только ^{35}Cl . Состав катиона **A** можно представить в виде: $[\text{Zr}_a(\text{OH})_b(\text{H}_2\text{O})_c\text{Cl}_d]^{2+}$.

$$M(A) = 93a + 17b + 18c + 35d = 1006.$$

Вероятность обнаружить только атомы ^{35}Cl в составе частицы равна $(0.7566)^d$:

d	Доля ^{35}Cl
1	0.7566
2	0.5724
3	0.4331
4	0.3277
5	0.2479
6	0.1876
7	0.1419

Судя по спектру, интенсивность первого пика меньше 20 % и больше 15 %, значит, ион содержит 6 атомов хлора.

Заряд катиона накладывает дополнительные ограничения на число анионов в частице:

$$4a - b - d = 2, \text{ т. к. } d = 6, b = 4a - 8, \text{ значит } a \geq 2.$$

В результате выражение для молярной массы A упростилось:

$$93a + 17(4a - 8) + 18c + 35 \cdot 6 = 161a + 74 + 18c = 1006$$

$$c = (932 - 161a) / 18$$

a	b	c
2	0	33.889
3	4	24.944
4	8	16
5	12	7.056
6	16	-1.889

Целое положительное значение достигается только при $a = 4$, значит



5) «Полуцелые» пики соответствуют нечётным молярным массам, которые могут возникать из-за наличия в составе молекулярного иона редких изотопов водорода и кислорода, отличающихся по массе на 1. Массы

стабильных изотопов хлора отличаются на 2 а цирконий присутствует в виде единственного изотопа по условию задачи.

Так, кислород имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , содержание которых в природной смеси составляет 99.759 %, 0.037 % и 0.204 %, соответственно, а водород – два устойчивых изотопа с содержанием 99.988 % и 0.012 %. Нечетные молярные массы могут получаться при замещении ^{16}O на ^{17}O или ^1H на ^2H . В природной смеси изотопов водорода дейтерий содержится в мизерных количествах, но т. к. в ионе А содержится большое количество атомов водорода (40 шт), вероятность, того, что один из них окажется дейтерием составляет ~0.5 %, аналогично для изотопа кислорода ^{17}O .

Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Состав частиц – по 1 баллу за каждую
Четыре уравнения гидролиза по 1 баллу | 9 баллов |
| 2. Расчет мольной доли ^{35}Cl – 2 балла
Схематичное изображение трёх пиков – 1 балл
Верное соотношение их интенсивностей – 1 балл | 4 балла |
| 3. Упоминание реакций олигомеризации или полимеризации –
1 балл
<i>Любая</i> реакция образования полиядерной частицы из
моноядерной – 2 балла | 3 балла |
| 4. Верное определение числа атомов хлора в А – 1 балл
Состав А – 2 балла | 3 балла |
| 5. Указание на редкие изотопы кислорода и/или водорода как
причину возникновения «полуцелых» пиков | 1 балла |
| | ИТОГО: 20 баллов |

Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (автор: Долженко В.Д.)

1) **X**, **Y** и **Z** – это *p*-элементы, из-за большой разницы в молярных массах и различиях в температурах плавления. Для *d*-металлов характерно увеличение температуры плавления по группе сверху вниз. Лучшими кандидатами на роль **X** и **Z** являются пары **C**, **Pb** и **B**, **Tl**, т.к. только **C** и **B** среди *p*-элементов 2-го периода – твердые вещества. Рассчитаем для них отношения

$$\frac{M(\text{Pb})}{M(\text{C})} = \frac{207.20}{12.011} = 17.25$$

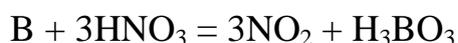
$$\frac{M(\text{Tl})}{M(\text{B})} = \frac{204.38}{10.811} = 18.90$$

X – бор, **Z** – таллий.

$$\frac{M(\text{Tl})}{M(\text{Ga})} = \frac{207.20}{69.723} = 2.9$$

Y – галлий

2) Уравнения реакций:



3) По аналогии со свинцом(IV) и висмутом(V) можно предположить, что для **Tl** в степени окисления +3 характерны окислительные свойства, для иллюстрации окислительных свойств необходимо записать реакцию с любым восстановителем, например:



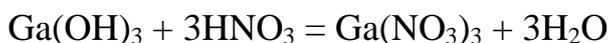
или



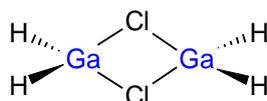
4) Гидроксид галлия проявляет амфотерные свойства по аналогии с гидроксидом алюминия в отличие от H_3BO_3 , проявляющей кислотные свойства, и $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, проявляющего основные свойства.



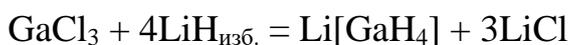
или



5) В реакции с триметилсиланом в результате обменной реакции замещается 2 хлорид-иона в окружении Ga с образованием монохлоргаллана:



Гидрид-ион имеет отрицательный заряд, что позволяет проводить реакции замещения между гидридами щелочных металлов и галогенидами. В избытке гидрида лития образуется гидридный комплекс аналогичный галогенидным комплексам галлия и алюминия, реакцию проводят с диэтиловым эфиром:



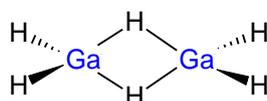
Молярная масса **E** равна $\frac{69.723}{0.6055} = 115.15$. Не трудно догадаться, что **E** кроме атомов галлия содержит и атомы хлора и лития, т.к. **D** содержит только галлий и водород. Таким образом, **E** - это $\text{Li}[\text{GaClH}_3]$

Последнюю реакцию проводят без растворителя для удобства выделения дигаллана при температуре -30°C :



Все реакции необходимо проводить при низкой температуре, в сухих и бескислородных условиях, т.к. исходные вещества и продукты реакции легко окисляются кислородом, гидролизуются водой и разлагаются при нагревании.

Как указано в условии задачи гидрид галлия имеет строение аналогичное диборану:



Система оценивания:

- | | |
|---|----------|
| 1. Определение элементов X , Y и Z по 1 баллу | 3 балла |
| 2. Уравнения реакций – по 2 балла | 6 баллов |
| 3. Указание на окислительные свойства – 1 балл
Пример реакции с восстановителем – 2 балла | 3 балла |
| 4. Указание на амфотерные свойства – 1 балл
Уравнения реакции с кислотой и щелочью по 1 баллу
<i>если, кроме этого, записаны окислительно-восстановительные реакции с участием галлия, то ответ на 4 вопрос не оценивается.</i> | 3 баллов |
| 5. Уравнение реакции (3 шт) по 1 баллу
Условия реакций (<i>низкая температура, отсутствие кислорода и воды, избыток LiH</i>) – 1 балл,
<i>дополнительные условия – катализатор, нагревание и т.п. снижают оценку до 0 за этот пункт;</i>
Строение дигаллана – 1 балл,
<i>За написание уравнений реакции с указанием мономеров GaH₂Cl и GaH₃ баллы не снижаются.</i> | 5 баллов |
| ИТОГО: 20 | |
| баллов | |

Задача 11-2 (автор: Пошехонов И.С.)

1. Начинать решение задачи удобнее всего с металла **X**, который, растворяясь в азотной кислоте, даёт нитрат. Судя по описанию (выдерживание над P₂O₅ и дальнейшее термическое разложение) **D** – это кристаллогидрат нитрата металла **X**. При выдерживании над P₂O₅ происходит отщепление нескольких молекул воды от кристаллогидрата, что позволяет вычислить молярную массу **D** и **E**:

$$M(\mathbf{D}) = n \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{0.1238} = n \frac{18.015}{0.1238} = 145.517 \cdot n, \text{ где } n \text{ – число молекул воды}$$

отщепившихся при выдерживании в эксикаторе. $M(\mathbf{E}) = M(\mathbf{D}) - 18.015 n$, т.е. $M(\mathbf{E}) = 127.502 n$, а потеря массы при нагревании равна $M(\mathbf{E}) \cdot 0.2826 = 36.032 n$, что соответствует молярной массе двух молекул воды. На отщепление молекул воды также указывает упоминание про медленное

нагревание, которое позволяет в ряде случаев избежать гидролиза кристаллогидратов по катиону. Таким образом, в общей сложности при разложении $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{F}$ отщепляется $3n$ молекул воды. $M(\mathbf{F}) = M(\mathbf{D}) - 3 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) n = 91.472 n$. Можно предположить, что при этом образуется безводный нитрат состава $\text{X}(\text{NO}_3)_m$, тогда молярная масса X может быть выражена следующим образом:

$$M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{D}) - M(\text{NO}_3^-) = 91.472 n - 62.004 m$$

n \ m	1	2	3
1	29.47	120.94	212.41
2		58.94 (Ni,Co)	150.41 (Sm)
3			88.40 (Y)

Нет смысла считать для больших значений n , т.к. $n = 3$ уже соответствует кристаллогидрату на 9 молекул воды. Sm в степени окисления +2 не может образоваться при растворении в азотной кислоте, а Y не образует окрашенного нитрата, т.к. ион Y^{3+} имеет конфигурацию инертного газа. Для никеля характерно образование соединений, окрашенных в зеленые цвета, а красно-коричневый цвет нитрата и описанные в задаче переходы окраски при добавлении щелочи (*p-цiii* 4 и 5) характерны для кобальта.

Таким образом, $n = 2$, $m = 2$, $\mathbf{X} = \text{Co}$, $\mathbf{F} = \text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\mathbf{E} = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{D} = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В условии задачи достаточно качественных указаний на окраску соединений, чего может быть достаточно для определения \mathbf{X} . В этом случае используя данные о потере массы необходимо подтвердить состав кристаллогидратов.

При добавлении к раствору нитрата кобальта избытка гидроксида натрия приводит к образования розового гидроксида кобальта (II) ($\mathbf{C} = \text{Co}(\text{OH})_2$). При его разложении в атмосфере азота образуется оксид кобальта (II) ($\mathbf{A} = \text{CoO}$). Потеря массы связана с отщеплением одной молекулы воды от гидроксида (*p-ция* 2): $\frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Co}(\text{OH})_2)} = \frac{18.015}{92.947} = 0.1938$, что согласуется с приведенным в условии значением.

$$M(\mathbf{B}) = \frac{M(\text{CoO})}{(1-0.2927)} = 105.94 \text{ г/моль, в пересчете на 1 атом кобальта.}$$

Согласно условию получения в растворе присутствуют гидроксид-ионы, фторид-ионы и карбонат ионы, образующиеся при гидролизе мочевины:



Таким образом, состав **B** может выражаться формулами $\text{CoF}(\text{OH})$, $\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, либо другим произвольным сочетанием всех анионов. Однако, соединение $\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ удовлетворяет вычисленной молярной массе, если её удвоить, т.к. на формульную единицу приходится два атома кобальта:

$$M(\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2) = 211.86 \text{ г/моль} \Rightarrow \mathbf{B} = \text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2.$$

Сходство структур **B**, **C** и **G** и условия синтеза **G** позволяют предположить, что **G** – гидроксонитрат. Действительно, $\nu(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = V \cdot C = 0.11 \cdot 0.025 = 0.00275$ моль; $\nu(\text{NaOH}) = 0.0165 \cdot 0.2 = 0.0033$ моль, гидроксид натрия находится в недостатке (*p-ция* 4).

Состав **G** можно установить, используя данные о потере массы, однако следует обратить внимание, что в этом случае разложение проводится на воздухе, а значит кобальт может окисляться. Оксид Co_2O_3 термически нестабилен, поэтому единственным продуктом термического разложения может быть Co_3O_4 или $\text{CoO}_{1.333}$.

$$M(\mathbf{G}) = \frac{M(\text{CoO}_{1.333})}{(1-0.3047)} = 115.44 \text{ г/моль, в пересчете на 1 атом кобальта.}$$

Так как молярная масса близка к «полуцелой», а атомы, которые могут входить в состав имеют молярные массы близкие к целым значениям, молярную массу **G** следует удвоить, а формульная единица должна содержать 2 атома кобальта: $\mathbf{G} = \text{Co}_2(\text{OH})_q(\text{NO}_3)_{4-q}$

$$M(\mathbf{G}) = 117.866 + 17.007 q + 62.004 (4-q) = 365.882 - 44.997 q = 230.88,$$

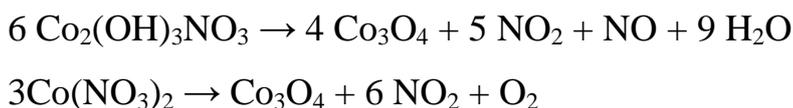
откуда находим $q = 3$, следовательно $\mathbf{G} = \text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$.

X	A	B	C	D
Co	CoO	Co ₂ (OH) ₂ CO ₃	Co(OH) ₂	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
E		F		G
Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O		Co(NO ₃) ₂		Co ₂ (OH) ₃ (NO ₃)

2. Уравнения реакций:

1. $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{CoO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
2. $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$
3. $3\text{Co} + 8\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
или
 $4\text{Co} + 10\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow 4\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{NaOH} \rightarrow 3\text{NaNO}_3 + \text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \downarrow$
5. $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + 2\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$
6. $12 \text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 8\text{Co}_3\text{O}_4 + 12\text{NO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$

3. Получить оксид кобальта (II) при разложении нитрата в инертной атмосфере не удастся, т.к. при нагревании будет протекать реакция окисления нитрат-ионом, даже в отсутствии кислорода:



Для получения оксида кобальта (II) необходимо проводить разложение в восстановительной атмосфере, например H₂/H₂O.

4. Согласно условию минимальное расстояние между слоями в гидроксиде кобальта (II), в Co₂(OH)₂CO₃ это расстояние больше, а в Co₂(OH)₃(NO₃) еще больше, т.е. расстояние между слоями зависит от природы аниона. Для **H** расстояние между слоями почти в 2 раза больше чем в гидроксиде кобальта, если осадить гидросоль из раствора соли кобальта с более крупным чем нитрат-ион анионом, то расстояние между слоями увеличится.

Участники олимпиады могут предлагать любые анионы, (кроме ClO_4^- , SO_4^{2-} и т.п., сопоставимых по размеру с NO_3^- и CO_3^{2-}), например EtCOO^- , PrCOO^- , $^-\text{SO}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$ и др.

Например, при добавлении недостатка щелочи к горячему раствору ацетата кобальта, осаждается $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OOCCH}_3)$.



Система оценивания:

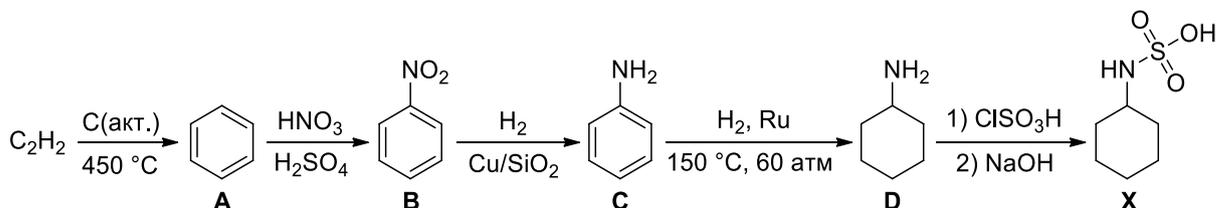
- | | |
|--|-----------------|
| 1. Вещества X , A – G , подтвержденные расчётами по 1 баллу | 8 баллов |
| 2. Уравнения реакций 1- 6 по 1 баллу | 6 баллов |
| 3. Утверждение, что в инертной атмосфере нельзя -1 балл | 4 балла |
| Уравнения реакций по 1 баллу | |
| Предложение нагревать в восстановительной атмосфере - 1 балл | |
| 4. Идея о влиянии природы аниона на межплоскостное расстояние – 0.5 балла,
соль для получения H , удовлетворяющего условию – 0.5 балла
метод синтеза с указанием на недостаток щелочи – 1 балл. | 2 балла |

ИТОГО: 20 баллов

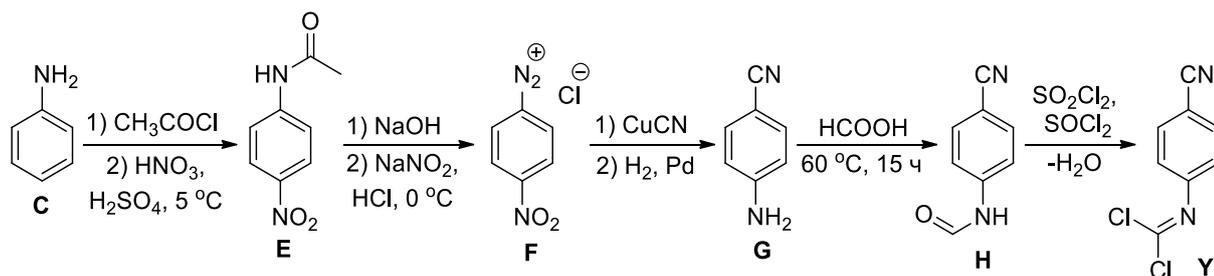
Задача 11-3 (автор: Зима А.М.)

1. На первой стадии синтеза цикламовой кислоты **X** проводят получение бензола **A** по известной из школьного курса реакции тримеризации ацетилена. Далее бензол нитруется с образованием нитробензола **B**, который восстанавливается в мягких условиях водородом на нанесённом медном катализаторе до анилина **C**. Затем в жёстких условиях при повышенной температуре и давлении происходит восстановление водородом ароматического кольца, в результате чего получается циклогексиламин **D**. На этой стадии в качестве побочных продуктов могут образовываться вторичные амины, однако их можно исключить из рассмотрения на основании брутто-формулы цикламовой кислоты, которая содержит только

шесть атомов углерода. На заключительной стадии синтеза получается *N*-циклогексилсульфаминовая кислота **X**. Догадаться, что под действием хлорсульфоновой кислоты происходит образование амидной связи, можно по брутто-формуле **X**.

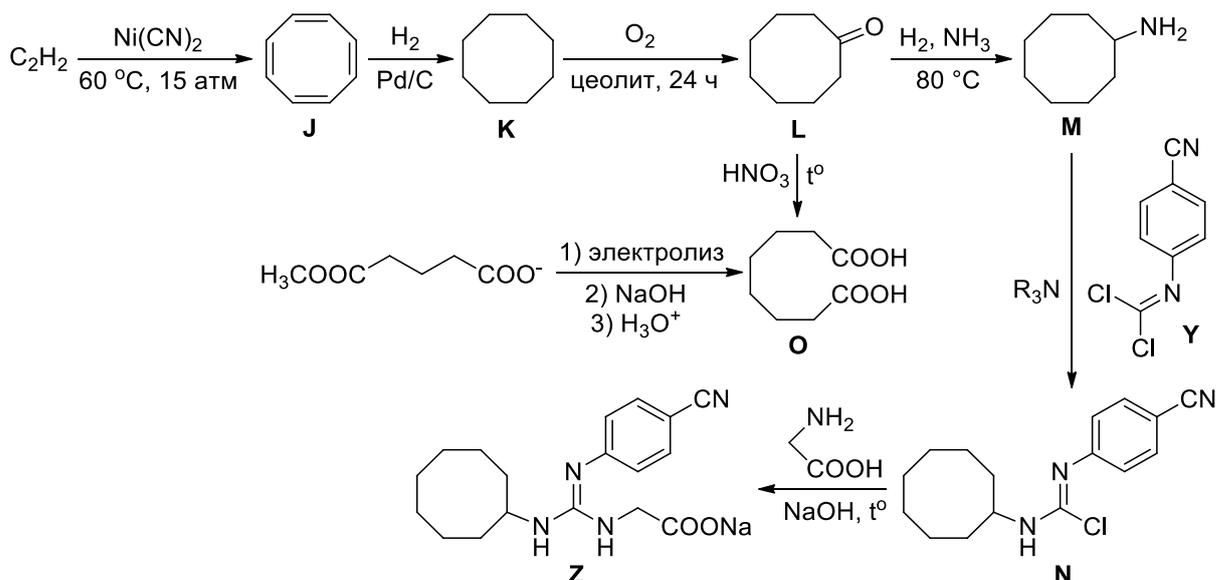


2. Вещество **C** уже было определено в предыдущей цепочке и является анилином. На первой стадии проводят защиту аминогруппы ацилированием во избежание её окисления азотной кислотой на следующей стадии, сопровождающегося осмолением реакционной смеси. Таким образом, вещество **E** представляет собой *para*-нитроацетанилид. Затем защитная группа снимается в щелочной среде, после чего свободная аминогруппа вступает в реакцию диазотирования с образованием соли диазония **F**. На первой стадии получения вещества **G** протекает замена диазогруппы на цианогруппу. На второй стадии происходит мягкое восстановление нитрогруппы в **F** до аминогруппы без затрагивания цианогруппы, о чём свидетельствует брутто-формула соединения **G**. Далее при взаимодействии с муравьиной кислотой при длительном нагревании образуется амид **H**. Судя по брутто-формуле вещества **Y**, на заключительной стадии его синтеза произошла замена фрагмента H_2O на фрагмент Cl_2 . Тионилхлорид реагирует с вторичными амидами с образованием иминохлоридов, а сульфурилхлорид часто используется для превращения $C-N$ связей в $C-Cl$. Дополнительно уточнить строение **Y** можно на основании обобщённой формулы **Z**, указанной в условии, поскольку для составления гуанидинового фрагмента требуется наличие двух функциональных групп (атомов хлора) у одного углеродного центра.



Синтез Реппе представляет собой промышленный способ получения циклооктатетраена **J** из ацетилена с высоким выходом. Об образовании восьмичленного цикла также можно догадаться на основании структуры соединения **O**, которое, как следует из способа его получения электролизом по Кольбе, является октандиовой (субериновой) кислотой. Также подсказками для определения циклооктатетраена служат условия реакции, характерные для циклоолигомеризации, и косвенно вопрос 5 о критериях ароматичности. Циклооктатетраен **J** затем гидрируется до циклооктана **K**, который далее окисляется кислородом. Из массовой доли кислорода в **L** находим, что в расчёте на один атом кислорода молярная масса **L** составляет $16.00 / 0.1268 = 126.2$ г/моль. Скорее всего, **L** содержит 8 атомов углерода. Тогда несложно получить, что его брутто-формула $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, что соответствует циклооктанону. Действительно, при окислении циклооктанона азотной кислотой получается субериновая кислота **O**, которую можно получить встречно электролизом. Восстановительное аминирование вещества **L** приводит к получению циклооктиламина **M**, который далее замещает один атома хлора в веществе **Y** с образованием продукта **N**. Заключительная стадия приводит к получению подсластителя **Z**, обобщённая формула которого уже была приведена в условии.

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2018–2019 учебный год
Решения задач экспериментального тура*



3. Хлорангидрид уксусной кислоты необходим для защиты аминогруппы анилина. Азотная кислота способна не только нитровать анилин, но и окислять его с осмолением реакционной смеси. Таким образом, при отсутствии первой стадии получить *para*-нитроанилин будет невозможно.

4. В одной чайной ложке сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) содержится $5 / 342 = 0.0146$ моль вещества, что при растворении в чашке чая даст концентрацию сахарозы $0.0146 / 0.25 = 0.0585$ М. Молярная концентрация 2%-го раствора сахарозы составляет $2 / 342 / 0.1 = 0.0585$ М, т. е. она такая же, как в чашке чая. Поэтому цикламата для подслащивания чая необходимо взять $5 / 30 = 0.167$ г, а 5 г вещества **Z** могло бы хватить на $5 \times 170000 = 850$ тысяч чашек чая!

5. Сопряжённая π -система молекулы циклооктатетраена содержит 8 π -электронов, что по правилу Хюккеля должно было бы соответствовать антиароматическим свойствам ($8 = 4n$, где $n = 2$). В таком случае этот углеводород должен быть достаточно нестабильной частицей, легко претерпевающей различные превращения. Однако, циклооктатетраен устойчив (например, его получают в промышленности), значит, он является неароматическим соединением. Неароматичность молекулы

циклооктатетраена объясняется тем, что она не является плоской, а, следовательно, правило Хюккеля к ней не применимо.

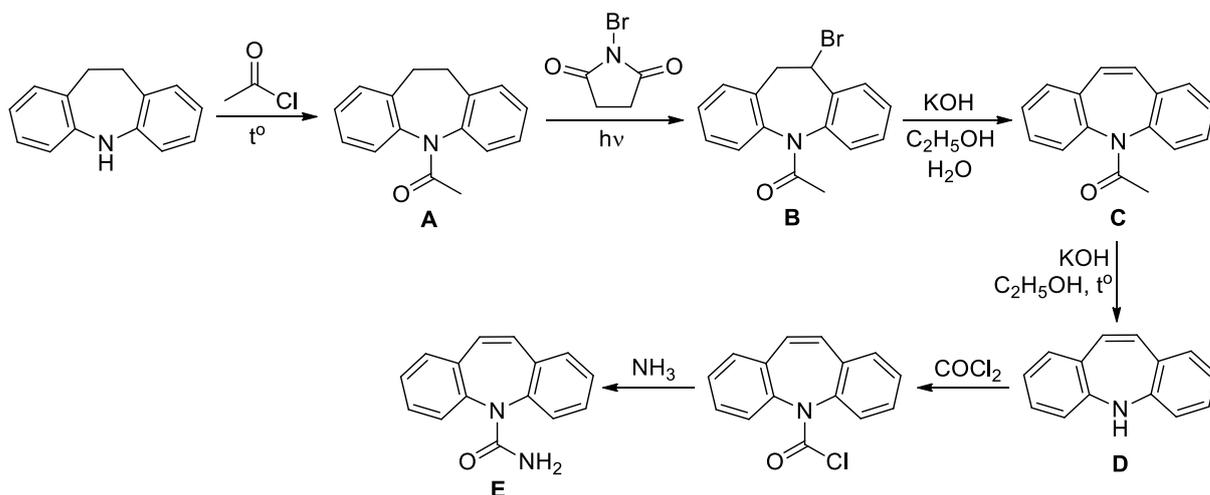
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Вещества A – D и X – по 1 баллу | 5 баллов |
| 2. Вещества E – O , Y и Z – по 1 баллу | 12 баллов |
| 3. Защита и последствия её отсутствия – по 0.5 балла | 1 балл |
| 4. Масса цикламата и количество чашек чая – по 0.5 балла | 1 балл |
| 5. Неароматичность и объяснение – по 0.5 балла | 1 балл |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)

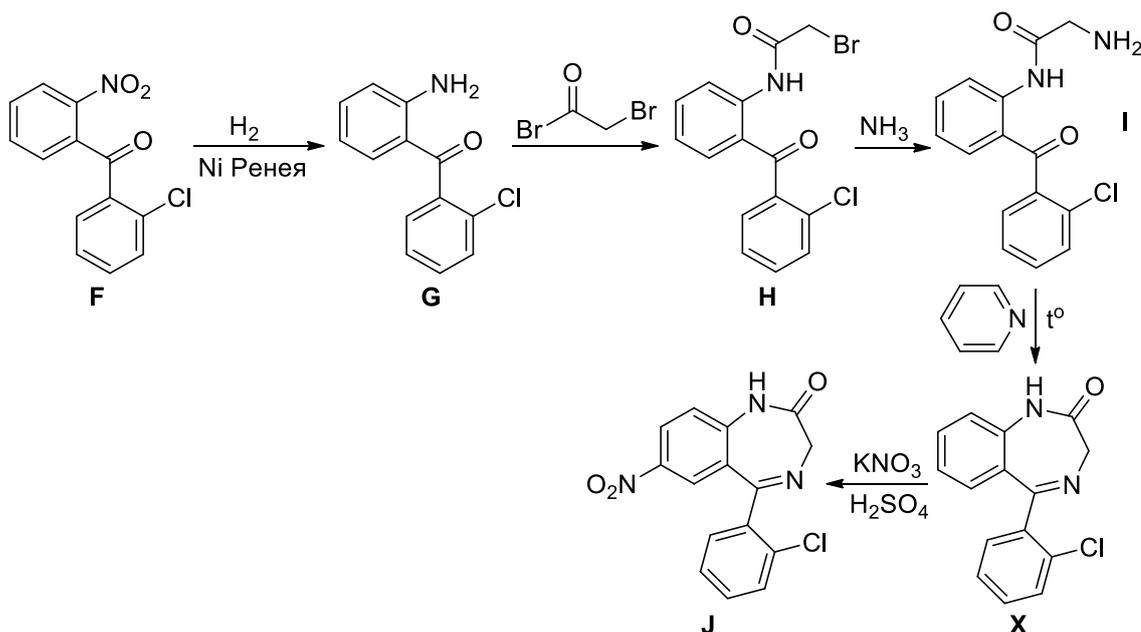
1. На первой стадии синтеза аминогруппа дигидродибензазепина ацилируется хлорангидридом уксусной кислоты (ацилирование ароматического кольца является менее предпочтительным процессом). Образующееся при этом соединение **A** бромруют в бензильное положение *N*-бромсукцинимидом (NBS) по радикальному механизму (на что указывает тот факт, что реакция проводится при облучении). На следующих двух стадиях проводится обработка спиртовым раствором КОН – вначале без повышения температуры, а затем при нагревании. В принципе, при действии щёлочи на соединение **B** может произойти либо элиминирование HBr , либо расщепление амидной группы. Воспользуемся данными элементного анализа для соединения **C**. Если при первой обработке КОН происходит расщепление амидной группы, то **C** должно содержать 14 атомов углерода. Тогда $M(\text{C}) = 12.01 \times 14 / 0.8168 = 208.85$ г/моль. На остальные атомы, кроме **C** и **H**, приходится $208.85 \times (100 - 81.68 - 5.57) / 100 = 26.63$ г/моль, что не соответствует ни одному разумному варианту. Если же при первой обработке КОН происходит элиминирование HBr , а амидная группа не реагирует, то **C** содержит 16 атомов углерода, $M(\text{C}) = 12.01 \times 16 / 0.8168 = 235.26$ г/моль. На остальные атомы, кроме **C** и **H**, приходится $235.26 \times (100 - 81.68 - 5.57) / 100 =$

30.00 г/моль, что соответствует одному атому N и одному атому O. Тогда брутто-формула **C** $C_{16}H_{13}NO$, что совпадает с нашим предположением о последовательности протекания реакций. Таким образом, соединение **C** является продуктом элиминирования HBr, а соединение **D** – дибензазепином. Далее под действием фосгена соединение **D** превращается в хлорангидрид-амид угольной кислоты (в принципе, можно было бы предположить замещение обоих атомов хлора молекулами дибензазепина, однако такой вариант не согласуется с брутто-формулой соединения **E**). На последней стадии атом хлора замещается на аминогруппу под действием аммиака, давая карбамазепин **E**.

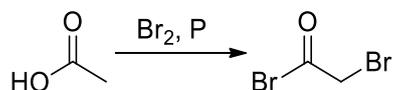


2. Соединение **F** содержит 13 атомов углерода, соединения **I** и **X** (для удобства обозначим так соединение, структура которого приведена в условии) – по 15 атомов углерода. Из схемы синтеза видно, что добавление двух атомов углерода произошло в реакции **G** с бромангидридом бромуксусной кислоты. Соответствующий фрагмент в структуре **X** легко узнаётся – это два атома углерода в семичленном цикле между двумя атомами азота. Тогда углеродный скелет соединения **F** должен представлять собой два бензольных кольца, связанных с одним атомом углерода (образование бензольного кольца в ходе приведённого синтеза выглядит маловероятным). Брутто-формула **F** – $C_{13}H_8ClNO_3$, при этом все 8 атомов

водорода в нём связаны с атомами углерода ароматических циклов. Единственный разумный вариант с нужным углеродным скелетом, удовлетворяющий этому условию – это производное бензофенона, в котором два атома водорода замещены на нитрогруппу и атом хлора. Из структуры **X** логично сделать вывод, что эти функциональные группы находятся в разных ароматических кольцах и в орто-положениях к карбонильному углероду. Таким образом, **F** – 2-нитро-2'-хлорбензофенон. На первой стадии синтеза происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы водородом на металлическом катализаторе с образованием 2-амино-2'-хлорбензофенона **G** (гидрирование карбонильной группы протекает в более жёстких условиях). Далее аминогруппа ацилируется бромангидридом бромуксусной кислоты (о том, что идёт ацилирование, а не алкилирование аминогруппы, можно догадаться по структуре **X**). В образующемся в результате амиде **H** проводят нуклеофильное замещение атома брома на аминогруппу при действии аммиака (замещение атома хлора не происходит, так как он связан с ароматическим кольцом, а нуклеофильное ароматическое замещение в неактивированном ароматическом цикле протекает только в жёстких условиях). Судя по брутто-формуле соединения **I**, аминогруппа и карбонильная группа на этой стадии между собой не взаимодействуют. Эти группы реагируют на следующей стадии при нагревании **I** с пиридином, в результате чего образуется семичленный циклический имин **X**. На последней стадии происходит мононитрование одного из ароматических колец. Из-за сильных электронодонорных свойств атома азота амидной группы более активным в реакциях электрофильного замещения должно быть ароматическое кольцо, конденсированное с семичленным циклом. При этом реакция преимущественно должна идти в пара-положение к амидной группе, так как она является орто-, пара-ориентантом, а пара-положение стерически более доступно.

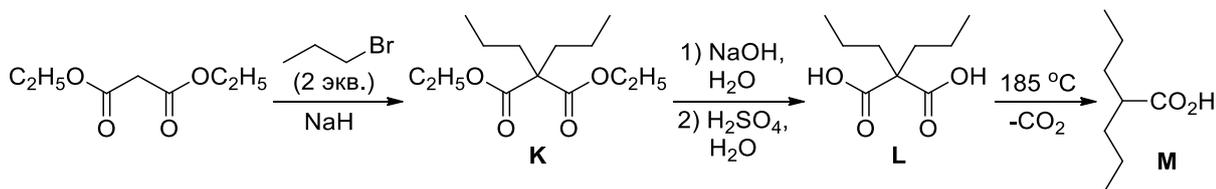


3. Бромангидрид бромуксусной кислоты можно получить из уксусной кислоты в одну стадию по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского (при использовании стехиометрических количеств фосфора):



4. Логично предположить, что вальпроевая кислота относится к классу карбоновых кислот. Судя по тому, что на последней стадии произошло декарбоксилирование, а также по структуре исходного малонового эфира, соединение **L** является дикарбоновой кислотой. Тогда **L** должно содержать 9 атомов углерода (на один больше, чем **M**). Исходный эфир содержал 7 атомов углерода. Поскольку единственным углеродсодержащим реагентом в схеме является содержащий 3 атома углерода *n*-пропилбромид, очевидно, что в ходе синтеза произошло отщепление двух этильных фрагментов и присоединение двух пропильных фрагментов. Тогда на первой стадии происходит диалкилирование диэтилового эфира малоновой кислоты *n*-пропилбромидом. Далее в щелочной среде гидролизуются сложноэфирные группы с образованием дикарбоновой кислоты **L**. На последней стадии

синтеза происходит декарбоксилирование **L** с образованием вальпровой кислоты **M**.



Система оценивания:

- | | |
|--|------------|
| 1. Структурные формулы A – E по 1.5 балла | 7.5 баллов |
| 2. Структурные формулы F – J по 1.5 балла | 7.5 баллов |
| 3. Способ получения бромангидрида бромуксусной кислоты – 0.5 балла | 0.5 балла |
| 4. Структурные формулы K – M по 1.5 балла | 4.5 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 11-5 (автор: Трофимов И.А.)

1. Так как алкан газообразный при н. у., ясно, что это метан, этан, пропан или бутан. Так как в задаче упомянуто четыре изомера одного ряда, их минимум четыре. Это значит, что **X** – пропан или бутан. Для точного ответа рассчитаем состав **A**:

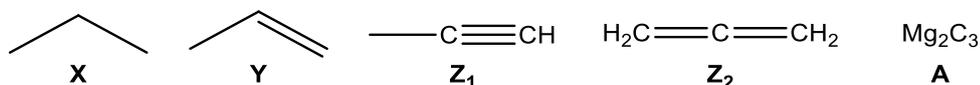
$$\nu(\text{газа}) = \frac{0.267 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 1.19 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

Так как карбиды при гидролизе сохраняют число атомов углерода на формульную единицу:

$$M(\text{A}) = \frac{1.00 \text{ г}}{0.0119 \text{ моль}} = 84.0 \text{ г/моль.}$$

Такая молярная масса соответствует карбиду магния состава Mg_2C_3 . Тогда можно легко понять, что **X** – пропан и **Y** – пропен. **Z₁** реагирует с реактивом Толленса – значит, это пропин. Его изомером может быть или пропадиен или циклопропен. Последний крайне неустойчив и существует

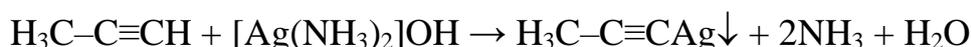
только при низких температурах, значит, Z_2 – пропадиен. К верным ответам также отсылает название смеси MAPD – **methylacetylene-propadiene**.



2. Найдём количество вещества смеси Z_1 и Z_2 :

$$v(\text{смеси}) = \frac{0.100 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 4.46 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

В реакции



при пропускании смеси через реактив Толленса образуется осадка:

$$v(278) = \frac{0.5978 \text{ г}}{108 + 39 \text{ г/моль}} = 4.07 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(543) = \frac{0.5376 \text{ г}}{108 + 39 \text{ г/моль}} = 3.66 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Таким образом легко рассчитать константы равновесия в разных условиях:

$$K_p = \frac{p(\text{пропадиена})}{p(\text{пропина})} = \frac{v(\text{пропадиена})}{v(\text{пропина})};$$

$$K_p(278) = \frac{4.46 - 4.07 \text{ моль}}{4.07 \text{ моль}} = 9.58 \cdot 10^{-2}$$

$$K_p(543) = \frac{4.46 - 3.66 \text{ моль}}{3.66 \text{ моль}} = 0.219.$$

3. Поскольку равновесие $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ смещается к пропину при нагревании, можно сделать вывод о том, что прямая реакция эндотермическая. Значит, $\Delta_r H^\circ > 0$.

Так как количество молекул реагентов и продуктов одинаково, можно сказать, что $\Delta_r S^\circ \approx 0$. Однако, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ является менее «беспорядочной»,

чем молекула $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (с точки зрения симметрии молекулы). Так что ответ $\Delta_r S^\circ < 0$ также засчитывается верным, если он обоснован.

4. Получим выражение для $K_p(T)$:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln(K_p) \rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}}.$$

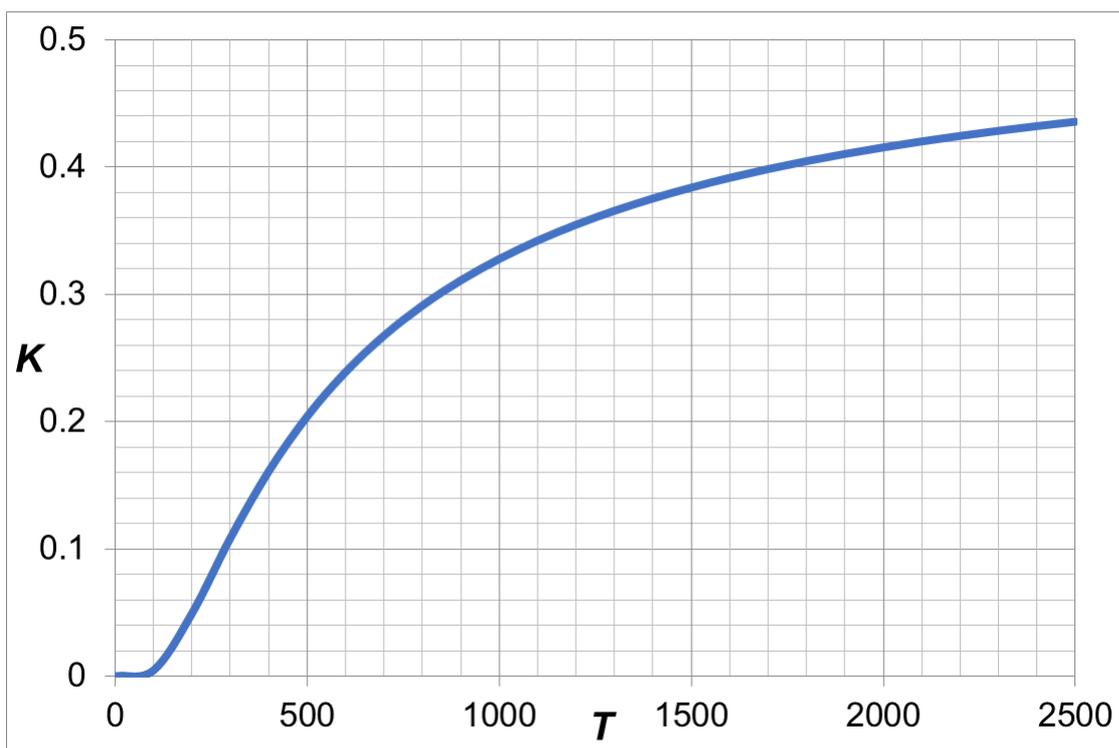
При стремлении температуры к нулю

$$K_p(T \rightarrow 0) = \lim_{T \rightarrow 0} e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = 0.$$

Найдём асимптоту графика, устремив температуру к бесконечности:

$$K_p(T \rightarrow \infty) = \lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}} = e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}.$$

График имеет следующий вид:



При установившемся в смеси равновесии невозможно добиться преобладания в ней пропандиена над пропином, если $\Delta_r S^\circ < 0$. Если принять оценку (см. пункт 3 задачи), что $\Delta_r S^\circ \approx 0$, соотношение компонентов МАРД всё равно не может сместиться дальше эквимольного.

5. Рассчитаем значения по известной формуле:

$$\Delta_r G^\circ_{278} = -8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} \cdot \ln(0.0958) = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta_r G^\circ_{543} = -8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 543 \text{ К} \cdot \ln(0.219) = 6.86 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Теперь составим систему из двух уравнений и вычтем одно из другого:

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ - 278 \cdot \Delta_r S^\circ = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \\ \Delta_r H^\circ - 543 \cdot \Delta_r S^\circ = 6.86 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ - 278 \cdot \Delta_r S^\circ = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \\ 270 \cdot \Delta_r S^\circ = -1.44 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{cases} \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -5.33 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Итак, мы нашли значение $\Delta_r S^\circ$. Теперь подставим это значение в любое из исходных уравнений (например, первое), чтобы найти $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ + 278 \text{ К} \cdot 5.33 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_r H^\circ = 3.94 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Система оценивания:

1. Структурные формулы веществ **X**, **Y**, **Z₁** и **Z₂** – по 1 **5 баллов**
 баллу
 Формула вещества **A** с обоснованием – 1 балл
 Без обоснования – 0 баллов
2. Расчёт констант равновесия – по 2 балла **4 балла**
3. Знаки ΔH и ΔS с обоснованием – по 2 балла **4 балла**
 Без обоснования – 0 баллов
4. График зависимости K_p от T : **3 балла**
 стремится к $e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}$ при $T \rightarrow \infty$ – 1 балл
 стремится к 0 при $T \rightarrow 0$ – 1 балл
 Пропадиен не может быть основным компонентом смеси
 – 1 балл
5. Расчёт значений энергий Гиббса – по 1 баллу **4 баллов**
 Расчёт функций $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ – по 1 баллу

ИТОГО: 20 баллов

Задача 11-6 (автор: Еремин В. В.)

1. Через 2.5 мин концентрация **A** уменьшилась в 2 раза: $C(A) = C_0 / 2$.

Скорость реакции пропорциональна концентрации в n -й степени:

$$r_0 \sim C_0^n,$$

$$r_1 \sim (C_0/2)^n = r_0 / 2.83.$$

$$2^n = 2.83,$$

$$n = \lg(2.83) / \lg(2) = 1.5. \text{ Полуторный порядок.}$$

2. Определим давление вещества **B** через 5.0 мин. Пусть оно уменьшилось по сравнению с начальным на x кПа, тогда

$$p(\mathbf{B}) = (30 - x) \text{ кПа}, p(\mathbf{X}) = p(\mathbf{Y}) = x \text{ кПа},$$

$$50 = (30 - x) + x + x,$$

$$x = 20$$

$$p(\mathbf{B}) = 30 - 20 = 10 \text{ кПа.}$$

Если бы реакция имела 1-й порядок, то через 2 периода полураспада давление было в 4 раза меньше первоначального, т. е. 7.5 кПа. Если порядок отличен от 1-го, можно использовать следующее уравнение:

$$\frac{1}{p(t)^{n-1}} = \frac{1}{p_0^{n-1}} + (n-1)kt.$$

В этом уравнении – два неизвестных, n и k . Чтобы определить n , уравнение надо записать два раза – при $t = 2.5$ мин и $t = 5.0$ мин:

$$\frac{1}{15^{n-1}} = \frac{1}{30^{n-1}} + (n-1)k \cdot 2.5$$

$$\frac{1}{10^{n-1}} = \frac{1}{30^{n-1}} + (n-1)k \cdot 5.0$$

Умножим первое уравнение на 2 и вычтем второе:

$$\frac{2}{15^{n-1}} - \frac{1}{10^{n-1}} = \frac{1}{30^{n-1}}$$

Умножим обе части уравнения на 30^{n-1} :

$$2^n = 3^{n-1} + 1$$

$n = 2$. Второй порядок.

3. Для реакций 1-го порядка период полураспада не зависит от концентрации. Если порядок отличен от 1-го, то зависимость периода полураспада от начальной концентрации следует из уравнения:

$$\frac{1}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \sim \frac{1}{C_0^{n-1}}$$

При уменьшении начальной концентрации в 2 раза период полураспада увеличился в 2 раза:

$$2.5 \sim 1 / (0.2)^{n-1},$$

$$5.0 \sim 1 / (0.1)^{n-1},$$

делим вторую пропорцию на первую:

$$2 = 2^{n-1},$$

$n = 2$. Второй порядок.

4. За первые 2.5 мин прореагировало 50 % вещества, за вторые 2.5 мин – такое же количество. Скорость реакции не зависит от времени, следовательно, порядок равен 0.

5. Данное свойство справедливо только для реакций 1-го порядка. Докажем это. Запишем зависимость давления вещества **Е** от времени через период полураспада:

$$p(t) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/(2.5 \text{ мин})}, \text{ тогда}$$

$$p(5 \text{ мин}) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$p(10 \text{ мин}) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^4,$$

$$p(15 \text{ мин}) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^6.$$

Через два периода полураспада давление уменьшится в 4 раза, через четыре периода полураспада – в 16 раз, через шесть периодов полураспада – в 64 раза. Значения давления составляют геометрическую прогрессию со знаменателем 1/4.

Таким образом, реакция разложения **Е** действительно имеет первый порядок.

Вещество	A	B	C	D	E
Порядок реакции разложения	1.5	2	2	0	1

Система оценивания:

1. Составление уравнения для n – 2 балла (из них 1 балл – за запись закона действующих масс) **4 балла**
 Решение уравнения и нахождение порядка – 2 балла.
 Ответ без обоснования – 0 баллов
2. Расчет давления В через 5 мин – 2 балла **6 баллов**
 Вывод о том, что порядок не равен 1 – 1 балл
 Составление уравнения для n – 1 балл
 Решение уравнения и нахождение порядка – 2 балла
 Ответ без обоснования – 0 баллов
3. Вывод о том, что порядок не равен 1 – 1 балл **4 балла**
 Вывод или утверждение о зависимости периода полураспада от начальной концентрации – 2 балла
 Нахождение порядка – 1 балл
 Ответ без обоснования – 0 баллов
4. Нахождение порядка с обоснованием – 2 балла **2 балла**
 Ответ без обоснования – 0 баллов
5. Идея о первом порядке – 1 балл **4 балла**
 Доказательство первого порядка – 3 балла.
 Ответ без обоснования – 0 баллов

ИТОГО: 20 баллов