

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова

**Межрегиональная предметная олимпиада
Казанского федерального университета
по предмету «Химия»**

Решения и разбалловка заключительного этапа

2021-2022 учебный год

Казань – 2022

Содержание:

8 класс.....	1
9 класс.....	8
10 класс.....	18
11 класс.....	27

8 класс

Задача 1. Смешные угадки о простых веществах

1. Количество исходного газа – 0.18 моль, масса в ходе реакции согласно закону сохранения массы не изменяется, поэтому масса исходного простого вещества равна 5.76 г. Значит,

$$M(A) = 5.76/0.18 = 32 \text{ г/моль.}$$

Простое вещество **A** – O_2 . Кислород в разряде способен превращаться только в озон, **B** – O_3 .

2. Общее количество вещества после реакции равно

$$n(O_2) + n(O_3) = 3.696/22.4 = 0.165 \text{ моль}$$

Уравнение происходящей реакции: $3O_2 \rightarrow 2O_3$. Если образовалось x моль озона, то в реакцию вступило $1.5x$ моль кислорода.

$$n(O_2) + n(O_3) = 0.18 - 1.5x + x = 0.165 \text{ моль}$$

$$x = 0.03 \text{ моль.}$$

При этом теоретически из 0.18 моль O_2 могло получиться 0.12 моль O_3 . Значит, выход реакции составил $0.03/0.12 = 0.25$ или 25%.

3. Прибор для превращения кислорода в озон – озонизатор (принимается ответ «озонатор»).

4. Количество продукта равно $32.26/22.4 = 1.44$ моль. то есть количества прореагировавших **B**, **Г** и образовавшегося продукта соотносятся как 1:24:8. Уравнение реакции имеет вид: $1B + 24Г \rightarrow 8\dots$. Тогда молекула простого вещества **B** – как минимум восьмиатомная. Таких веществ не так много: 8 атомов в молекуле может содержать, например, только сера, **B** – S_8 . В таком случае в молекуле продукта 1 атом серы и либо 3 (если **Г** – одноатомный), либо 6 (если **Г** – двухатомный) атомов из простого вещества **Г**.

Молярная масса продукта $6.52 \cdot 22.4 = 146$ г/моль. Из них на второй элемент приходится $146 - 32 = 114$ г/моль. Если это 3 атома, то молярная масса второго элемента составляет $114/3 = 38$ г/моль – такого элемента нет. Если это 6 атомов, то молярная масса второго элемента составляет 19 г/моль – это фтор.

Итого: **B** – S_8 , **Г** – F_2 .

Уравнение реакции: $S_8 + 24F_2 \rightarrow 8SF_6$.

5. На массу 0.18 моль **Д** и 0.06 моль **Е** приходится $760.3 \cdot 0.25 = 190.075$ г. На массу 0.06 моль **Д** и 0.18 моль **Е** приходится $898.6 \cdot 0.25 = 224.65$ г.

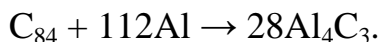
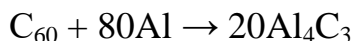
$$\begin{cases} 0.18M(D) + 0.06M(E) = 190.075 \\ 0.06M(D) + 0.18M(E) = 224.65 \end{cases}$$

Решением данной системы уравнений является $M(D) \approx 720$ г/моль, $M(E) \approx 1008$ г/моль.

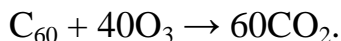
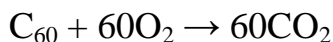
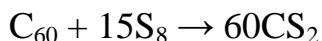
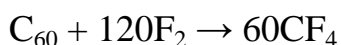
С учетом того, что эти смеси с алюминием дают только бинарное вещество, Д и Е – аллотропные модификации одного и того же элемента. Больше всего аллотропных модификаций образует углерод. Тогда Д – C_{60} , Е – C_{84} .

По массовой доле алюминия можно установить, что образуется карбид алюминия, Al_4C_3 – это еще один способ догадаться, что речь об углероде.

Уравнения реакций:



6. Свойства фуллеренов (модификаций углерода с числом атомов от 60) в целом схожи с свойствами графита, поэтому можно предсказать реакции углерода со фтором, серой, кислородом, озоном с образованием традиционных продуктов:



Отметим, что эти реакции могут давать и более сложные продукты, поэтому, если кто-то из восьмиклассников знает о фторидах фуллерена (таких как $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{60}$), такие ответы будут зачтены как верные.

Система оценивания:

1. Формулы А и Б – по 2 балла;

Уравнение реакции – 1 балл.

2. Расчет выхода – 2 балла.

3. Название прибора – 1 балл.

4. Формулы В и Г – по 2 балла;

(без подтверждения расчетом – по 0.5 балла);

Уравнение реакции – 1 балл.

5. Молярные массы – по 1 баллу;

Формулы Д и Е – по 2 балла;

Реакции с алюминием – по 1 баллу.

6. 4 уравнения реакции – по 1 баллу.

ИТОГО: 25 баллов.

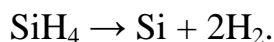
Задача 2. Пленки из газов

1. APCVD – Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition.

LPCVD – Low Pressure Chemical Vapor Deposition.

Зачёт по наличию слов «atmospheric», «low», «pressure» (или однокоренных).

2. Уравнение реакции:



$$V(\text{Si}) = a^2 h = 3^2 \cdot 0.008 = 7.2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$$

$$m(\text{Si}) = \rho(\text{Si})V(\text{Si}) = 2.33 \cdot 7.2 \cdot 10^{-2} = 0.1678 \text{ г}$$

$$n(\text{Si}) = m(\text{Si})/M(\text{Si}) = 0.1678 / 28.09 = 5.972 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = n(\text{SiH}_4)$$

$$m(\text{SiH}_4) = n(\text{SiH}_4)M(\text{SiH}_4) = 5.972 \cdot 10^{-3} \cdot 32.12 = \mathbf{0.192 \text{ г} = 192 \text{ мг}}$$

$$n(\text{N}_2) = n(\text{SiH}_4) \cdot 70/30 = 0.0139 \text{ моль}$$

$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = \mathbf{0.390 \text{ г} = 390 \text{ мг}}.$$

3. Если скорость роста пленки 7.55 мг/час, то за минуту масса пленки вырастает на $m = 7.55/60 = 0.1258 \text{ мг} = 1.258 \cdot 10^{-4} \text{ г}$, или $V = m/\rho = 1.258 \cdot 10^{-4}/2.33 = 5.399 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$.

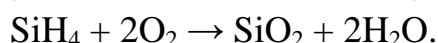
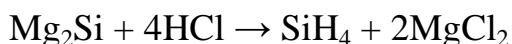
Поскольку пленка растет на подложке параметрами $a = 5 \text{ см}$ и $b = 6 \text{ см}$, то толщину c можно легко найти из объёма:

$$V = abc, \Rightarrow c = \frac{V}{ab} = \frac{5.399 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 6} = 1.80 \cdot 10^{-6} \text{ см} = \mathbf{18 \text{ нм}}$$

Значит, за минуту толщина пленки увеличивается на 18 нм, скорость роста – **18 нм/мин.**

4. Первую реакцию можно записать как простую реакцию обмена. Вспышки связаны с легкой возгораемостью силана.

Уравнения реакций:



5. Для различных формул вида WA_n молярная масса соединения равна $183.84/0.6172 = 297.86 \text{ г/моль} = 183.84 + nM(\text{A})$. Единственный разумный вариант при переборе n получается $n = 6$, $M(\text{A}) = 19 \text{ г/моль}$, тогда **X – WF_6** (довольно известно, что это один из самых тяжелых газов).

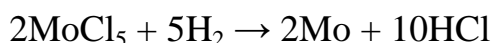
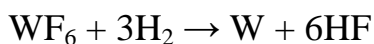
Поскольку А образует хлороводород при реакции с водородом и содержит пятивалентный металл, то его формулу можно записать как MCl_5 .

$$M(\text{MCl}_5) = 9.43 \cdot 29 = 273.47 = 35.45 \cdot 5 + M(\text{M})$$

$$M(\text{M}) = 96.2 \text{ г/моль}$$

Металл – молибден, **Y – MoCl_5** .

Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Слова «atmospheric», «low», «pressure» – по 1 баллу.

2. Уравнение реакции – 1 балл.

Массы силана и азота – по 3 балла.

3. Расчет скорости роста – 3 балла.

4. 2 уравнения реакции – по 2 балла.

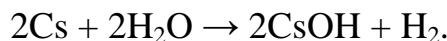
5. Формулы X и Y – по 2 балла.

Уравнения 2 реакций – по 2 балла.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Аналогия свойств

1. Уравнение реакции, протекающей аналогично другим щелочным металлам:



$$n(\text{Cs}) = 1/132.91 = 7.524 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Поскольку воды точно больше, чем 1 моль, то вода взята в избытке. Расчет ведем по цезию.

$$n(\text{CsOH}) = n(\text{Cs}) = 7.524 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(\text{CsOH}) = n(\text{CsOH})M(\text{CsOH}) = 7.524 \cdot 10^{-3} \cdot 149.91 = 1.128 \text{ г.}$$

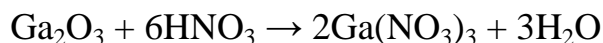
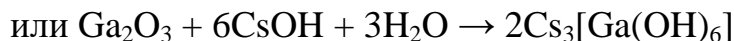
Масса раствора увеличивается за счет растворения цезия, но уменьшается за счет выделения водорода.

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2)M(\text{H}_2) = 0.5n(\text{Cs})M(\text{H}_2) = 7.524 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

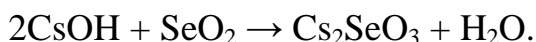
$$m(\text{раствора}) = 20 + 1 - 7.524 \cdot 10^{-3} = 20.992 \text{ г}$$

$$w(\text{CsOH}) = m(\text{CsOH})/m(\text{раствора}) = 0.0537 = 5.37\%.$$

2. Уравнения реакций:



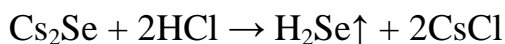
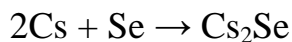
3. Уравнение реакции можно записать по аналогии с соединением серы.

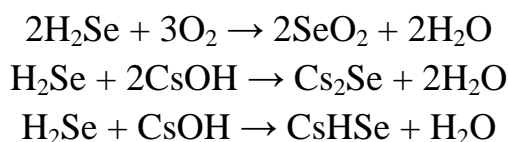


Образуется **селенит цезия**.

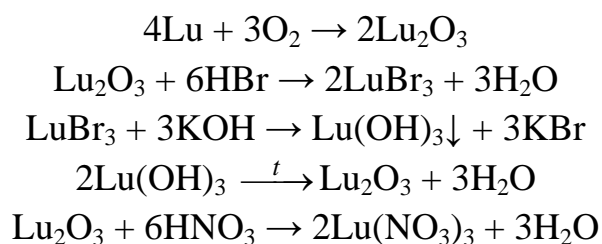
4. Из селена и цезия образуется селенид цезия, X – Cs_2Se . Как и сульфиды, селениды легко реагируют с кислотами с выделением газообразного селеноводорода, Y – H_2Se .

Уравнения реакций:





5. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Уравнение реакции – **1 балл**.

Расчет массы гидроксида цезия – **2 балла**

Учет или упоминание влияния $m(\text{H}_2)$ на массу раствора – **2 балла**

Массовая доля – **2 балла**

2. 2 уравнения реакции – **по 1 баллу**.

3. Уравнение реакции – **1 балл**.

Название селенита цезия – **1 балл**.

4. Формулы X и Y – **по 2 балла**.

Уравнения пяти реакций – **по 1 баллу**.

5. Уравнения пяти реакций – **по 1 баллу**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. В далеком созвездии Тау Кита

1. Одноатомные малоактивные газы – это, очевидно, благородные газы, расположенные в VIIIA группе.

Сильное охлаждение по меркам этой планеты – это все еще высокие по нашим меркам температуры. Значит, представители (2) группы при нормальных Земных условиях должны состоять из двухатомных молекул. Это обстоятельство и цвета простых веществ говорят о том, что это галогены, VIIA группа. Тогда элементы можно определить по окраске, интенсивность которой вниз по подгруппе для галогенов растет.

Пропуски:

(1): 8 (или VIII)

(2): 7 (или VII)

(3): I

(4): Br

(5): Cl

(6): F.

2. Все элементы второй группы образуют оксиды общей формулы MO. Его молярная масса составляет $16/0.64 = 25$ г/моль = 16 + 9. Значит, жидкий металл – бериллий, Be.

Формула оксида бериллия – BeO.

При таких температурах становится значительной атомизация кислорода, поэтому таукитянский кислород – это смесь O₂ и O, из которых атомарный кислород более реакционноспособен, поэтому в реакциях горения таукитяне могут записывать кислород как O, в атомарном виде.

3. Если степень окисления неметалла равна $-n$, то формула соединения с бериллием – Be_nX₂. Тогда:

$$\frac{9n}{9n + 2x} = 0.491, \Rightarrow x = 4.66n$$

При $n = 3$ получим $x = 14$, это азот.

(8): азот

Формула продукта: Be₃N₂.

4. Вероятно, многие участники в соответствии с более высокой атомной массой магния, кальция и других металлов второй группы решат, что температура плавления их выше. Однако для металлов главных подгрупп работает противоположная закономерность: в группах температуры плавления и кипения падают сверху вниз (на это указывает легкоплавкость цезия, свинца, олова и т.д.). Значит, температуры плавления остальных металлов ниже, чем у бериллия, и все они – газы при данной температуре.

(7): газы (или газообразные).

5. Самые тугоплавкие неметаллы – бор, углерод, кремний. Для кремния разница в 12.17 раз слишком велика. Если (11) – это бор, в атоме которого 5 протонов, то в атоме (9) $5 \cdot 12.17 = 60.85$ протонов – довольно далеко от целого числа. Если (11) – это углерод, в атоме которого 6 протонов, то в атоме (9) $6 \cdot 12.17 = 73.02 \approx 73$ протона. Это тантал. Следующий за танталом элемент – вольфрам (содержит на 1 протон в ядре больше). Эти металлы, как известно, использовались в производстве нитей ламп накаливания как самые тугоплавкие.

(9): тантал (или Ta)

(10): вольфрам (или W)

(11): углерод (или C)

6. Молярный объём – объём 1 моль газа.

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \cdot 8.314 \cdot (2022 + 273)}{125.5 \cdot 10^{-3}} = 152036 \text{ Па} \approx 152 \text{ кПа}$$

7. При нормальных условиях молярную массу рассчитаем по молярному объёму.

$$M_1 = \rho_1 V_m = 0.247 \cdot 125.5 = \mathbf{31 \text{ г/моль}} - \text{это атомарный фосфор.}$$

При охлаждении изменяется температура, но не изменяется количество вещества и, по условию, давление. При таком охлаждении молярный объём изменяется пропорционально температуре (это видно и по уравнению Менделеева-Клапейрона).

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1 / V_{m1}}{M_2 / V_{m2}} = \frac{M_1 \cdot V_{m2}}{M_2 \cdot V_{m1}} = \frac{M_1 \cdot T_2}{M_2 \cdot T_1}, \quad M_2 = M_1 \cdot \frac{T_2 \rho_2}{T_1 \rho_1} = 31 \cdot \frac{(1500 + 273) \cdot 0.639}{(2022 + 273) \cdot 0.247} = \mathbf{62 \text{ г/моль}}$$

Аналогично рассчитаем молярную массу в третьем случае.

$$M_3 = M_1 \cdot \frac{T_3 \rho_3}{T_1 \rho_1} = 31 \cdot \frac{(800 + 273) \cdot 2.11}{(2022 + 273) \cdot 0.247} = \mathbf{124 \text{ г/моль}}$$

Молярная масса увеличилась во втором и третьем случае в 2 и 4 раза, соответственно: для фосфора известна четырехатомная модификация, которая при нагревании до высоких температур превращается в двухатомную молекулу, аналогичную молекуле азота.

(12): фосфор (или P)

Формулы газов: P, P₂ и P₄.

Система оценивания:

1. Заполнение пропусков (1) – (6) – по 1 баллу.
2. Определение бериллия – 1 балл,
Формула соединения с кислородом – 1 балл
Отличие в записи кислорода в атомарном виде – 1 балл
3. Заполнение пропуска (8) – 1 балл.
Формула нитрида бериллия с расчетом – 2 балла
(без расчета – 1 балл)
4. Заполнение пропуска (7) – 1 балл.
5. Заполнение пропусков (9) – (11) – по 1 баллу.
6. Расчет атмосферного давления – 2 балла.
7. Расчет трех молярных масс – по 1 баллу.
Заполнение пропуска (12) – 1 балл
Формулы трех форм фосфора – по 1 баллу.

ИТОГО: 25 баллов.

9 класс

Задача 1. Амфотерный металл

1. Определить металл X можно исходя из его содержания в соединении A₃. Т.к. это соединение образуется из металла и кислорода, то можно сделать заключение, что это оксид (пероксиды из рассмотрения исключаем, т.к. амфотерные металлы, как правило, пероксидов при взаимодействии с кислородом не образуют). Тогда содержание кислорода в A₃ составляет 47,07 %. Исходя из этого, можно установить эквивалентную массу металла:

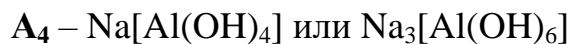
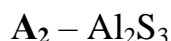
$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(X)}{52,93} = \frac{8}{47,07}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{8 \times 52,93}{47,07} = 9,00 \text{ г/моль}$$

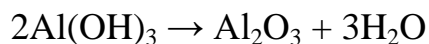
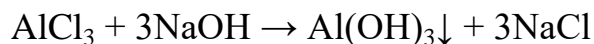
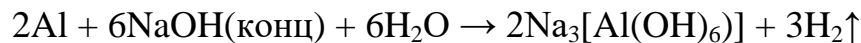
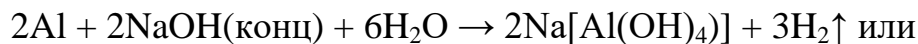
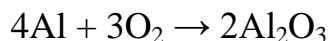
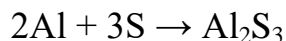
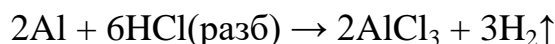
Перебирая разные валентности, получаем следующее:

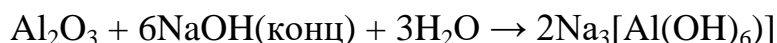
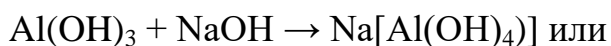
Валентность	Молярная масса	Элемент X
I	9 г/моль	Be, но не соответствует по валентности
II	18 г/моль	-
III	27 г/моль	Al, подходит
IV	36 г/моль	Почти Cl, но не является металлом
V	45 г/моль	Sc, но не подходит по валентности
VI	54 г/моль	-
VII	63 г/моль	Почти Cu, но не подходит по валентности
VIII	72 г/моль	Почти Ge, но не является металлом

Таким образом, металл X – алюминий, Al. Тогда формулы веществ A₁–A₅:



Уравнения реакций:

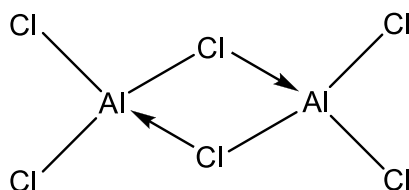




2. Алюминий находит широкое применение в авиации, автомобилестроении, станкостроении, приборостроении, доставке электроэнергии (провода) и т.д.

3. Безводный хлорид алюминия нельзя получить простым прокаливанием кристаллогидрата из-за усиливающегося при нагревании гидролиза, вследствие чего образуются оксосоли. Для получения безводной соли можно использовать прокалывание кристаллогидрата в атмосфере сухого хлороводорода или взаимодействием алюминия с хлором в отсутствии воды.

4. Атом алюминия в трихлориде имеет вакантную орбиталь и является кислотой Льюиса, а атомы хлора имеют неподеленные пары электронов и являются основаниями Льюиса. При таком кислотно-основном взаимодействии двух молекул и образуется димер:



5. Формула \mathbf{A}_6 (с учетом валентности алюминия и заряда аниона) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Брутто-формулу вещества \mathbf{A}_7 найдем исходя из массовых долей элементов:

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{\omega(\text{Al})}{A(\text{Al})} : \frac{\omega(\text{O})}{A(\text{O})} : \frac{\omega(\text{C})}{A(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{A(\text{H})}$$

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{14,34}{26,98} : \frac{51,03}{16,00} : \frac{29,80}{12,01} : \frac{4,82}{1,01}$$

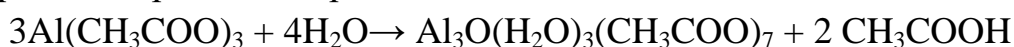
$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = 0,5315 : 3,189 : 2,481 : 4,772$$

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = 1 : 6 : 4,67 : 9$$

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = 3 : 18 : 14 : 27$$

Таким образом, брутто-формула вещества \mathbf{A}_7 $\text{Al}_3\text{O}_{18}\text{C}_{14}\text{H}_{27}$ или в требуемом виде $\text{Al}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})_7$.

Уравнение реакции образования вещества \mathbf{A}_7 :



Система оценивания:

1. Определение металла **X** с расчетом 2 балла (если нет подтверждения расчетом, то 0,5 балла), формулы веществ **A₁–A₅** по 0,5 балла, уравнения реакций по 1 баллу (если коэффициенты выставлены не верно – по 0,5 балла за уравнение) – **13,5 баллов**.

2. Три области применения металла **X** по 0,5 балла (засчитываются любые разные области применения, но не более трех) – **1,5 балла**.

3. Объяснение 1 балл, два способа получения безводной соли **A₁** по 1 баллу – **3 балла**.

4. Объяснение димеризации 1 балл, структурная формула 1 балл – **2 балла**.

5. Формулы веществ **A₆** и **A₇** (для последнего две формулы: брутто-формула и формула в требуемом виде) по 0,5 балла, расчет брутто-формулы **A₇** 2 балла, уравнение реакции образования вещества **A₇** 1,5 балла – **5 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Простая неорганическая цепочка

1. Металл **X** должен быть расположен в 6 периоде, так как внешние электроны – $6s^2$. Всего в его атоме $6 + 2 = 8$ внешних электронов, значит, он является 8 по счету в 6 периоде элементом – это **самарий**.

2. В веществах 1, 2, 4, 5, 6 **X** имеет на три электрона меньше, чем в нейтральном атоме. Значит, его степень окисления в этих веществах равна **+3**.

В 3 и 7 – на два электрона меньше, чем в нейтральном состоянии. Значит, они содержат самарий в степени окисления **+2**.

3. **A** образует соединение **HA**, то есть имеет степень окисления **-1** – это галоген. Судя по электронной конфигурации $3s^23p^6$ в соединении 1, это хлор. Тогда **1** – **SmCl₃**.

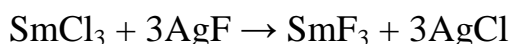
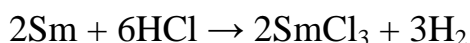
Степень окисления **D** в **AgD** также равна **-1**, это тоже галоген. Судя по электронной конфигурации $2s^22p^6$ в соединении 2, это фтор. **2** – **SmF₃**. **3** отличается только степенью окисления самария, это **SmF₂**.

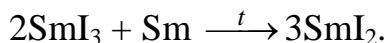
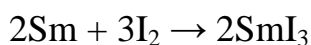
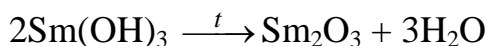
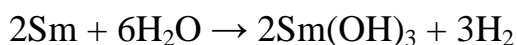
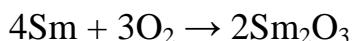
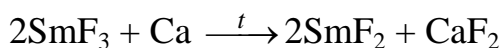
E образует водородное соединение **H₂E** и расположен во втором периоде. **E** – кислород. Тогда **4** – **Sm₂O₃**, **5** – **Sm(OH)₃**.

B принадлежит 5 периоду и образует двухатомную молекулу в виде простого вещества. **B** – это иод. Тогда **6** – **SmI₃**, **7** – **SmI₂**.

1	2	3	4	5	6	7
SmCl ₃	SmF ₃	SmF ₂	Sm ₂ O ₃	Sm(OH) ₃	SmI ₃	SmI ₂

4. Уравнения реакций со схемы:

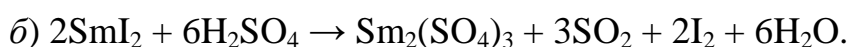




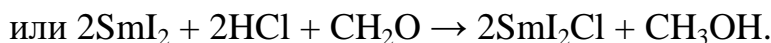
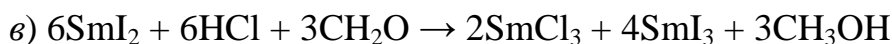
В условии сказано, что из кислот иодид самария выделяет водород:



Концентрированная серная кислота окисляет и иодид-ионы, и ионы самария. Правильным ответом будет и образование S или H₂S в качестве продукта восстановления.



Формальдегид, по условию, восстанавливается до метанола.



5. Чем выше электродный потенциал, тем активнее окислитель, стоящий в паре $\text{M}^{m+}/\text{M}^{n+}$ первым; чем ниже – тем активнее восстановитель, стоящий в паре $\text{M}^{m+}/\text{M}^{n+}$ вторым. Значит, Sm^{2+} способен восстанавливать все металлы, электродный потенциал которых выше -1.55 В. Это **Mn, Cu, Sb, Pt**.

Система оценивания:

1. Металл X – **1 балл**.

2. Степени окисления +2 и +3 – **по 1 баллу**.

(оценивается независимо от того, верно ли определен металл в п.1)

3. Верные соединения **1 – 7** – **по 1 баллу**.

(Если в качестве металла предложен **Eu** и все соединения европия полностью аналогичны, то за каждое ставится **по 0.5 балла**;

Если все соединения записаны не для европия и не для самария – **0 баллов**)

4. Уравнения реакций со схемы и *a – в* – **по 1 баллу**.

(Если все реакции записаны полностью аналогично, но для любого другого металла – ставится **полный балл**;

Ошибка в коэффициентах – половина от возможного балла

Ошибка в продуктах или реагентах – **0 баллов**)

5. За каждый верный металл – **по 1 баллу**. За каждый неверный металл – **минус 1 балл**, суммарно за п.5 не менее **0 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. О получении полезных продуктов

1. Формулы **оксидов 1-3** можно установить, исходя из массовых долей кислорода. Для этого найдем эквивалентные массы элементов в оксидах (обозначим элементы Э1-Э3 для **оксидов 1-3** соответственно):

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э1})}{74,19} = \frac{8}{25,81}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э1}) = \frac{8 \times 74,19}{25,81} = 23,00 \text{ г/моль}$$

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э2})}{52,96} = \frac{8}{47,04}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э2}) = \frac{8 \times 52,96}{47,04} = 9,00 \text{ г/моль}$$

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э3})}{46,74} = \frac{8}{53,26}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э3}) = \frac{8 \times 46,74}{53,26} = 7,02 \text{ г/моль}$$

Далее перебирая разные валентности, можно установить следующее:

Валентность	Молярная масса	Элемент Э1
I	23 г/моль	Na, подходит
II	46 г/моль	Почти Sc, но не бывает двухвалентным
III	69 г/моль	Почти Ga, но различия большие и не удовлетворяет условиям задачи

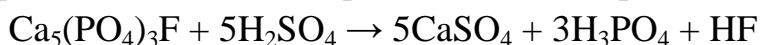
Валентность	Молярная масса	Элемент Э2
I	9 г/моль	Be, но не соответствует по валентности
II	18 г/моль	-
III	27 г/моль	Al, подходит

Валентность	Молярная масса	Элемент Э3
I	7 г/моль	Li, но не соответствует кислоте
II	14 г/моль	N, но в двухвалентном виде не входит в состав распространенных минералов
III	21 г/моль	-
IV	28 г/моль	Si, подходит

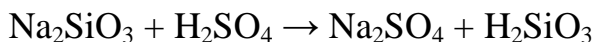
Таким образом, **оксид 1** – оксид натрия, Na_2O , **оксид 2** – оксид алюминия, Al_2O_3 , **оксид 3** – оксид кремния, SiO_2 . Тогда брутто-формула минерала **Б** (с учетом соотношения оксидов в нем) NaAlSiO_4 .

2. Трехосновная **кислота1**, выделяемая из минералов под действием серной кислоты, это фосфорная кислота, H_3PO_4 . Бинарная **кислота3** – это плавиковая кислота, HF , что можно установить из массовой доли водорода. Слабая **кислота4**, соответствующая оксиду кремния – кремниевая кислота, H_2SiO_3 . Сильная комплексная **кислота4**, которая образуется из плавиковой и кремниевой – гексафторокремниевая кислота, $H_2[SiF_6]$. Соль **В** образуется под действием серной кислоты, является полугидратом, называется жженным гипсом, что позволяет сделать вывод о том, что это ее формула $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Минерал **А** должен содержать фосфат- и фторид-ионы в соотношении 3:1 (исходя из соотношения кислот в условии задачи), а также кальций. Отсюда можно сделать вывод о том, что минерал **А** – фторапатит, $Ca_5(PO_4)_3F$.

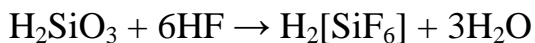
Уравнение кислотного разложения минерала **А**:



Уравнение кислотного разложения примеси (Na_2SiO_3):



Уравнение образования **кислоты2**:



3. Для расчета производительности по конечному продукту в год нужно учесть массовую долю кислоты в растворе и число дней в году:

$$m(\text{раствора кислоты1}) = \frac{400 \times 365}{0,975} = 150 \text{ тысяч тонн в год}$$

При определении необходимой массы сырья нужно учесть содержание примесей в минерале **А** (50%), степень извлечения элемента **Х** (98%), молярные массы исходного вещества (фторапатит, 504,30 г/моль) и продукта (фосфорная кислота, 98,00 г/моль), а также их соотношение по уравнению реакции (1:3). Тогда требуемая масса сырья равна:

$$m(\text{сырья}) = \frac{400 \times 365 \times 504,30}{98,00 \times 3 \times 0,50 \times 0,98} = 511 \text{ тысяч тонн}$$

4. В приведенной в задаче цепочке зашифрованы следующие вещества:

Вещество **Г** – белый фосфор, P_4

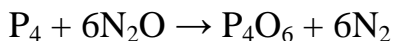
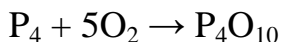
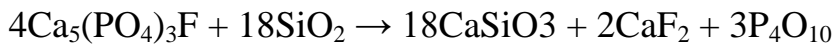
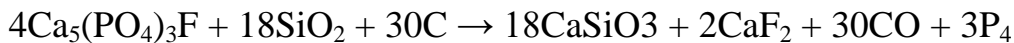
Газ **Д** – фосфин, PH_3

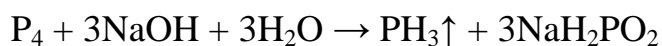
Соль **Е** – гипофосфит натрия, NaH_2PO_2

Оксид4 – оксид фосфора(V), P_4O_{10} (возможна запись формулы P_2O_5)

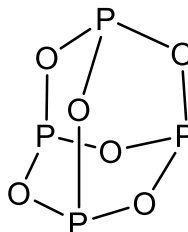
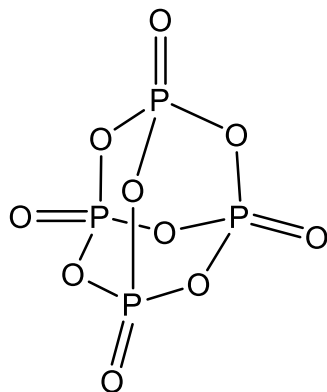
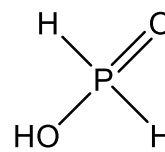
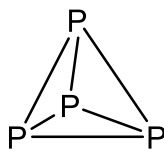
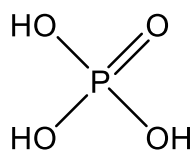
Оксид5 – оксид фосфора(III), P_4O_6 (возможна запись формулы P_2O_3)

5. Уравнения реакций:





6. Структурные формулы:



Система оценивания:

1. Формулы **оксидов1-3** и брутто-формула минерала **Б**, подтвержденные расчетом, по 1 баллу – **4 балла**.

2. Формулы **кислот1-4**, соли **В** и минерала **А** по 1 баллу, уравнение кислотного разложения минерала **А** 1 балл, уравнение разложения примеси и образования **кислоты2** по 0,5 балла – **8 баллов**.

3. Расчет производительности в год 1 балл, расчет массы требуемого сырья 2 балла – **3 балла**.

4. Формулы вещества **Г**, газа **Д**, соли **Е** и **оксидов4-5** по 0,5 балла – **2,5 балла**.

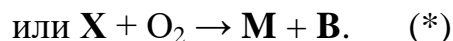
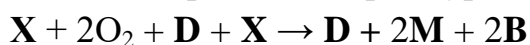
5. Уравнения пяти реакций по 0,5 балла – **2,5 балла**.

6. Структурные формулы **кислоты1**, вещества **Г**, **оксидов4-5** и кислоты, соответствующей соли **Е**, по 1 баллу – **5 баллов**.

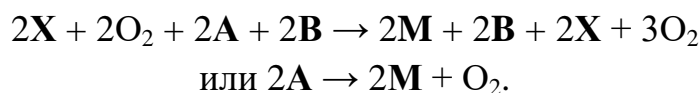
ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Теплот много не бывает

1. Для установления формул можно складывать уравнения реакций как алгебраические уравнения. Сложим второе и четвертое уравнения реакций:

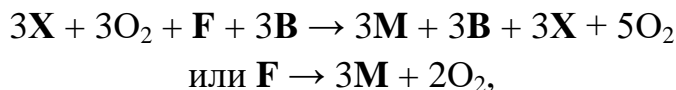


Полученное уравнение удвоим и сложим с реакцией, обратной первой реакции:



По этому уравнению реакции видно, что **A** имеет состав **MO**.

Аналогично, если утроить (*) и сложить с реакцией, обратной последней, то получим:



что означает, что состав **F** – **M₃O₄**.

2. Из 3 моль **X** в первой реакции образуется 3 моль **MO**, а в последней реакции – 1 моль **M₃O₄**.

$$\frac{1 \cdot (3M + 16 \cdot 4)}{3 \cdot (M + 16)} = 1.0239$$

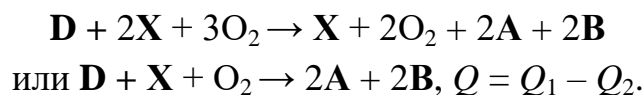
Решением этого уравнения получаем молярную массу металла $M = 207.15$ г/моль. Это свинец. Значит, **M** – **Pb**, **A** – **PbO**, **F** – **Pb₃O₄**.

Исходя из уравнения третьей реакции $2\text{PbO} + \text{C}_{(\text{кокс})} \rightarrow 2\text{Pb} + \mathbf{E}$ видно, что **E** – **CO₂**.

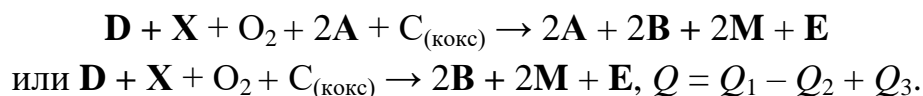
По реакции $2\mathbf{X} + 3\mathbf{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\mathbf{B}$ видно, что **X** содержит 1 атом свинца, а **B** содержит 2 атома кислорода в молекуле. Если формула **X** – **Pb...**, то формула **B** – **...O₂**, а формула **D** – **Pb...O₄**. Такие соединения может образовывать сера, тогда **X** – **PbS**, **B** – **SO₂**, **D** – **PbSO₄**.

3. Реакцию $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$ можно получить также алгебраическими операциями над термохимическими уравнениями реакций (в том числе $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$).

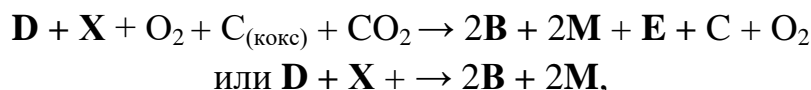
Сложим реакцию (1) с реакцией, обратной реакции (2):



Сложим полученное уравнение с (3).



Осталось добавить реакцию, обратную реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

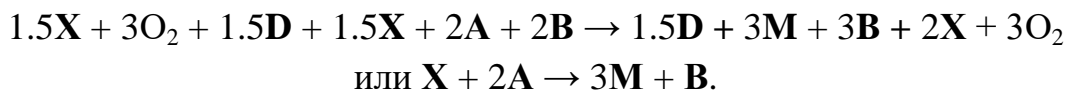


$$Q_4 = Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 834.2 - 821.4 + (-43.7) - 393.5$$

$= -424.4$ кДж/моль.

4. Уравнение реакции: $2\text{PbO} + \text{PbS} \rightarrow 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ (или $2\mathbf{A} + \mathbf{X} \rightarrow 3\mathbf{M} + \mathbf{B}$).

Эту реакцию можно получить, если сложить 1.5 вторые реакции, 1.5 четвертые реакции и 1 реакцию, обратную первой:



$$Q = 1.5Q_2 + 1.5Q_4 - Q_1 = 1.5 \cdot 821.4 + 1.5 \cdot (-424.4) - 834.2 = -238.7 \text{ кДж/моль.}$$

5. Количество повергнувшегося отжигу PbS равно $15.89/239.27 = 0.0664$ моль.

При отжиге сульфида свинца, согласно свойствам, описанным в задаче, образуется два оксида и сульфат свинца. С концентрированной соляной кислотой с выделением хлора реагирует Pb_3O_4 : $Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$.

$$n(Cl_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{0.98 \cdot 101325 \cdot 304 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot (27 + 273)} = 0.0121 \text{ моль}$$

Значит, согласно реакции, в смеси было 0.0121 моль Pb_3O_4 (или 8.296 г). Исходя из пятой реакции, в Pb_3O_4 превратилось $0.0121 \cdot 3 = 0.0363$ моль из исходного количества PbS. Значит, в PbO и $PbSO_4$ превратилось $0.0664 - 0.0363 = 0.0301$ моль сульфида свинца. Значит, если количества сульфата свинца и оксида свинца(II) равны x и y моль, соответственно, то:

$$\begin{cases} x + y = 0.0301 \\ 303.26x + 223.2y + 8.296 = 15.76 \end{cases}$$

Решением данной системы уравнений является $x = 0.0093$ моль и $y = 0.0208$ моль.

Итак, состав смеси: **0.0121 моль Pb_3O_4 , 0,0093 моль $PbSO_4$, 0.0208 моль PbO.**

В расчете на 1 моль PbO выделяется $Q_1/2$ теплоты, в расчете на 1 моль $PbSO_4$ выделяется Q_2 , а в расчете на 1 моль Pb_3O_4 выделяется Q_5 . Значит,

$$Q_{\text{общ}} = 0.0208 \cdot Q_1/2 + 0,0093 \cdot Q_2 + 0.0121 \cdot Q_5 = \mathbf{32.2 \text{ кДж.}}$$

Система оценивания:

1. Формулы А и F (в виде MO и M_3O_4) с обоснованием – по 2 балла.

Без обоснования – по 0.5 балла.

2. Формулы M, A, B, D, E, F – по 1 баллу.

3. Верный расчет Q_4 – 4 балла

Без обоснования (только верное значение) – 1 балл

Верное обоснование и выражение через Q_i и ошибка в подстановке чисел – 3 балла.

4. Уравнение реакции (в общем виде или с подставленными веществами) – 1 балл.

Расчет теплоты реакции – 4 балла

Без обоснования расчета (только верное значение) – 1 балл

Верное обоснование и выражение через Q_i и ошибка в подстановке чисел – 3 балла.

5. Записана реакция Pb_3O_4 с HCl – 1 балл.

Количество каждого компонента – **по 1 баллу**

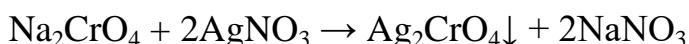
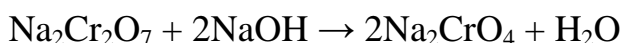
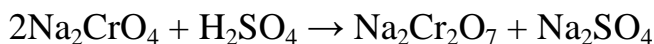
Количество выделившейся теплоты – **2 балла.**

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 1. О пользе уборки в лаборатории

1. Исходя из описанных превращений можно сделать вывод о том, что **вещество 1** – хромат натрия, Na_2CrO_4 .

Уравнения реакций:

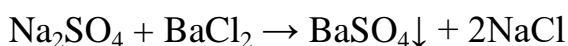
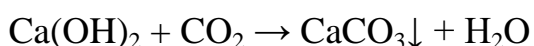
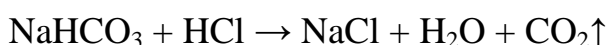
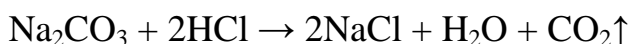
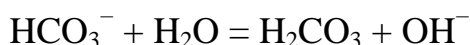
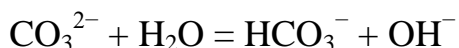


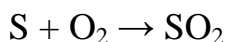
2. Щелочная среда, выделение газа, который при взаимодействии с гидроксидом кальция дает осадок, который при дальнейшем пропускании газа растворяется, а также окончание названий «ат натрия» позволяют сделать вывод о том, что **вещества 2 и 3** соли угольной кислоты, причем более щелочная среда раствора говорит о том, что **вещество 2** – это карбонат натрия, Na_2CO_3 , а **вещество 3** – гидрокарбонат натрия, NaHCO_3 .

Вещество 4 дает с хлоридом бария белый осадок, который растворим только в концентрированной серной кислоте, что говорит о том, что **вещество 4** является солью серной кислоты, а нейтральная среда раствора позволяет сделать заключение, что **вещество 4** – сульфат натрия, Na_2SO_4 .

Исходя из того, что с **веществом 5** Васе не удалось получить осадков, используя имеющиеся в лаборатории реактивы, а также разложение при нагревании с выделением кислорода (в пользу последнего говорит чрезвычайно активное сгорание в нем серы), можно сказать, что **вещество 5** является нитратом натрия, NaNO_3 . Хлорат или перхлорат не подходят, т.к. их соли с некоторыми катионами обладают небольшой растворимостью в воде.

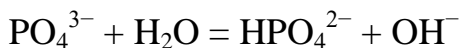
Уравнения реакций:



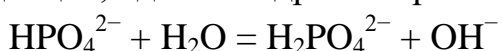


3. Белый осадок с ионом кальция, желтый осадок с ионом серебра, а также один атом третьего периода в составе аниона говорит о том, что **вещества 6-8** соли ортофосфорной кислоты. Исходя из значений рН, можно заключить, что **вещество 6** – ортофосфат натрия Na_3PO_4 , **вещество 7** – гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 , **вещество 8** – дигидроортофосфат натрия.

Ортофосфат натрия имеет сильнощелочную среду из-за гидролиза по аниону:



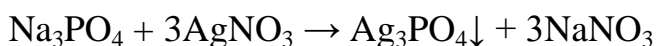
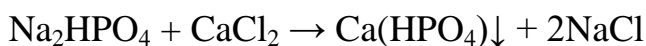
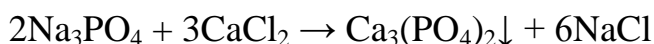
В растворе гидроортофосфата возможен как гидролиз аниона, так и его диссоциация, однако гидролиз преобладает, поэтому среда слабощелочная:



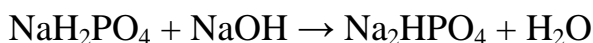
В случае дигидроортофосфата протекает диссоциация, поэтому среда кислая:



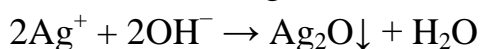
Уравнения реакций:



Реакции с дигидроортофосфатом протекают только после подщелачивания, т.к. оно переводит соль в гидроортофосфат (с которым и протекают последующие реакции):



4. Раствор ортофосфата натрия имеет сильнощелочную среду из-за гидролиза, поэтому при добавлении раствора нитрата серебра наряду с ортофосфатом серебра в осадок выпадает оксид серебра, который и придает коричневый оттенок:



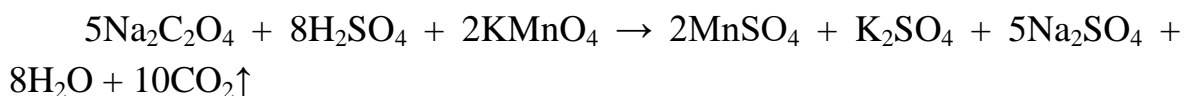
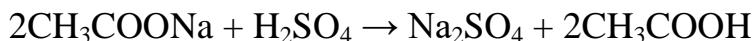
5. В щелочной среде может получиться не только ортофосфат кальция, но и гидроксо соль $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, минерал гидроксиапатит.

6. Отсутствие видимых изменений и появление запаха уксуса при добавлении серной кислоты указывает на то, что **вещество 9** – ацетат натрия CH_3COONa .

Описанные в условии задачи превращения с участием **вещества 10** позволяют сделать заключение, что это оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, который обесцвечи-

вает перманганат калия в кислой среде, а при нагревании разлагается на карбонат натрия и угарный газ.

Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Формула вещества 1 0,5 балла, название аниона 0,5 балла, уравнения трех реакций по 0,5 балла – **2,5 балла**.

2. Формулы веществ 2-5 и названия их анионов по 0,5 балла, уравнения 10 реакций по 0,5 балла – **9 баллов**.

3. Формулы веществ 6-8 и названия их анионов по 0,5 балла, уравнения 5 реакций по 0,5 балла, объяснение значений pH растворов 2 балла – **7,5 баллов**.

4. Объяснение, подтвержденное уравнением реакции – **1 балл**.

5. Формула и название минерала по 0,5 балла – **1 балл**.

6. Формулы веществ 9-10 и названия их анионов по 0,5 балла, уравнение взаимодействия с перманганатом 1 балл (0,5 балла если коэффициенты не верные), другие два уравнения по 0,5 балла – **4 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Кислотное вскрытие

1. Рассчитаем массовую долю кислорода:

$$w(\text{O}) = 100 - 40.08 - 0.15 - 8.14 - 19.06 = 32.57\%$$

Рассчитаем мольное соотношение H:Al:Si:O:

$$n(\text{H}) : n(\text{Al}) : n(\text{Si}) : n(\text{O}) = \frac{0.15}{1.008} : \frac{8.14}{26.98} : \frac{19.06}{28.09} : \frac{32.57}{16} = 2 : 4 : 9 : 27$$

Если в формульной единице 27 атомов кислорода, то молярная масса Y равна $16 \cdot 27 / 0.3257 = 1326.4$ г/моль. На элемент X приходится $1326.4 \cdot 0.4008 = 531.6$ г/моль. Атомов X в формульной единице точно не один.

Если атомов X – 2 штуки, то $M(\text{X}) = 531.6 / 2 = 265.8$ – не реалистично.

Если атомов X – 3 штуки, то $M(\text{X}) = 531.6 / 3 = 177.2$ – близко к гафнию (но в формуле $\text{Hf}_3\text{H}_2\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{27}$ у гафния была бы необычная степень окисления +4/3).

Если атомов X – 3 штуки, то $M(\text{X}) = 531.6 / 4 = 132.9$ – это цезий. В формуле $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{27}$ степень окисления цезия равна +1.

Итак, $Y - Cs_4H_2Al_4Si_9O_{27}$, $X - Cs$.

В 100 г минерала с примесями содержится 87 г чистого алюмосиликата и 13 г примесного вещества. В 87 г алюмосиликата содержится $0.1906 \cdot 87 = 16.58$ г кремния, то есть в 13 г примеси содержится $22.66 - 16.58 = 6.08$ г кремния, и массовая доля кремния в примесном веществе равна $6.08/13 = 0.468 = 46.8\%$.

Если в формульной единице Y атом кремния, то молярная масса этого вещества равна $28.09/0.468 = 60.02$ г/моль = $28.09 + 31.92$, что соответствует логичному варианту примеси – SiO_2 . Диоксид кремния является наиболее распространенным на Земле простым минералом, поэтому часто является примесью к рудам.

2. При кислотном вскрытии металлы переходят в сульфаты, а кремний – в кремниевую кислоту, которую условно можно записать как H_2SiO_3 (принимается и вариант $SiO_2 \cdot xH_2O$).



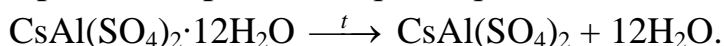
Раствор содержал, таким образом, смесь сульфатов цезия и алюминия, а осадок – кремниевую кислоту (гидратированный оксид кремния).

3. Z образовался из раствора, содержащего смесь сульфатов алюминия и цезия. Он может быть двойной солью: как известно, из таких растворов часто легко выделяются вместо отдельных средних солей двойные сульфаты. Он, кроме того, является кристаллогидратом, поскольку разлагается с выделением воды. Пусть его формула – $CsAl(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

$$0.3803 = \frac{18n}{132.9 + 27 + 96 \cdot 2 + 18n}, \Rightarrow n = 12$$

$Z - CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Тривиальное название – **алюмоцезиевые квасцы** (зачет по слову «квасцы»).

Уравнение реакции при нагревании:



4. Масса раствора после выпадания новой порции квасцов составит $450 - 32.5 = 417.5$ г.

Исходя из растворимости, на 100.19 г насыщенного раствора приходится 0.19 г растворенных в них квасцов, то есть масса квасцов в оставшемся насыщенном растворе:

$$m_1 = \frac{0.19}{100.19} \cdot 417.5 = \mathbf{0.792 \text{ г}}$$

Масса цезия, оставшегося не выделенным из раствора, можно найти, дожив на массовую долю цезия в $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$:

$$m_{Cs1} = \frac{132.9}{132.9 + 27 + 96 \cdot 2 + 12 \cdot 18} \cdot 0.792 = \mathbf{0.185 \text{ г}}$$

В итоге было выделено $110 + 32.5 = 142.5$ г квасцов. Еще 0.185 г осталось в растворе, то есть всего квасцов из минерала было получено 142.685 г. С учетом того, что 110 г соответствуют 73.8% от теоретического выхода, теоретический выход составляет $110/0.738 = 149.05$ г. Значит, масса квасцов, которая соответствует невыделенному из минерала цезию, равна $149.05 - 142.685 = 6.365$ г. Это соответствует следующей массе цезия:

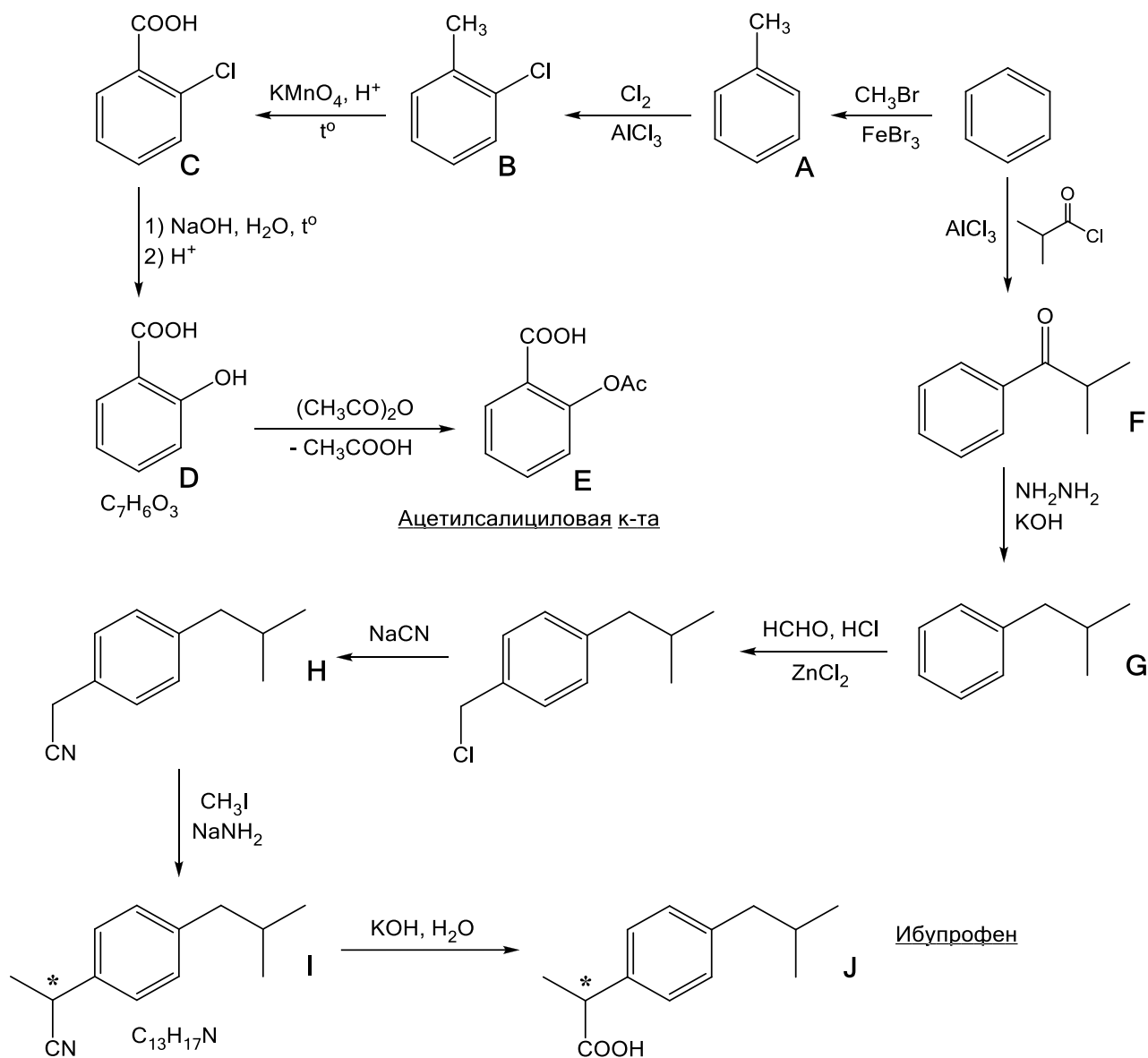
$$m_{\text{Cs}} = \frac{132.9}{132.9 + 27 + 96 \cdot 2 + 12 \cdot 18} \cdot 6.365 = \mathbf{1.49 \text{ г}}$$

Система оценивания:

1. Формула Y, элемент X, формула примеси – **по 3 балла (без расчетов – по 1 баллу)**.
 2. Уравнение реакции – **3 балла**.
Состав раствора и осадка – **по 1 баллу**.
 3. Формула Z – **3 балла**.
Тривиальное название (по слову «Квасцы») и уравнение разложения – **по 1 баллу**.
 4. Масса X в растворе – **3 балла**.
Масса X, не выделенная из минерала – **3 балла**.
Если посчитаны массы Z, а не X – **по 2 балла**.
- ИТОГО: 25 баллов.**

Задача 3. Лед и Пламя

1. Первые две цепочки превращений имеют следующий вид:

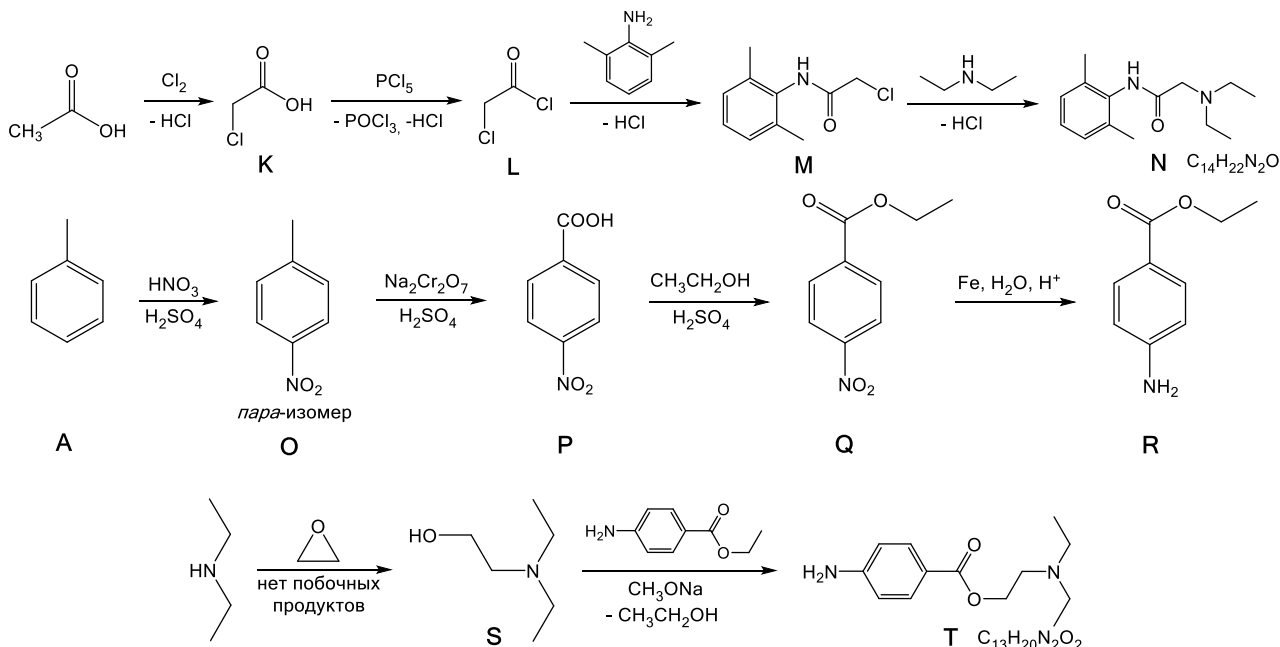


Для расшифровки соединения **D** можно воспользоваться двумя подсказками: первая заключается в названии вещества **E** – поскольку последняя стадия это ацилирование уксусным ангидридом (что также видно по побочному продукту), то вещество **D** – салициловая кислота, структуру которой легко расшифровать и без уравнений, зная, что это кислота, она должна иметь бензольное кольцо (исходя из брутто-формулы) и OH-группу, положение которой выясняется на стадии получения **B**. Другое название **E** – аспирин.

Получение ибупрофена более сложный процесс. Поскольку продукт реакции **G** с формальдегидом и HCl показан, видно, что после ацилирования бензола, происходит превращение карбонильной группы в CH_2 -группу. Превращение **H** в **I** можно расшифровать по брутто-формуле, поскольку в реакции используется алкилирующий агент и молекулярная формула отличается на одну CH_2 -группу, а атака происходит по самым кислым протонам, расположенным рядом с нитрильной группой, поскольку в реакции также используется основание – амид натрия.

Превращение **I** в **J** можно осуществить в условиях щелочного гидролиза с последующим подкислением, а единственное вещество, имеющее оптически активный атом углерода – **J** ибупрофен.

2. Вторые две цепочки получения анестетиков выглядят следующим образом:



Учитывая условие, что **L** содержит 2 атома хлора, можно сделать вывод что **K** – продукт монохлорирования, из которого далее получает хлорангидрид. Соединение **L** может реагировать с ароматическим амином и по типу алкилирования, и по типу ацилирования, однако ацилирование протекает проще и в более мягких условиях.

Во второй цепочке реакция диэтиламина и окиси этилена приводит к получению аминспирта **S**, который в результате переэтерификации заменяет этильный фрагмент с образованием продукта и этанола.

Система оценивания:

1. Структуры **A-D** и **F-I** по 1 баллу, структуры **E** и **J** по 1,5 балла, название «Аспирин» 1 балл, условия щелочного катализа 1 балл – **13 баллов**.

2. Структуры **K-M** и **O-S** по 1 баллу, структуры **N** и **T** по 1,5 балла, определение двух хиральных центров по 0,5 балла – **12 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Ненормальное поведение лития

1. Уравнение реакции: $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_3) = \mathbf{224.6 \text{ кДж/моль}}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{Li}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_3) = \mathbf{161.12 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}}$$

О протекании реакции говорит знак энергии Гиббса. Поскольку давление CO_2 стандартное (1 бар), то воспользуемся условием $\Delta_r G^\circ < 0$.

$$224600 - 161.12T < 0$$

$$T > \mathbf{1394 \text{ К}} \text{ (или } 1121^\circ\text{C)}$$

2. Для реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 321.06 \text{ кДж/моль}$$

Если при стандартном давлении CO_2 реакция при $1500^\circ\text{C} = 1773 \text{ К}$ не идет, значит, $\Delta_r G^\circ > 0$.

$$321060 - 1773\Delta_r S^\circ > 0$$

$$\Delta_r S^\circ < 181.08 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 181.08$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{O}) < 181.08 + 135 - 213.67$$

$$S^\circ(\mathbf{\text{Na}_2\text{O}}) < \mathbf{102.41 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}}$$

3. Рассчитаем равновесное давление при температуре $900^\circ\text{C} = 1173 \text{ К}$.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 224600 - 1173 \cdot 161.12 = 35606.24 \text{ Дж/моль}$$

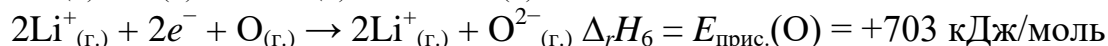
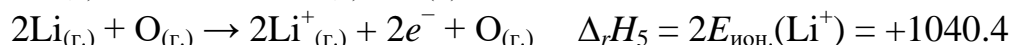
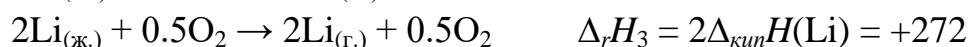
$$K_p = e^{\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{35606.24}{8.314 \cdot 1173}} = 0.0260 = p_{\text{CO}_2}$$

Если равновесное давление CO_2 равно 0.026 бар, то, согласно принципу Ле-Шателье, при меньших давлениях CO_2 реакция идет в сторону разложения.

Итого: $p < \mathbf{0.026 \text{ бар}}$ (или 2.6 кПа).

4. Составим термохимический цикл для превращения $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{тв.})} \rightarrow 2\text{Li}^+_{(\text{г.})} + \text{O}^{2-}_{(\text{г.})}$, которое соответствует энергии решетки оксида лития.

Представим процесс состоящим из стадий:



Итак, по закону Гесса, $E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O})$ равна сумме энтальпий всех этих стадий:

$$E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O}) = +597.9 + 6 + 272 + 249 + 1040.4 + 703 = \mathbf{2868.3 \text{ кДж/моль}}$$

Для Na_2O аналогичных данных в условии нет. Но сказано, что энергия решетки аналогичных по строению ионных кристаллических веществ прямо пропорциональна степеням окисления катиона и аниона и обратно пропорциональна величине $(r_+ + r_-)$ – сумме радиусов катиона и аниона. Значит:

$$\frac{E_{\text{реш}}(\text{Na}_2\text{O})}{E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O})} = \frac{(+1) \cdot (-2) / (r_{\text{Na}} + r_{\text{O}})}{(+1) \cdot (-2) / (r_{\text{Li}} + r_{\text{O}})} = \frac{r_{\text{Li}} + r_{\text{O}}}{r_{\text{Na}} + r_{\text{O}}},$$

$$\Rightarrow E_{\text{реш}}(\text{Na}_2\text{O}) = E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O}) \frac{r_{\text{Li}} + r_{\text{O}}}{r_{\text{Na}} + r_{\text{O}}} = 2868.3 \cdot \frac{90 + 126}{116 + 126} = \mathbf{2560 \text{ кДж/моль}}$$

Как видим, энергии решетки отличаются на значительную величину (около 300 кДж/моль).

Система оценивания:

1. Расчет энтальпии и энтропии реакции – по 2 балла

Расчет температуры – **2 балла**

2. Расчет энтальпии реакции – 2 балла.

Верное граничное значение энтропии Na_2O – **3 балла**

Верный знак неравенства ($<$) – **2 балла**

3. Верный расчет давления CO_2 – 3 балла.

Верный знак ($p < \dots$) – **2 балла**

4. Расчет энергии кристаллической решетки Li_2O – 4 балла

Расчет энергии решетки Na_2O – **3 балла.**

ИТОГО: 25 баллов.

11 класс

Задача 1. О нелегких буднях синтетика

1. Формула малахита $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ (возможна и запись формулы в виде $x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CuCO}_3$). Хорошо доступная соль А – это медный купорос, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидрат выветривается на воздухе (теряет воду) и из-за этого становится голубым, а не синим.

2. Исходя из массы исходного насыщенного при 90°C раствора можно определить массу соли в этом растворе:

$$m_{90}(\text{CuSO}_4) = m_{\text{раствора}90} \times \omega_{90}(\text{CuSO}_4) = 1000 \times 0,389 = 389 \text{ г}$$

Масса раствора уменьшается на массу выпавшего осадка, а массу оставшейся в растворе соли можно выразить через массу осадка и молярные массы безводной соли и пентагидрата. Тогда массовую долю в растворе после охлаждения можно выразить следующим образом:

$$\omega_{25}(\text{CuSO}_4) = \frac{m_{90}(\text{CuSO}_4) - \frac{M(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \times m_{\text{осадка}}}{m_{\text{раствора}90} - m_{\text{осадка}}}$$

Подставляя известные из условия задачи и рассчитанные значения получается следующее:

$$0,187 = \frac{389 - \frac{159,61}{249,69} \times m_{\text{осадка}}}{1000 - m_{\text{осадка}}}$$

Решая получившееся уравнение можно получить массу осадка:

$$187 - 0,187 \times m_{\text{осадка}} = 389 - 0,639 \times m_{\text{осадка}}$$

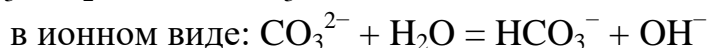
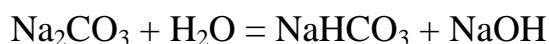
$$0,452 \times m_{\text{осадка}} = 202$$

$$m_{\text{осадка}} = 446,9 \text{ г}$$

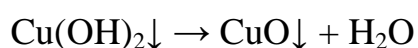
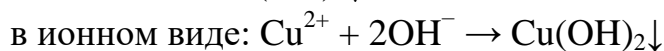
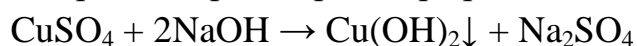
С учетом потерь, получится:

$$m_{\text{осадка}} = 446,9 \times (1 - 0,02) = 438,0 \text{ г}$$

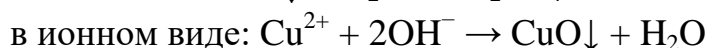
3. У Димы получился темный осадок из-за образования оксида меди(II). Раствор карбоната натрия имеет сильнощелочную среду из-за гидролиза, который усиливается при нагревании:



При вливании сульфата меди(II) в этот раствор образуется гидроксид меди(II), который в горячем растворе распадается:

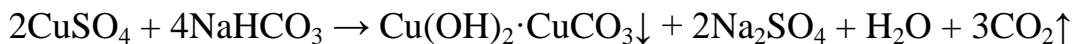


Можно записать оба процесса в одном уравнении:

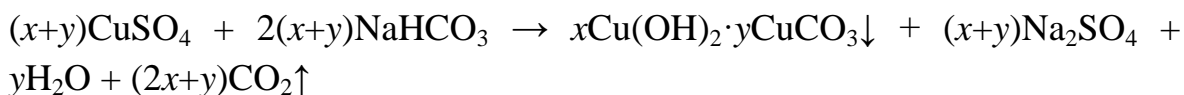


Нужно было приливать раствор карбоната натрия к раствору сульфата меди(II), чтобы исключить присутствие ионов меди(II) в сильнощелочной среде и тем самым предотвратить образование черного оксида меди(II).

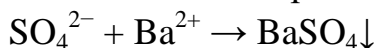
4. Уравнение реакции при синтезе:



или для осадка в виде $x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CuCO}_3$:



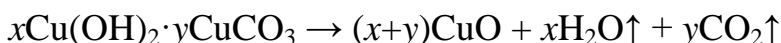
Осадок промывают для того, чтобы удалить примеси, которые сооседаются из раствора вместе с осадком. В данном случае это сульфаты натрия и меди(II). Хлоридом бария как раз и проверяют воды на отсутствие сульфат-ионов, т.к. при недостаточной промывке будет выпадать осадок:



Полученный гидроксокарбонат не рекомендуется сушить при температурах, выше 100°C , т.к. начинает протекать реакция его разложения:



или для осадка в виде $x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CuCO}_3$:



5. Прокаливание при температурах, не превышающих 1000°C , приводит к разложению гидроксокарбоната, причем в остатке остается только оксид меди(II) (см. уравнение разложения выше). Тогда можно составить следующую систему уравнений для массы осадка до прокаливания и после прокаливания:

$$\begin{cases} M(\text{Cu}(\text{OH})_2) \times n(\text{Cu}(\text{OH})_2) + M(\text{CuCO}_3) \times n(\text{CuCO}_3) = 0,5170 \\ M(\text{CuO}) \times (n(\text{Cu}(\text{OH})_2) + n(\text{CuCO}_3)) = 0,3580 \\ 97,56 \times n(\text{Cu}(\text{OH})_2) + 123,55 \times n(\text{CuCO}_3) = 0,5170 \\ 79,55 \times (n(\text{Cu}(\text{OH})_2) + n(\text{CuCO}_3)) = 0,3580 \end{cases}$$

Решением этой системы уравнений можно получить количества гидроксида и карбоната меди(II):

$$\begin{cases} 97,56 \times n(\text{Cu}(\text{OH})_2) + 123,55 \times n(\text{CuCO}_3) = 0,5170 \\ n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{0,3580}{79,55} - n(\text{CuCO}_3) \\ 97,56 \times (0,004500 - n(\text{CuCO}_3)) + 123,55 \times n(\text{CuCO}_3) = 0,5170 \\ n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,004500 - n(\text{CuCO}_3) \\ 0,4390 - 97,56 \times n(\text{CuCO}_3) + 123,55 \times n(\text{CuCO}_3) = 0,5170 \\ n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,004500 - n(\text{CuCO}_3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 25,99 \times n(\text{CuCO}_3) = 0,0780 \\ n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,004500 - n(\text{CuCO}_3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} n(\text{CuCO}_3) = 0,003001 \\ n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,001499 \end{cases}$$

Откуда можно записать, что состав полученного осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$.

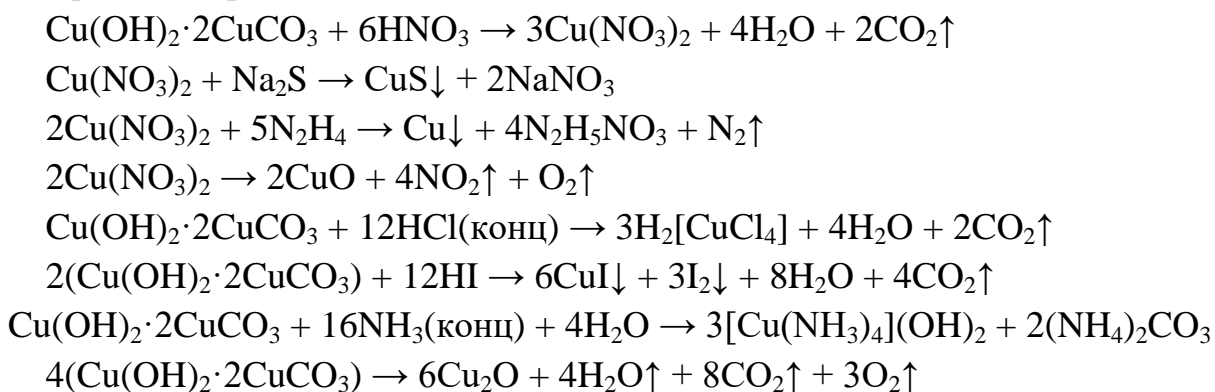
6. Исходя из полученной массы осадка и его состава можно рассчитать его выход:

$$\eta = \frac{3 \times n(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3)}{n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{3 \times m(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3) \times M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3) \times m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

$$\eta = \frac{3 \times 11,18 \times 249,69}{344,67 \times 25,00} = 0,9719$$

Т.о. реальный выход полученного Димой осадка составил 97,19%.

7. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Формула малахита 1 балл, формула и название соли А по 0,5 балла, причина голубого цвета 0,5 балла – **2,5 балла**.

2. Правильный расчет массы А – **2,5 балла**.

3. Объяснение образования темного осадка, подтвержденное уравнениями реакций 2 балла, порядок сливания растворов с объяснением 1 балл – **3 балла**.

4. Уравнение реакции, происходящей при синтезе, 1 балл, объяснение промывки и проверки хлоридом бария по 0,5 балла, объяснение про высокую температуру и происходящий при этом процесс 1 балл – **3 балла**.

5. Состав осадка, подтвержденный расчетом – **4,5 балла**.

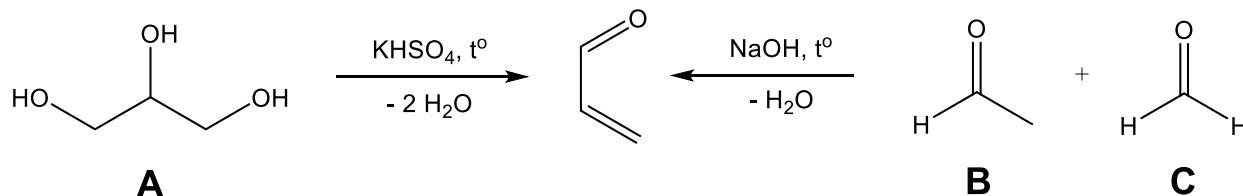
6. Расчет выхода – **1,5 балла**.

7. Уравнения восьми реакций по 1 баллу (засчитываются уравнения как с веществом X, так и при отсутствии определения последнего с малахитом) – **8 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

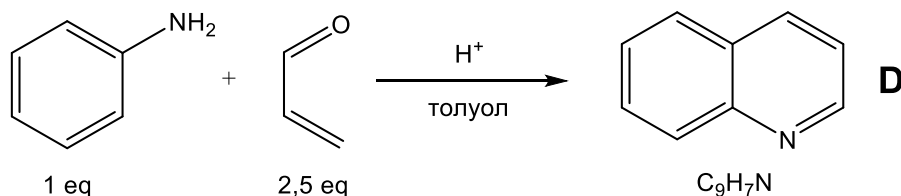
Задача 2. Непредсказуемая химия

1. Акролеин можно получить различными способами, наиболее простыми является дегидратация глицерина и конденсация альдегидов: уксусного и муравьиного.

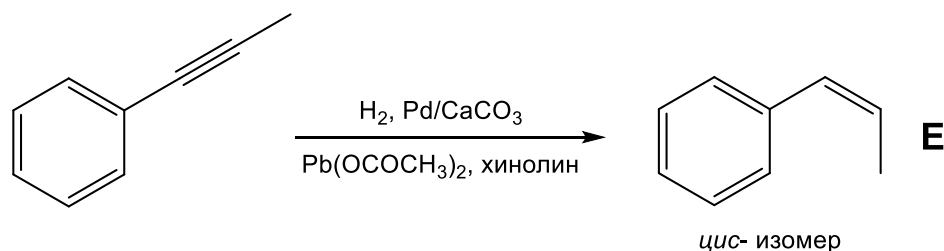


Основными компонентами жира в пище являются триглицериды жирных кислот, в результате избыточной термической обработки происходит разрушение триглицеридов, в общей массе продуктов разложения появляется и глицерин, дегидратирующийся под действием высокой температуры до акролеина. В зачет идет любой ответ, совпадающий по смыслу.

2. Жидкое вещество, использующееся для повышения селективности катализатора Линдлара – хинолин. Подсказкой выступает брутто-формула, сообщающая, что молекула акролеина реагирует в соотношении 1:1, а значит избыток взят для подавления побочных процессов. Также из брутто-формулы можно увидеть крайне малое количество атомов водорода, что наталкивает на мысль об ароматической структуре неизвестного соединения. Единственный возможный вариант, удовлетворяющий всем условиям – хинолин.



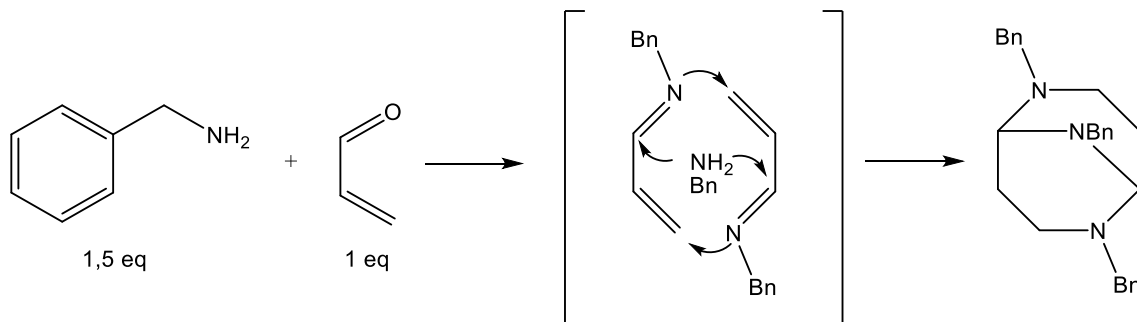
Катализатор Линдлара – отравленный солями свинца или сульфидами палладиевый катализатор, использующийся для селективного получения *цис*-алкенов из алкинов:



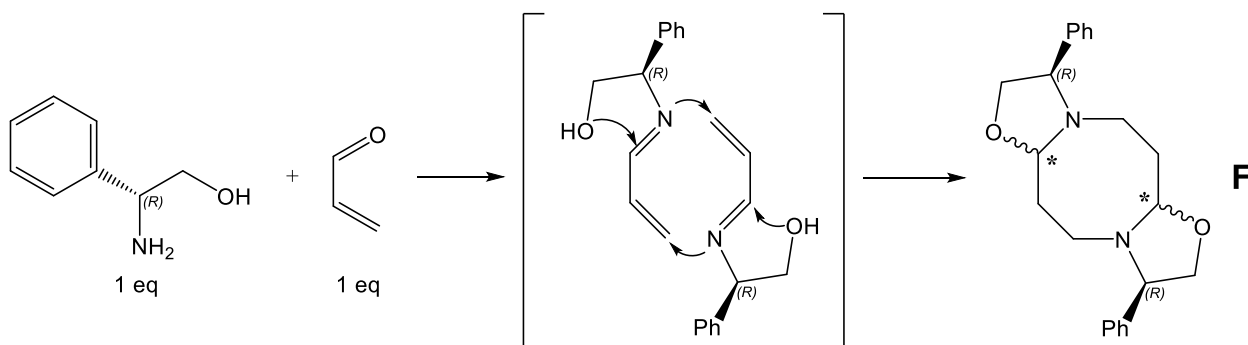
3. В условии задачи даны две главные подсказки. Первая – структурная формула продукта реакции акролеина и бензиламина, вторая – что реакция идет через промежуточное образование продукта присоединения –

α,β -ненасыщенного имина, опираясь на них будет восстанавливать структуры следующих соединений.

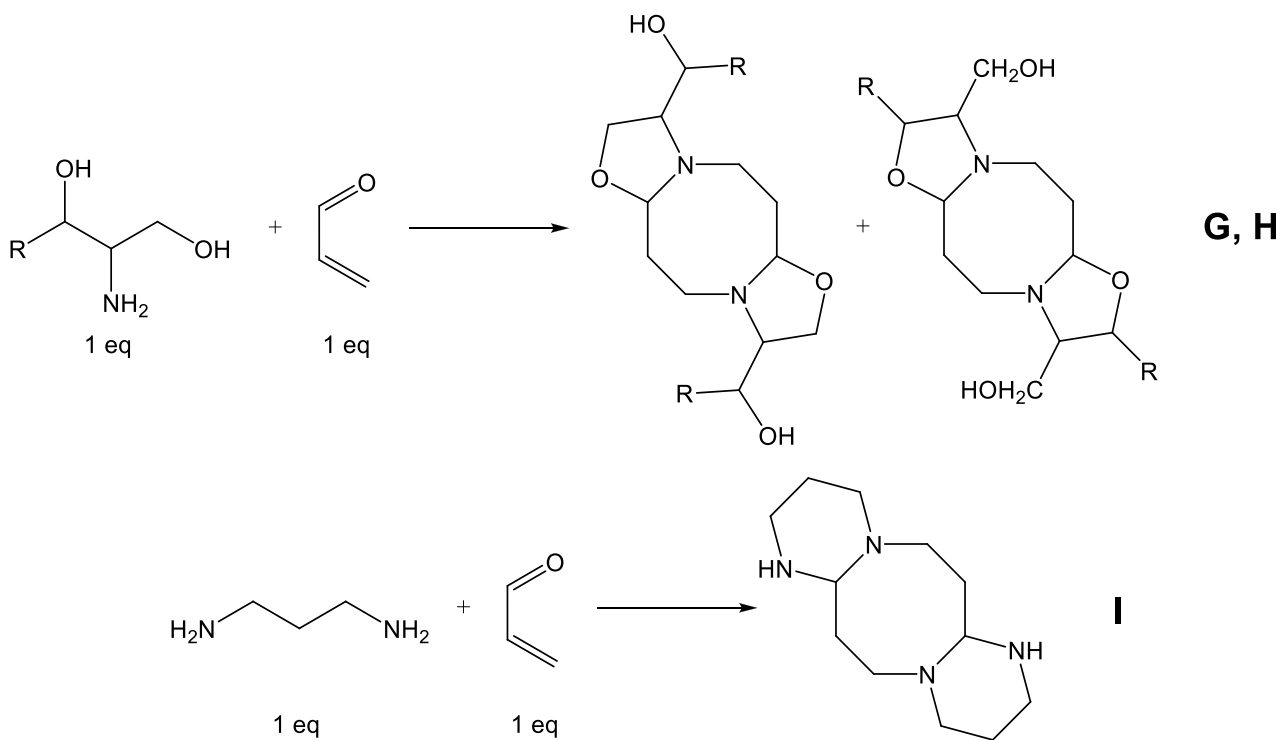
В упрощенном виде схему присоединения можно описать так (полный механизм реакции включает в себя множество стадий, но для решения данной задачи, нам не нужно его знать):



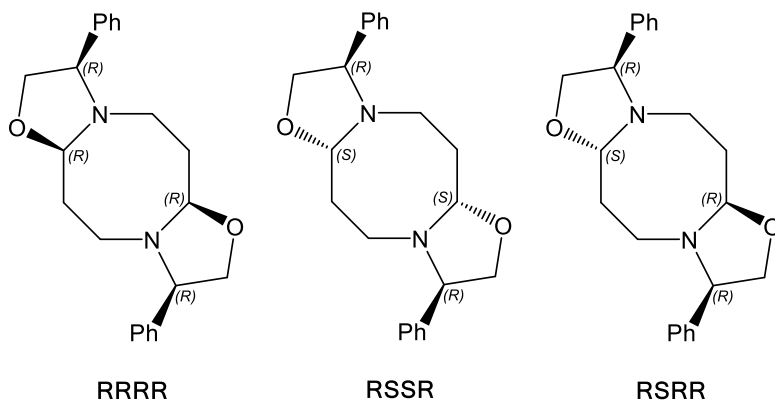
Как видно, для протекания данной реакции, необходимо наличие избытка бензиламина, который создает мостик между положениями 2 и 6 восьмичленного цикла. Поскольку в следующей реакции используется соотношение 1:1 и избытка нет, следовательно «заполнение» валентных возможностей 2го и 6го атомов углерода будет происходить с помощью «хвостов» молекул: в первых двух случаях – гидроксильных, а в третьем за счет свободных аминогрупп, что в итоге и приведет к трициклическим (без учета фенильных групп) структурам:



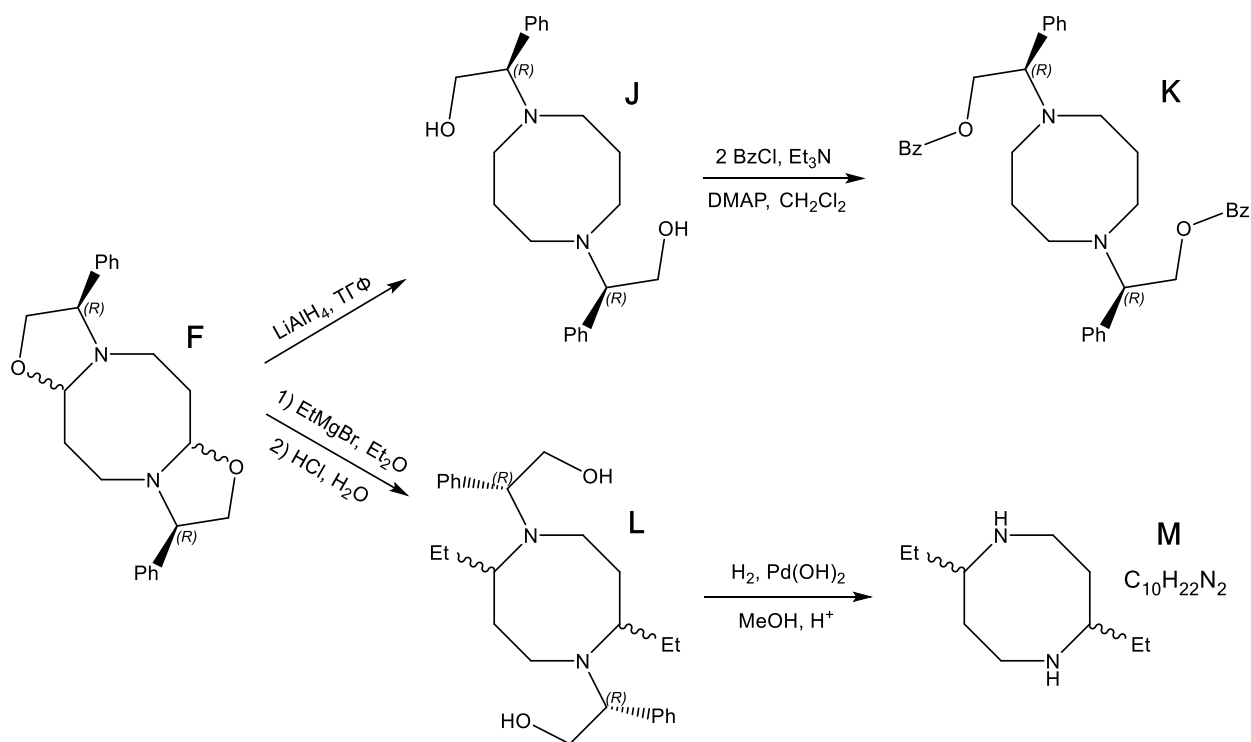
Поскольку в условии было сказано, что структуры **G** и **H** имеют симметричное строение, а оптическую изомерию учитывать не нужно, то продукты могут иметь только следующее строение:



4. Звездочкой (*) отмечены новообразующиеся хиральные центры, так как хиральный центр аминспирта не затрагивается в данной реакции, то он остается без изменений. Продукт реакции существует в виде трех диастереомеров RRRR, RSSR и RSRR (то же самое, что и RRSR):

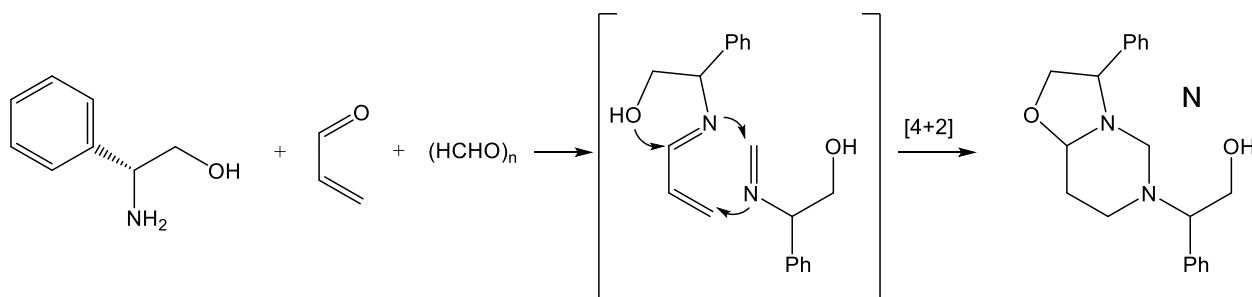


5. Далее нас встречает цепочка превращений соединение **F**. LiAlH_4 – восстанавливающий агент, однако, на первый взгляд нет очевидной группы, которую можно восстановить, в этом случае нам поможет цепочка с этилмагнийбромидом. EtMgBr – нуклеофил и будет атаковать атомы углерода с наибольшим δ^+ на углероде, таких положений два. Получив структуру алкилированного продукта, становится очевидной и структура продукта восстановления.



Последняя реакция в первой цепочке – обычно ацилирования спиртовой группы, а второй – гидрогенолиз – это селективная каталитическая реакция, в ходе которой происходит разрыв связи Вп-Х (бензил-гетероатом), где Х любой атом кроме углерода, таких фрагментов два. На продукт этой реакции также намекает брутто-формула.

6. В задании нас встречают несколько подсказок: первая – параформальдегид – источник формальдегида, вторая – реакция идет по типу [4+2] присоединения. Вспоминаем как протекает реакция в отсутствие формальдегида, а именно присоединение по «голова к хвосту» двух α,β -ненасыщенных иминов, имеющих по две двойные связи. Отсюда вывод, что необходим промежуточный продукт с одной двойной связью, который как раз образуется из аминспирта и формальдегида, присоединение также протекает по типу «голова к хвосту»:



Система оценивания:

1. Структуры А-С по 1 баллу, объяснение получения акролеина при жарке 1 балл – **4 балла.**

2. Структура **D** 1 балл, структура **E** 0,5 балла, указание на *цис*-изомер 0,5 балла – **2 балла**.

3. Структуры **F-I** по 2 балла – **8 баллов**.

4. Указание количества диастереомеров 0,5 балла, «RS» обозначение изомеров со структурами по 0,5 балла – **2 балла**.

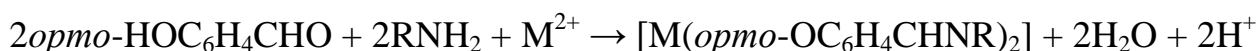
5. Структуры **J-M** по 1,5 балла – **6 баллов**.

6. Структура **N** – **3 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Темплатный синтез

1. В приведенном в задаче уравнении не дописаны вода и ионы водорода (можно записать в виде ионов гидроксония). Таким образом, уравнение синтеза комплексных соединений **K₁–K₄** выглядит следующим образом:



2. Исходя из приведенной в задаче формулы комплексных соединений **K₁–K₄** каждый лиганд содержит по одному атому азота и кислорода, а сами комплексы содержат по два одинаковых лиганда. На основе этого можно рассчитать молярные массы комплексных соединений и атомные веса металлов:

$$M(\mathbf{K}_i) = \frac{2 \times 14,007}{\omega_i(\text{N})} \text{ или } M(\mathbf{K}_i) = \frac{2 \times 16,00}{\omega_i(\text{O})}$$

$$A(\mathbf{M}_i) = M(\mathbf{K}_i) \times (1 - \omega_i(\text{C}) - \omega_i(\text{H}) - \omega_i(\text{O}) - \omega_i(\text{N}))$$

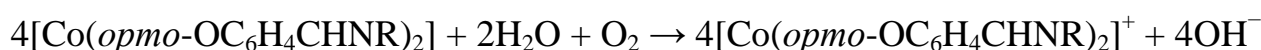
Число атомов углерода в алкильных радикалах можно рассчитать, исходя из молярных масс комплексов и массовых долей углерода в них:

$$n_i(\text{C}) = \left(\frac{M(\mathbf{K}_i) \times \omega_i(\text{C})}{A(\text{C})} - 14 \right) \div 2$$

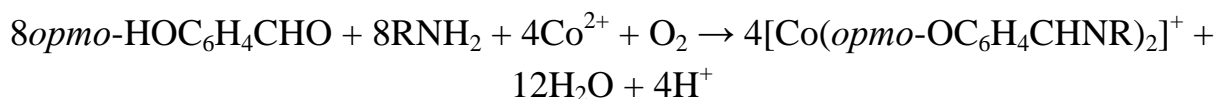
Полученные данные представлены ниже в виде таблицы:

Комплекс	$M(\mathbf{K}_i)$, г/моль	$n_i(\text{C})$ в R	R	$A(\mathbf{M}_i)$, г/моль	\mathbf{M}_i
K₁	361,99	2	C ₂ H ₅	65,48	Zn
K₂	387,88	3	C ₃ H ₇	63,50	Cu
K₃	355,16	2	C ₂ H ₅	58,71	Ni
K₄	411,31	4	C ₄ H ₉	58,90	Co

3. Некоторые комплексные соединения кобальта(II) на воздухе склонны к окислению (на последний факт наталкивает и упоминание о более темной окраске получающегося раствора):



Можно записать уравнение суммарного процесса темплатного синтеза с одновременным окислением:



4. Исходя из схемы реакции можно сделать вывод о том, что в комплексе \mathbf{K}_5 содержится шесть атомов азота (по два на каждый лиганд). Тогда можно рассчитать молярную массу комплекса:

$$M(\mathbf{K}_5) = \frac{6 \times 14,007}{0,1499} = 560,65 \text{ г/моль}$$

Кроме того, в условии задачи сказано, что алкильный радикал \mathbf{R} в дикетоне и амине один и тот же. Значит, каждый лиганд в образующемся комплексе будет содержать по четыре таких радикала. Тогда можно записать соотношение между атомным весом металла \mathbf{M}_5 и составом алкильного радикала \mathbf{R} (n – число атомов углерода в одном алкильном радикале):

$$A(\mathbf{M}_5) = M(\mathbf{K}_5) - A(\text{N}) \times 6 - A(\text{C}) \times 6 - A(\text{C}) \times 12n - A(\text{H}) \times 12(2n + 1)$$

$$A(\mathbf{M}_5) = 560,65 - 84,04 - 72,06 - 12,01 \times 12n - 1,01 \times 12(2n + 1)$$

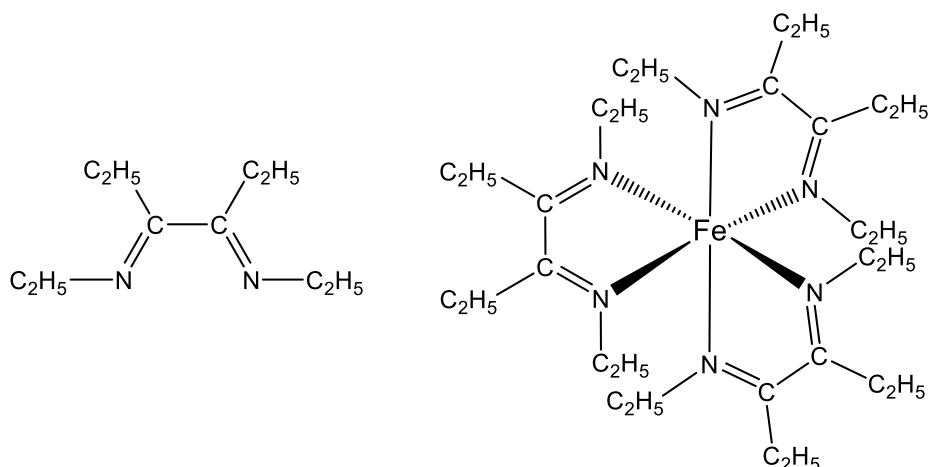
$$A(\mathbf{M}_5) = 392,43 - 168,36n$$

Далее перебором n можно установить состав радикала \mathbf{R} и металл \mathbf{M}_5 :

n	$A(\mathbf{M}_5)$, г/моль	\mathbf{M}_5
1	224,07	-
2	55,71	Fe

Число n равное трем дает уже отрицательную массу металла. Таким образом, металл \mathbf{M}_5 – это железо, а алкильный радикал \mathbf{R} содержит два атома углерода. Состав лиганда \mathbf{L} можно представить как $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ или $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$.

Структуры лиганда и комплексного катиона \mathbf{K}_5 (комплексобразователь имеет октаэдрическое окружение, комплексный катион может существовать в виде двух оптических изомеров, но последнее в задаче не учитывается):



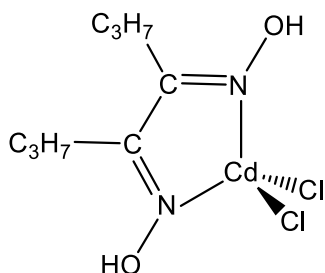
5. Исходя из условия задачи можно сделать вывод, что в получающемся комплексе **K**₆ лигандом является HONC(C₃H₇)C(C₃H₇)NOH (который имеет молярную массу 172,22 г/моль). В состав образующегося комплекса также входит хлор. Можно выразить атомный вес металла через число атомов хлора *k* и число органических лигандов *l*:

$$A(M) = \frac{k \times A(Cl)}{\omega(Cl)} - k \times A(Cl) - l \times M(L)$$

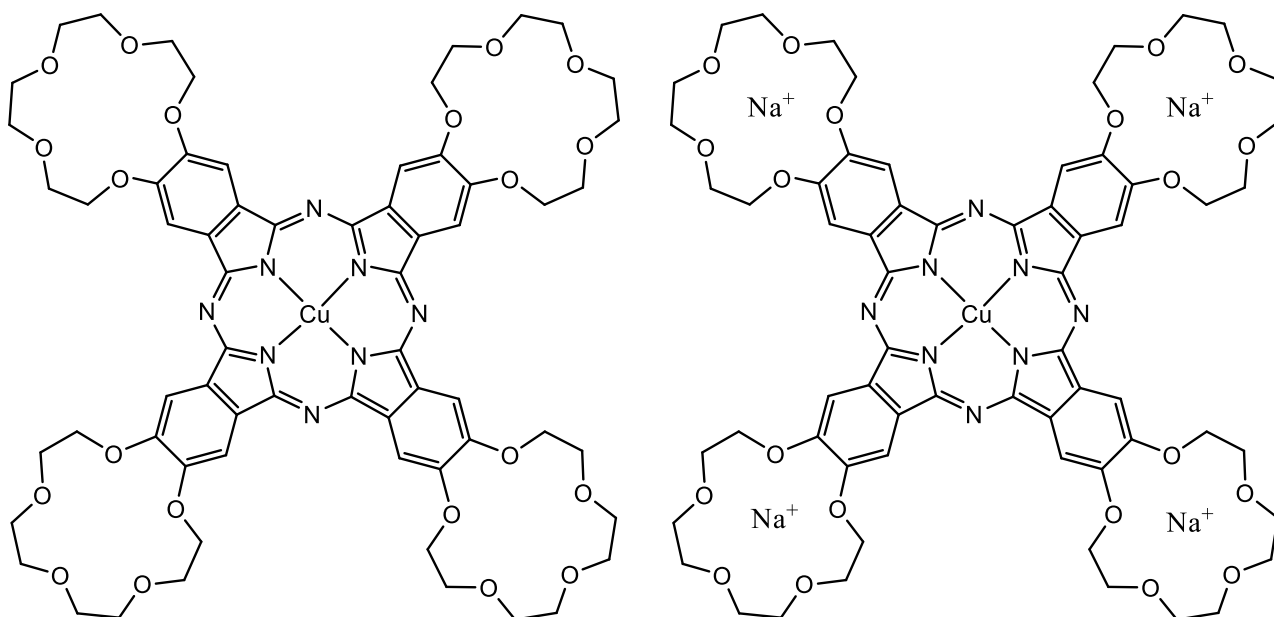
$$A(M) = \frac{k \times 35,45}{0,1994} - k \times 35,45 - l \times 172,22$$

<i>k</i>	<i>l</i>	A(M), г/моль	металл
1	1	-29,89	-
2	1	112,44	Cd
2	2	-59,77	-
3	1	254,78	-
3	2	82,56	-
3	3	-89,65	-
4	1	397,11	-
4	2	224,89	-
4	3	52,67	-
4	4	-119,54	-

Таким образом, формула комплекса **K**₆ Cd(HONC(C₃H₇)C(C₃H₇)NOH)Cl₂, а соль **A** CdCl₂. Структура комплекса **K**₆ (комплексообразователь имеет тетраэдрическое окружение):



6. В задаче упомянуты порфирины и родственные структуры и сказано, что в приведенной реакции кроме комплекса **K**₇ не образуется других соединений, на основании чего можно сделать вывод о том, что четыре приведенных молекулы соединяются в один лиганд. Катионы щелочных металлов образуют комплексы с краун-эфирами. С учетом того, что образующийся лиганд содержит четыре таких фрагмента, а катион **K**₈ является четырехзарядным, можно заключить, что к комплексу **K**₇ координируются четыре катиона натрия. Таким образом, структуры комплекса **K**₇ и катиона **K**₈ выглядят следующим образом:



Система оценивания:

1. Законченное уравнение синтеза комплексных соединений K_1-K_4 – **1 балл**.
2. Определение состава алкильных радикалов R и металлов M_1-M_4 (подтвержденное расчетом или объяснением) для каждого из комплексов по 1,5 балла – **6 баллов**.
3. Происходящий процесс 0,5 балла, уравнение процесса 1 балл (засчитывается любое из двух приведенных в решении задачи уравнений) – **1,5 балла**.
4. Определение металла M_5 и состава лиганда L в комплексе K_5 2 балла, структура лиганда L 1 балл, структура комплекса K_5 2,5 балла – **5,5 баллов**.
5. Определение соли A 1 балл, определение состава комплекса K_6 2,5 балла, структура комплекса K_6 2,5 балла – **6 баллов**.
6. Структуры комплекса K_7 и катиона K_8 по 2,5 балла – **5 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Самый важный синтез

1. Энтальпия образования аммиака соответствует реакции $0.5N_2 + 1.5H_2 \rightarrow NH_3$. Тогда энтальпия реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ равна $-45.9 \cdot 2 = -91.8$ кДж/моль.

Энтальпия реакции равна разности энергий связей в реагентах и в продуктах:

$$-91.8 = E(N_2) + 3E(H_2) - 6E(N-H)$$

$$E(N-H) = (945 + 3 \cdot 435 + 91.8) / 6 = \mathbf{390.3 \text{ кДж/моль}}$$

2. Переведем энтальпию адсорбции N в кДж/моль:

$$\Delta H_{\text{адс}}(\text{N}) = -5.87 \cdot 96485 = -566.4 \text{ кДж/моль}$$

Представим процесс диссоциативной адсорбции двухстадийным:



$$\text{тогда } \Delta H = E(\text{N}_2) + 2\Delta H_{\text{адс}}(\text{N}) = 945 - 566.4 \cdot 2 = -187.8 \text{ кДж/моль.}$$

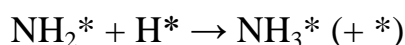
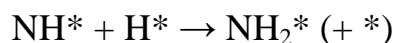
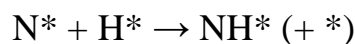
3. Это обратная задача.

$$-119 = E(\text{H}_2) + 2\Delta H_{\text{адс}}(\text{H})$$

$$\Delta H_{\text{адс}}(\text{H}) = (-119 - 435)/2 = -277 \text{ кДж/моль} = -2.87 \text{ эВ.}$$

Поскольку энтальпия адсорбции атомов азота более отрицательная, то прочнее поверхностью рутения удерживаются **атомы азота**.

4. На поверхности после стадий диссоциативной адсорбции есть адсорбированные атомарный водород (H^*) и азот (N^*). 3 стадии на поверхности – образование трех связей $\text{N}-\text{H}$, а последняя стадия – быстра десорбция молекулы аммиака с поверхности. Проверяется только сам механизм (в скобках указаны высвобождающиеся центры адсорбции, **их указывать участникам не обязательно**, однако при изображении таких механизмов это принято):



5. Каждая элементарная ячейка имеет объём $V_{\text{яч}} = a^3 = (11.027 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 = 1.341 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Один моль элементарных ячеек имеет объём $V = N_A V_{\text{яч}} = 807.17 \text{ см}^3$. Поскольку каждая элементарная ячейка содержит 16 формульных единиц вещества, то 1 моль ячеек содержит 16 моль, то есть имеет массу $16M$. С другой стороны, $m = 807.17 \cdot 9.48 = 7652 \text{ г} = 16M$.

$$M = 7652/16 = 478.2 \text{ г/моль.}$$

Нитрид содержит кобальт, молибден и азот. В тексте есть важная подсказка о том, что из CoMoO_4 из металл-содержащих продуктов получился только этот нитрид. Значит, соотношение $\text{Co} : \text{Mo} = 1 : 1$ сохраняется и в нитриде.

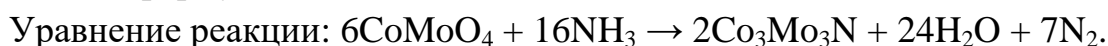
Будем вычитать последовательно молярную массу фрагмента CoMo , то есть 154.9 г/моль :

$$478.2 - 154.9 = 323.2 \text{ г/моль (или 23.09 атомов азота)}$$

$$323.2 - 154.9 = 168.3 \text{ г/моль (или 12.02 атомов азота)}$$

$$168.3 - 154.9 = 13.4 \text{ г/моль (или 0.96 атомов азота)}$$

Получили два варианта: $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{N}_{12}$ или $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$. Первый вариант не является простейшей формулой, а подобные нитриды обычно представляют в виде простейшей формулы. Итак, **X – $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$** .



(Уравнение реакции в случае $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{N}_{12}$ выглядело бы так: $2\text{CoMoO}_4 + 12\text{NH}_3 \rightarrow \text{Co}_2\text{Mo}_2\text{N}_{12} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2$).

6. Если аммиак является легкодоступным, а реакция его разложения – легко осуществимой, то разложение аммиака – простой способ получения водорода (а сам аммиак, поскольку он фактически переносит водород из промышленности к адресату тогда является своеобразным контейнером для водорода). Зачет по упоминанию **получения водорода** или использования аммиака в качестве **контейнера для хранения водорода**.

Поскольку равновесие в реакции разложения аммиака при нагревании смещается в сторону азота и водорода, реакцию разложения аммиака (в отличие от синтеза) проводят при повышенных температурах, при которых металлическое железо, как и большинство металлов окисляется азотом и перестает выполнять функции катализатора. Зачет по упоминанию **высокой температуры для разложения аммиака и взаимодействия железа с азотом**.

7. Скорость дана в специальных единицах, принятых для гетерогенного катализа – в расчете на грамм катализатора. Значит, ее можно перевести в привычные единицы, умножив на массу катализатора:

$$r = 652 \cdot 1.25 = 815 \text{ мкмоль/ч} = 8.15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/ч} = 8.15 \cdot 10^{-4} / 3600 \text{ моль/с} = 2.264 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с.}$$

Это скорость образования аммиака по реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. За каждую реакцию тратится 4 молекулы реагента и образуется 2 молекулы аммиака, то есть при образовании 1 молекулы аммиака общее количество вещества в смеси уменьшается на 1 молекулу, поэтому скорость уменьшения количества газов в смеси тоже равна $r = 2.264 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с}$.

Количество вещества превратим в давление по уравнению Менделеева-Клапейрона.

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2.264 \cdot 10^{-7} \cdot 8.314 \cdot (400 + 273)}{10^{-3}} = 1.27 \text{ Па}$$

Скорость уменьшения давления равна **1.27 Па/с**.

Система оценивания:

1. Энергия связи в молекуле NH_3 – **2 балла**.

Оценивается только верное решение.

2. Энтальпия диссоциативной адсорбции N_2 – **3 балла**.

Оценивается только верное решение

3. Энтальпия адсорбции атомов водорода – **3 балла** (если не переведено в эВ – **2 балла**)

Выбор азота – **1 балл**

4. 4 стадии механизма – **по 0.5 балла**.

5. Молярная масса X – **3 балла**

Формула $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ – 3 балла (за $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{N}_{12}$ – 1 балл)

Уравнение реакции – 2 балла (за верное уравнение реакции для $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{N}_{12}$ – 1 балл)

6. Использование разложения аммиака – 1 балл

Указание на высокую температуру разложения аммиака и взаимодействие железа с азотом – по 1 баллу

7. Верный перевод в Па/с – 3 балла.

(Если неверен перевод в мкмоль/с, но верен перевод в мкмоль/ч – 1 балл)

Если ответ неверен, но верен перевод в мкмоль/с – 2 балла)

ИТОГО: 25 баллов.