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

2019–2020

Оглавление

Пояснительная записка **3**

Девятый класс **4**

Решение задачи 9-1 (автор: Птицын А.Д.) 4

Решение задачи 9-2 (автор: Птицын А.Д.) 6

Решение задачи 9-3 (автор: Курамшин Б.К.) 7

Решение задачи 9-4 (автор: Серяков С.А.) 9

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.) 12

Десятый класс **15**

Решение задачи 10-1 (автор: Беззубов С.И.) 15

Решение задачи 10-2 (автор: Швед А.М.) 18

Решение задачи 10-3 (автор: Курамшин Б.К.) 22

Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.) 26

Решение задачи 10-5 (автор: Зарочинцев А.А.) 29

Одиннадцатый класс **34**

Решение задачи 11-1 (автор: Долженко В.Д.) 34

Решение задачи 11-2 (автор: Трофимов И.А.) 39

Решение задачи 11-3 (автор: Болматенков Д.Н.) 42

Решение задачи 11-4 (автор: Плодухин А.Ю.) 46

Решение задачи 11-5 (автор: Курамшин Б.К.) 49

© ЦПМК ВсОШ по химии

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлены отдельные комплекты заданий теоретического и практического туров. В комплект заданий каждой возрастной параллели для теоретического тура входит 5 задач из различных разделов химии. Распределение тематики задач в первом туре по классам представлено в таблице:

Задача / Класс	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
9	Неорганическая химия				Физическая химия
10	Неорганическая химия			Орг. химия	Физическая химия
11	Неорг. химия		Органическая химия		Физическая химия

При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех задач. Максимальный балл за теоретический тур составляет 100 баллов

Длительность тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Птицын А.Д.)

1. Вещество **X** представляет собой металл, более активный, чем серебро, т. к. вытесняет его из нитрата. Ионы большинства таких металлов имеют в водном растворе степени окисления +2 или +3 (щелочные металлы реагируют с водой).

Запишем уравнение реакции металла с раствором нитрата серебра:

$$\mathbf{X} + \boldsymbol{n}AgNO_3 = \mathbf{X}(NO_3)_{\boldsymbol{n}} + \boldsymbol{n}Ag, \text{ где } \boldsymbol{n} = 2 \text{ или } 3.$$

Так как реакция прошла полностью, то все серебро израсходовалось. ν(Ag) = 17 / 169.87 ≈ 0.100 моль. Масса серебра, выделившегося на пластинке, равна 10.80 г, а масса металла **X**, перешедшего в раствор, равна $\boldsymbol{x}$.

$$m_{исх} + m_{Ag} - m_{X} = 30 + 10.80 - \boldsymbol{x} = 30.44,$$

откуда $\boldsymbol{x}$ = 10.36 г.

При осаждении 1 моль серебра растворяется $^1/_{\boldsymbol{n}}$ моль **X**, значит

$$\nu(\mathbf{X}) = \frac{\nu(Ag)}{\boldsymbol{n}} = \frac{m}{M_X}$$

$$M_X = \frac{m \cdot \boldsymbol{n}}{\boldsymbol{\nu}(Ag)} = \frac{10.36 \cdot \boldsymbol{n}}{0.1} = 103.6\boldsymbol{n}$$

При $\boldsymbol{n}$ = 2, M_X = 207.20 $^г/_{моль}$, т. е. **X** – это свинец, а вещество $\mathbf{X_1}$ – нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$. При действии на него сероводородом выпадает черный осадок сульфида свинца $\mathbf{X_2}$ – PbS.

Выясним формулу продукта, образующегося при прокаливании его на воздухе. Продуктами прокаливания сульфидов на воздухе являются кислородные соединения металлов. Лишь в случае металлов, устойчивых к окислению кислородом, могут быть получены простые вещества. Итак, из 1 кг PbS образуется 955 г оксида $\mathbf{X_3}$. Запишем уравнение реакции в общем виде:

$$PbS + (1 + 0.5\boldsymbol{x})\, O_2 = PbO_{\boldsymbol{x}} + SO_2$$

Из 1 кг (1000 г/239.266 $^г/_{моль}$ = 4.179 моль) PbS получили эквимолярное

© ЦПМК ВсОШ по химии

количество PbO***x***, что соответствует его молярной массе $\frac{995}{4.179} = 228.52\,г/моль$, ***x*** = (228.52 – 207.20)/15.999 ≈ 1.333 ≈ $^4/_3$, следовательно, **X_3** – $PbO_{1.33}$, или Pb_3O_4, свинцовый сурик.

В оксиде Pb_3O_4 свинец частично находится в степени окисления +4, т. е. проявляет окислительные свойства. При действии на него кислотой **Y** наблюдается выделение фиолетовых паров простого вещества, иода. Это позволяет предположить, что **Y** – иодоводородная кислота HI, а выделяющийся при охлаждении осадок – иодид свинца PbI_2 (вещество **X_4**), который известен как «золотой дождь».

2. Уравнения реакций:

1) $Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$
2) $3PbS + 5O_2 = Pb_3O_4 + 3SO_2$
3) $Pb_3O_4 + 8HI = 3PbI_2 + I_2 + 4H_2O$
4) $PbI_2 + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + I_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.
5) $Pb + 2AgNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2Ag$

3. Сурик используется в стекловарении для производства свинцового хрусталя.

X	**X_1**	**X_2**	**X_3**	**X_4**	**Y**
Pb	$Pb(NO_3)_2$	PbS	Pb_3O_4	PbI_2	HI

<u>Система оценивания:</u>

1.	Расчет молярной массы элемента **X** – 2 балла Формулы веществ **X_1**, **X_2**, **X_3**, **X_4**, **Y** – по 1 баллу Расчет состава вещества X_3 – 2 балла	**9 баллов**
2.	Уравнения реакций (**1**–**5**) по 2 балла	**10 баллов**
3.	Применение сурика (оценивается только пример промышленного применения)	**1 балл**
		ИТОГО: 20 баллов

© ЦПМК ВсОШ по химии

Решение задачи 9-2 (автор: Птицын А.Д.)

Из описания свойств ***растворов 1*** и ***2*** следует, что оба они содержат ионы калия (фиолетовая окраска пламени). ***Раствор 2*** имеет щелочную среду, т. к. вытесняет аммиак из раствора сульфата аммония. При подкислении этого раствора он обесцвечивается. Из этого можно заключить, что ***раствор 2*** – это щелочной раствор фенолфталеина (кислотно-основный индикатор).

Из ***раствора 1*** при добавлении соли аммония выделяется коричневый осадок и газ без запаха, скорее всего азот. Таким образом, вещество в ***растворе 1*** проявляет окислительные свойства и при восстановлении образует коричневый осадок. Под это описание хорошо подходит перманганат.

Раствор 1 – это раствор перманганата калия, а ***раствор 2*** – раствор гидроксида калия, с добавленным в него фенолфталеином.

2. Уравнения реакций:

a) $2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 5I_2 + 8H_2O$,

b) $2\ KMnO_4 + 5\ SO_2 + 2\ H_2O = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 2\ H_2SO_4$,

c) $2KMnO_4 + 2NH_3 = 2MnO_2 + N_2 + 2KOH + 2H_2O$,

3. В ***растворе 2*** с алюминием может реагировать только гидроксид калия:

$$2Al + 2KOH + 6H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2$$

$$\text{или } 2Al + 6KOH + 6H_2O = 2K_3[Al(OH)_6] + 3H_2$$

4. При смешении ***растворов 1*** и ***2*** перманганат-ион постепенно восстанавливается гидроксид-ионами до манганата (VI). Окраска раствора становится более темной (смесь розового и зеленого, при полном превращении окраска станет зеленой:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Со временем также возможно диспропорционирование манганата (VI) и выпадение бурого осадка оксида марганца (IV):

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = MnO_2\downarrow + 2KMnO_4 + 4KOH$$

5. Перманганат калия используют как окислитель, дезинфицирующее средство. Фенолфталеин используют как индикатор, ранее использовали как

© ЦПМК ВсОШ по химии

слабительное средство под названием «Пурген» (с 2002 года в России его не выпускают из-за побочных эффектов и опасности передозировки).

Система оценивания:

1	Определение состава **растворов 1** и **2** – по 4 балла	**8 баллов**
2.	Уравнения реакций (a–c) по 2 балла	**6 баллов**
3.	Уравнение реакции с алюминием	**2 балла**
4.	Реакция разложения перманганата в щелочной среде *Реакция разложения манганата(VI) не оценивается.*	**2 балла**
5.	Применение веществ по 1 баллу	**2 балла**
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Молекула **Б**, имеющая форму тригональной бипирамиды, должна соответствовать формуле Р$\mathbf{M}_5$, где **М** – неизвестный элемент, который может быть только галогеном. Тогда **А** – газообразный галоген, имеющий формулу $\mathbf{M}_2$. Плотности газов относятся друг к другу как их молярные массы:

$$\frac{\rho(\mathrm{P}\mathbf{M}_5)}{\rho(\mathbf{M}_2)} = \frac{M(\mathrm{P}\mathbf{M}_5)}{M(\mathbf{M}_2)} = \frac{30.97 + 5M(\mathbf{M})}{2M(\mathbf{M})} = 2.94$$

Из этого уравнения получаем $M(\mathbf{M})$ = 35.2 г/моль. Значит, **М** – хлор, **А** -- Cl_2, **Б** – PCl_5.

У фосфора известно только два устойчивых хлорида PCl_5 и PCl_3. Поэтому при разложении PCl_5 образуются хлор и PCl_3 (вещество **В**).

Уравнения реакций:

1. $2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5$
2. $PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$

2. И катион, и анион состоят из двух элементов, то есть содержат и фосфор, и хлор. Оба иона однозарядные, тогда, с учетом степеней окисления фосфора и хлора, $\mathbf{X}^+$ – это PCl_4^+, а $\mathbf{Y}^-$ – PCl_6^-.

3. В реакции разложения образуются равные количества хлора и трихлорида фосфора. Пусть их мольные доли в смеси равны x. Тогда мольная доля пентахлорида фосфора равна $1 - 2x$. Выразим среднюю молярную массу

© ЦПМК ВсОШ по химии

смеси через мольные доли компонентов и, с другой стороны, через плотность по хлору:

$$70.90 \cdot x + 137.32 \cdot x + 208.22 \cdot (1 - 2x) = 70.90 \cdot 1.65$$

$$208.22x = 91.235$$

$$x = 0.438 = 43.8\% = x(Cl_2) = x(PCl_3)$$

$$1 - 2x = 0.124 = 12.4\% = x(PCl_5)$$

Значит, 1 моль смеси содержит по 0.438 моль Cl_2 и PCl_3 и 0.124 моль PCl_5. Такая смесь образуется при разложении 0.124 + 0.438 = 0.562 моль PCl_5. Значит, количество разложившегося пентахлорида фосфора равно 0.438 моль, а общее количество до разложения – 0.562 моль. Тогда степень разложения равна 0.438 : 0.562 = 0.779 = 77.9% ≈ 78%.

4. Сильная кислота, образующаяся при гидролизе обоих хлоридов фосфора – это соляная кислота, то есть **Г** – HCl. При полном гидролизе галогенидов неметаллов образуются их оксокислоты в соответствующих степенях окисления. Тогда **Д** – H_3PO_4, **Е** – H_3PO_3.

При неполном гидролизе PCl_5 могут образоваться оксохлориды фосфора (V). Молекулы **Ж** имеют тетраэдрическую форму, тогда, с учетом степени окисления фосфора +5, подходит только $POCl_3$. Простое вещество **З**, которое реагирует с PCl_3 с образованием $POCl_3$ – это кислород, O_2.

Уравнения реакций:

3. $PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$
4. $PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$
5. $Cl_2 + H_3PO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HCl$
6. $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$
7. $2PCl_3 + O_2 \rightarrow 2POCl_3$

5. Единственный анион, который не содержит элементов, кроме хлора и фосфора, и образуется при гидролизе PCl_5 – это хлорид-ион. Значит, $\mathbf{Z}^-$ – это Cl^-.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Если количества анионов равны, то формула PCl_5, с учетом электронейтральности, выглядит следующим образом: **Б'** – это $(PCl_4^+)_2(PCl_6^-)(Cl^-)$. В этой формуле оценивается только соотношение ионов 2:1:1, считается верной любая форма записи.

Система оценивания:

1.	Формулы **А**, **Б**, **В** – по 1 баллу Уравнения реакций **1** и **2** – по 0.5 балла	**4 балла**
2.	Формулы ионов $\mathbf{X}^+$, $\mathbf{Y}^-$ – по 1 баллу	**2 балла**
3.	Мольные доли **А**, **Б**, **В** в смеси – по 0.5 балла Степень разложения – 2 балла	**3.5 балла**
4.	Формулы **Г**, **Д**, **Е**, **Ж**, **З** – по 1 баллу Уравнения реакций **3 - 7** – по 0.5 балла	**7.5 балла**
5.	Формула $\mathbf{Z}^-$ – 1 балл Соотношение количеств ионов в формуле **Б'** – 2 балла	**3 балла**
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-4 (автор: Серяков С.А.)

1. Как известно, при нагревании KOH реагирует с хлором по уравнению:

1) $6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$

В условии сказано, что соль **X** содержит кислород, откуда следует **X** = $KClO_3$, или ***бертолетова соль***. Составим реакции, описанные в опытах:

А. Бертолетова соль является сильным окислителем, что способствует переводу MnO_2 в более высокую степень окисления, стабилизации которой способствует щелочь, образующая манганат:

2) $KClO_3 + 3MnO_2 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$

В растворе манганат диспропорционирует с образованием перманганата и диоксида марганца:

3) $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 4KOH + MnO_2 + 2KMnO_4$

Б. В отсутствие щелочи, марганец не стабилизируется в более высоких степенях окисления, поэтому MnO_2 выступает в качестве катализатора разложения хлората, понижая температуру процесса с 400 °C до 200–250 °C:

4) $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$

Остаток содержит MnO_2 и KCl, серная кислота создает среду для

© ЦПМК ВсОШ по химии

протекания реакции между ними:

5) $MnO_2 + 2KCl + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Cl_2\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$

Желтый газ – это хлор.

В. В H_2SO_4 хлорат диспропорционирует с образованием перхлората и ClO_2 (другой желтый газ):

6) $3KClO_3 + 2H_2SO_4 = KClO_4 + 2KHSO_4 + 2ClO_2\uparrow + H_2O$

Уравнения с продуктами K_2SO_4, $HClO_4$ считать полностью верными.

Пропускание диоксида хлора в горячий раствор щелочи приводит к тем же продуктам, что и при получении **X**:

7) $6KOH + 6ClO_2 = KCl + 5KClO_3 + 3H_2O$

Г. Красный фосфор является типичным восстановителем – окисляется до P_2O_5, который испаряется в условиях протекания экзотермической реакции:

8) $6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5\uparrow + 5KCl$

2. Раствор в ***р-ции 3*** приобретает ***малиновую*** окраску перманганат-иона. ***Р-ция 8*** протекает при чирканьи спички о коробок.

3. Определим массу воды для растворения 15 г соли по пропорции:

15 г соли – m_1 г воды

56.2 г соли – 100 г воды, откуда $m_1 = 100\cdot(15/56.2) =$ **<u>26.7</u>** г.

Пусть m – масса воды, а m_{c1} – масса соли в 58 г горячего раствора, в таком случае: $m_{c1} + m = 58$ в то же время по пропорции $m_{c1} = 56.2\cdot(m/100) = 0.562m$, откуда $0.562m + m = 58$, $m = 37.13$ г

В процессе выпадения безводной соли масса воды останется неизменной. Составим пропорцию

m г воды – выпадет $\boldsymbol{m_2}$ соли

100 г воды – выпадет (56.2 − 3.3) г соли,

откуда $m_2 = 52.9\cdot(37.13/100) =$ **<u>19.6</u>** г.

4. Составим уравнение реакции щелочи **A** = YOH с галогеном **B** = Z_2. Реакция протекает при нагревании, «точно так же», как реакция между KOH и хлором:

$6YOH + 3Z_2 = 5YZ + YZO_3 + 3H_2O$

© ЦПМК ВсОШ по химии

Пусть образовалось ***x*** моль YZO_3, значит его масса $m(YZO_3) = \boldsymbol{x}(48 + M(YZ))$, согласно уравнению реакции соли YZ образовалось $5\boldsymbol{x}$ моль, и её масса $m(YZ) = 5\boldsymbol{x}\cdot M(YZ)$. Масса бескислородной соли больше, а поскольку обе соли входят в состав одного раствора, отношение их массовых долей в точности равно отношению их масс:

$m(YZ)/ m(YZO_3) = 5M(YZ)/(48 + M(YZ)) = 26.31\ \% / 8.165\ \% = 3.222$, откуда $M(YZ) = 87.0$ г/моль.

Перебором сумм атомных масс щелочного металла и галогена находим, что Y = Li, Z = Br.

9) $6LiOH + 3Br_2 = 5LiBr + LiBrO_3 + 3H_2O$

A = LiOH, **B** = Br_2.Определим количество и массу щелочи в исходном растворе.

Масса конечного раствора равна массе раствора щелочи и прибавленного брома: $m = (70.4 + 160\cdot 3x)$, выходит что количество бромата лития $x = 0.08165\cdot(70.4 + 480x)/135$, откуда $x = 0.06$ моль. По уравнению реакции $n(LiOH) = 6x = 0.36$ моль, его масса $m(LiOH) = 0.36\cdot 24 = 8.64$ г.

Отсюда массовая доля $\omega(LiOH) = 8.64/70.4 = 0.123$, или **12.3 %**.

<u>Система оценивания:</u>

1	9 уравнений реакций по 1 баллу – 9 баллов Тривиальное название «бертолетова соль» для $KClO_3$ – 1 балл	**10 баллов**
2	Указание на малиновую окраску раствора **реакции 3** – 1 балл Применение реакции 8 в быту – 1 балл	**2 балла**
3	Определение массы воды m_1 – 2 балла Определение масса m_2 – 2 балла	**4 балла**
4	Определение веществ **A** и **B** по 1 баллу Определение массовой доли LiOH – 2 балл	**4 балла**
	Итого: 20 баллов	

Если ход определения массовой доли верен, но не учтено изменение массы раствора при поглощении брома выставлять за последние два пункта 1 балл. Ответ при таком решении составит 8.7 %.

© ЦПМК ВсОШ по химии

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

1. Возьмём 1 моль воздуха. Объёмная доля для газов совпадает с мольной, поэтому в этом количестве будет содержаться $5\cdot10^{-7}$ моль **X**. С учётом того, что молярная масса воздуха равна 29 г/моль, 1 моль воздуха будет иметь массу 29 г. Тогда масса **X** в воздухе составит $29\cdot3.5\cdot10^{-8} = 101.5\cdot10^{-8}$ г. Молярная масса **X** равна $101.5\cdot10^{-8}/(5\cdot10^{-7}) = 2.03 \approx 2$ г/моль, что может соответствовать только водороду. **X – H_2.**

Повторим аналогичные рассуждения для **Y**. В 1 моль воздуха содержится $3\cdot10^{-7}$ моль и $29\cdot5\cdot10^{-7} = 145\cdot10^{-7}$ г **Y**. Молярная масса составляет $145/3 = 48.33 \approx 48$ г/моль. Из хорошо известных компонентов воздуха это может соответствовать озону. **Y – O_3**.

2. Озон образуется при действии ультрафиолетового излучения или электрического разряда на кислород **O_2**, который является одним из основных компонентов воздуха, и молекула которого содержит 2 атома. Поскольку стандартная энтальпия образования кислорода равна нулю, теплота реакции выражается только через теплоту образования озона:

$$3O_{2\,(г.)} = 2O_{3\,(г.)} – 284\ кДж$$

или

$$1.5O_{2\,(г.)} = O_{3\,(г.)} – 142\ кДж$$

При взаимодействии кислорода с водородом образуется вода (пары воды являются компонентом атмосферы). Эта реакция – реакция сгорания водорода, поэтому теплота реакции равна теплоте сгорания **H_2**. В таблице указано, что при сгорании образуются газообразные продукты:

$$2H_{2\,(г.)} + O_{2\,(г.)} = 2H_2O_{\,(г.)} + 484\ кДж$$

или

$$H_{2\,(г.)} + 0.5O_{2\,(г.)} = H_2O_{\,(г.)} + 242\ кДж$$

3. Представим реакцию образования одного моля озона

$$1.5O_{2\,(г.)} = O_{3\,(г.)} – 142\ кДж$$

© ЦПМК ВсОШ по химии

в виде последовательности превращений:

$$1.5O_{2\,(г.)} = 3O_{(г.)} \qquad Q_1 = -1.5 \cdot E(O{=}O)$$

$$3O_{(г.)} = O_{3\,(г.)} \qquad Q_2 = 605 \text{ кДж}$$

$$-142 = -1.5 \cdot E(O{=}O) + 605$$

$$E\,(O{=}O) = 498 \text{ кДж/моль.}$$

4. Выразим теплоту реакции

$$H_{2\,(г.)} + 0.5O_{2\,(г.)} = H_2O_{(г.)} + 242 \text{ кДж}$$

через энергии связей:

$$242 = \sum E(\text{обр.связей}) - \sum E(\text{разр.связей}) = 2E(O{-}H) - 0.5E(O{=}O) - E(H{-}H) =$$

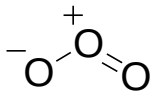
$$= 2E(O{-}H) - 0.5 \cdot 498 - 436$$

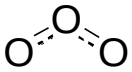
$$E(O{-}H) = 463.5 \text{ кДж/моль.}$$

5. Соединение **M** – пероксид водорода, который разлагается по уравнению:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

6. Озон представляет собой угловую молекулу с делокализованной двойной связью. Вторая возможная форма – циклический изомер, который менее стабилен[1]:





Y

Y*

[1] Plass R. et al. Cyclic ozone identified in magnesium oxide (111) surface reconstructions. *Physical review letters* 1998, 81(22), 4891

© ЦПМК ВсОШ по химии

Система оценивания:

1.	По 2 балла за расчёт и по 1 баллу за формулы **X** и **Y**.	**6 баллов**
2.	По 2 балла за каждое термохимическое уравнение. *При отсутствии теплового эффекта ставится 1 балл за каждое уравнение; отсутствие агрегатных состояний штрафуется 0.5 баллами за каждое уравнение. Размерность «кДж/моль» в термохимических уравнениях принимается.*	**4 балла**
3.	2 балла за правильное значение, 1 балл за представление реакции в виде суммы других реакций или за запись теплоты через энергии связи. *Принимается любой разумный способ расчета, даже отличный от того, который приведен в решении*.	**3 балла**
4.	2 балла за правильное значение, 1 балл за представление реакции в виде суммы других реакций или за запись теплоты через энергии связи. *Принимается любой разумный способ расчёта, даже отличный от того, который приведен в решении*.	**3 балла**
5.	2 балла за уравнение (*схема – 1 балл*).	**2 балла**
6.	По 1 баллу за структуры **Y** и **Y***; *для **Y** засчитывается любая из структур, даже без указания зарядов*.	**2 балла**
		ИТОГО: 20 баллов

© ЦПМК ВсОШ по химии

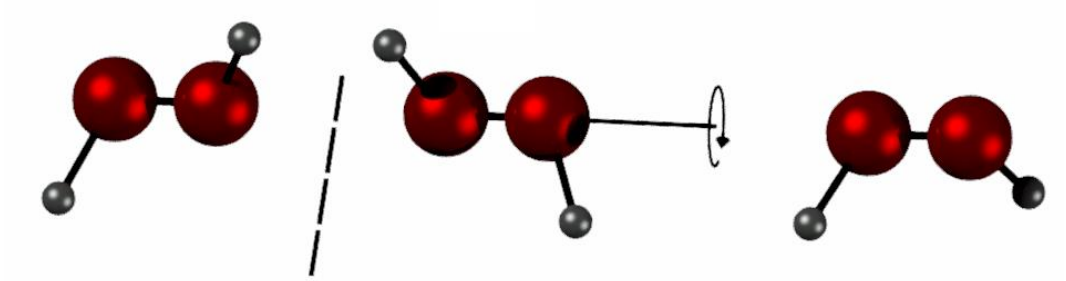
Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Беззубов С.И.)

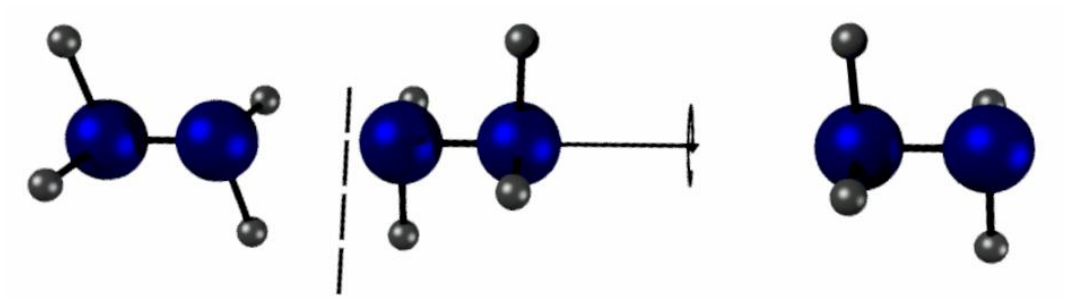
1. Кристаллическая упаковка в обоих веществах образуется за счет сильных водородных связей. Значит, **А** и **Б** – это водородные соединения сильно электроотрицательного элемента. Фтороводород – единственное водородное соединение фтора, кислород образует два таких соединения: H_2O и H_2O_2, а азот три: NH_3, N_2H_4 и HN_3, другие соединения крайне неустойчивы. Аммиак и фтороводород при 25 ºС газообразные, поэтому не удовлетворяют условию задачи.

Молекулы H_2O, HN_3 угловые и хиральными быть не могут, т. к. если зеркало расположить в плоскости молекулы, то отражение совпадет с оригиналом.

Молекула H_2O_2, если она плоская, также не хиральна, но если все 4 атома не находятся в одной плоскости, то молекула хиральна, отражение можно повернуть и совместить 3 атома, но совместить все 4 не получится:



Молекула N_2H_4 в конфигурации, когда электронные пары атома азота направлены в противоположные стороны не хиральна, т. к. поворот вокруг связи N–N переводит молекулу в оригинал:

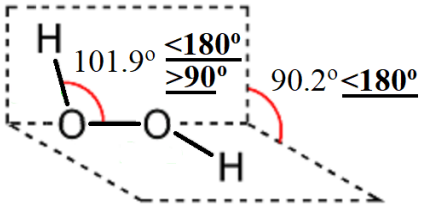


© ЦПМК ВсОШ по химии

Однако небольшой разворот фрагментов NH_2 вокруг связи N–N сделает молекулу хиральной.

Условию хиральности в твердом виде могут удовлетворять пары H_2O_2 и H_2O, а также NH_3 и N_2H_4. Однако гидразин представляет собой основание, а HN_3 – это кислота, при их взаимодействии образуется соль $N_2H_5N_3$, что противоречит указанной в условии неограниченной взаимной растворимости. Аналогично невозможен раствор $Ba(OH)_2$ в HN_3 – т. к. они взаимодействуют друг с другом с образованием $Ba(N_3)_2$.

Таким образом, **А** – это H_2O; **Б** – это H_2O_2.



Строение молекулы H_2O_2

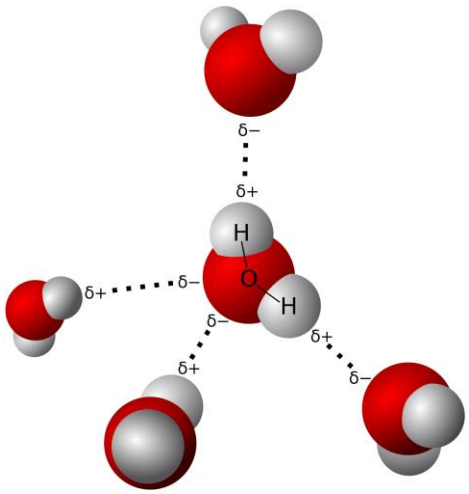
При схематичном изображении важно указать, что валентный угол H–O–O < 180°, т. е. молекула не является линейной, оба угла H–O–O одинаковы. Кислород sp^3-гибридизован, а значит угол H–O–O > 90°. Так как по условию задачи молекула хиральна, торсионный угол между плоскостями HOO и OOH должен быть < 180°.

В жидком состоянии или растворе в молекуле пероксида водорода может иметь место вращение относительно связи HO–OH, так что хиральность пропадает. Кристалл образован за счет водородных связей, которые не дают молекуле свободно вращаться.

2. Пероксид водорода практически всегда содержит воду, которая образуется при его диспропорционировании:

$$H_2O_2 = H_2O + 1/2O_2 \quad \textit{или}$$

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$



Водородные связи, которые может образовать молекула воды

3. Число водородных связей (Н-связей) зависит от соотношения атомов водорода и неподеленных пар электронов на кислороде. В молекуле воды два атома водорода и две пары

© ЦПМК ВсОШ по химии

электронов у атома кислорода, поэтому максимальное количество Н-связей равно четырем. Поскольку в воде число электронных пар и атомов водорода совпадает, в чистой воде (льду) возможно образование четырех Н-связей. В молекуле пероксида водорода два атома водорода и четыре пары электронов у двух атомов кислорода, поэтому максимальное количество Н-связей равно шести. Однако в чистом пероксиде водорода может максимально реализоваться только четыре Н-связи, поскольку для двух из четырех электронных пар нет атомов водорода.

4. Пероксид водорода – чуть более сильная кислота, чем вода (pK_a ≈ 12), поскольку с кислородом в H_2O_2 вместо одного протона (как в воде) связана более электроотрицательная ОН-группа. Доказательством этому может служить образование пероксида бария в водном растворе пероксида водорода:

$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 + 6H_2O = BaO_2{\cdot}8H_2O$$

Пероксид водорода – более сильный окислитель, чем вода. Например, она выделяет иод из водного раствора иодида калия:

$$2KI + H_2O_2\ (3\%) = I_2 + 2KOH.$$

Пероксид водорода – также более сильный восстановитель, т. к. восстанавливает перманганат калия в водном растворе:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

5. При разложении осадка реакция протекает ступенчато, это характерно для кристаллогидратов. Запишем состав осадка как $BaO_2{\cdot}nH_2O$. При полном разложении образуется оксид бария:

$$BaO_2{\cdot}nH_2O = BaO + nH_2O + ½\ O_2$$

$$потеря\ массы = \frac{n\cdot M(H_2O) + \frac{1}{2}M(O_2)}{M(BaO_2\cdot nH_2O)} = \frac{n\cdot 18.015 + 15.999}{169.328 + n\cdot 18.015} = 0.51$$

Отсюда $n \approx 8$. Состав осадка $BaO_2{\cdot}8H_2O$:

$$BaO_2{\cdot}8H_2O = BaO + 8H_2O + ½\ O_2$$

© ЦПМК ВсОШ по химии

Система оценивания:

1	Определение **А** и **Б** – по 1 баллу, в сумме 2 балла. Схема строения молекулы H_2O_2 – 1 балл Ограничения валентного и торсионного углов по 0.5 балла Указание на водородные связи как причину хиральности H_2O_2 в кристалле – 0.5 балла. Объяснение отсутствия хиральности в жидком состоянии – 0.5 балла.	**6 баллов**
2	Указание на воду в качестве примеси в H_2O_2 – 1 балл. Уравнение реакции разложения перекиси – 1 балл.	**2 балла**
3	Максимальное число водородных связей, которые могут образовать H_2O и H_2O_2 по 1 баллу, в сумме 2; Число связей в кристаллических H_2O и H_2O_2 по 1 баллу, в сумме 2;	**4 балла**
4	Сравнение свойств – по 1 баллу, в сумме 3 балла Уравнения реакций – по 1 баллу, в сумме 3 балла	**6 баллов**
5	Расчет состава **В** – 1 балл, уравнение реакции – 1 балл	**2 балла**
		Итого 20 баллов

Решение задачи 10-2 (автор: Швед А.М.)

1. Все три газа имеют одинаковые плотности, значит равны их молярные массы.

Конверсия с водяным паром – это процесс получения водорода из лёгких углеводородов. Выделяющийся при этом ядовитый газ **E** – угарный газ (CO), т. к. CO_2, который также мог бы образоваться в данной реакции, не ядовит. Тогда реакцию конверсию можно записать в следующем виде:

$$C_xH_y + xH_2O = xCO + \left(x + {}^{y}\!/_{2}\right)H_2$$

Относительная плотность смеси продуктов реакции по водороду равна 4.90, следовательно, $M_{см} = 4.90 \cdot M(H_2) = 4.90 \cdot 2 = 9.8\,(г/моль)$, что в то же время можно выразить через молярные массы и объёмные доли CO и H_2:

© ЦПМК ВсОШ по химии

$$M_{см} = M(CO)\cdot\varphi(CO) + M(H_2)\cdot\varphi(H_2) = \frac{28\cdot x + 2\cdot(x+0.5y)}{x+x+0.5y} = \frac{30x+y}{2x+0.5y} = 9.8$$

$$30x + y = 19.6x + 4.9y$$

$$10.4x = 3.9y$$

$$\frac{x}{y} = \frac{3}{8}$$

Единственный подходящий вариант – пропан (C_3H_8) – газ **A**, имеющий молярную массу 44 г/моль, т. е. такую же, как газы **B** и **C**. Такую молярную массу имеют также такие газы, как, например, N_2O и CO_2.

Если плотность любой смеси газов **D** и **E**, где **E** – CO, не зависит от соотношения компонентов, то и молярная масса смеси также не зависит от объёмных долей газов. Это возможно только тогда, когда молярные массы газов **D** и **E** одинаковы, т. е. составляют 28 г/моль. Простым газообразным веществом **D**, имеющим такую молярную массу, является азот, т. е. **D** – N_2.

Таким образом, при реакции C_3H_8 с газом **B** образуется газ **C**, N_2 и H_2O, тогда однозначно можно установить, что именно **B** – N_2O, а **C** – CO_2.

Наконец, добавление газа **F** к любой смеси N_2 и CO также не приводит к изменению плотности и, следовательно, молярной массы смеси. Такое возможно только тогда, когда и **F** имеет ту же молярную массу, что и **D**, и **E**, т. е. 28 г/моль. Так как вещество **F** образуется при крекинге (термическом разложении) пропана C_3H_8, то оно может содержать только углерод и водород. Подбором получаем, что **F** – этилен, имеющий формулу C_2H_4. Тогда простым «вычитанием» формулы этилена из пропана получаем CH_4, что соответствует формуле метана. Подтвердить это можно расчётом плотности смеси продуктов крекинга пропана:

$$C_3H_8 = C_2H_4 + CH_4$$

$$M_{см} = M(C_2H_4)\cdot\varphi(C_2H_4) + M(CH_4)\cdot\varphi(CH_4)$$

$$M_{см} = 28\cdot 0.5 + 16\cdot 0.5 = 22\ (г/моль)$$

© ЦПМК ВсОШ по химии

$$\rho_{см} = \frac{PM}{RT} = \frac{100\,кПа \cdot 22\,г/моль}{8.314\frac{Дж}{моль \cdot К} \cdot 298\,К} = 0.888\,(г/л)$$

Таким образом, искомые вещества:

A – C_3H_8, **B** – N_2O, **C** – CO_2, **D** – N_2, **E** – CO, **F** – C_2H_4.

2. ***Уравнения реакций***:

1) $C_3H_8 + 10N_2O \xrightarrow{t} 3CO_2 + 10N_2 + 4H_2O$

2) $C_3H_8 + 3H_2O \xrightarrow{t,\,Ni} 3CO + 7H_2$

3) $C_3H_8 \xrightarrow{t,\,кат.} C_2H_4 + CH_4$

3. Для того, чтобы плотность смеси продуктов реакции была равна плотности смеси реагирующих веществ, нужно подобрать такую пару веществ, которая при реакции даёт продукты с той же суммой коэффициентов, что и до реакции. Действительно, если в реакции количество газообразных веществ не меняется, то, согласно закону сохранения массы, молярная масса смеси продуктов также не поменяется.

Найденные ранее вещества имеют молярную массу либо 28 г/моль (N_2, CO, C_2H_4), либо 44 г/моль (C_3H_8, N_2O, CO_2). Значит в самом простом варианте 1 моль CO реагирует с 1 моль газа с молярной массой 44 г/моль и образуется по 1 моль газов с теми же молярными массами. Из подходящих вариантов только реакция угарного газа с оксидом азота (I):

4) $CO + N_2O = CO_2 + N_2$

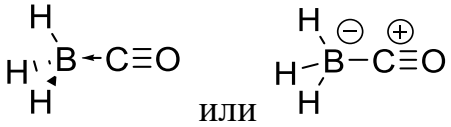
4. Газы **D**, **E** и **F** имеют молярную массу 28 г/моль, значит молярная масса **G** находится в пределах от $28 \cdot (1 - 0.02) = 27.44$ до $28 \cdot (1 + 0.02) = 28.56$ г/моль. Из элементов с нецелой атомной массой до верхнего значения 28.56 г/моль можно выделить Li (6.94), B (10.81), Ne (20.18), Mg (24.31). Газообразные соединения образуются преимущественно неметаллами, а неон не образует стабильных соединений, поэтому скорее всего **G** содержит бор. Близкую к 28 г/моль молярную массу имеет диборан (B_2H_6), который действительно является

© ЦПМК ВсОШ по химии

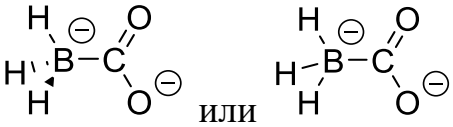
бесцветным ядовитым газом, самовоспламеняется на воздухе и, как и другие соединения бора, горит зелёным пламенем.

Диборан – димер электронно-ненасыщенной частицы BH_3. В своей структуре он содержит двухэлектронные трёхцентровые связи B–H–B. Структура диборана **G**:

BH_3 имеет свободную орбиталь на атоме бора и потому проявляет свойства кислоты Льюиса, являясь акцептором электронной пары. В связи с этим она способна образовывать аддукты (комплексы) с основаниями Льюиса, т.е. донорами электронных пар. Среди них и газ **E** – CO, на атоме углерода которого находится частичный отрицательный заряд и имеется неподелённая электронная пара. С бораном он образует карбонилборан **H**, имеющий следующее строение:



Карбонилборан растворяется в щелочах с образованием аниона **I**. Можно предположить, что это происходит вследствие атаки гидроксид-иона по карбонильному атому углерода, либо использовать данные о массовой доле. Так, если массовая доля кислорода составляет 55.32 %, то молярная масса аниона равна $\frac{16.00 \cdot a}{0.5532} = 28.92 \cdot a\ (г/моль)$, где a – число атомов кислорода в **I**. Зная структуру **H**, получаем, что при $a = 2$ молярная масса аниона равна 57.84 г/моль, что соответствует аниону $[H_3B–COO]^{2–}$, имеющему структуру:



Таким образом, искомые вещества (структурные формулы выше):

G – B_2H_6, **H** – $H_3B–CO$, **I** – $[H_3B–COO]^{2–}$

© ЦПМК ВсОШ по химии

5. ***Уравнения реакций***:

5) $B_2H_6 + 6N_2O \xrightarrow{t} B_2O_3 + 6N_2 + 3H_2O$

6) $B_2H_6 + 6C_2H_4 = 2B(C_2H_5)_3$

7) $B_2H_6 + 2CO = 2H_3B–CO$

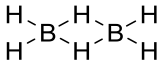
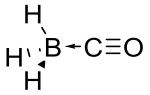
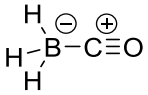
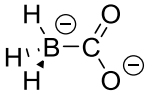
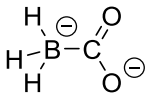
8) $H_3B–CO + 2OH^- = [H_3B–COO]^{2-} + H_2O$

9) $TcO_4^- + 3[H_3B–COO]^{2-} + 13H_2O = [Tc(CO)_3(H_2O)_3]^+ + 3[B(OH)_4]^- + 6H_2 + 5OH^-$

или $TcO_4^- + 3[H_3B–COO]^{2-} + 8H^+ + 5H_2O = [Tc(CO)_3(H_2O)_3]^+ + 3H_3BO_3 + 6H_2$

Зашифрованные соединения:

A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
C_3H_8	N_2O	CO_2	N_2	CO	C_2H_4

G	**H**	**I**
 или	 или 	 или 

Система оценивания:

1.	Формулы веществ **A** – **F** по 1.5 балла	**9 баллов**
2.	Уравнения ***реакций 1*** – ***3*** по 1 баллу	**3 балла**
3.	Уравнение ***реакции 4*** *без обоснования – 0 баллов*	**1 балл**
4.	Структурные формулы веществ **G** – **I** по 1 баллу	**3 балла**
5.	Уравнения ***реакций 5*** – ***8*** по 0.75 балла Уравнение ***реакции 9*** – 1 балл	**4 балла**
	ИТОГО: 20 баллов	

<u>Решение задачи 10-3 (автор: Курамшин Б.К.)</u>

1. Одно из простых веществ, выпадающих в осадок – это иод, получающийся при окислении иодида калия. Вторым простым веществом может быть только селен, восстанавливающийся от степени окисления +4 до 0.

Р-ция 2 – стандартная реакция в иодометрическом титровании. В результате реакции с тиосульфатом, образуется тетратионат натрия.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Р-ция 1: $H_2SeO_3 + 4KI + 4HCl \rightarrow Se\downarrow + 2I_2\downarrow + 4KCl + 3H_2O$

Р-ция 2: $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$

Соль **А** – $Na_2S_4O_6$.

2. Согласно уравнениям реакций, количество тиосульфата натрия в 4 раза выше количества исходной селенистой кислоты.

$$n(Na_2S_2O_3) = c \cdot V = 0.1310 \cdot 10.05 \cdot 10^{-3} = 1.3166 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(H_2SeO_3) = \frac{n(Na_2S_2O_3)}{4} = 3.291 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

3. Общее количество тиосульфата, добавленного к **раствору 1**, равно:

$$n(Na_2S_2O_3) = c \cdot V = 0.1310 \cdot 15.00 \cdot 10^{-3} = 1.965 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество тиосульфата, вступившего в реакцию с иодом на второй стадии методики, равно:

$$n_2(Na_2S_2O_3) = 2n(I_2) = 2 \cdot c(I_2) \cdot V(I_2) = 2 \cdot 0.03623 \cdot 8.95 \cdot 10^{-3} = 6.485 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Тогда на первой стадии с селенистой кислотой прореагировало:

$$n_1(Na_2S_2O_3) = n(Na_2S_2O_3) - n_2(Na_2S_2O_3) = 1.317 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество селенистой кислоты в 10 мл равно $3.291 \cdot 10^{-4}$ моль, тогда соотношение $Na_2S_2O_3$: H_2SeO_3 в ***р-ции 3*** равно 4 : 1, в реакцию с 1 моль кислоты вступает **4 моль** тиосульфата.

4. Анион **Б** так же, как и тетратионат-ион, содержит 4 атома серы и 6 атомов кислорода, то есть имеет формулу $Se_xS_4O_6^{n-}$. Кроме того, **Б** и **А** образуются в равных количествах в ***реакции 3***. Тогда можно ***реакцию 3*** в ионном общем виде:

$$H_2SeO_3 + 4S_2O_3^{2-} + (28 - 24a)H^+ \rightarrow aSe_xS_4O_6^{n-} + aS_4O_6^{2-} + (15 - 12a)H_2O$$

Из баланса по сере: $a = 1$, из баланса по селену: $ax = 1$, $x = 1$. Из зарядового баланса:

$$-8 + 28 - 24a = -an - 2a$$

При $a = 1$ получаем $n = 2$. Тогда **Б** – $Na_2SeS_4O_6$[1].

---

[1] «Аналитическая химия селена и теллура», Назаренко И.И., Ермаков А.Н., М., «Наука» - 1971.

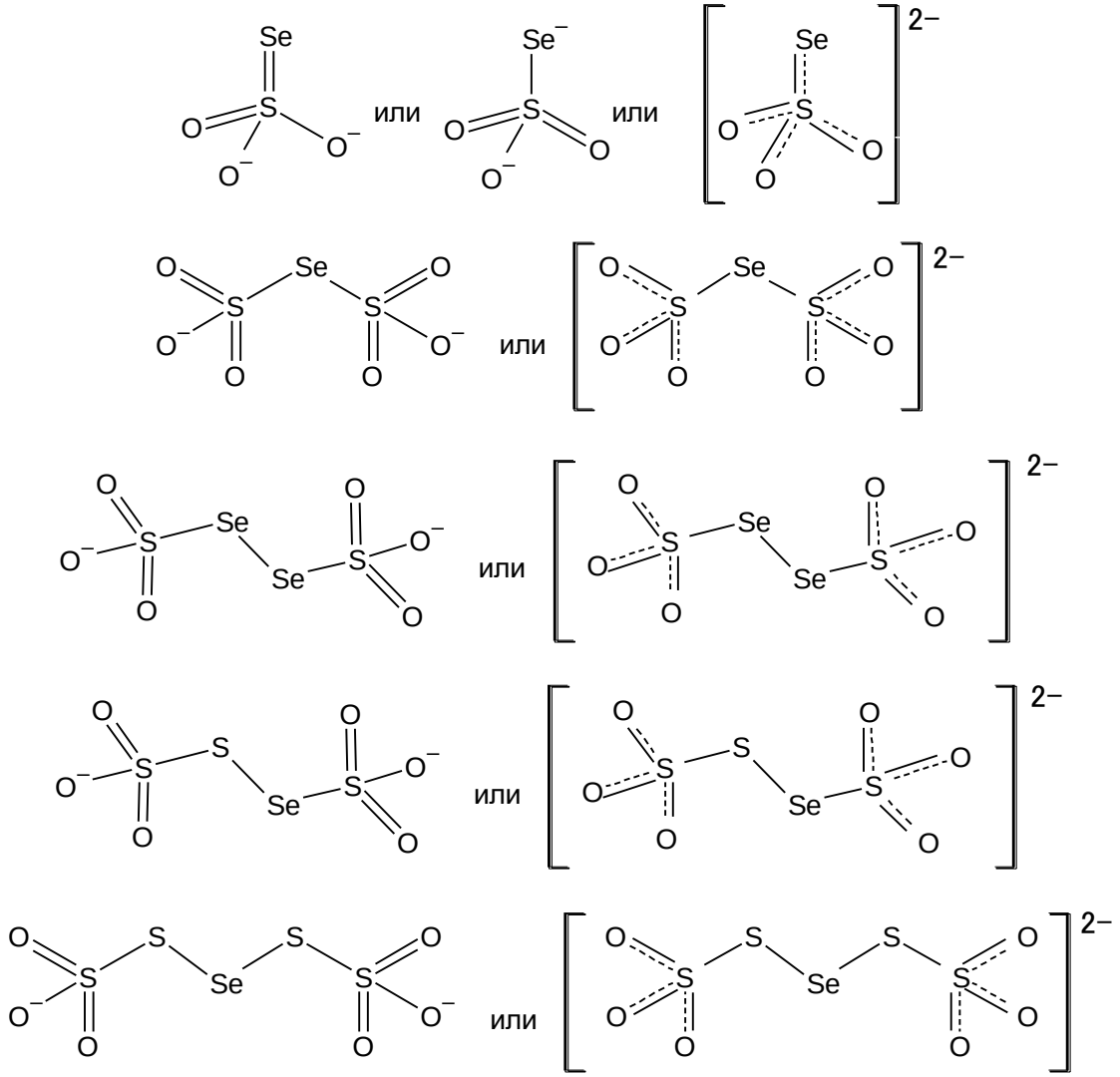
© ЦПМК ВсОШ по химии

5. ***Реакция 3*** уже, фактически, записана выше в общем виде. ***Реакция 4*** – разложение тиосульфата натрия, скорость которого растет с увеличением температуры и кислотности раствора.

Реакция 3: $H_2SeO_3 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl \rightarrow Na_2SeS_4O_6 + Na_2S_4O_6 + 3H_2O$

Реакция 4: $Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow S + SO_2 + 2NaCl + H_2O$

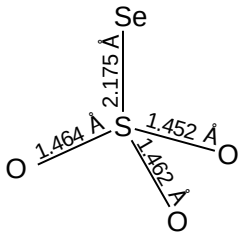
6. Структуры анионов условием задачи задаются однозначно. Для $SeSO_3^{2-}$ считается верной как более «привычная» структура с зарядами на атомах кислорода, так и с анионом на атоме селена. Все анионы структурно подобны соответствующим серным аналогам:



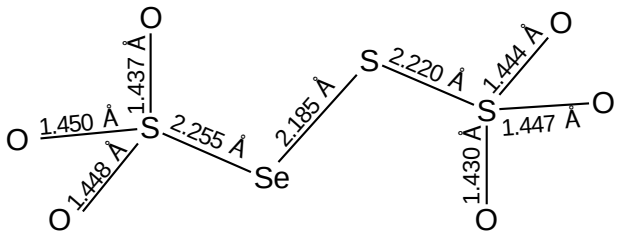
В структурных формулах при наличии кратных связей важно их количество, а не расположение. Верными следует считать также структуры

© ЦПМК ВсОШ по химии

с «полуторными» связями, которые являются наиболее близкими к реальности. Ниже приведены межатомные расстояния в анионах $[SeSO_3]^{2-}$ и $[SeS_3O_6]^{2-}$, определенные методом рентгеноструктурного анализа для соединений $[N(CH_3)_4]_2SeSO_3{\cdot}4H_2O$ и $K_2SeS_3O_6{\cdot}H_2O$:

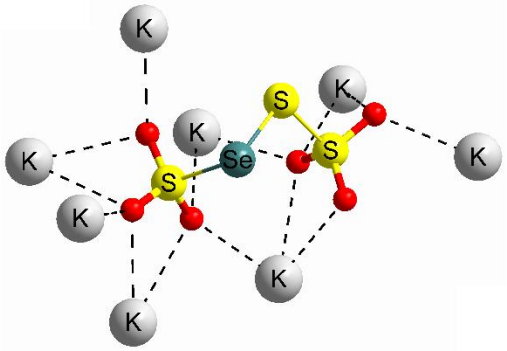


[1]



[2]

На рисунке изображен анион $[SeS_3O_6]^{2-}$ в окружении катионов калия, а пунктирными линиями показаны ионные взаимодействия [2]:



<u>Система оценивания:</u>

1.	Уравнения ***реакций 1***, ***2*** – по 1.5 балла Формула соли **А** – 1.5 балла	**4.5 балла**
2.	Количество селенистой кислоты – 1 балл	**1 балл**
3.	Количество тиосульфата в расчете на 1 моль селенистой кислоты – 1.5 балла	**1.5 балла**
4.	Формула **Б** – 1.5 балла	**1.5 балла**
5.	Уравнения ***реакций 3*** и ***4*** – по 1.5 балла	**3 балла**
6.	Структурные формулы 5 анионов – по 1.5 балла	**7.5 баллов**
		ИТОГО: 20 баллов

[1] Alexander J. Blake, Victoria Consterdine, Michael F. A. Dove, Scott Lammas and Linda H. Thompson, *Synthesis and characterisation of tetramethylammonium selenosulfate(VI) tetrahydrate, $(NMe_4)_2SeSO_3{\cdot}4H_2O$* // J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1998**, pp.3-4, DOI: 10.1039/A707328C;

© ЦПМК ВсОШ по химии

[2] A. S. Foust, V. Janickis, and K. Maroy, *The selenotetrathionate dianion: preparation and x-ray structures of $K_2SeS_3O_6 \cdot H_2O$ and $[Co(en)_2Cl_2]_2SeS_3O_6$* // Inorganic Chemistry **1980** V.*19* (4), pp.1040-1043, DOI: 10.1021/ic50206a050.

Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Судя по выделению водорода в реакции 1, вещество **I** содержит атомы H, способные отщепляться под действием металлического калия. Поскольку **I** находится в недостатке по отношению к калию, по общему уравнению реакции можно рассчитать молярную массу **I** (n-основной кислоты с кислотным остатком A):

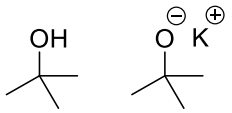
$$2H_nA + 2nK = 2K_nA + nH_2\uparrow$$

$$M_{\mathbf{I}} = \frac{m_{\mathbf{I}}}{\nu_{\mathbf{I}}} = \frac{\rho_{\mathbf{I}}V_{\mathbf{I}}}{\frac{2}{n}\nu_{H_2}} = \frac{n\rho_{\mathbf{I}}V_{\mathbf{I}}V_m}{2V_{H_2}} = \frac{2.814\ \text{мл} \cdot 0.7887\ \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 22.4\ \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot n}{2 \cdot 0.336\ \text{л}} = 73.98n\ \text{г/моль}$$

$$\approx 74n\ \text{г/моль}.$$

Поскольку плотность паров **I** не превышает плотность криптона, $M_{\mathbf{I}} < 83.8$ г/моль. Отсюда $n = 1$, молярная масса **I** – 74 г/моль. Вещество **II** – калиевая соль **I**, которая реагирует с водой. Это значит, что соединение **I** является более слабой кислотой, чем вода, что отметает возможность того, что это карбоновая кислота (все они сильнее воды). Логично предположить, что **I** является спиртом. Если вычесть из 74 г/моль массу гидроксильной группы, то останется 57 г/моль, что соответствует алкильной группе C_4H_9. Поскольку спирт **I** устойчив к окислению, можно сделать вывод, что это *трет*-бутанол (все прочие бутанолы подвержены окислению до кетонов или карбоновых кислот). Также можно было бы предположить, что **I** является амином, но такой вариант не подходит по молярной массе (массе 74 г/моль соответствует формула $C_4H_9NH_3$, а частица с такой формулой должна быть катионом и сама по себе не может быть растворителем). К тому же, неясно, какой газ будет выделяться при реакции амина с концентрированной серной кислотой (см. пункт 3). Итак, **I** – $(CH_3)_3COH$, **II** – $(CH_3)_3CO^-K^+$.

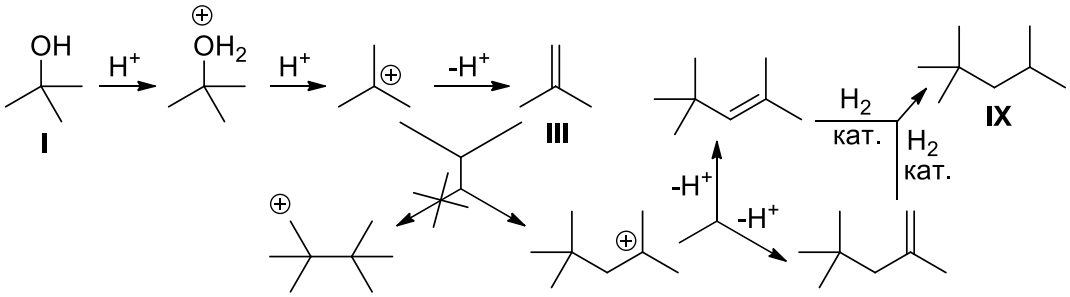
© ЦПМК ВсОШ по химии



2. ***Уравнения реакций 1*** и ***2***:

1. $2(CH_3)_3COH + 2K = 2(CH_3)_3COK + H_2\uparrow$;
2. $(CH_3)_3COK + H_2O = (CH_3)_3COH + KOH$.

3. Выделение газа при нагревании смеси трет-бутанола с серной кислотой указывает на протекание дегидратации с образованием изобутилена **III**. Попробуем составить механизм реакции алкилирования изобутилена в условиях реакции дегидратации:



Видно, что в результате может образоваться два изомерных алкена. Так как при окислении **V** образуется углекислый газ, то это терминальный алкен вида $RR'C{=}CH_2$. Значит, **V** – 2,4,4-триметилпент-1-ен. Тогда **IV** – 2,4,4-триметилпент-2-ен. Продукт их гидрирования – **изооктан IX**.

Строение веществ **IV** и **V** можно определить и без механизма с помощью данных об окислении **IV**. Вещество **VI** (широко используемый растворитель с формулой C_3H_6O) – это ацетон. Теперь определим формулу кислоты **VII**:

$$\nu_{\mathbf{VII}} = \frac{V_{общ}}{V_{аликв}} \cdot \nu_{NaOH} = 5 \cdot C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 5 \cdot 0.3\ \text{М} \cdot 0.0196\ \text{л}$$

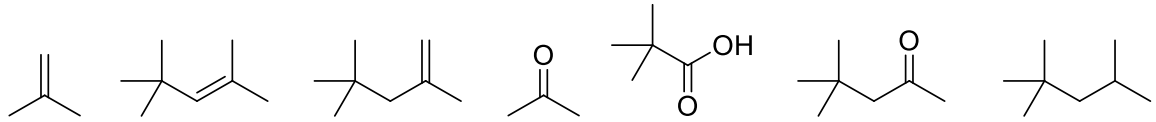
$$= 2.94 \cdot 10^{-2}\ \text{моль}$$

$$M_{\mathbf{VII}} = \frac{m_{\mathbf{VII}}}{\nu_{\mathbf{VII}}} = \frac{3.00\ \text{г}}{2.94 \cdot 10^{-2}\ \text{моль}} = 102\ \text{г/моль}$$

Если из этой массы вычесть массу карбоксильной группы, масса остатка составит 57 г/моль, что соответствует фрагменту C_4H_9. По-видимому, это *трет*-бутильная группа, так как этот структурный фрагмент присутствует в молекуле

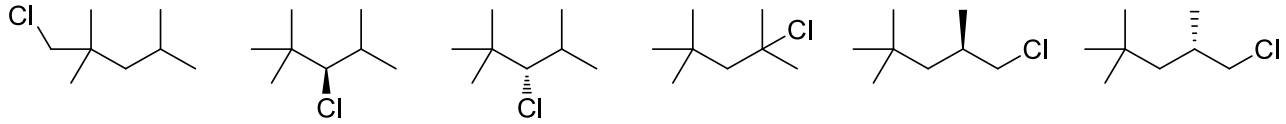
© ЦПМК ВсОШ по химии

изобутилена. Значит, **VII** – пивалевая кислота $(CH_3)_3CCOOH$. Из структур **VI** и **VII** несложно определить структуру исходного алкена **IV** и его изомера **V**. Соединение **VIII** – 4,4-диметилпентанон-2.

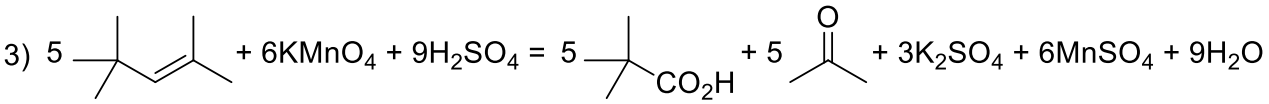


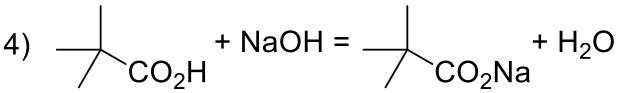
III **IV** **V** **VI** **VII** **VIII** **IX**

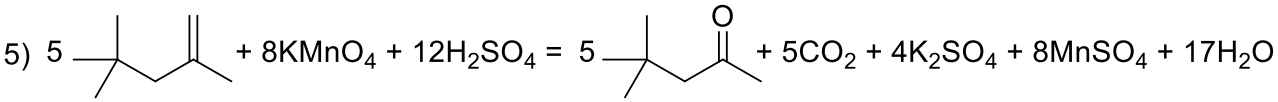
На первый взгляд, для изооктана **IX** возможно четыре монохлорпроизводных, однако два из них могут существовать в виде двух оптических изомеров. Таким образом, получается шесть монохлорпроизводных (их структуры приводить не обязательно):



4. ***Уравнения реакций 3–5***:

3) 

4) 

5) 

<u>Система оценивания:</u>

1.	Структурные формулы **I** и **II** – по 1.5 балла *без подтверждения расчетами – 0 баллов*	**3 балла**
2.	Уравнения реакций ***1*** и ***2*** – по 1 баллу	**2 балла**
3.	Структурные формулы **III** – **IX** – по 1.5 балла Тривиальное название **IX** – 0.5 балла Шесть монохлорпроизводных **IX** – 1 балл. *Если не учтена стереоизомерия (т.е. дан ответ «четыре монохлорпроизводных») – 0.5 балла*	**12 баллов**
4.	Уравнения реакций ***3*** – ***5*** – по 1 баллу	**3 балла**
	ИТОГО:	**20 баллов**

© ЦПМК ВсОШ по химии

Решение задачи 10-5 (автор: Зарочинцев А.А.)

1. Разница в кислотных свойствах обусловлена большей устойчивостью отрицательного заряда на атоме серы по сравнению с атомом кислорода, что стабилизирует образующийся анион.

2. Из принципов материального и зарядового баланса следует (Ac = CH_3CO):

$$C(\text{AcOH}) = [\text{AcO}^-] + [\text{AcOH}]$$

$$C(\text{AcSH}) = [\text{AcS}^-] + [\text{AcSH}]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{AcO}^-] + [\text{AcS}^-]$$

Запишем выражения для констант кислотности:

$$K_a(\text{AcOH}) = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = 10^{-4.76} = 1.74\cdot10^{-5}$$

$$K_a(\text{AcSH}) = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{AcS}^-]}{[\text{AcSH}]} = 10^{-3.33} = 4.68\cdot10^{-4}$$

Кроме того, известны общая концентрация кислот и pH:

$$C_{\text{общ.}} = C(\text{AcOH}) + C(\text{AcSH}) = 0.02\ \text{M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3}\ \text{M}$$

С учётом материального и зарядового баланса можно подставить в полученную систему уравнений значение $[\text{H}^+]$, а две любые оставшиеся переменные выразить через две другие. Вот один из вариантов итоговой системы уравнений:

$$\begin{cases} 4.68\cdot10^{-4} = 10^{-3}\cdot\dfrac{[\text{AcS}^-]}{[\text{AcSH}]} \\ 1.74\cdot10^{-5} = 10^{-3}\cdot\dfrac{10^{-3}-[\text{AcS}^-]}{0.02-[\text{AcSH}]-0.001} \end{cases}$$

© ЦПМК ВсОШ по химии

Решение системы дает следующие значения концентраций:

$C(CH_3COSH) = 0.0022$ M; $[CH_3COSH] = 1.49 \cdot 10^{-3}$ M;

$[CH_3COS^-] = 7.0 \cdot 10^{-4}$ M.

$C(CH_3COOH) = 0.0178$ M; $[CH_3COOH] = 0.0175$ M;

$[CH_3COO^-] = 3.0 \cdot 10^{-4}$ M.

3. а) Из формулировки «кислая соль» и замены атома хлора на тиольный фрагмент очевидно, что **А** – гидросульфид, а катион можно найти из массовой доли:

$$33 \cdot \frac{100}{45.83} - 33 = 39 \text{ г/моль}.$$

39 – молярная масса калия, таким образом, **А – гидросульфид калия KHS**.

Карбоновые кислоты получают из реактивов Гриньяра с помощью углекислого газа. Реагент **В** же превращает реактивы Гриньяра в тиокарбоновые кислоты, что наводит на соединение аналогичного строения, но состоящее из трёх элементов. **В – сульфоксид углерода, или карбонилсульфид COS**.

По своему строению он аналогичен CO_2: O=C=S.

Соединение **С** заменяет атом кислорода в карбоновой кислоте на атом серы, при этом известно, что 1 моль С заменяет атом кислорода в 2 моль кислоты, поэтому логичным будет предположение о том, что в **С** есть два атома серы. Тогда из массовой доли серы можно найти общую молярную массу оставшихся атомов:

$$64 \cdot \frac{100}{20.25} - 64 = 252 \text{ г/моль}$$

Напрашивается брутто-формула $AS_2Б_4$, но подбираемые варианты (SiS_2Fe_4, OS_2Co_4, TiS_2V_4 и т. д.) не подходят ни по степеням окисления, ни по соображениям здравого смысла.

Также возможна брутто-формула $S_2A_4Б_8$. Если M(4А + 8Б) = 252, то M(А + 2Б) = 53. Под эту молярную массу подходит атом фосфора и два атома

© ЦПМК ВсОШ по химии

кислорода. Таким образом, **C – дисульфид-октаоксид тетрафосфора $P_4O_8S_2$**.

б) Существуют следующие способы получения COS (принимается любой из них).

1) Кислотный гидролиз тиоцианатов (условия: кипячение):

$$KSCN + 2\ H_2SO_4 + H_2O \rightarrow KHSO_4 + NH_4HSO_4 + COS$$

Допустимо использование других растворимых тиоцианатов и других сильных кислот-неокислителей; допустимы средние соли как продукты в уравнении реакции.

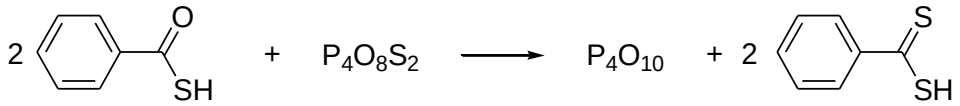
2) Кислотный гидролиз органических изотиоцианатов (условия: кислая среда, кипячение):

$$RNCS + H_2O \rightarrow COS + RNH_2$$

3) Реакция серы с угарным газом (условия: нагревание, сера жидкая или газообразная):

$$CO + S \rightarrow COS$$

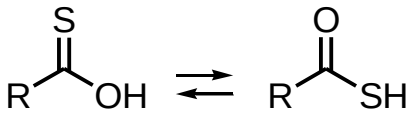
в) Введение в реакцию избытка **C** нежелательно из-за того, что **C** будет и дальше замещать атомы кислорода, что приведёт к образованию дитиокарбоновой кислоты:



(Принимается реакция с бензойной кислотой вместо тиобензойной).

Примечание: приводить названия **A**, **B** и **C** не нужно: достаточно их формул.

4. а) Форма, изображённая слева, называется тионовой, а изображённая справа – тиольной.



© ЦПМК ВсОШ по химии

б) При разрыве химических связей энергия тратится, а при образовании – выделяется. Поэтому энтальпию реакции можно рассчитать через энергии связей:

$$\Delta H = \sum E(\text{связей реагентов}) - \sum E(\text{связей продуктов})$$

Однако, необходимо также учесть делокализацию электронной плотности между атомами тиокарбоксильной группы, и итоговая формула выглядит так:

$$\Delta H = \sum E(\text{связей реагентов}) - \sum E(\text{связей продуктов}) - \Delta E(\text{делокализации})$$

Подставим в формулу значения, приведённые в таблице:

$$\Delta H = E(\text{C=S}) + E(\text{C–O}) + E(\text{O–H}) - E(\text{C=O}) - E(\text{C–S}) - E(\text{S–H}) - \Delta E(\text{делокализации}) =$$

$$= 573 + 358 + 459 - 799 - 273 - 363 - (-22) = -23 \text{ кДж/моль}$$

Константу равновесия рассчитывают по следующей формуле:

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}, \text{ где } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Поскольку по условию $\Delta S^\circ \approx 0$, то $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$. Тогда:

$$K \approx e^{\frac{23000}{298 \cdot 8.314}} \approx 10800.$$

Запишем выражение для константы равновесия данной реакции:

$$K = \frac{[\text{тиольная форма}]}{[\text{тионовая форма}]}$$

Константа равновесия – это и есть соотношение таутомерных форм. Таким образом, тиольная форма относится к тионовой примерно как 10800 : 1.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Система оценивания:

1	Любое разумное объяснение	**1.5 балла**
2	Общие концентрации тиоуксусной и уксусной кислот – **по 1 баллу**. Равновесные концентрации диссоциированных и недиссоциированных форм – по **0.75 балла** за каждую из четырёх концентраций.	**4 балла**
3	а) Формула **A** – **1 балл**, формула **B** – **1 балл**, структурная формула – **0.5 балла**, формула **C** – **2 балла** *структура и название **C** не требуются, формула **P_2O_4S** вместо правильной – **1 балл**.* б) любой способ получения – **1 балл за уравнение реакции**, **0.5 балла за условия** проведения реакции. в) Реакция образования дитиокарбоновой кислоты – **1 балл**	**7 баллов**
4	а) Определение тиольной и тионовой форм – **1 балл**. б) Определение энтальпии таутомеризации – **4 балла** *если получен неправильный ответ, но указано, что при разрыве химических связей энергия тратится, а при образовании выделяется – **1 балл**.* в) Оценка константы равновесия таутомеризации – **2 балла**, соотношение таутомерных форм – **0.5 балла** *если в расчете константы использована неверная энтальпия, полученная в п. б), но расчет с ней проведен верно, за этот пункт ставится полный балл*	**7.5 баллов**
	ИТОГО:	**20 баллов**

© ЦПМК ВсОШ по химии

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Долженко В.Д.)

1. Металлы при сплавлении со щелочью в присутствии $KClO_3$ окисляются, образующиеся вещества растворимы в воде, при подкислении выпадают осадки, вероятно выпадают гидратированные оксиды (**B** и **C**), обладающие кислотными свойствами, т. к. растворяются в щелочи, и соль (**A**). О том, что **A** – это соль, можно догадаться по окраске пламени, характерной для ионов калия, кроме того, из этого следует, что атомы металла **X** находятся в анионе. Оранжевая окраска, её изменение при добавлении щелочи, а также зеленая окраска раствора хлорида **E**, позволяют предположить, что в задаче речь идет о подгруппе хрома, т. е. металлы – это Cr, Mo и W, причем **X** = Cr, **A** = $K_2Cr_2O_7$, **D** = $CrCl_3$. Тот факт, что вольфрамовая кислота (**B**=H_2WO_4) имеет желтую окраску, возможно, не общеизвестен, поэтому вопрос о **Y** и **Z** оставим пока открытым.

Для вещества **E** дана массовая доля металла, что позволяет проверить высказанное ранее предположение. Сложность связана с тем, что из водных растворов, как правило, выделяются кристаллогидраты солей переходных металлов. Поэтому состав **E** должен выражаться формулой $CrCl_3 \cdot \boldsymbol{n}H_2O$, массовая доля хрома может быть выражена следующим образом:

$$\omega(Cr) = 52/(158.5 + \boldsymbol{n} \cdot 18) \approx 0.195, \text{ откуда}$$

$$\boldsymbol{n} \approx (52/0.195 - 158.5)/18 \approx 6$$

К аналогичному результату можно прийти, не используя качественные данные приведенные в условии задачи, если состав **E** выразить в виде $\mathbf{X}Cl_{\boldsymbol{m}} \cdot \boldsymbol{n}H_2O$, где $\boldsymbol{m}$ – заряд катиона металла, тогда задача поиска **X** может быть решена перебором по $\boldsymbol{n}$ и $\boldsymbol{m}$:

$$M(\mathbf{X}) \approx \omega(X) \cdot (\boldsymbol{m} \cdot 35.5 + \boldsymbol{n} \cdot 18)/(1 - \omega(X))$$

© ЦПМК ВсОШ по химии

n \ m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	13.0	17.3	21.7	26.0	30.4	34.8	39.1(**K**)	43.5	47.8
2	21.6	25.9	30.3	34.6	39.0	43.4	47.7	52.1(**Cr**)	56.4
3	30.2	34.5	38.9	43.2	47.6(**Ti**)	**52.0**(**Cr**)	56.3	60.7	65.0

Калий и титан не подходят, так как первый и второй в высшей степени окисления не являются источником окраски, что противоречит опыту с щелочным окислением. Степень окисления хрома +3 может быть выбрана на основании окраски раствора или из соображения, что Cr^{+2} не может быть получен окислением хлором, так как соединения Cr^{+2} сильные восстановители.

Таким образом, **E** = $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.

При хлорировании **Y** металл окисляется до высшей степени окисления, о чем свидетельствует образование **B** при гидролизе. Судя по всему, при хлорировании **Z** степень окисления оказывается ниже, т.к. соединение **H** образуется из **C** под действием восстановителя NH_4I. Известно, что при движении вниз по группе устойчивость высших степеней окисления переходных металлов возрастает из этого следует, что **Z** = Mo, а **Y** = W.

К тому же выводу можно прийти, анализируя массовые доли азота и **Z** в **H**. В расчете на один атом азота, молибдена и вольфрама молярная масса **H** равна:

	N	**Z**	
		Mo	W
M(**H**), г/моль	14.007/0.0861=162.68	95.96/0.295=325.22	183.84/0.295=623.19
Атомов азота на 1 атом **Z**	1	2	3.83

Целочисленное соотношение N : **Z** получается только в случае **Z** = Mo.

Рассмотрим соединение **H**, про которое нам известно, что его получают из **C** в солянокислой среде под действием восстановителя, причем в его состав входит катион NH_4^+. И как показано выше на 1 атом молибдена приходится 2 атома азота. Согласно условиям получения (концентрированная соляная кислота) можно ожидать, что в состав входит также хлор, т.е. **H** ≈ $(NH_4)_2MoCl_n$.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Исходя из вычисленной молярной массы в расчете на один атом молибдена

$$\boldsymbol{n} \approx (325.22 - 95.94 - 2 \cdot 18.039)/35.453 = 5.45$$

Это значит, что в состав **H** входит еще какой-то атом ***Q***: $(NH_4)_2[MoCl_{5-p}\boldsymbol{Q_q}]$. Рассмотрим самый простой вариант (***p*** = 0, ***q*** = 1):

$$M(\boldsymbol{Q}) = 325.22 - 95.94 - 2 \cdot 18.039 - 5 \cdot 35.453 = 15.9,$$

что соответствует **Q** = O, значит **H** = $(NH_4)_2[MoOCl_5]$, а вещество, образующееся при хлорировании металла – это $MoCl_5$.

При нагревании **F** на воздухе скорее всего отщепляются молекулы воды (вещество **F** выделено из водного раствора), и потеря массы 13.09 % связана с этим. В продукте прокаливания содержатся 70.94 % вольфрама, натрий и кислород. Вольфрам находится в высшей степени окисления. Используем ранее примененный подход и вычислим молярную массу в расчете на одну молекулу воды и на один атом вольфрама. Однако необходимо учесть, что при простом делении молярной массы воды на потерю массы мы получим молярную массу гидрата, а при делении атомной массы вольфрама на его долю получим молярную массу уже высушенной соли. Для того, чтобы можно было сравнивать эти числа, вычтем массу воды из массы гидрата:

M_1 = (18.015/0.1309) – 18.015 = 119.61 и M_2 = 183.84/0.7094 = 259.15

M_2/M_1 = 2.1666 = $2\frac{1}{6} = \frac{13}{6}$, т. е. число молекул воды относится к числу атомов вольфрама как 13 к 6, значит M(**F**) = 13·18.015 / 0.1309 = 1789.1 г/моль, а молярная масса высушенного вещества $M_{б/в}$ = 6·259.15 = 1554.9 г/моль, в состав которого входят вольфрам, натрий и кислород $Na_{\boldsymbol{n}}W_6O_{\boldsymbol{m}}$. Следовательно,

$$1554.9 = \boldsymbol{n} \cdot 22.99 + 183.84 \cdot 6 + \boldsymbol{m} \cdot 15.999$$

$$451.86 = \boldsymbol{n} \cdot 22.99 + \boldsymbol{m} \cdot 15.999$$

$$\boldsymbol{m} = (451.86 - \boldsymbol{n} \cdot 22.99)/15.999$$

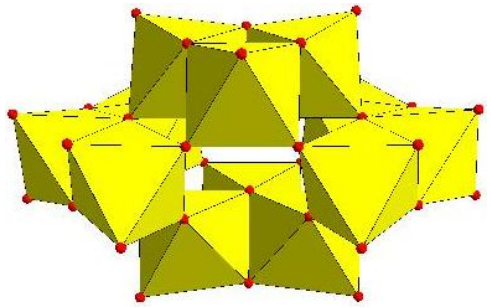
Для выбора правильного ответа необходимо руководствоваться соображениями электронейтральности, т. е. суммарный положительный заряд должен быть равен суммарному отрицательному: $q = \boldsymbol{n} + 6 \cdot 6 - 2 \cdot \boldsymbol{m} = \boldsymbol{0}$.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Перебирая ***n***, вычислим ***m*** и *q* по приведенным выше формулам:

n	1	2	3	4	**5**	6	7	8	9
m	26.81	25.37	23.93	22.50	**21.06**	19.62	18.18	16.75	15.31
q	−16.6	−12.7	−8.9	−5.0	**−1.1**	2.8	6.6	10.5	14.4

Ближе всего к ***q*** = 0 вариант ***n*** = 5 и ***m*** = 21, но в этом составе не хватает однозарядного катиона. Таким катионом в составе соединения может быть протон, имеющий минимальную массу и заряд +1.



Структура аниона $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$. Атомы вольфрама располагаются в центрах изображенных кислородных октаэдров, а атомы водорода располагаются во внутренней полости.

Таким образом, **F** = $Na_5[HW_6O_{21}]\cdot 13H_2O$. Данная формула не совсем точно отражает строение соединения и требует удвоения индексов[1], $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot 26H_2O$.

При восстановлении водородом соотношение натрия и вольфрама сохраняется, а количество кислорода можно вычислить используя то, что из 1 г $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot 26H_2O$ образуется 0.8417 г **G**.

M(**F**) = 3578.34 г/моль, M(**G**) = M(**F**)·0.8417 = 3011.89 г/моль.

Состав **G** может быть выражен формулой $Na_{10}W_{12}O_{\boldsymbol{n}}$. Следовательно,

M(**G**) = 22.99·10 + 183.84·12 + ***n***·15.999, откуда ***n*** = 36.

G = $Na_{10}W_{12}O_{36}$ или $Na_5W_6O_{18}$ или $Na_{0.833}WO_3$, любой из приведенных вариантов ответа является верным.

X	**Y**	**Z**	**A**	**B**	**C**	**D**
Cr	W	Mo	$K_2Cr_2O_7$	H_2WO_4 $WO_3\cdot H_2O$	H_2MoO_4 $MoO_3\cdot H_2O$	$CrCl_3$

E	**F**	**G**	**H**
$CrCl_3\cdot 6H_2O$	$Na_5[HW_6O_{21}]\cdot 13H_2O$ $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot 26H_2O$	$Na_{10}W_{12}O_{36}$ $Na_5W_6O_{18}$ $Na_{0.833}WO_3$	$(NH_4)_2[MoOCl_5]$

[1] Необходимость удвоения индексов не следует из условий задачи. Оба варианта состава **F** оцениваются максимальным баллом

© ЦПМК ВсОШ по химии

2. ***Уравнения реакций:***

1) $Cr + 2KOH + KClO_3 = K_2CrO_4 + KCl + H_2O$

2) $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$

3) $K_2WO_4 + H_2SO_4 = H_2WO_4\downarrow + K_2SO_4$

4) $K_2MoO_4 + H_2SO_4 = H_2MoO_4 + K_2SO_4$

5) $H_2WO_4 + 2NaOH = Na_2WO_4 + 2H_2O$

6) $H_2MoO_4 + 2NaOH = Na_2MoO_4 + 2H_2O$

7) $K_2Cr_2O_7 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + K_2CrO_4 + H_2O$

8) $2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3$

9) $WCl_6 + 4H_2O = H_2WO_4 + 6HCl$

10) $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot 26H_2O + 5H_2 = 2Na_5W_6O_{18} + 32H_2O$

11) $2H_2MoO_4 + 10HCl + 4NH_4I = 2(NH_4)_2[MoOCl_5] + I_2 + 6H_2O + 2HI$

3. Окраска соединений переходных металлов, как правило, зависит от степени окисления и ближнего координационного окружения. При растворении **D** в воде в присутствии хлорида олова (II), выступающего в качестве катализатора разрушения кристаллической решетки, степень окисления не изменяется, значит изменения связны с изменением ближнего координационного окружения, то же верно и про изменение окраски при хранении.

В твердом хлориде хром находится в окружении атомов хлора. При растворении в воде часть хлорид ионов замещаются на молекулы воды с образованием катионов состава $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ или $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$, имеющих зеленую окраску, а при длительном хранении водных растворов происходит полное замещение ионов хлора на воду с образованием катиона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, придающего раствору фиолетовую окраску. В разбавленных растворах, может протекать гидролиз по катиону и образуется катион $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ или продукты олигомеризации.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Система оценивания:

1.	Определение **X**, **Y** и **Z** по 0.5 балла за элемент, Определение веществ **A** – **H** по 0.5 балла за вещество, расчет составов **E**, **F**, **G** и **H** по 0.5 балла	**7.5 балла**
2.	Уравнения реакций (**1** – **11**) по 1 баллу	**11 баллов**
3.	Указание на изменение координационного окружения иона хрома – 0.5 балла За любой из ионов $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ или $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{2+}$ в зеленом растворе – 0.5 балла Указание на ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ как источник окраски в растворе после длительного хранения – 0.5 балла	**1.5 балла**
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Из описания металла **Y** можно установить, что это алюминий, так как это единственный достаточно распространённый в земной коре металл, который растворяется в щелочах.

Для того, чтобы найти **X**, проанализируем цепочку превращений. Соль **B** – продукт растворения металла **X** в соляной кислоте, следовательно, его хлорид. Известно, что из её водного раствора кристаллизуется соль **E**, это позволяет предположить, что **E** – кристаллогидрат хлорида **X**. Так как известно, что **X** и **Y** принадлежат к 13-ой группе, состав **E** можно представить в виде $\mathbf{X}Cl_3 \cdot nH_2O$.

На 1 моль **E** из раствора осаждается 3 моль хлорида серебра:

$$\mathbf{X}Cl_3 + 3AgNO_3 \rightarrow \mathbf{X}(NO_3)_3 + 3AgCl\downarrow$$

$$\boldsymbol{\nu}(\mathbf{X}Cl_3) = \tfrac{1}{3}\boldsymbol{\nu}(AgCl); \qquad \boldsymbol{\nu}(AgCl) = \frac{0.107}{107.87 + 35.453} = 7.47 \cdot 10^{-4}\,моль$$

$$M_{\mathbf{E}} = 3\frac{m(\mathbf{E})}{\boldsymbol{\nu}(AgCl)} = 3\frac{0.072}{7.47 \cdot 10^{-4}} = 293.17\,\frac{г}{моль}$$

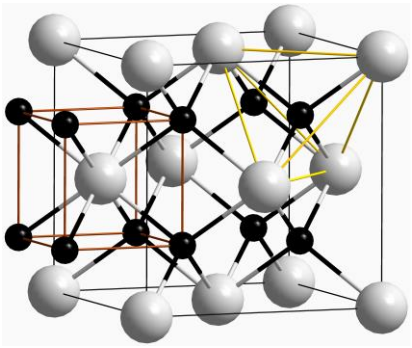
$$M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{E}) - 3 \cdot M(Cl) - n \cdot M(H_2O) =$$

$$= 293.17 - 3 \cdot 35.453 - n \cdot 18.015 = 186.81 - n \cdot 18.015$$

© ЦПМК ВсОШ по химии

n	1	2	3	4	5
M(**X**), г/моль	168.8 (Tm)	150.8 (Sm)	132.8 (Cs)	114.8 (**In**)	96.7 (–)
n	6	7	8	9	10
M(**X**), г/моль	78.7 (Se)	60.7 (–)	42.7 (–)	24.7 (Mg)	6.7 (Li)

Из всех полученных расчётом элементов в одной группе с алюминием находится лишь **индий**.



a = 6.506Å
Структура интерметаллида **X** с золотом, ρ = 10.29 г/см^3

В условии приведена кристаллическая структура интерметаллида **X** с золотом. В структуре присутствуют маленькие шарики черного (**Ч**) и большие - белого (**Б**) цветов. Внутри элементарной ячейки находятся 8 черных шаров. 8 белых шаров находятся в вершинах, т. е. принадлежат данной ячейке на $^1/_8$. 6 белых шаров лежат в центрах граней, т. е. каждый атом принадлежит данной ячейке на $^1/_2$. Таким образом в ячейке 8 черных атомов и $8\cdot{}^1/_8 + 6\cdot{}^1/_2 = 4$ белых атома. Тогда формула интерметаллида **БЧ**$_2$.

Зная плотность интерметаллида и параметр элементарной ячейки можно рассчитать его молярную массу.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_M} = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot N_A},$$

где *M* – молярная масса **БЧ**$_2$, Z – число формульных единиц **БЧ**$_2$ в ячейке (Z = 4), *a* – параметр элементарной ячейки, V_M – молярный объём, N_A – число Авогадро.

$$M(\mathbf{БЧ}_2) = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N_A}{Z} = \frac{10.29\,\frac{г}{см^3} \cdot (6.506 \cdot 10^{-8}\,см)^3 6.02 \cdot 10^{23}\,\frac{1}{моль}}{4} \approx 426.5\,\frac{г}{моль}$$

БЧ$_2$ – это Au$_2$**X** или Au**X**$_2$, тогда $\mathrm{M}(\mathbf{X}) = \mathrm{M}(\mathbf{Б}_2\mathbf{Ч}) - 2 \cdot 196.97 = 32.5\,\frac{г}{моль}$ или

$$\mathrm{M}(\mathbf{X}) = (\mathrm{M}(\mathbf{Б}_2\mathbf{Ч}) - 196.97)/2 = 114.8\,\frac{г}{моль}$$

Значит, металл **X** – индий In, а интерметаллид «синее золото» – AuIn$_2$.

© ЦПМК ВсОШ по химии

2. Индий, как и его электронный аналог алюминий, в водном растворе существует в форме акватированных ионов In^{3+}. С кислотами он даёт соответствующие соли **B** – $InCl_3$ и **C** – $In(NO_3)_3$. Также он образует гидроксид **D** – $In(OH)_3$ и оксид **A** – In_2O_3.

Так как **F** даёт осадок в условиях реакции с солями индия, но не с солями алюминия, можно понять, что в состав осадка входит индий. Бинарный осадок мог бы образоваться только за счёт реакции ионов In^{3+} с сульфид-ионами S^{2-}, а значит, **F** – In_2S_3.

Итого:

Шифр	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
Вещество	In_2O_3	$InCl_3$	$In(NO_3)_3$	$In(OH)_3$	$InCl_3 \cdot 4H_2O$	In_2S_3

3. Уравнения реакций:

1) $4In + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2In_2O_3$;

2) $2In + 6HCl \rightarrow 2InCl_3 + 3H_2\uparrow$;

3) $In + 6HNO_3 \rightarrow In(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$;

4) $In(NO_3)_3 + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow In(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$;

5) $InCl_3 + 3AgNO_3 \rightarrow In(NO_3)_3 + 3AgCl\downarrow$

6) $2Al + 2NaOH + 10H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2\uparrow$;

7) $2Al + 6NaOH \xrightarrow{t^\circ} 2Na_3AlO_3 + 3H_2\uparrow$

или $2Al + 6NaOH \xrightarrow{t^\circ} NaAlO_2 + Na_5AlO_4 + 3H_2\uparrow$;

8) $2InCl_3 + 3H_2S + 6NaCH_3COO \rightarrow In_2S_3\downarrow + 6NaCl + 6CH_3COOH$.

В реакции ***8*** ацетат натрия используется для снижения кислотности среды (повышения pH):

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + HO^-$$

$$\text{или } H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH$$

$$\text{или } H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + H_2O$$

Помутнение раствора хлорида алюминия при добавлении ацетата натрия происходит за счёт гидролиза катиона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и образования мелкодисперсного осадка гидроксида, причем наличие ацетат-иона смещает

© ЦПМК ВсОШ по химии

равновесие из-за связывания ионов-гидроксония (протонов), образующихся при гидролизе:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

$$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+$$

Стадии образования осадка предшествует образование полиядерных аква-гидроксокомплексов алюминия:

$$2[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [(H_2O)_4Al(\mu\text{-}OH)_2Al(H_2O)_4]^{4+} + 2H_2O;$$

$$2[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} \rightleftarrows [(HO)(H_2O)_3Al(\mu\text{-}OH)_2Al(H_2O)_3(OH)]^{2+} + 2H_2O;$$

$$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow + H_3O^+ + 2H_2O;$$

В случае солей индия из-за большего радиуса катиона In^{3+} гидролиз протекает в меньшей степени; $In(OH)_3$ является более сильным основанием, чем $Al(OH)_3$.

<u>Система оценивания</u>:

1.	Металлы **X** и **Y** – по ***1 баллу*** Состав интерметаллида – ***1балл*** *(в том числе соотношение атомов 1:2 – 0.5 балла, расчет состава по плотности – 0.5 балла)*	**3 балла**
2.	Вещества **A** – F – по ***1 баллу*** Подтверждение состава **E** расчётом –***1 балл***	**7 баллов**
3.	Уравнения реакций ***1*** – ***8*** – по ***1 баллу*** Указание роли ацетата натрия в синтезе In_2S_3 – ***1 балл***	**9 баллов**
4.	Оценивается любое уравнение реакции гидролиза с образованием осадка $Al(OH)_3$	**1 балл**
		<u>ИТОГО</u>: 20 баллов

<u>Решение задачи 11-3 (автор: Болматенков Д.Н.)</u>

1. При сгорании 1.00 г **X** образуется 1.00·1/18 = 0.0556 моль воды, что соответствует 0.111 моль атомов водорода. Количество углекислого газа можно найти по уравнению состояния идеального газа: $n(CO_2)$ = 101.325·1.21/(8.31·299) = 0.0493 моль, что даёт такое же количество атомов углерода. Поскольку при восстановлении **X** образуются спирты,

© ЦПМК ВсОШ по химии

соединение должно содержать кислород:

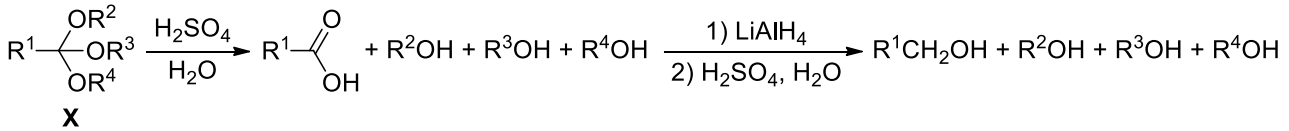
$m(O) = 1.00 – 1.01·0.111 – 12·0.0493 = 0.296$ г. $n(O) = 0.296/16 = 0.0185$ моль.

Установим формулу соединения:

$n(C) : n(H) : n(O) = 0.0493 : 0.111 : 0.0185 = 2.66 : 6 : 1 = 8 : 18 : 3$,

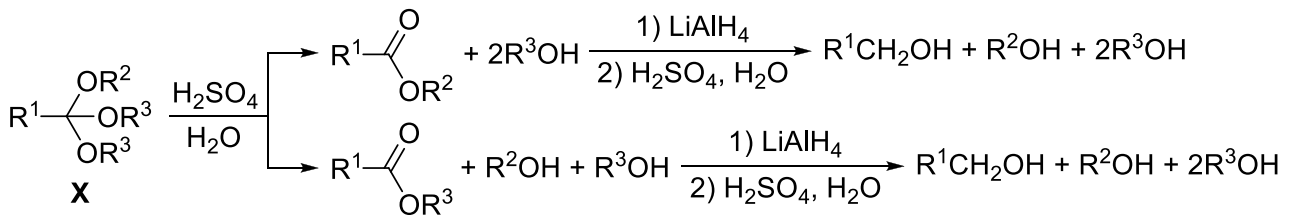
откуда получаем простейшую формулу **X** $C_8H_{18}O_3$. Данная формула соответствует истинной, удвоение данной формульной единицы невозможно ввиду полной насыщенности по водороду.

2. Для начала можно заметить, что соотношение атомов углерода и водорода в **X** показывает, что в соединении нет кратных связей и циклов. Значит, в **X** могут присутствовать только связи C–H, C–C, C–O, O–H и O–O. Так как при действии разбавленной серной кислоты и алюмогидрида лития связи C–C не должны расщепляться, то, чтобы в результате проведённых реакций образовались только три одноатомных спирта, не содержащие иных функциональных групп, все атомы кислорода должны быть соединены с одним атомом углерода (то есть соединение **X** должно относиться к классу ортоэфиров). Можно предположить, что при действии разбавленной серной кислоты ортоэфир гидролизуется до спиртов и карбоновой кислоты, которая затем восстанавливается алюмогидридом лития до ещё одного спирта (в приведённой ниже схеме либо $R^3 = R^4$, либо $R^1CH_2 = R^4$).

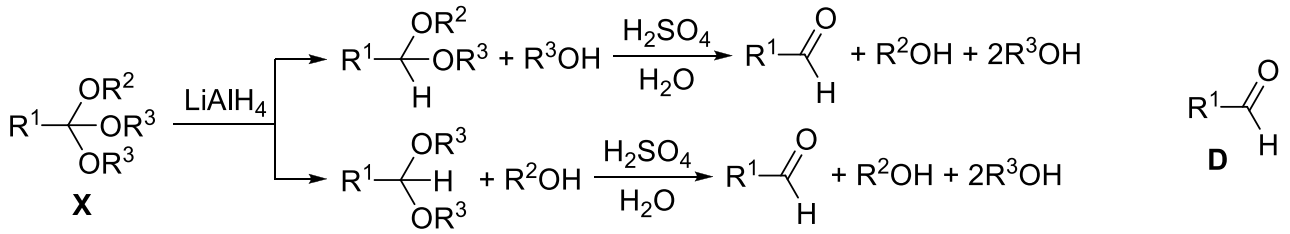


Однако в этом случае при действии серной кислоты на **X** образуется только один продукт, кроме спиртов, в то время как по условию таких продуктов должно быть два (**E** и **F**). Значит, при действии серной кислоты происходит частичный гидролиз ортоэфира до смеси двух сложных эфиров и двух спиртов (для того, чтобы в реакции с серной кислотой образовывалось только два спирта, должно выполняться условие $R^3 = R^4$). Дальнейшее восстановление алюмогидридом лития приводит к образованию смеси трёх спиртов.

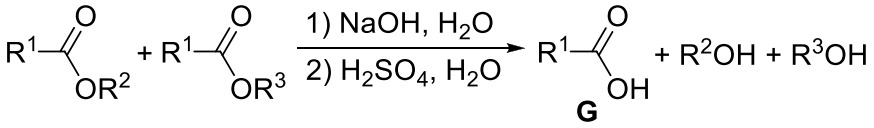
© ЦПМК ВсОШ по химии



Если же сразу подействовать на ортоэфир алюмогидридом лития, то только одна из спиртовых групп будет замещаться на атом водорода. Образующийся в результате ацеталь будет гидролизоваться разбавленной серной кислотой до двух спиртов и альдегида **D**.



Смесь сложных эфиров **E** и **F** при нагревании с водным раствором гидроксида натрия с последующим добавлением разбавленной серной кислоты даёт два спирта и карбоновую кислоту **G**. Сам же ортоэфир **X** при действии щёлочи гидролизоваться не будет.

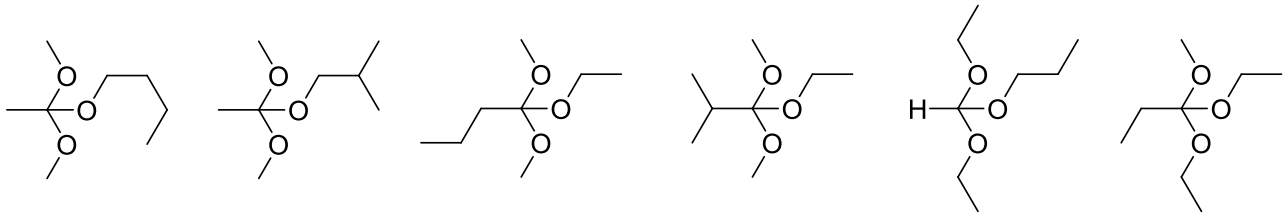


Таким образом, ортоэфир подходит под все приведённые в условии данные. Теперь установим возможные варианты радикалов R^1–R^3. Спирты **A**–**C** являются полностью насыщенными, поскольку **X** не содержит кратных связей циклов. Пусть в молекулах этих спиртов содержится *x*, *y* и *z* атомов углерода, соответственно. Тогда должно выполняться равенство $x + y + 2z = 8$, поскольку брутто-формула **X** – $C_8H_{18}O_3$, а спирты **A** – **C** образуются в соотношении 1 : 1 : 2. С учётом того, что изомерные спирты могут существовать только начиная с трёхуглеродных, получаем варианты, представленные в таблице:

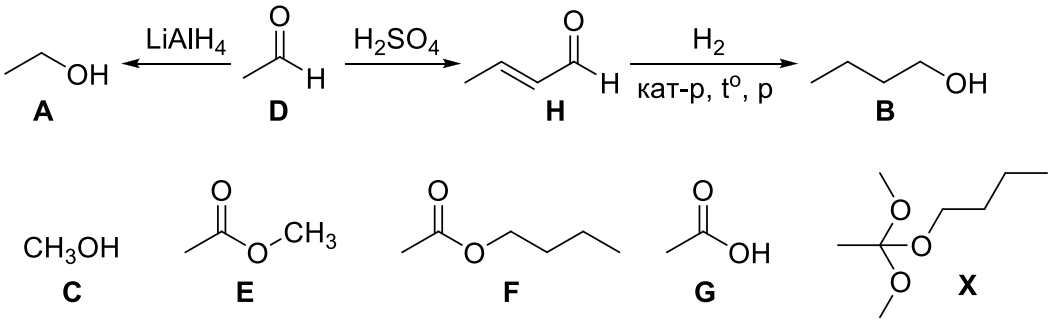
x	2	4	3	1	3
y	4	2	3	3	1
z	1	1	1	2	2

© ЦПМК ВсОШ по химии

При этом третий вариант не подходит, поскольку изомерные трёхуглеродные спирты –пропанол-1 и пропанол-2, а по условию все три спирта **A** – **C** являются первичными. В то же время первичный четырёхуглеродный спирт может быть как бутанолом-1, так и 2-метилпропанолом-1. Перебор комбинаций с учётом различного положение радикалов и изомерии четырёхуглеродного радикала даёт шесть вариантов, приведённых ниже.

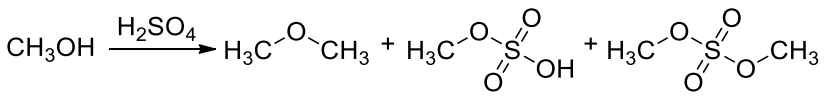


3. Как было показано в пункте 1, соединение **D** представляет собой альдегид вида R^1CHO. В присутствии серной кислоты альдегиды могут вступать в реакцию кротоновой конденсации с образованием α,β-ненасыщенных карбонильных соединений с удвоенным числом атомов углерода. Очевидно, что если продукт конденсации **H** при гидрировании даёт спирт **B**, то в нём должно быть не более четырёх атомов углерода. Формальдегид не вступает в реакцию альдольно-кротоновой конденсации, поэтому **D** может быть только ацетальдегидом. Тогда **A** – этанол, **B** – бутанол-1, **C** – метанол, **H** – кротоновый альдегид. Ортоэфир был образован уксусной кислотой, тогда соединения **E** и **F** – метилацетат и бутилацетат, соответственно, а **G** – сама уксусная кислота. Вещество **X** – бутилдиметилортоацетат.



4. Метанол при действии серной кислоты образует диметиловый эфир, метилсульфат и диметилсульфат.

© ЦПМК ВсОШ по химии



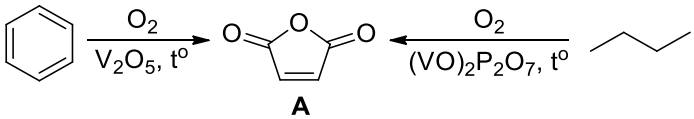
Система оценивания:

1.	Брутто-формула **X**	**2 балла**
2.	Количество изомерных структур **X** с аргументацией – 2 балла *верная аргументация, отличающаяся от приведённой в решении, оценивается полным баллом; верный ответ при отсутствии либо ошибочности аргументации – 1 балл* Любая из изомерных структур **X** – 1 балл	**3 балла**
3.	Структурные формулы соединений **A** – **H** и **X** – по 1.5 балла	**13.5 баллов**
4.	Структуры продуктов – по 0.5 балла	**1.5 балла**
	ИТОГО:	**20 баллов**

<u>Решение задачи 11-4 (автор: Плодухин А.Ю.)</u>

1. Описанные в задаче способы применения **X**, а также растворение **X** в царской водке, указывают на то, что это золото. На эту мысль наводит также тот факт, что при действии восстановителя на его соединения наблюдается фиолетовое окрашивание, которое имеют наночастицы золота.

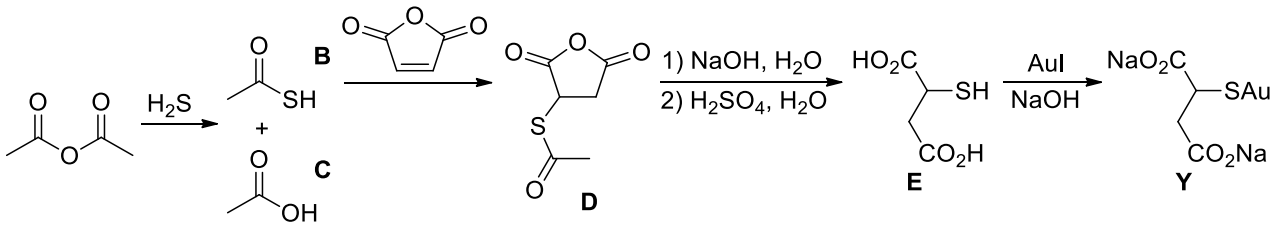
Окисление бензола кислородом на V_2O_5 является хорошо известным способом получения малеинового ангидрида **A**. Дополнительными подсказками являются альтернативный способ получения **A** окислением *н*-бутана, наличие в его структуре одного цикла, а также массовое содержание кислорода.



При взаимодействии уксусного ангидрида с сероводородом образуются уксусная кислота **C** (не содержащая серы) и тиоуксусная кислота **B** (по аналогии с образованием уксусной кислоты при взаимодействии уксусного ангидрида с водой). Связь C=C в малеиновом ангидриде находится в сопряжении с двумя связями C=O, благодаря чему становится возможной её атака нуклеофильными реагентами. Так, тиоуксусная кислота присоединяется по связи C=C малеинового ангидрида с образованием соединения **D**.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Альтернативный вариант нуклеофильной атаки тиольной группы по связи C=O должен приводить к раскрытию цикла, что противоречит условию. Также этот вариант не подходит по логике синтеза, так как в этом случае на следующей стадии должен произойти гидролиз с образованием малеиновой кислоты. В действительности же щелочной гидролиз соединения **D** с последующим подкислением приводит к расщеплению ангидридной и тиоэфирной функциональных групп с образованием 2-меркаптоянтарной (тиояблочной) кислоты **E**, что также подтверждается массовым содержанием серы. Молярная масса вещества **F** в расчёте на один атом золота M(**F**) = 197/0.608 = 324 г/моль. На остальные элементы, кроме золота, приходится 324 – 197 = 127 г/моль, что соответствует иоду. Таким образом, **F** – AuI. Учитывая склонность тяжёлых металлов к связыванию с серой (что объясняется принципом жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона), логично предположить, что при взаимодействии **E** с AuI образуется ауротиомалат натрия **Y**, что также подтверждается массовым содержанием золота.



Получение AuI описывается следующими уравнениями реакций:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

$$H[AuCl_4] + 3KI = AuI + I_2 + 3KCl + HCl$$

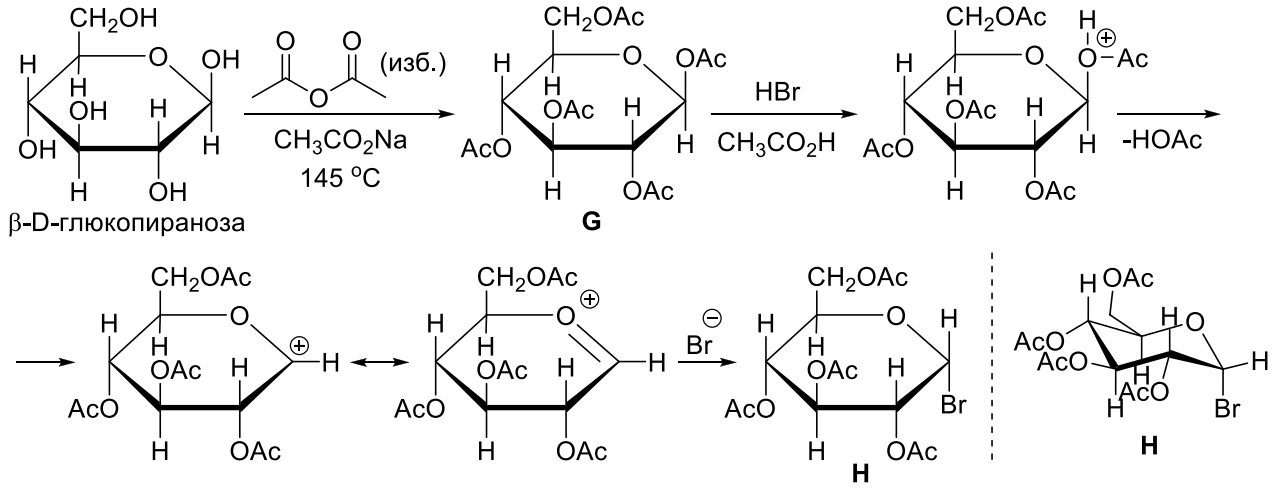
$$2Au + I_2 = 2AuI$$

2. В предыдущем пункте мы уже установили, что продуктом взаимодействия золота с царской водкой является $H[AuCl_4]$. Теперь по массовой доле золота определим **K**: M(**K**) = 197·*n*/0.562 = 350.5·*n* г/моль, где *n* – количество атомов золота в соединении **K**. При n = 1 M(**K**) = 350.5. Вычитая из полученного числа массу золота и триэтилфосфина, получаем 350.5 – 197 – 118 = 35.5, что может соответствовать одному атому хлора. Тогда

© ЦПМК ВсОШ по химии

формула **K** – $(C_2H_5)_3PAuCl$.

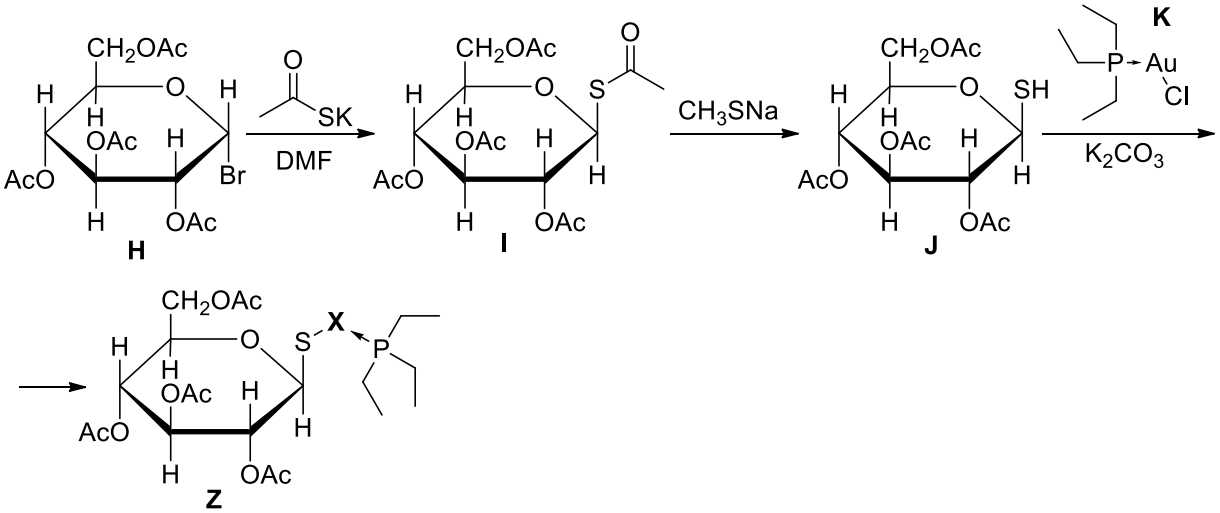
Перейдем к расшифровке схемы. При нагревании β-D-глюкопиранозы (одной из циклических форм *D*-глюкозы) с избытком уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия происходит ацетилирование всех гидроксильных групп с образованием соединения **G**. Далее при действии HBr в ледяной уксусной кислоте только одна ацетатная группа, находящаяся у атома углерода C1, замещается на бром. Наличие одного атома брома в соединении **H** подтверждается его массовым содержанием. Протекание данного процесса обусловлено положительным мезомерным эффектом атома кислорода в цикле, что приводит к стабилизации карбокатионного интермедиата. В случае остальных ацетатных групп такая стабилизация невозможна, поэтому их замещение не происходит (о чём также можно догадаться по наличию ацетатных групп в конечном продукте **Z**). Атом брома в полученном соединении будет занимать аксиальную позицию из-за аномерного эффекта. Для определения конфигурации у C1 знать об аномерном эффекте необязательно, поскольку конфигурация устанавливается из последующих стадий синтеза и конфигурации этого хирального центра в конечном продукте **Z**.



Далее под действием тиоацетат-аниона происходит нуклеофильное замещение брома по S_N2-механизму с обращением конфигурации хирального центра. На следующей стадии при действии тиометоксида натрия будет

© ЦПМК ВсОШ по химии

происходить расщепление только тиоэфирной группы с образованием тиола, при этом сложноэфирные группы останутся не затронутыми, о чём можно догадаться по структуре **Z**, либо исходя из того факта, что тиолят-ион является более хорошей уходящей группой, чем алкоголят-ион. Также структура **J** подтверждается приведённым в условии массовым содержанием серы. На последней стадии обработка полученного тиола **J** $(C_2H_5)_3PAuCl$ приводит к получению ауранофина **Z**.



Система оценивания:

1.	Элемент **X** – 1 балл Структурные формулы **A** – **E** и **Y** – по 1.5 балла Формула **F** – 1 балл Уравнения реакций (3 шт) – по 0.5 балла	**12.5 баллов**
2.	Структурные формулы **G** – **K** – по 1.5 балла *если конфигурация хиральных центров указана неверно или отсутствует – по 1 баллу*	**7.5 баллов**
		ИТОГО: 20 баллов

<u>Решение задачи 11-5 (автор: Курамшин Б.К.)</u>

1. Реакция дегидратации идет с увеличением количества частиц в растворе, то есть с увеличением энтропии. Ее протекание при высоких температурах контролируется энтропийным фактором.

2. При давлении $p_1 = 1$ атм температура кипения воды равна $T_1 = 373$ K.

© ЦПМК ВсОШ по химии

Воспользуемся уравнением Клаузиуса–Клапейрона для нахождения давления p_2 насыщенного пара воды при максимальной необходимой температуре проведения эксперимента T_2 = 543 К.

$$ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow p_2 = p_1 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$p_2 = 1 \cdot e^{\frac{40660}{8.314}\cdot\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{543}\right)} = 60.6\text{атм.}$$

3. Аналогично, по уравнению Клаузиуса–Клапейрона найдем температуру T_2, при которой давление насыщенного пара составляет p_2 = 50 атм, исходя из того, что при давлении p_1 = 1 атм температура кипения воды равна T_1 = 373 К.

$$ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow T_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H}\cdot ln\frac{p_2}{p_1}\right)^{-1}$$

$$T_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H}\cdot ln\frac{p_2}{p_1}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{373} - \frac{8.314}{40660}\cdot ln\frac{50}{1}\right)^{-1} = 532\text{K.}$$

4. Поскольку общая высота ампулы равна 11 см, а высота столба раствора после нагревания – 7.8 см, то испарившаяся вода занимает часть ампулы высотой h = 3.2 см. Зная внутренний радиус ампулы (1 мм = 0.1 см), найдем объем и массу паров воды.

$$V = \pi r^2 h$$

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad \Rightarrow \quad m = \frac{pM\pi r^2 h}{RT}$$

$$m = \frac{43\cdot 101325\cdot 18\cdot 3.14\cdot(0.1\cdot 10^{-2})^2\cdot 3.2\cdot 10^{-2}}{8.314\cdot(250+273)} = 1.8\cdot 10^{-3}\text{г} = 1.8\text{ мг}$$

Найдем концентрацию спирта из высоты столба воды до нагрева h_1 = 6 см, высоты после нагрева h_2 = 7.8 см и концентрации циклогексанола в растворе до нагрева c_1 = 0.20 М.

$$c_{1,2} = \frac{n}{V_{1,2}} = \frac{n}{\pi r^2 h_{1,2}}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{h_2}{h_1} \quad \Rightarrow \quad c_2 = \frac{c_1 h_1}{h_2} = \frac{0.20\cdot 6}{7.8} = 0.154\text{M}$$

5. Известно, что $[A]_0 = 8.24[A]_\infty$. Тогда из стехиометрии реакции А ⇄ В, $[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = 7.24[A]_\infty$.

© ЦПМК ВсОШ по химии

При достижении равновесия скорость прямой и обратной реакции совпадают. Из этого условия найдем отношение констант скорости прямой и обратной реакции.

$$k_1[A]_\infty = k_{-1}[B]_\infty$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = 7.24$$

$$k_{-1} = \frac{k_1}{7.24} = \frac{0.172}{7.24} = 0.0238\ ч^{-1}$$

Выразим из данного в условии задачи решения кинетического закона время полупревращения спирта.

$$[A] = [A]_\infty + ([A]_0 - [A]_\infty) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t_{1/2}} = 0.5[A]_0$$

$$[A]_\infty + (8.24[A]_\infty - [A]_\infty) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t_{1/2}} = 0.5 \cdot 8.24[A]_\infty$$

$$7.24 \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t_{1/2}} = 3.12$$

$$t_{1/2} = \frac{ln\frac{7.24}{3.12}}{k_1 + k_{-1}} = \frac{ln\frac{7.24}{3.12}}{0.172 + 0.0238} = 4.30\ ч$$

Система оценивания.

1.	Выбор энтропийного фактора – 2 балла.	**2 балла**
2.	Расчет давления – 3 балла.	**3 балла**
3.	Расчет максимальной температуры – 3 балла.	**3 балла**
4.	Расчет массы испарившейся воды – 3 балла. Расчет концентрации спирта в нагретом растворе – 3 балла	**6 баллов**
5.	Расчет константы скорости обратной реакции – 3 балла Расчет времени – 3 балла (*Верное решение без промежуточного вычисления* k_{-1} *– 6 баллов*)	**6 баллов**
	Итого: **20 баллов**	

© ЦПМК ВсОШ по химии