

## Решения

## Задание 1

Борнит — минерал, состоящий из сульфидов меди(I) и (II) и железа(II). Назван в честь австрийского минералога И. Борна. Устаревшие синонимы — «колчедан пёстрый медный», «пурпур медный». Химический состав непостоянен и колеблется в значительных пределах.

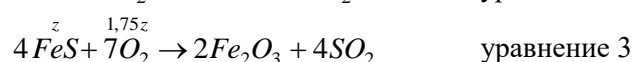
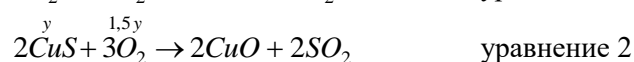
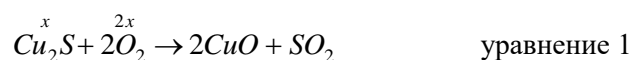
Образец руды, содержащей борнит и примеси в виде пустой породы, массой 100 г подвергли обжигу в токе воздуха. При этом израсходовалось 133 л (н.у.) воздуха, а общий тепловой эффект процесса составил 341,45 кДж.

Известно, что при сгорании 1 моль  $Cu_2S$  выделяется 541 кДж, 1 моль  $CuS$  – 406 кДж, 1 моль  $FeS$  – 608 кДж. Общая масса атомов металлов в борните в 3,019 раз больше массы атомов серы.

Определите процентное содержание (массовые доли) всех сульфидов и примеси, входящих в состав образца.

Объемную долю кислорода в воздухе примите 20%. Молярную массу меди принять 64 г/моль, железа – 56 г/моль, серы – 32 г/моль.

## Решение



Обозначим количества входящих в борнит сульфидов через  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

Общее количество кислорода, затраченного на сгорание:

$$v(O_2) = \frac{V_{\text{возд}} \cdot \varphi(O_2)}{V_m} = \frac{133 \cdot 0,2}{22,4} = 1,1875$$

Составляем первое уравнение системы:

$$2x + 1,5y + 1,75z = 1,1875$$

Выражая через переменные тепловые эффекты сгорания каждого из сульфидов, получаем выражение для общего теплового эффекта процесса и второе уравнение системы:

$$541x + 406y + 608z = 341,45$$

Учитывая соотношение масс металлов и серы в борните, выражаем через переменные массы атомов каждого из металлов и атомов серы и составляем третье уравнение системы:

$$\frac{128x + 64y + 56z}{32(x + y + z)} = 3,019$$

Решаем систему из трех уравнений и получаем  $x = 0,35$ ;  $y = 0,15$ ;  $z = 0,15$ .

Находим массы и массовые доли каждого из сульфидов и пустой породы в образце:

$$m(Cu_2S) = 0,35 \cdot 160 = 56g; \quad \omega(Cu_2S) = 56\%$$

$$m(CuS) = 0,15 \cdot 96 = 14,4g; \quad \omega(CuS) = 14,4\%$$

$$m(FeS) = 0,15 \cdot 88 = 13,2g; \quad \omega(FeS) = 13,2\%$$

$$m(\text{пуст.породы}) = 100 - 56 - 14,4 - 13,2 = 16,4g; \quad \omega(\text{пуст.породы}) = 16,4\%$$

## Система оценивания:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. За каждое уравнение сгорания по 1 баллу                        | 3 балла   |
| 2. За составление каждого из уравнений системы (по 1,5 балла)     | 4,5 балла |
| 3. Решение системы уравнений                                      | 1,5 балла |
| 4. Расчет масс и массовых долей входящих в состав образца веществ | 1 балл    |

Всего 10 баллов

## Задание 2

Даны три кристаллические соли: нитрат серебра, нитрат свинца и карбонат кальция.

Две из них смешали и смесь прокалили до прекращения изменения массы. Третью соль, масса которой была равна массе смеси первых двух, также прокалили.

Плотность смеси газов, образовавшейся при прокаливании смеси солей оказалась равна плотности смеси газов, которые получились при прокаливании отдельной соли.

После прокаливании все газы были собраны в один сосуд. Все измерения проводили в одинаковых условиях.

Найдите объёмные доли газов в этом сосуде.

### Решение

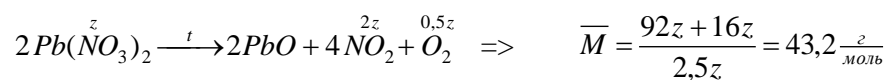
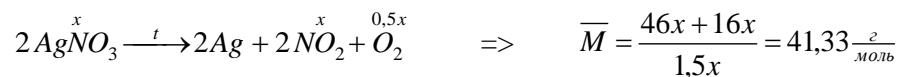
Из условия видно, что отдельной солью не может быть карбонат кальция – при его прокаливании не выделяется смесь газов.

Значит, одной из двух солей, которые смешали, был  $\text{CaCO}_3$ , а второй – один из двух нитратов.

Чтобы понять, какой из них, определим среднюю молярную массу смеси газов, которая выделяется при их прокаливании: если равны относительные плотности газов при одинаковых условиях, то равны и их молярные массы (если смесь газов – то средняя молярная масса смеси).

Для того, чтобы средняя молярная масса смеси газов, полученная при прокаливании одного вещества, была равна средней молярной массе газов, полученной при прокаливании смеси, необходимо, чтобы первая имела промежуточное значение между молярной массой углекислого газа, который получается при прокаливании карбоната и средней молярной массой газов, полученных при прокаливании неизвестного нитрата.

Пусть  $\nu(\text{AgNO}_3) = x$  моль,  $\nu(\text{CaCO}_3) = y$  моль,  $\nu(\text{Pb(NO}_3)_2) = z$  моль.



Итак, промежуточное значение имеет средняя молярная масса газовой смеси, полученная при прокаливании нитрата свинца, следовательно, нитрат свинца – это отдельная соль, а в смеси был нитрат серебра.

Тогда составляем уравнение для определения средней молярной массы смеси газов, полученной при прокаливании смеси солей:

$$\overline{M} = \frac{46x + 16x + 44y}{1,5x + y} = 43,2 \frac{z}{\text{моль}}$$

После упрощения получаем  $y = 3,5x$

По условию, масса отдельной соли равна массе смеси солей. То есть масса нитрата свинца равна массе смеси нитрата серебра и карбоната кальция:

$$170x + 100y = 331z$$

Учитывая, что  $y = 3,5x$  получаем  $170x + 100 \cdot 3,5x = 331z$

$$520x = 331z, \text{ то есть } z = 1,57x$$

Пусть  $x = 1$  моль, тогда  $y = 3,5$  моль, а  $z = 1,57$  моль.

Количества газов в сосуде:

$$\nu(\text{O}_2) = 0,5x + 0,5z = 1,285 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CO}_2) = y = 3,5 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NO}_2) = x + 2z = 4,14 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{общ}} = 1,285 + 3,5 + 4,14 = 8,925 \text{ моль}$$

Для газов, находящихся в одинаковых условиях, объёмные и мольные доли одинаковы:

$$\varphi(\text{O}_2) = \chi(\text{O}_2) = \frac{1,285}{8,925} = 0,144 \text{ или } 14,4\%$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = \chi(\text{CO}_2) = \frac{3,5}{8,925} = 0,392 \text{ или } 39,2\%$$

$$\varphi(\text{NO}_2) = \chi(\text{NO}_2) = \frac{4,14}{8,925} = 0,464 \text{ или } 46,4\%$$

### Система оценивания:

1. Составлены уравнения реакций (по 0,5 балла за каждое) 1,5 балла
2. Сделан вывод, что карбонат кальция входит в смесь, а не является отдельной солью, определены нитрат, входящий в состав смеси, и нитрат, являющийся отдельной солью (по 0,5 балла за каждый пункт) 1,5 балла
3. Расчет молярных масс газа и смеси газов (по 0,5 балла) 1,5 балла

- |  |           |
|--|-----------|
| 4. Составлено уравнение и определено соотношение x:y | 2 балла   |
| 5. Составлено уравнение и определено соотношение x:z | 2 балла   |
| 6. Расчет объемных долей газов (по 0,5 балла)        | 1,5 балла |

Всего 10 баллов

### Задание 3

Эквимольную смесь оксида азота (II) и кислорода под давлением и при температуре 25°C поместили в реакционный сосуд объемом 10 л. Давление в сосуде составило 123,819 кПа.

Через некоторое время в смеси образовался оксид азота (IV) количеством 0,1 моль. И на этот момент времени скорость прямой реакции, измеренная по кислороду, была в два раза больше обратной скорости реакции, измеренной по оксиду азота (IV).

Известно, что скорость прямой реакции прямо пропорциональна концентрации оксида азота (II) и не зависит от концентрации кислорода, а скорость обратной реакции прямо пропорциональна концентрации оксида азота (IV).

Определите концентрации веществ в смеси после достижения системой равновесия.

Изменением давления в процессе реакции пренебречь.

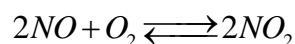
#### Решение

Общее количество газов в сосуде:

$$\nu_{\text{общ}} = \frac{pV}{RT} = \frac{123,819 \text{ кПа} \cdot 10 \text{ л}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 0,5 \text{ моль}$$

Так как смесь эквимольная, то

$$\nu_{\text{исх}}(\text{NO}) = \nu_{\text{исх}}(\text{O}_2) = 0,25 \text{ моль}$$



	NO	O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Исх	0,25	0,25	
Изр	0,1	0,05	0,1
ост	0,15	0,2	0,1
С <sub>м</sub>	0,015	0,02	0,01

Выразим обе скорости – прямую и обратную – через диоксид азота:

$$\bar{V}(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \bar{V}(\text{NO}_2) = 2\bar{V}(\text{NO})$$

$$\bar{V}(\text{NO}_2) = 4\bar{V}(\text{NO})$$

Так как по условию

$$\bar{V} = \bar{k} \cdot C(\text{NO}), \text{ а } \bar{V} = \bar{k} \cdot C(\text{NO}_2), \text{ то}$$

$$\bar{V} = 0,015\bar{k}, \text{ а } \bar{V} = 0,01\bar{k}$$

Тогда

$$0,015\bar{k} = 4 \cdot 0,01\bar{k}$$

$$\bar{k} = 2,67\bar{k}$$

Пусть к моменту наступления равновесия прореагировало еще x моль NO<sub>2</sub>, тогда

$$[\text{NO}_2] = \frac{0,1+x}{10} = 0,01+x$$

$$[\text{NO}] = \frac{0,15-x}{10} = 0,015-0,1x \quad [\text{моль/л}]$$

$$[\text{O}_2] = \frac{0,2-0,5x}{10} = 0,02-0,05x$$

В равновесии  $\bar{V}' = \bar{V}'$

$$\bar{V}' = \bar{k} \cdot C'(\text{NO}) = \bar{k}(0,015-0,1x)$$

$$\bar{V}' = \bar{k} \cdot C'(\text{NO}_2) = \bar{k}(0,01+0,1x)$$

$$2,67\bar{k}(0,015-0,1x) = \bar{k}(0,01+0,1x)$$

$$x = 0,0819$$

Равновесные концентрации:

$$[NO_2] = 0,01 + 0,1 \cdot 0,0819 = 0,01819 \approx 0,0182 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$[NO] = 0,015 - 0,1 \cdot 0,0819 = 0,00681 \approx 0,0068 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$[O_2] = 0,02 - 0,05 \cdot 0,0819 = 0,0159 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

**Система оценивания:**

- |  |         |
|--|---------|
| 1. Определение исходных количеств газов в смеси  | 2 балла |
| 2. Определение концентраций компонентов в смеси через некоторое время после начала реакции | 2 балла |
| 3. Установление соотношения констант прямой и обратной реакции                             | 3 балла |
| 4. Установление состава равновесной смеси и расчет равновесных концентраций компонентов    | 3 балла |

Всего 10 баллов

#### Задание 4

К смеси неорганических калиевых солей, состоящей из 16 г соли **А** и 59,5 г соли **Б**, в состав которых входит один и тот же неметалл **Г**, но в разных степенях окисления, добавили 294 г 10%-ного раствора серной кислоты. По окончании реакции на дне колбы выделилось простое жидкое (н.у.) неорганическое вещество **Д**.

Половину полученного вещества **Д** и 5,6 г железных опилок поместили в автоклав и нагрели при 180 °С, при этом образовалась соль **Е**. Соль **Е** смешали с органическим веществом **Ж** массой 15,9 г, молекулярная формула которого  $C_8H_{10}$ , полученную суспензию охладили и при интенсивном перемешивании в неё медленно добавили всё оставшееся вещество **Д**.

По окончании выделения газа в реакционную смесь добавили избыток воды, нижний органический слой отделили и перегнали. В качестве продуктов реакции получили два жидких органических вещества **З** и **И** в соотношении 9:1, отличающиеся друг от друга температурой кипения, но имеющие одинаковый элементный состав.

Известно, что при каталитическом окислении вещества **Ж** в промышленности получают твердое бесцветное вещество **Л** состава  $C_8H_4O_3$ , применяемое в синтезе известного флуоресцирующего красителя, в щелочной среде имеющего желто-зеленую окраску.

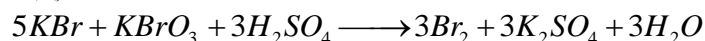
Задание

1. Напишите уравнения всех описанных протекающих реакций. Определите массу полученного вещества **З**.
2. Напишите уравнение реакции взаимодействия на свету вещества **З** с двукратным молярным избытком брома.
3. Напишите уравнение реакции взаимодействия вещества **Л** с аммиаком при нагревании.
4. Напишите уравнение реакции взаимодействия вещества **З** с фенолятом калия при нагревании.

**Решение**

Жидкое неорганическое вещество **Д** –  $Br_2$ , один и тот же неметалл **Г** в разных степенях окисления **Вг**.

$5KBr + 3H_2SO_4 + KBrO_3 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$  (уравнение получения вещества **Д**)



(соль **А**) (соль **Б**) (вещество **Д**)

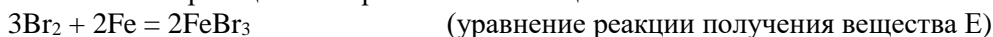
$$n KBr = 59,5/119 = 0,5 \text{ моль}$$

$$n H_2SO_4 = 294 \text{ г} \times 0,1/98 = 0,3 \text{ моль}$$

$$n KBrO_3 = 16,7/167 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n Br_2 = n H_2SO_4 = 0,3 \text{ моль}$$

Количество вещества брома после разделения на две части:  $0,3 \text{ моль}/2 = 0,15 \text{ моль}$  – такое количество пошло на реакцию и с органическим веществом и с железом.



(соль **Е**)

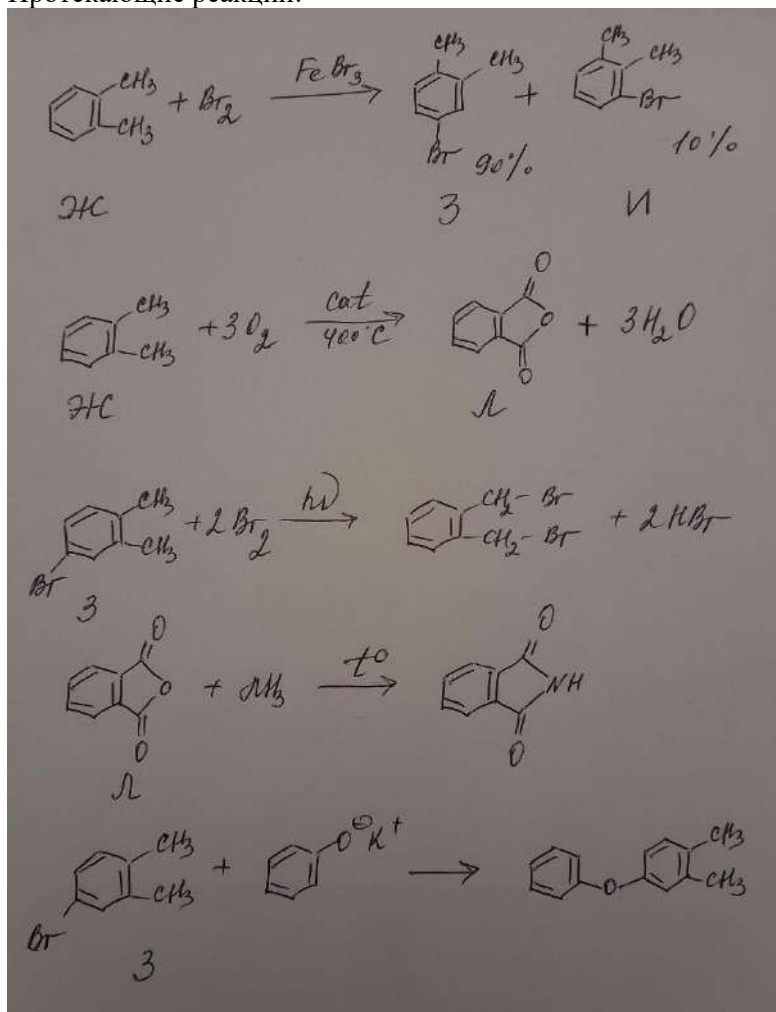
Если вступило в реакцию 0,15 моль брома, то по уравнению реакции образовалось  $0,15 \times 2/3 = 0,1$  моль бромида железа (III), и было израсходовано 0,1 моль металлического железа (избытка или недостатка реагентов нет).

Брутто-формуле вещества Ж  $C_8H_{10}$ , подвергнутого бромированию в условиях электрофильного замещения соответствуют ксилолы. Если бы это был пара-ксилол, то продукт бромирования в ядро только один, если бы был мета-ксилол, то продуктов бромирования в ядро было бы два, но при окислении нельзя было бы получить фталевый ангидрид с брутто-формулой  $C_8H_4O_3$ . Поэтому вещество Ж это орто-ксилол. При окислении орто-ксилола кислородом воздуха при нагревании и в присутствии катализатора получают фталевый ангидрид (вещество Л), который является реагентом в синтезе флуоресцеина.

При бромировании орто-ксилола при катализе бромидом железа образуется два продукта: основной (90%) 3,4-диметилбромбензол и (10%) 2,3-диметилбромбензол. В реакции галогенирования при катализе кислотами Льюиса необходимы каталитические, а не эквимольные количества кислоты Льюиса, поэтому количество катализатора (его избыток или недостаток не важны).

n (о-ксилола):  $15,9/106 = 0,15$  моль, то есть избытка или недостатка нет, соответственно масса вещества З, которого в смеси изомеров 90% (так как количество изомеров 9:1) =  $0,15 \text{ моль} \times 185 \text{ г*моль} \times 0,9 = 24,98 \text{ г}$  (масса вещества З).

Протекающие реакции:



### Критерии оценивания

- За написание уравнения получения вещества Д – 2,5 балла
- За написание уравнения реакции получения соли Е - 0,5 балла
- За написание реакции вещества Ж с веществом Д в присутствии соли Е – 2 балла
- За написание реакции получения вещества Л – 1 балл
- За определение массы вещества З – 1 балл
- За написание реакции вещества З с бромом на свету – 1 балл
- За написание реакции вещества Л с аммиаком – 1 балл
- За написание реакции взаимодействия вещества З с фенолятом калия – 1 балл
- Итого 10 баллов

### Задание 5

Бесцветное кристаллическое органическое вещество **А** с характерным запахом является крупнотоннажным промышленным продуктом. Удобный и экономичный промышленный способ получения вещества **А** был разработан советскими химиками в 1940-х гг., который состоит в следующем: вещество **Б** (давнее название данному методу) окисляют кислородом воздуха в соединение **В**. Далее вещество **В** подвергают гидролизу 0,1% раствором серной кислоты, в результате чего образуются органические вещества **А** и **Г**.

Известно, что при сгорании в кислороде вещества **В** массой 15,2 г образуется 20,16 л (н.у.) углекислого газа и 10,8 г воды.

#### Задание

1. Напишите уравнения реакций получения веществ **А**, **В**, **Г**.
2. Определите формулу вещества **В**, подтвердив расчетом.
3. Напишите уравнения реакций получения вещества **Б** в лаборатории при атмосферном давлении и в промышленности.
4. Приведите не менее двух качественных реакций на вещество **А**.
5. Приведите одно из возможных уравнений химической реакции, ведущей к образованию вещества **Д**, ответственного за изменение окраски вещества **А** при его хранении в негерметичной емкости.
6. Приведите уравнение реакции получения сложного эфира **Е** из вещества **А**.
7. Напишите реакцию, протекающую при нагревании вещества **А** с цинковой пылью.
8. Напишите реакцию взаимодействия натриевой соли вещества **А** с углекислым газом при нагревании и повышенном давлении.

#### **Решение**

Под описание процесса синтеза вещества **А** и под его физические свойства подходит фенол. Вещество **А** – фенол.

Действительно, промышленный способ получения фенола разработан советскими химиками под руководством П.Г. Сергеева в 1942 г. Вначале вещество **Б** – кумол (давний название способу) окисляют кислородом воздуха до гидропероксида изопропилбензола (вещество **В**), который затем разлагают разбавленной серной кислотой с получением фенола и ацетона (вещество **Г**). Схема синтеза фенола и все описанные реакции приведены ниже.

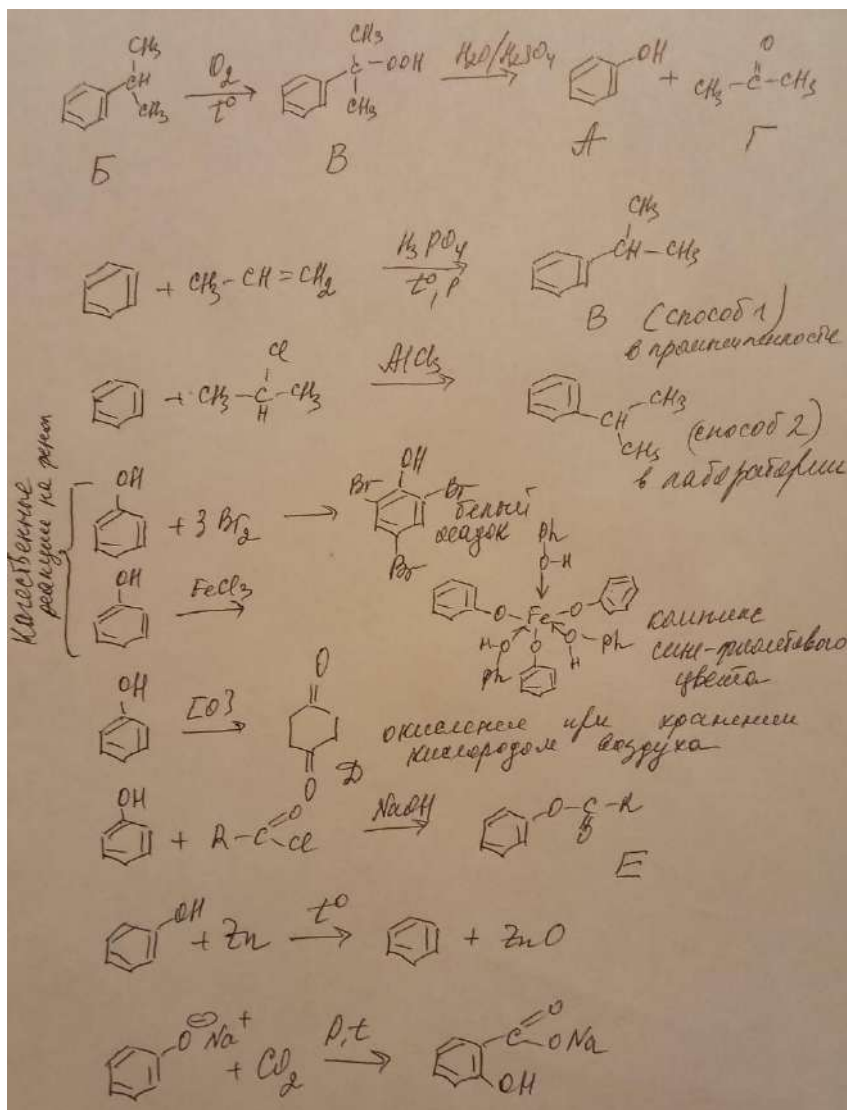
Сгорание гидропероксида изопропилбензола ведет к образованию углекислого газа и воды.

Количество вещества **В**:

$15,2/152 = 0,1$  моль. По уравнению реакции при сжигании 0,1 моль фенола образуется 0,9 моль углекислого газа (20,16 л) и 0,6 моль (10,8 г) воды. Соответствует данным, приведенным в условии задачи, значит вещество **В** – гидропероксид изопропилбензола, что говорит о верном предположении о том, что вещество **А** – фенол.

В промышленности кумол получают из бензола и пропилена при катализе фосфорной кислотой, а в лаборатории можно получить алкилированием бензола в присутствии кислот Льюиса изопропилгалоненидом или *n*-пропилгалогенидом. Качественная реакция на фенол – взаимодействие с бромной водой, в результате которой выпадает осадок бесцветного трибромфенола, и реакция с хлоридом железа (III), с образованием сине-фиолетового окрашивания (принимаются любые описанные качественные реакции на фенол). При хранении фенола на воздухе происходит его окисление с образованием бензохинона – вещество **Д**. Сложные эфиры из фенола можно получить только при ацилировании их в присутствии основания хлорангидами или ангидридами кислот. Реакция этерификации с кислотами и фенолом не протекает. Принимается любой сложный эфир (вещество **Е**), полученный с использованием хлорангида или ангидрида кислот. При перегонке фенола с цинковой пылью происходит восстановление фенола до бензола. При взаимодействии фенолята натрия с углекислым газом при повышенном давлении образуется натриевая соль салициловой кислоты (принимаются ответ салициловая кислота, но со снижением на 0,5 балла).

Уравнения протекающих реакций, приведены ниже:



### Критерии оценивания

За написание уравнения реакции получения вещества В – 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества А из В - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества Б - по 0,5 баллов за каждый метод (всего 1 балл)

За вычисление формулы вещества В – 1 балл

За написание качественной реакции – по 0,5 балла за каждую реакцию, итого 1 балл

За написание реакции образования вещества Д – 1 балл

За написание реакции образования сложного эфира Е – 1 балл

За написание реакции вещества А с цинковой пылью – 1,5 балла

За написание реакции натриевой соли вещества А с углекислым газом – 1,5 балла.

Итого 10 баллов

## Решения

## Задание 1

Полиметаллическая руда, найденная в Джекказганском месторождении, содержит сульфиды меди (II), железа (II) и цинка, а также пустую породу в виде силикатов.

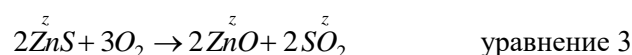
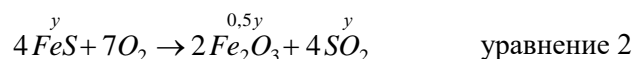
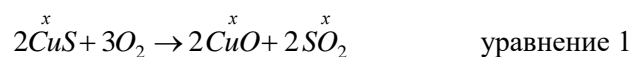
Образец руды массой 100 г сожгли в токе кислорода. При этом образовался твердый остаток и выделился сернистый газ объемом 22,4 л (н.у.). Общий тепловой эффект процесса сгорания составил 354,15 кДж.

Известно, что при сгорании 1 моль CuS выделяется 406 кДж, 1 моль FeS – 608 кДж, 1 моль ZnS – 221,5 кДж. По сравнению с исходной массой образца, масса твердого остатка после сгорания уменьшилась на 14,4 г.

Определите процентное содержание (массовые доли) всех сульфидов и примеси, входящих в состав образца.

Молярную массу меди принять 64 г/моль, цинка – 65 г/моль, железа – 56 г/моль.

## Решение



Обозначим количества входящих в состав руды сульфидов через  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

Общее количество сернистого газа, выделившегося при сгорании:

$$\nu(\text{SO}_2) = \frac{V(\text{SO}_2)}{V_m} = 1 \text{ моль}$$

Составляем первое уравнение системы:

$$x + y + z = 1$$

Выражая через переменные тепловые эффекты сгорания каждого из сульфидов, получаем выражение для общего теплового эффекта процесса и второе уравнение системы:

$$406x + 608y + 221,5z = 354,15$$

Уменьшение массы твердого остатка произошло вследствие того, что более тяжелая сера была замещена более легким кислородом в составе твердого остатка, тогда:

$$32(x + y + z) - 16(x + 1,5y + z) = 14,4$$

Решаем систему из трех уравнений и получаем  $x = 0,3$ ;  $y = 0,2$ ;  $z = 0,5$ .

Находим массы и массовые доли каждого из сульфидов и пустой породы в образце:

$$m(\text{CuS}) = 0,3 \cdot 96 = 28,8 \text{ г}; \quad \omega(\text{CuS}) = 28,8\%$$

$$m(\text{FeS}) = 0,2 \cdot 88 = 17,6 \text{ г}; \quad \omega(\text{FeS}) = 17,6\%$$

$$m(\text{ZnS}) = 0,5 \cdot 97 = 48,5 \text{ г}; \quad \omega(\text{ZnS}) = 48,5\%$$

$$m(\text{пуст.породы}) = 100 - 28,8 - 17,6 - 48,5 = 5,1 \text{ г}; \quad \omega(\text{пуст.породы}) = 5,1\%$$

## Система оценивания:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. За каждое уравнение сгорания по 1 баллу                        | 3 балла   |
| 2. За составление каждого из уравнений системы (по 1,5 балла)     | 4,5 балла |
| 3. Решение системы уравнений                                      | 1,5 балла |
| 4. Расчет масс и массовых долей входящих в состав образца веществ | 1 балл    |

Всего 10 баллов

## Задание 2

В лаборатории после проведения серии анализов остались растворы трех нитратов – железа (II), марганца (II) и цинка.

Два из трех растворов слили в одну склянку, осторожно выпарили и твердый остаток прокалили до прекращения изменения массы. С раствором третьей соли проделали то же самое.

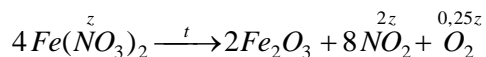
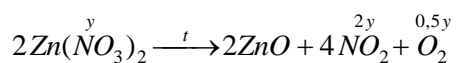
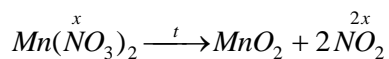
Объемы газов, образовавшихся при разложении смеси солей и при разложении отдельной соли, оказались равны. Плотность смеси газов, образовавшихся при разложении смеси солей, оказалась равна плотности смеси газов, образовавшихся при разложении отдельной соли.



Определите, как соотносятся между собой объемы исходных растворов трех солей, если исходные молярные концентрации солей в растворах были одинаковые.

Все манипуляции с выпариванием растворов проводились в атмосфере азота.

### Решение



$$M = 46 \frac{z}{\text{моль}}$$

$$\bar{M} = \frac{92y + 16y}{2,5y} = 43,2 \frac{z}{\text{моль}}$$

$$\bar{M} = \frac{92z + 8z}{2,25z} = 44,44 \frac{z}{\text{моль}}$$

Уже из условия задачи понятно, что отдельной солью не может быть нитрат марганца, так как в его случае выделяется не смесь газов, а только диоксид азота. Значит, нитрат марганца входит в состав смеси солей.

А также в условии сказано, что относительные плотности выделившихся газов – при разложении смеси и отдельной соли – равны, а это может быть только в том случае, когда средняя молярная масса газов, выделившихся при разложении отдельной соли находится в диапазоне между молярными массами газов, образовавшихся при разложении каждой из солей, входящих в состав смеси.

Таким образом, в состав смеси входят нитраты марганца и цинка, а нитрат железа (II) является отдельной солью.

Составляем уравнение для определения средней молярной массы смеси газов, полученной при прокаливании смеси солей:

$$\bar{M} = \frac{46x + 46y + 16y}{2x + 2,5y} = 44,44 \frac{z}{\text{моль}}$$

Упрощаем выражение и получаем  $x = y$

Так как объемы газов, образовавшихся при разложении смеси солей и при разложении отдельной соли, равны, то равны и количества этих газов. Тогда

$$2x + 2,5y = 2,25z$$

Учитывая  $x = y$ , получаем  $4,5x = 2,25z$  или  $z = 2x$

Так как исходные молярные концентрации солей в растворах были одинаковые, значит, объем раствора нитрата железа (II) был в 2 раза больше, чем объем исходного раствора каждой из солей.

То есть  $V(Zn(NO_3)_2) : V(Mn(NO_3)_2) : V(Fe(NO_3)_2) = 1 : 1 : 2$

### Система оценивания:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Составлены уравнения реакций (за разложение нитратов марганца и железа по 1 баллу, цинка – 0,5 балла)  | 2,5 балла |
| 2. Сделан вывод, что нитрат марганца входит в смесь, а не является отдельной солью, определены нитрат, входящий в состав смеси, и нитрат, являющийся отдельной солью (по 0,5 балла за каждый пункт) | 1,5 балла |
| 3. Расчет молярных масс газа и смеси газов (по 0,5 балла)   | 1,5 балла |
| 4. Составлено уравнение и определено соотношение $x:y$  | 2 балла   |
| 5. Составлено уравнение и определено соотношение $x:z$  | 1,5 балла |
| 6. Расчет объемных соотношений растворов  | 1 балл    |

Всего 10 баллов

### Задание 3

Безводную уксусную кислоту растворили в этиловом спирте и получили раствор объемом 1 л, плотностью 0,8 г/мл, массовая доля кислоты в котором составила 2,25%.

В раствор добавили каталитическое количество серной кислоты и нагрели до 40°C. В некоторый момент времени концентрация образовавшегося эфира стала равна 0,1М, а скорость прямой реакции в пять раз превышала скорость обратной.

Через некоторое время в системе при 40°C установилось равновесие. Тогда температуру подняли до 60°C. И когда при повышенной температуре тоже установилось равновесие, температурный коэффициент прямой реакции был равен трем, а обратной – 2,45.

Определите равновесные концентрации компонентов системы при 60°C, если известно, что скорость прямой реакции прямо пропорциональна концентрации уксусной кислоты и не зависит от концентрации

спирта, а скорость обратной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций сложного эфира и воды.

Изменениями объема раствора пренебречь.

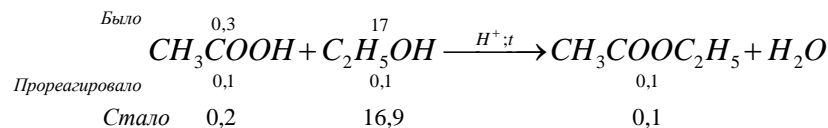
**Решение**

Масса приготовленного раствора равна 800 г.

Масса уксусной кислоты:  $m(CH_3COOH) = 0,0225 \cdot 800 = 18g$

$\nu_{исх}(CH_3COOH) = 18 / 60 = 0,3 \text{ моль}$

$\nu_{исх}(C_2H_5OH) = \frac{800 - 18}{46} = 17 \text{ моль}$



Скорость реакции в определенный момент времени  $V_\tau$

$$\bar{V}_\tau = 5\bar{V}'_\tau$$

$$\bar{V}_\tau = \bar{k}_{40^0} \cdot C(CH_3COOH) = \bar{k}_{40^0} \cdot 0,2$$

$$\bar{V}'_\tau = \bar{k}_{40^0} \cdot C(CH_3COOC_2H_5) \cdot C(H_2O) = \bar{k}_{40^0} \cdot 0,1^2$$

$$\bar{k}_{40^0} \cdot 0,2 = 5\bar{k}_{40^0} \cdot 0,1^2$$

$$\bar{k}_{40^0} = 0,25\bar{k}_{40^0}$$

Пусть до достижения равновесия при 40°C образовалось еще x моль/л эфира, тогда равновесные концентрации компонентов будут:

$$[CH_3COOH]_{40^0} = 0,2 - x$$

$$[C_2H_5OH]_{40^0} = 16,9 - x$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{40^0} = 0,1 + x \quad [\text{моль/л}]$$

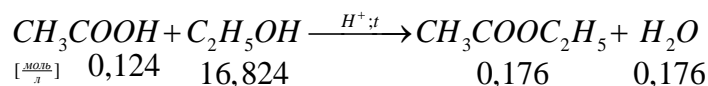
$$[H_2O]_{40^0} = 0,1 + x$$

Тогда если  $\bar{V}_{40^0} = \bar{V}'_{40^0}$ , то

$$0,25\bar{k}_{40^0} (0,2 - x) = \bar{k}_{40^0} (0,1 + x)(0,1 + x)$$

$$x = 0,076$$

И в равновесии при 40°C находится:



При нагревании до 60°C:

$$\frac{\bar{k}_{60^0}}{\bar{k}_{40^0}} = 3^{\frac{60-40}{10}} = 9 \quad \text{или} \quad \frac{\bar{k}_{60^0}}{0,25\bar{k}_{40^0}} = 9 \Rightarrow \bar{k}_{60^0} = 2,25\bar{k}_{40^0}$$

$$\frac{\bar{k}_{60^0}}{\bar{k}_{40^0}} = 2,45^{\frac{60-40}{10}} = 6 \Rightarrow \bar{k}_{60^0} = 6\bar{k}_{40^0}$$

В равновесии при 60°C  $\bar{V}_{60^0} = \bar{V}'_{60^0}$  и еще образовалось y моль/л эфира, тогда равновесные концентрации компонентов будут:

$$[CH_3COOH]_{60^0} = 0,124 - y$$

$$[C_2H_5OH]_{60^0} = 16,824 - y$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{60^0} = 0,176 + y \quad [\text{моль/л}]$$

$$[H_2O]_{60^0} = 0,176 + y$$

Следовательно,

$$\bar{V}_{60^0} = \bar{k}_{60^0} (0,124 - y) = 2,25\bar{k}_{40^0} (0,124 - y)$$

$$\bar{V}_{60^{\circ}} = \bar{k}_{60^{\circ}} (0,176 + y)^2 = 6\bar{k}_{40^{\circ}} (0,176 + y)^2$$

$$\text{Учитывая } \bar{V}_{60^{\circ}} = \bar{V}_{60^{\circ}}$$

$$2,25\bar{k}_{40^{\circ}} (0,124 - y) = 6\bar{k}_{40^{\circ}} (0,176 + y)^2$$

$$y = 0,0208$$

И тогда равновесные концентрации компонентов системы при 60°C:

$$[CH_3COOH]_{60^{\circ}} = 0,124 - 0,0208 = 0,1032 \approx 0,103$$

$$[C_2H_5OH]_{60^{\circ}} = 16,824 - 0,0208 \approx 16,8$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{60^{\circ}} = 0,176 + 0,0208 = 0,1968 \approx 0,197 \quad [\text{моль/л}]$$

$$[H_2O]_{60^{\circ}} \approx 0,0197$$

#### Система оценивания:

- |   |         |
|---|---------|
| 1. Определение исходных количеств веществ в смеси                       | 1 балл  |
| 2. Установление соотношения констант прямой и обратной реакции при 40°C | 3 балла |
| 3. Определение концентраций компонентов в равновесной системе при 40°C  | 2 балла |
| 4. Установление соотношения констант прямой и обратной реакции при 60°C | 2 балла |
| 5. Определение концентраций компонентов в равновесной системе при 60°C  | 2 балла |

Всего 10 баллов

#### Задание 4

Натриевую соль **A** массой 20,6 г, содержащую в своем составе неметалл **B**, смешали с веществом **Г** массой 8,7 г, представляющем собой бурый мелкодисперсный порошок – оксид переходного металла. К полученной смеси при нагревании по каплям добавили раствор серной кислоты, масса самой кислоты в котором составляла 19,6 г. Полученное в результате взаимодействия жидкое простое неорганическое вещество **Д** отогнали.

3,2 г вещества **Д** смешали с 1,3 г цинковой пыли и нагрели в закрытом стеклянном сосуде, после чего образовалась соль **Е**. Соль **Е** смешали с органическим веществом **Ж** массой 8,72 г, молекулярная формула которого  $C_8H_{10}$ , полученную суспензию охладили и при интенсивном перемешивании в неё медленно добавили всё оставшееся вещество **Д**.

По окончании выделения газа в реакционную смесь добавили избыток воды, нижний органический слой отделили и перегнали. В качестве продукта реакции получили одно жидкое органическое вещество **З** с выходом 85%.

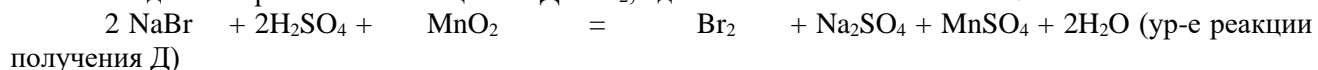
Известно, что при каталитическом окислении вещества **Ж** в промышленности получают твердое бесцветное вещество **И**, применяемое в качестве сополимера в синтезе полимера для пищевых пластиковых бутылок.

#### Задание

1. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Определите массу полученного вещества **З**.
2. Напишите уравнение реакции взаимодействия на свету вещества **З** с двукратным молярным избытком хлора.
3. Напишите уравнение реакции взаимодействия вещества **И** с двукратным молярным избытком циклогексиламина при нагревании.
4. Напишите уравнение химической реакции, протекающей при нагревании вещества **З** в присутствии меди.

#### Решение.

Жидкое неорганическое вещество **Д** –  $Br_2$ , один и тот же неметалл **B** –  $Br$ .



(соль **A**) (вещество **Г**) (вещество **Д**)

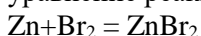
$$n NaBr = 20,6/103 = 0,2 \text{ моль}$$

$$n H_2SO_4 = 19,6/98 = 0,2 \text{ моль}$$

$$n MnO_2 = 8,7/87 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n Br_2 = n MnO_2 = 0,1 \text{ моль}$$

уравнение реакции получения соли **Е**:



(соль **Е**)

Количество вещества полученного бромида цинка (вещество **Е**):

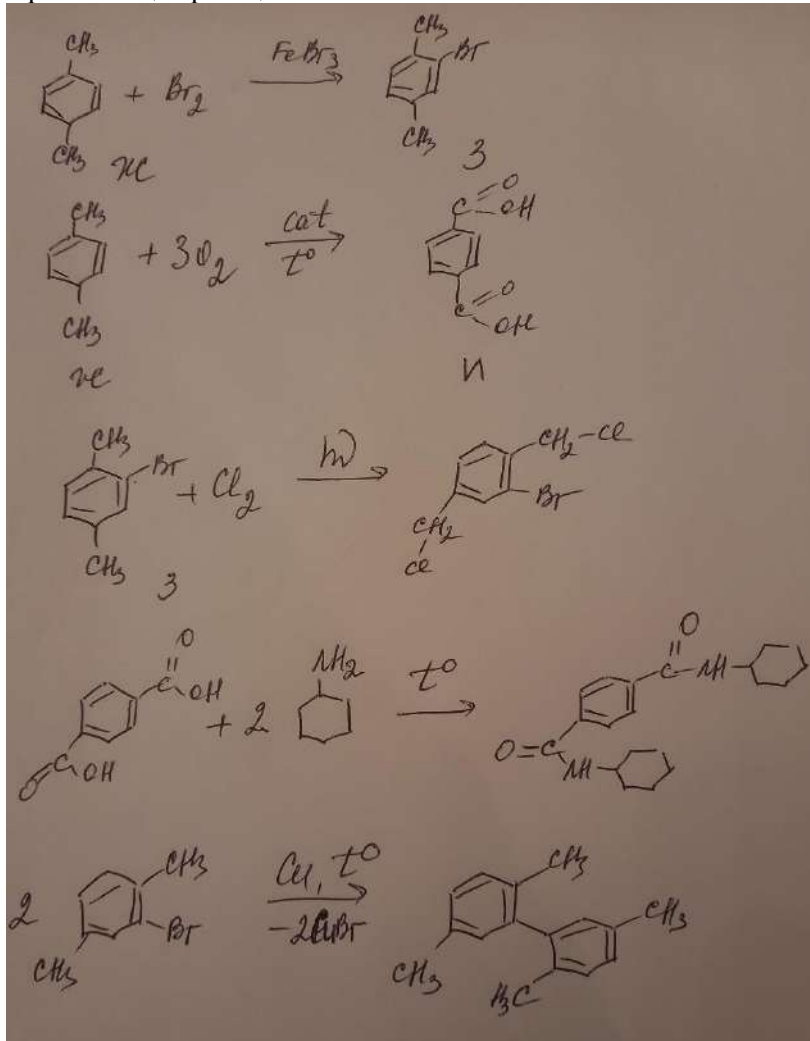
$n \text{ Zn} = 1,3/65 = 0,02$  моль, по уравнению реакции получатся такое же кол-во вещества бромида цинка. Реакции галогенирования ароматических соединений в присутствии кислот Льюиса требуют каталитических, а не эквимольных количеств кислоты Льюиса, поэтому количество полученного бромида цинка не имеет существенного значения (избытка или недостатка реагентов нет)

Брутто-формуле вещества Ж  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , подвергнувшегося бромированию в условиях электрофильного замещения соответствуют ксилолы. Если бы это был орто-ксилол, или мета-ксилол, то продуктов бромирования в ядро было бы два, поэтому это пара-ксилол, Поэтому вещество Ж это пара-ксилол. При бромировании пара-ксилола при катализе бромидом железа образуется один продукт: 2,5-диметиолбромбензол.

При окислении пара-ксилола кислородом воздуха при нагревании в присутствии катализатора получают терефталевую кислоту (вещество И), используемую как сополимер в синтезе полимеров для ПЭТ-бутылок.

Количество вещества брома, оставшегося после реакции с железом:  $0,1 - 0,02 = 0,08$  моль  
 $n$  (п-ксилола):  $8,72/106 = 0,08$  моль, то есть избытка или недостатка реагентов нет,  
 соответственно масса вещества З, выход которого  $85\% = 0,08 \text{ моль} \times 185 \text{ г*моль} \times 0,85 = 12,58 \text{ г}$   
 (масса вещества З).

Протекающие реакции:



### Критерии оценивания

За написание уравнения получения вещества Д – 2,5 балла

За написание уравнения реакции получения соли Е - 0,5 балла

За написание реакции вещества Ж с веществом Д в присутствии соли Е – 2 балла

За написание реакции получения вещества И – 1 балл

За определение массы вещества З – 1 балл

За написание реакции вещества З с хлором на свету – 1 балл

За написание реакции вещества И с циклогексиламино – 1 балл

За написание реакции, протекающей при нагревании вещества З в присутствии меди – 1 балл

Итого 10 баллов

## Задание 5

Органическое вещество **В**, представляющее собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом является крупнотоннажным промышленным продуктом. Один из удобных способов получения вещества **В** был разработан выдающимся русским химиком в 1842 г. Способ состоит в следующем: органическое вещество **Б** нагревают с неорганической аммонийной солью, в результате чего образуется вещество **В** и еще три неорганических вещества. Необходимое для синтеза вещество **Б** получают при экзотермическом взаимодействии органического вещества **А** со смесью двух неорганических кислот, одна из которых в реакции не расходуется.

Известно, что при сгорании в кислороде вещества **В** массой 18,6 г образуется 26,88 л (н.у.) углекислого газа, 12,6 г воды и 2,24 л бесцветного химически малоактивного газа, реагирующего при н.у. только с литием.

При взаимодействии вещества **В** с охлажденной до 0-5°C смесью нитрита натрия и соляной кислоты образуется неустойчивое при комнатной температуре вещество **Г**.

### Задание

1. Напишите уравнения реакций получения веществ **Б, В, Г**.
2. Определите формулу вещества **В**, подтвердив ее расчетом.
3. Напишите уравнение реакции получения вещества **Б** из вещества **Г**.
4. Напишите уравнение реакции вещества **В** с трехкратным количественным избытком метилбромида в присутствии неорганического основания.
5. Приведите не менее двух качественных реакций на вещество **В**.
6. Приведите уравнение реакции взаимодействия вещества **Б** с уксусным ангидридом.
7. Напишите реакцию взаимодействия вещества **В** с избытком серной кислоты при нагревании в течении 5 ч при 180°C.

### **Решение**

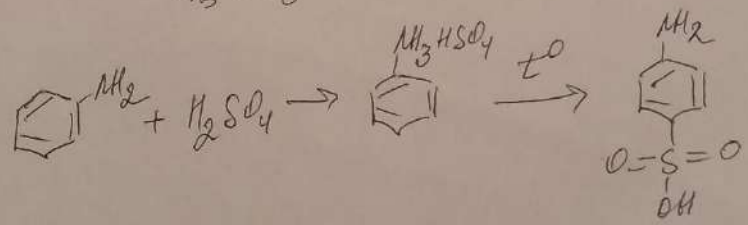
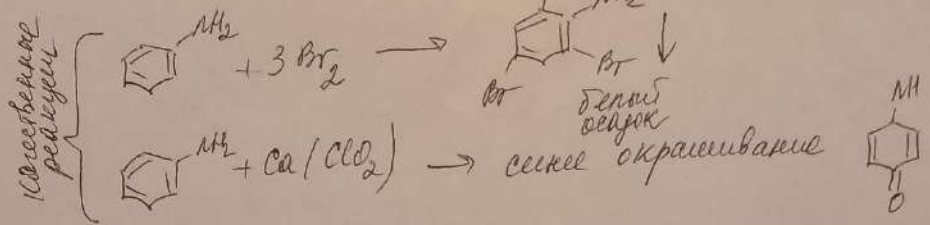
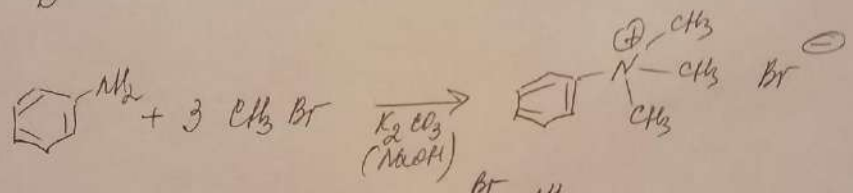
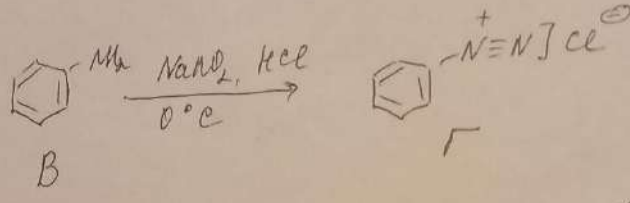
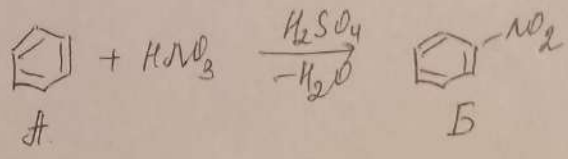
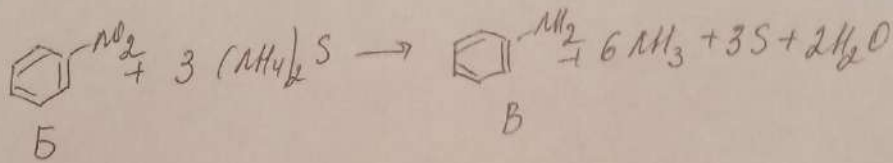
Органическое вещество **В** – анилин, оно подходит под описание физико-химических свойств и под схему его синтеза. Анилин был синтезирован русским химиком Н.Н. Зининым в 1842 г. восстановлением нитробензола сульфидом аммония. Реакция восстановления вещества **Б** сульфидом аммония подходит под условие задачи: получается анилин (вещество **В**) и три неорганические вещества: аммиак, сера и вода. Необходимый для синтеза нитробензол (вещество **Б**) получают нитрованием бензола нитрующей смесью: смесью азотной и серной кислот, серная кислота в реакции не расходуется.

Сгорание в кислороде вещества **В** ведет к образованию углекислого газа, воды и азота.

Количество вещества анилина, подвергшееся сжиганию:  $18,6/93 = 0,2$  моль. По уравнению реакции при сжигании 0,2 моль анилина получается 1,2 моль (26,88 л) углекислого газа и 12,6 г воды и 0,1 моль (2,24 л) азота (именно азот при н.у. инертен, кроме взаимодействия с литием). Полученные данные сходятся с условием задачи, значит предположение о том, что вещество **В** - анилин верное.

При взаимодействии анилина с нитритом натрия в среде соляной кислоты протекает реакция диазотирования с образованием хлорида фенилдиазония. Реакцию проводят на холоду, соли арилдиазония неустойчивы. Качественная реакция на анилин – образование бесцветного осадка триброманилина при взаимодействии анилина с бромной водой, а также образование синего окрашивания (за счет индофенола) при окислении фенола гипохлоритом кальция (хлорной известью) (принимаются любые описанные качественные реакции на анилин). При алкилировании анилина избытком метилбромида образуются четвертичные аммонийные основания, в частности бромид триметилфениламмония. При взаимодействии анилина с уксусным ангидридом образуется *N*-ацетилаанилин, реакция протекает в избытке анилина или при нагревании, либо при использовании органического или неорганического основания. Нагревание анилина с избытком серной кислоты при 180 °C приводит к образованию сульфаниловой кислоты через стадию образования сульфата анилина.

Уравнения протекающих реакций представлены ниже.



**Критерии оценивания**

- За написание уравнения реакции получения вещества В – 1 балл
- За написание уравнения реакции получения вещества Б - 1 балл
- За вычисление формулы вещества В – 1 балл
- За написание уравнения образования вещества Г – 1 балл
- За написание уравнения реакции синтеза вещества Б из Г – 1,5 балла
- За написание качественной реакции – по 0,5 балла за каждую реакцию, итого 1 балл
- За написание реакции вещества В с метилбромидом – 1 балл
- За написание взаимодействия Б с уксусным ангидридом – 1 балл
- За написание взаимодействия вещества В с серной кислотой – 1,5 балла.
- Итого 10 баллов