Всероссийская олимпиада школьников по химии
Муниципальный этап
2025 – 2026 уч. г.
10 класс

<u>Задача 1.</u>

Анализ монокристалла

Приготовили два раствора: 8,11 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в горячей воде объемом 10 мл и 8,16 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в горячей воде объемом 10 мл. Их слили вместе и оставили на воздухе. Через несколько дней выпали крупные призматические темно-красные кристаллы вещества **K** массой 5,88 г (***реакция 1***).

1,000 г **K** растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата серебра. Наблюдали выпадение белого творожистого осадка массой 0,195 г (***реакция 2***). Затем 1,000 г **K** прокалили на воздухе, в результате чего было получено 0,326 г красно-коричневого порошка **O** (***реакция 3***). Выделяющиеся в процессе прокаливания газы пропускали через избыток раствора гашеной извести, при этом образовалось 1,632 г белого осадка (***реакция 4***).

Вопросы

1. Установите формулы соединений **K** и **O**. Ответ подтвердите расчетом и рассуждениями!

2. Напишите уравнения ***реакций 1-4***.

3. Изобразите строение катиона в **K**, зная, что он имеет ось симметрии 3-го порядка[1].

4. Рассчитайте выход ***реакции 1***.

<u>Задача 2.</u>

Сульфидный минерал **A** с массовой долей серы 18.68% сожгли на воздухе. Получившийся газ **X** с резким запахом пропустили через небольшой избыток раствора гидроксида натрия. Полученный раствор прокипятили с серой.

1. Определите формулу минерала **A**, газа **X** и запишите уравнения ***всех реакций***, протекающих при описанных превращениях.

2. При обжиге 514 г минерала **A** выделяется 1313.4 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования минерала, если энтальпия образования твёрдого продукта его обжига составляет −578 кДж/моль, а энтальпия образования **X** равна −297 кДж/моль.

---

[1]Означает, что структура переходит сама в себя при повороте на 360°/3 = 120° вокруг данной оси. Ось симметрии третьего порядка имеет, например, равносторонний треугольник: в этом случае она является прямой, проходящей через вершину треугольника и середину противоположной стороны.

В реактор постоянного объема поместили некоторое количество газа **X** и кислород. При этом исходная концентрация кислорода составляла 0,2 моль/л. В результате протекания обратимой реакции:

$$2\mathbf{X} + O_2 \rightleftarrows 2\mathbf{Y}$$

в реакционной системе установилось химическое равновесие, при котором концентрации **X** и **Y** составили 0,05 моль/л и 0,2 моль/л, соответственно.

3. Определите вещество **Y**, исходную концентрацию **X** и равновесную концентрацию O_2.

4. В какую сторону (реагентов, продуктов или не сдвинется) сдвинется химическое равновесие в случае:

а) увеличения давления в системе; б) увеличения температуры; в) увеличения концентрации кислорода; г) помещения в сосуд катализатора V_2O_5? Ответ обоснуйте!

При нормальных условиях **Y** представляет собой легколетучую бесцветную жидкость, которая ниже 17°C кристаллизуется преимущественно в виде тримера (γ-**Y**).

5. Изобразите строение γ-**Y**.

Задача 3.

Вскрытие минерала

*Минерал **А***

Кристаллы **А** (см. рисунок), содержащие 64.1% свинца по массе считаются первым описанным минералом в России.

При спекании **А** с карбонатом калия с последующим растворением полученного плава в воде (***реакция 1***) был получен желтый раствор **Б** и осталось не растворившееся белое вещество **В**.

При нагревании **В** образуется желто-оранжевый термостойкий оксид **Г,** газ (плотность по гелию 11) и вода (***реакция 2***). Раствор **Б** при взаимодействии с соляной кислотой изменяет окраску с желтой на оранжевую **(*реакция* 3)**, при этом образуется вещество Д, содержащее 26.53% калия по массе. При добавлении к **Д** концентрированной серной кислоты, образуется кислотный оксид **Е** красного цвета **(*реакция 4*)**. Интересным свойством данного оксида является способность воспламенять бензин при комнатной температуре.

Оксид **Г** в реакции с сильным окислителем, таким как гипохлорит натрия, образует коричневое вещество **Ж (*реакция 5*),** которое является сильнейшим окислителем. Добавление к нему раствора сульфата марганца (II) в присутствии серной кислоты **(*реакция 6*)** приводит к фиолетовому окрашиванию и образованию белого осадка. Фиолетовый цвет раствора обусловлен наличием вещества **З** в растворе. Кроме того, вещество **Ж** выступает в качестве катодного материала аккумуляторов для автомобилей.

Дополнительно известно, что вещество **В** содержит 80.14% металла по массе, а при реакции оксида **Г** с уксусной кислотой получается вещество, которое, по некоторым данным, использовалось в кулинарии Древнего Рима в качестве подсластителя.

Вопросы:

1. Установите формулы соединений **А-Ж.** В случае **А**, **В**, **Д** ответ подтвердите расчетом. Приведите название минерала **А**.

2. Запишите описанные в задаче уравнения ***реакций 1-6***.

3. Опишите принцип работы аккумуляторов на основе **Ж**. Приведите полное уравнение реакции протекающей при заряде и разряде аккумулятора.

4. Предложите еще один способ получения **З**.

5. Какое соединение образуется при пропускании через **Е** сухого тока хлороводорода?

Задача 4.

Мы знаем, что в органической химии существуют гомологические ряды. Яркими примерами являются ряды алканов, алкенов и алкинов. Но что было бы, если бы органика базировалась на азоте, а не на углероде?

1. Напишите структурные формулы первых трех соединений гомологического ряда “алканов”.

2. Выведите общую формулу для “алканов”.

Уже третье соединение в данном гомологическом ряду (**X**) не является достаточно стабильным, чтобы свободно существовать, хотя алканы, как мы знаем, достаточно стабильны.

3. Оцените теплоту (в кДж/моль), выделяющуюся при разложении **X**, используя справочные данные.

Гидразин и его производные применяются как компоненты ракетного топлива. В частности, 1,1-диметилгидразин, известный как гептил.

4. Найдите, сколько энергии выделяется при сгорании 1 кг жидкого гептила, и какой добавочный объем газа (при н.у.) может получиться в этом процессе.

Справочные данные:

Связь	N-N	N≡N	C-N	C=O	C-H	N-H	O-H	H-H	O=O
$E_{связи}$, кДж/моль	163	946	305	743	412	388	463	436	497

Задача 5.

В инертном сосуде при 298 К установилось газофазное равновесие:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Стандартная энтальпия этой реакции равна $\Delta_r H^\circ \approx -46.11$кДж/моль, а её константа равновесия при 298 К составляет $K_p \approx 5.6 \cdot 10^{-7}$. Известно, что зависимость константы равновесия от температуры описывается упрощённым уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RTlnK_p$$

Вопросы:

1. Выразите концентрационную константу равновесия (K_C) через K_p и рассчитайте значение K_C для этой реакции при 298 К.

2. В исходный момент времени в инертном сосуде объёмом 10 л при температуре 298 К смешали 1 моль азота и 3 моля водорода. Рассчитайте объёмную долю φ аммиака в равновесной газовой смеси.

3. Используя уравнение Вант-Гоффа и приведённые данные, рассчитайте значение константы равновесия K_p для синтеза аммиака при температуре 500 К. Считайте, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры в данном интервале.

При решении используйте следующие соотношения:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_{\text{смесь}}} = \frac{n_i}{n_{\text{смеси}}}$$

$$R = 0.08314 \frac{\text{л} \cdot \text{бар}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (такое значение подставялем для } K_C\text{)},$$

$$lna = b \Rightarrow a = e^b \big(\text{или } exp(b)\big),$$

$$lna - lnb = ln\frac{a}{b},$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S.^\circ$$

Для реакции $a\text{A}_{(\text{г})} + b\text{B}_{(\text{г})} \rightleftarrows c\text{C}_{(\text{г})} + d\text{D}_{(\text{г})}$

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}, \text{ где } p_i - \text{давление } i\text{-го составляющего},$$

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \text{ где } p_i - \text{молярная концентрация } i\text{-го составляющего}.$$

Примите, что при малых значениях концентрационной константы, количество вступившего в реакцию вещества пренебрежимо мало. Это может значительно упростить вычисления.

10 класс

Решения и критерии

<u>Решение задачи 1</u> (автор: Иванов А.В.)

1. Белый творожистый осадок, образующийся при добавлении к **K** раствора нитрата серебра – AgCl.

$\nu(AgCl) = \frac{0{,}195\ г}{143{,}3\ г/моль} = 1{,}359\cdot10^{-3}$ моль.

Соединения **K** и **O** гарантированно содержат в своем составе железо. **O** образуется при прокаливании **K** на воздухе и представляет собой красно-коричневый порошок. Легко догадаться, что речь идет об оксиде железа (III). **O** – Fe_2O_3.

$\nu(Fe_2O_3) = \frac{0{,}326\ г}{160\ г/моль} = 2{,}038\cdot10^{-3}$ моль.

Раствором гашеной извести улавливали углекислый газ.

$\nu(CaCO_3) = \frac{1{,}632\ г}{100\ г/моль} = 1{,}632\cdot10^{-2}$ моль.

Можно получить соотношение элементов Fe:C:Cl в соединении **K**:

Fe:C:Cl = $2\times2{,}038\cdot10^{-3} : 1{,}632\cdot10^{-2} : 1{,}359\cdot10^{-3}$ = **3:12:1**.

Полученные значения свидетельствуют о том, что **K**, вероятнее всего, содержит в своем составе один хлор. Тогда его молярная масса:

M(**K**) = $\frac{1{,}000\ г}{1{,}359\times10^{-3}\ моль} \approx 735{,}8$ г/моль.

Вычитая отсюда три железа и хлор получим 532,3 г/моль. Углерод наверняка входит в **K** в состав ацетат-анионов, так как именно они участвовали в реакции образования кристаллов. Отнимая еще 6 ацетат-анионов (содержат 12 атомов углерода) получим 178,3 г/моль. Если допустить, что **K** – кристаллогидрат или содержит внутресферную воду (на это указывает явно чрезмерно высокая молярная масса) и попытаться отнести на нее остальную массу, получится девять молекул воды и остаток в 16,3 г/моль, что очень близко к молярной массе кислорода. Дополнительным намеком на лиганд – кислород может быть зарядовый баланс: три Fe^{3+}, шесть CH_3COO^- и один Cl^- имеют суммарный заряд +2, а соединение должно быть электронейтральным. Действительно, **K** – $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl\cdot6H_2O$, трех-ядерный комплекс ацетата железа.

*Альтернативные варианты записи брутто-формулы **K** оцениваются полным баллом.*

2. Уравнения реакций:

1) $3FeCl_3 + 6NaCH_3COO + 10H_2O \rightarrow [Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O\downarrow + 6NaCl + 2HCl$

2) $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl + AgNO_3 \rightarrow [Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3 + AgCl\downarrow$

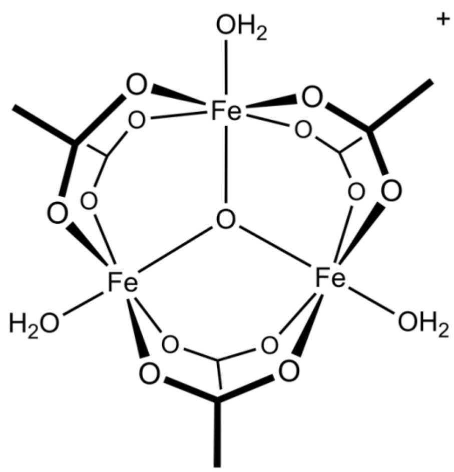
3) $4[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O + 49O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3 + 48CO_2\uparrow + 63H_2O\uparrow + 2Cl_2\uparrow$

или $2[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl + 24O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3 + 24CO_2\uparrow + 20H_2O\uparrow + 2HCl\uparrow$

4) $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

Запись вышеуказанных уравнений реакций с комплексом $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O$ без кристаллизационной и внутресферной воды также оценивается полным баллом.

3. Используя подсказку про ось симметрии 3-го порядка и знание о том, что для железа преимущественно характерно координационное число 6, получим следующую структуру:



4. Оценим, какое количество исходных солей вступало в реакцию:

$\nu(FeCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{8{,}11\ г}{270{,}5\ г/моль} = 0{,}03$ моль.

$\nu(CH_3COONa \cdot 3H_2O) = \frac{8{,}16\ г}{136\ г/моль} = 0{,}06$ моль.

Получается, что соли вступали в реакцию в стехиометрическом соотношении и выход может быть рассчитан по любому из реагентов.

$\eta = \frac{5{,}88\ г}{0{,}01\ моль \cdot 735{,}5\ г/моль} \cdot 100\% = 80\%$

Список литературы:

1. Шова С.Г. И др. Синтез и исследование строения трехъядерных ацетатов железа состава $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O$ и $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]FeCl_4 \cdot 2CH_3COOH$ //Журнал структурной химии. – 1998. – Т.39. – №.5. – С. 917.

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Соединение **O** – 1 балл, верный расчет соотношения	**8**

	Fe:C:Cl в соединении **K** – 2 балла, верная формула **K** – 5 баллов.	
2.	Уравнения **реакций 1-4** – по 2 балла. Неверные коэффициенты при условии верной записи продуктов и реагентов – по 1 баллу.	**8**
3.	Строение катиона **K**	**2**
4.	Верно посчитан выход реакции	**2**
	ИТОГО:	**20 баллов**

<u>Решение задачи 2</u> (автор: Иванов А.В.)

1. Установим состав минерала **A**. Представим его формулу в виде Me_xS_y, а атомную массу неизвестного металла обозначим за M. тогда из данных о массовой доле серы, получим что

$$\omega(S) = \frac{Ar(S)\cdot y}{Ar(S)\cdot y + M\cdot x} = 0.1868$$

$$\omega(S) = \frac{32\cdot y}{32\cdot y + M\cdot x} = 0.1868$$

$26.0224\cdot y = 0.1868\cdot x\cdot M$, откуда $M = \frac{139.31\cdot y}{x}$

Для удобства перебора возможных значений x и y составим таблицу:

x	y	M, г/моль	Me
2	1	69.66	–
1	1	139.21	–
2	3	208.96	**Bi**
1	2	278.62	–

Единственным разумным вариантом является висмут. Таким образом, **A** = Bi_2S_3 (минерал висмутин). При сжигании висмутина на воздухе образуются оксид висмута (III) и сернистый газ (**X** = SO_2).

$2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2$ (***реакция 1***)

Поглощение SO_2 избытком гидроксида натрия приводит к образованию сульфита натрия:

$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$ (***реакция 2***)

Таким образом, раствор содержащий Na_2SO_3 и NaOH прокипятили с серой. Сера, в первую очередь, диспропорционирует в щелочах:

$3S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$ (***реакция 3***)

А во-вторых может реагировать с Na_2S и Na_2SO_3 с образованием полисульфидов и тиосульфата натрия, соответственно:

$Na_2S + (n-1)S \rightarrow Na_2S_n$ (***реакция 4***)

Примечание: в качестве верного ответа засчитывается также уравнение реакции с указанием конкретного n, например: $Na_2S + S \rightarrow Na_2S_2$.

$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$ (***реакция 5***)

2. Масса 514 г соответствует одному молю висмутина.

$\Delta_rH° = 3\cdot\Delta_fH°(SO_2) + \Delta_fH°(Bi_2O_3) - 4{,}5\cdot\Delta_fH°(O_2) - \Delta_fH°(Bi_2S_3) = -1313.4$ кДж/моль, откуда следует, что $\Delta_fH°(Bi_2S_3) = 3\cdot\Delta_fH°(SO_2) + \Delta_fH°(Bi_2O_3) - \Delta_rH° = -155.6$ кДж/моль

Тогда $Q_{обр.}$= **155.6 кДж/моль**

3. Составим таблицу БПС:

	SO_2	O_2	SO_3
Было		0,2	0
Прореагировало			
Стало	0,05		0,2

Поскольку в начале никакого SO_3 не было, а при установлении равновесия его концентрация составила 0,2 моль/л, то все 0,2 моль/л образовались в результате реакции, а значит, в реакцию вступило 0,2 моль/л SO_2 и 0,1 моль/л O_2 (с учетом коэффициентов). Тогда исходная концентрация SO_2 равна 0,2+0,05 = **0,25 моль/л**, а равновесная концентрация O_2 0,2 −0,1 = **0,1 моль/л**.

	SO_2	O_2	SO_3
Было	**0,25**	0,2	0
Прореагировало	**0,2**	**0,1**	**0,2**
Стало	0,05	**0,1**	0,2

4.

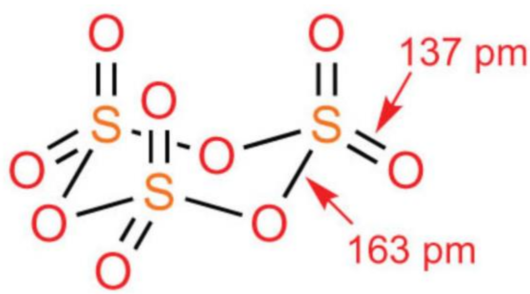
а) **Сдвинется в сторону реагентов** (По принципу Ле-Шателье сдвиг произойдет в сторону меньшего количества моль газов).

б) **Сдвинется в сторону реагентов** (за редчайшим исключением реакции соединения являются экзотермическими, а в данном случае это еще и реакция горения. По принципу Ле-Шателье для экзотермических реакций при увеличении температуры равновесие сдвигается в сторону образования реагентов).

в) **Сдвинется в сторону продуктов** (По принципу Ле-Шателье).

г) **Не сдвинется** (катализатор влияет лишь на скорость химических процессов, но не оказывает влияния на термодинамическое равновесие).

5. Структура γ-**Y**:



Система оценивания:

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Формула **A** – 3 балла, **X** – 1 балл, по 1 баллу за уравнения ***реакций 1-5***.	**9**
2.	Верный расчет теплоты образования **A**	**3**
3.	Вещество **Y** – 1 балл, исходный концентрации **X** и равновесная концентрация O_2 – по 1 баллу	**3**
4.	По 1 баллу за каждый верный аргументированный ответ Без обоснования – 0 баллов	**4**
5.	Структура γ-**Y**	**1**
	ИТОГО:	**20 баллов**

<u>Решение задачи 3</u> (автор: Иванов А.В.)

1. Проще всего начать решение с анализа качественных признаков. Раствор **Б** при взаимодействии с соляной кислотой изменяет окраску с желтой на оранжевую, а затем концентрированной серной кислоты, образуется кислотный оксид красного цвета. Эти признаки явно намекают на превращения хрома.

Из массовой доли свинца, данной в условии, легко устанавливается формула минерала **А** – $PbCrO_4$ (минерал **крокоит**):

ω(Pb) = $\frac{207\ г/моль}{(207+52+16\cdot4)\ г/моль}\cdot100\%$ = 64,09% – сходится с условием.

Газ, выделяющийся при нагревании вещества **В**, имеет плотность по гелию равную 11, значит молярная масса данного газа равна 44 (11·4 = 44 г/моль). Очевидно, что этот газ — оксид углерода (IV). Можно сделать вывод, что в веществе **В** содержался карбонат ион CO_3^{2-}. Также, по условию, в результате разложения **В** образовалась вода. Можно предположить, что в соединение входит гидроксид ион OH^-. Далее проведем расчет, опираясь на процентное содержание металла (свинца).

Пусть, формула соединения $Pb_x(CO_3)_y(OH)_z$

ω(Pb) = 80,144%

$$0.80144 = \frac{Ar(Pb)\cdot x}{Ar(Pb)\cdot x+M(CO_3)\cdot y+M(OH)\cdot z} = \frac{207{,}2\cdot x}{207{,}2\cdot x+60\cdot y+17\cdot z}$$

$$0.80144\cdot(207.2x + 60y + 17z) = 207.2x$$

$$166.058x + 48.0864y + 13.6245z = 207.2x$$

$$48.0864y + 13.6245z = 41.142x$$

Решение $x = 3$; $y = 2$; $z = 2$ удовлетворяет уравнению, следовательно, формула соединения $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ или $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ (вещество **В**).

При кипячении крокоита с карбонатом калия в качестве основных продуктов образуются основный карбонат свинца и хромат калия (K_2CrO_4 – **Б**). Понижение pH приводит к димеризации хромат анионов (**Д** – $K_2Cr_2O_7$), что легко можно подтвердить расчетом:

ω(K) = $\frac{39\cdot2\ г/моль}{(39\cdot2+52\cdot2+16\cdot7)\ г/моль}\cdot100\%$ = 26,53% – сходится с условием.

При дальнейшем подкислении в осадок выпадает оксид хрома (VI) (**Е** – CrO_3). Оксид хрома (VI) действительно способен воспламенять бензин при комнатной температуре.

Достаточно известный факт, что как подсластитель в древнем Риме использовался ацетат свинца, сладкий на вкус. Ацетат получили при реакции оксида с уксусной кислотой, следовательно, **Г** – оксид свинца PbO. При реакции с гипохлоритом натрия образуется оксид свинца (IV) PbO_2 (**Ж**) и хлорид натрия.

Диоксид свинца – сильнейший окислитель, способный окислять соединения марганца до высшей степени окисления. Марганцовая кислота имеет фиолетовый цвет и придаёт соответствующую окраску раствору. $HMnO_4$ – вещество **З**.

Итого:

А	**Б**	**В**	**Г**	**Д**	**Е**	**Ж**	**З**
$PbCrO_4$	K_2CrO_4	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	PbO	$K_2Cr_2O_7$	CrO_3	PbO_2	$HMnO_4$

2.

1) $3PbCrO_4 + 3K_2CO_3 + H_2O \rightarrow Pb_3(OH)_2(CO_3)_2\downarrow + 3K_2CrO_4 + CO_2\uparrow$
2) $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 \rightarrow 3PbO + 2CO_2 + H_2O$
3) $2K_2CrO_4 + 2HCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$
4) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$
5) $PbO + NaOCl \rightarrow PbO_2 + NaCl$
6) $5PbO_2 + 5MnSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2HMnO_4 + 2H_2O$

3. Свинцово-кислотный аккумулятор состоит из следующих основных частей:

- Катодный материал: диоксид свинца (PbO_2)
- Анодный материал: металлический свинец (Pb)
- Электролит: водный раствор серной кислоты (H_2SO_4)
- Корпус аккумулятора.

При погружении электродов (PbO_2 и Pb) в раствор электролита (H_2SO_4) между ними возникает разность потенциалов. Во время разряда происходит восстановление диоксида свинца на положительном электроде (катоде), и окисление свинца на отрицательном электроде (аноде):

на катоде: $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ (процесс восстановления) на аноде: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$ (процесс окисления)

При пропускании зарядного тока протекают обратные процессы.

Общая реакция, протекающая при разряде:

$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

А при заряде: $2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2$

4. Еще один способ получения марганцевой кислоты заключается в действии раствора серной кислоты на перманганат бария:

$Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HMnO_4$.

Примечание: допускаются другие верные варианты.

5. При пропускании через CrO_3 сухого тока хлороводорода образуется хлористый хромил:

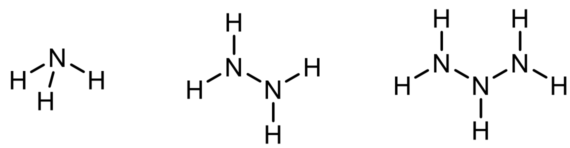
$CrO_3 + 2\ HCl \rightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$

Система оценивания:

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Вещества **А-Б**, **Г-Ж** – по 1 баллу, **В** – 2 балла. В случае отсутствия подтверждения расчетом и обоснования для веществ **А**, **В**, **Д** – 0 баллов. Верное название минерала – 1 балл.	**9**
2.	Уравнения реакций по 1 баллу	**6**
3.	Принцип работы – 1 балл, уравнения реакции – по 1 баллу.	**3**
4.	Верный способ получения – 1 балл.	**1**
5.	Верный ответ (формула или название) – 1 балл.	**1**
	ИТОГО:	**20 баллов**

<u>Решение задачи 4</u> (автор: Мещеряков Н.В.)

1. Начинаем с аммиака NH_3, далее будут N_2H_4 и N_3H_5.



2. Видно из первых трех соединений, что гомологическая разность равна NH, значит, поскольку первый член ряда – NH_3, то общая формула – N_nH_{n+2}.

Можно решить и по-другому. Каждый азот образует 3 связи, и суммарно будет $3n$ связей, из которых $2(n–1)$ потратятся на связи N-N (поскольку они образуют скелет молекулы из $(n–1)$ связи, и каждая учитывается 2 раза). Тогда останется $3n – 2(n–1) = n+2$ связей N-H, и столько же будет и водородов.

3. Представим, что триазан разложится на простые вещества (скорее всего так и будет из-за высокой энергии связи N≡N):

$$N_3H_5 = 1.5N_2 + 2.5H_2$$

$$Q = 1.5E(N \equiv N) + 2.5E(H-H) - 2E(N-N) - 5E(N-H)$$

$$Q = 1.5 \cdot 946 + 2.5 \cdot 436 - 2 \cdot 163 - 5 \cdot 388 = 243 \text{ кДж/моль}$$

4. Напишем уравнение сгорания гептила:

$$(CH_3)_2NNH_2 + 4O_2 = 2CO_2 + N_2 + 4H_2O$$

$$Q = 4E(C=O) + E(N \equiv N) + 8E(O-H) - 6E(C-H) - 2E(C-N) -$$
$$-E(N-N) - 2E(N-H) - 4E(O=O)$$

$$Q = 4 \cdot 743 + 946 + 8 \cdot 463 - 6 \cdot 412 - 2 \cdot 305 - 163 - 2 \cdot 388 - 4 \cdot 497 == 1613 \text{ кДж/моль}$$

$$E = Q\nu = \frac{Qm}{M} = \frac{1613 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1000 \text{ г}}{60 \text{ г/моль}} = 26.88 \text{ МДж}$$

Как видим из уравнения, при сгорании 1 моль гептила потратилось 4 моль газа, выделилось 7 моль газа. Тогда на 1 моль гептила добавочный объем соответствует 3 моль.

$$V = V_m \cdot 3\nu(\text{гептил}) = 22{,}4 \cdot 3 \cdot \frac{1000}{60} = 1120 \text{ л}$$

Система оценивания:

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Структурная формула каждого вещества – 2 балла. Брутто-формула – 1 балл.	**6**
2.	Вывод формулы – 4 балла. Формула без вывода – 1 балл.	**4**
3.	Уравнение реакции – 1 балл. Расчет – 3 балла.	**4**
4.	Уравнение реакции – 1 балл. Расчет на 1 моль – 2 балла. Суммарная энергия – 1 балл. Объем – 2 балла.	**6**
	ИТОГО:	**20 баллов**

<u>Решение задачи 5</u> (автор: Саватейкин Я.М.)

1. Выразите концентрационную константу равновесия (K_C) через K_p и рассчитайте значение K_C для этой реакции при 298 К.

Для реакции синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Согласно закону Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT; p = \frac{n}{V}RT = CRT$$

Запишем K_p и K_C:

$$K_p = \frac{p_{\mathrm{NH_3}}^2}{p_{\mathrm{N_2}}p_{\mathrm{H_2}}^3}$$

$$K_C = \frac{C_{\mathrm{NH_3}}^2}{C_{\mathrm{N_2}}C_{\mathrm{H_2}}^3}$$

Подставим выраженные через концентрации давления:

$$K_p = \frac{C_{\mathrm{NH_3}}^2 \cdot (RT)^2}{C_{\mathrm{N_2}} \cdot (RT) \cdot C_{\mathrm{H_2}}^3 \cdot (RT)^3} = \frac{C_{\mathrm{NH_3}}^2}{C_{\mathrm{N_2}}C_{\mathrm{H_2}}^3} \cdot (RT)^{2-3-1} = K_c \cdot (RT)^{-2}$$

Выражая K_C, получаем:

$$K_C = K_p(RT)^2$$

Поскольку давление везде выражается в барах, то $R = 0.08314 \frac{\text{л}\cdot\text{бар}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$:

$$K_C = K_p \cdot (RT)^2 = 5.6 \cdot 10^{-7} \cdot (0.08314 \cdot 298)^2 = 3.437 \cdot 10^{-4}$$

Ответ:

$K_C = K_p(RT)^2$, $K_C \approx 3.44 \cdot 10^{-4}$

2. Расчёт объёмной доли (φ) аммиака в равновесной смеси при 298 К

Пусть к моменту наступления равновесия прореагировало x моль N_2. Составим таблицу:

Вещество	Исходное количество, моль	Изменение, моль	Равновесное количество, моль	Равновесная концентрация, моль/л
N_2	1	$-x$	$1-x$	$(1-x)/10$
H_2	3	$-3x$	$3-3x$	$(3-3x)/10$
NH_3	0	$+2x$	$2x$	$2\,x/10 = x/5$

Запишем выражение для **концентрационной** константы равновесия K_C:

$$K_C = \frac{[\mathrm{N}H_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Подставим равновесные концентрации:

$$K_C = \frac{(x/5)^2}{((1-x)/10) \cdot ((3-3x)/10)^3} = \frac{400 \cdot x^2}{27 \cdot (1-x)^4}$$

Мы знаем, что $K_C \approx 3.44 \cdot 10^{-4}$. Это очень маленькое число, что говорит о том, что равновесие сильно смещено в сторону реагентов. Следовательно, x будет очень малой величиной, и мы можем сделать предположение, что $(1-x) \approx 1$ и $(3-3x) \approx 3$:

$$K_C \approx \frac{[\mathrm{N}H_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \approx \frac{(x/5)^2}{((1)/10) \cdot (3/10)^3} = \frac{x^2 \cdot 400}{27}$$

Теперь приравниваем к известному значению K_C:

$$\frac{400 \cdot x^2}{27} = 3.44 \cdot 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{\frac{3.44 \cdot 10^{-4} \cdot 27}{400}} \approx 0.004819\text{моль}$$

Теперь найдём равновесные количества веществ:

$$n_{NH_3} = 2x = 2 \cdot 0.004819 = 0.009638 \text{ моль}$$

$$n_{N_2} = 1 - x \approx 1 - 0.004819 = 0.995181 \text{ моль}$$

$$n_{H_2} = 3 - 3x \approx 3 - 0.014457 = 2.985543 \text{ моль}$$

Общее количество вещества в равновесной смеси:

$$n_{\text{общ}} = 0.009638 + 0.995181 + 2.985543 = 3.990362 \text{ моль}$$

Объёмная доля аммиака (φ) численно равна его мольной доле, так как все газы в смеси идеальные и находятся при одинаковых T и P.

$$\varphi(NH_3) = \frac{n_{NH_3}}{n_{\text{смеси}}} = \frac{0.009638}{3.990362} \approx 0.002415$$

Ответ:

$\varphi(NH_3) \approx 0.0024$ или 0.24%

3. Расчёт константы равновесия K_p при 500 К

Используем уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RTlnK_p$$

В состоянии равновесия $\Delta_r G = 0$:

$$\Delta_r G^\circ = -RTlnK_p$$

Запишем изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

Приравняем обе части уравнений:

$$-RTlnK_p = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

Запишем это уравнение для двух температур ($T_1 = 298$ К и $T_2 = 500$ К), поделим обе части уравнения на RT_i и вычтем одно из другого, чтобы исключить энтропию:

$$lnK_{p2} - lnK_{p1} = \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) - \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

$$ln\left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Подставим известные значения:

$$ln\left(\frac{K_{p2}}{5.6 \cdot 10^{-7}}\right) = \frac{-46110}{8.314} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500}\right) \approx (-5546.7) \cdot 0.001356 \approx -7.520$$

$$\frac{K_{p2}}{5.6 \cdot 10^{-7}} = e^{-7.520} \approx 5.4 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{p2} = 5.6 \cdot 10^{-7} \cdot 5.4 \cdot 10^{-4} = 3.024 \cdot 10^{-10}$$

Ответ: $K_p(500\text{К}) \approx 3.02 \cdot 10^{-10}$

Система оценивания:

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Вывод формулы связи K_C и K_p – 4 балла, численный	**7**

	расчет K_C – 3 балла.	
2.	Составление таблицы материального баланса или же верная запись уравнения для расчета прореагировавшего количества через константу – 2 балла, расчёт объёмной (мольной) доли – 4 балла.	**6**
3.	Численный расчёт $K_p(500K)$ – 7 баллов.	**7**
	Сумма:	**20**