

## 11 класс

1. Из водного раствора массой 350 г с массовой долей этанола 75,5 % удалили 87 литров спирта в газообразном состоянии. Считая, что вся вода осталась в растворе, рассчитайте массовую долю этанола. (5 баллов)

**Решение:**

Всего спирта:  $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 350 \cdot 0,755 = 264,25 \text{ г. (1 балл)}$

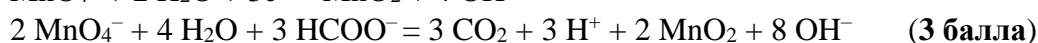
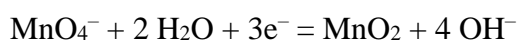
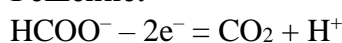
Удалили спирта:  $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 87/22,4 = 3,88 \text{ моль; } m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3,88 \cdot 46 = 178,48 \text{ г. (1 балл)}$

Осталось:  $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 264,25 - 178,48 = 85,77 \text{ г; } m(\text{р-ра}) = 350 - 178,48 = 171,52 \text{ г. (1 балл)}$

$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 85,77/171,52 \cdot 100 = 50,01 \% \text{ (2 балла)}$

2. Напишите уравнение окисления формиата калия перманганатом калия в нейтральной среде. (5 баллов)

**Решение:**



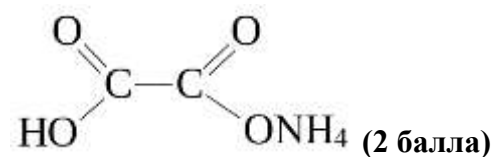
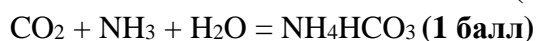
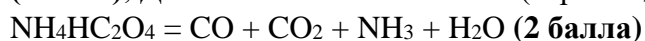
Преобразуем, учитывая, что  $\text{СО}_2$  в присутствии щелочи переходит в карбонат или гидрокарбонат (2 балла):



3. Если нагреть твердое вещество А в вакуированном сосуде, то образуется смесь четырех газов ( $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$ ) в соотношении 1:1:1:1, твердого или жидкого вещества не образуется. При последующем охлаждении этого сосуда из газов образуется вещество Б, но один из газов ( $\Gamma_4$ ) остается в газообразном состоянии. Этот газ горит на воздухе, его плотность по водороду равна 14. Газы  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  взаимодействуют друг с другом в мольном соотношении 2:1, при этом получается кристаллическое соединение В. Соединение В можно подвергнуть термической дегидратации, продукт дегидратации Д используется в качестве удобрения. Установите формулы веществ А, Б, В,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ , Д и назовите их. Напишите уравнения реакций. Для вещества А приведите структурную формулу. (20 баллов)

**Решение:**

А –  $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$  гидрооксалат аммония (2 балла); Б –  $\text{NH}_4\text{НСO}_3$  гидрокарбонат аммония (2 балла); В –  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  карбонат аммония (2 балла);  $\Gamma_1$  –  $\text{NH}_3$  аммиак (1 балл);  $\Gamma_2$  –  $\text{CO}_2$  оксид углерода (+4) или углекислый газ (1 балл);  $\Gamma_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  вода (1 балл);  $\Gamma_4$  –  $\text{CO}$  оксид углерода (+2) или угарный газ (1 балл); Д –  $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$  мочеви́на (карбамид) (2 балла)

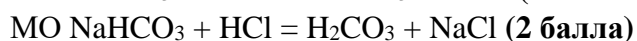


4. Юный химик Вася решил получить раствор карбоната натрия из имеющегося у него раствора гидрокарбоната натрия объемом 100 мл. Добавив 30 мл раствора гидроксида натрия, он обнаружил, что все запасы щелочи израсходованы. Тогда он решил установить состав полученного раствора и определить, какой массы гидроксида натрия ему не хватило для достижения первоначальной цели.

Из полученного раствора Вася отобрал аликвоту 10,0 мл и добавил 3 капли раствора фенолфталеина. Для обесцвечивания раствора ему понадобилось 3,2 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 1,019 моль/л. Затем в эту же пробу он добавил 3 капли метилового оранжевого. Для изменения окраски индикатора ему потребовалось добавить еще 12,3 мл раствора хлороводородной кислоты.

Приведите уравнения описанных реакций. Укажите, как изменил окраску метиловый оранжевый. Определите концентрации исходных растворов гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия. Рассчитайте массу гидроксида натрия, которой не хватило для достижения первоначальной цели. **(20 баллов)**

**Решение:**



МО с желтого на оранжевый **(1 балл)**

$$V(\text{р-ра}) = 100 + 30 = 130 \text{ мл}$$

$$\text{На } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ расходуется } 3,2 \cdot 2 = 6,4 \text{ мл HCl (2 балла)}$$

$$\text{На } \text{NaHCO}_3 \text{ расходуется } 12,3 - 3,2 = 9,1 \text{ мл HCl (2 балла)}$$

$$\text{В аликвоте: } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0064 \cdot 1,019 / 2 = 0,003261 \text{ моль; в растворе } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,003261 \cdot 130 / 10 = 0,0424 \text{ моль. (2 балла)}$$

$$\text{В аликвоте } n(\text{NaHCO}_3) = 0,0091 \cdot 1,019 = 0,00927 \text{ моль; в растворе } n(\text{NaHCO}_3) = 0,00927 \cdot 130 / 10 = 0,1205 \text{ моль. (2 балла)}$$

$$\text{В исходном растворе: } n(\text{NaHCO}_3) = 0,0424 + 0,1205 = 0,1629 \text{ моль; } C(\text{NaHCO}_3) = 0,1629 / 0,1 = 1,629 \text{ моль/л (2 балла)}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,0424 \text{ моль; } C(\text{NaOH}) = 0,0424 / 0,03 = 1,413 \text{ моль/л (2 балла)}$$

$$\text{Не хватило } 0,1205 \text{ моль NaOH, } m(\text{NaOH}) = 0,1205 \cdot 40 = 4,82 \text{ г (2 балла)}$$

5. Во время открытия шотландским химиком сэром Уильямом Рамзаем благородный газ ксенон считался инертным. С тех пор было обнаружено, что ксенон реагирует с сильными окислителями, например, с газообразным фтором, образуя ряд фторидов,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  и  $\text{XeF}_6$ . Кинетика образования дифторида ксенона из ксенона и фтора изучена в различных условиях. В следующей таблице показаны мгновенные скорости реакции при 120 °С для различных начальных концентраций реагентов.

$v(\text{Xe})$ , моль	$v(\text{F}_2)$ , моль	$\nu$ , моль/л·с
1.0	5.0	$3.6 \cdot 10^{-5}$
1.0	10.0	$3.6 \cdot 10^{-5}$
2.0	10.0	$7.2 \cdot 10^{-5}$

Каково уравнение скорости образования дифторида ксенона?

Уравнение Аррениуса описывает связь между константой скорости и температурой.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Некатализируемая реакция между ксеноном и фтором с образованием  $\text{XeF}_2$  при температуре  $T$  имеет константу скорости  $k$  с фактором частоты столкновений  $A$  и энергией активации  $E_a$ .  $R$  – универсальная газовая постоянная.

При добавлении в реакционную смесь катализатора на основе дифторида никеля константа скорости изменяется на  $k_{\text{cat}}$  с другой частотой столкновений  $A_{\text{cat}}$  и энергией активации  $E_{\text{cat}}$ . Установлено, что катализируемая реакция протекает в 13 раз быстрее при 120 °С и в 23 раза быстрее при 100 °С (по сравнению с некатализируемой). Рассчитайте изменение энергии активации  $\Delta E = E_a - E_{\text{cat}}$  в кДж/моль, предполагая, что факторы частоты столкновений не зависят от температуры. **(20 баллов)**

**Решение:**

Как видно из таблицы, при увеличении концентрации фтора скорость реакции не изменяется (нулевой частный порядок) (**3 балла**), а увеличение концентрации ксенона приводит к равному увеличению скорости (первый частный порядок), тогда общее уравнение скорости выглядит как  $v = k[\text{Xe}]$  (**4 балла**). (Если вместо  $k$  подставлено  $3,6 \cdot 10^{-5}$ , не засчитывалось, так как объем неизвестен).

Запишем уравнения для констант скорости катализируемой и некатализируемой реакций.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$k_{\text{cat}} = A_{\text{cat}} \cdot e^{-E_{\text{cat}}/RT}, \text{ тогда}$$

$$k_{\text{cat}}/k = A_{\text{cat}}/A \cdot e^{(E_a - E_{\text{cat}})/RT}, \text{ прологарифмируем обе части}$$

$$\ln(k_{\text{cat}}/k) = \ln(A_{\text{cat}}/A) + \Delta E/RT.$$

$$\Delta E = RT(\ln(k_{\text{cat}}/k) - \ln(A_{\text{cat}}/A)). \text{ (3 балла)}$$

Подставим значения для двух температур и приравняем их ( $\Delta E$  от температуры не зависит) (**3 балла**):

$$R \cdot 393 \cdot (\ln(13) - \ln(A_{\text{cat}}/A)) = R \cdot 373 \cdot (\ln(23) - \ln(A_{\text{cat}}/A))$$

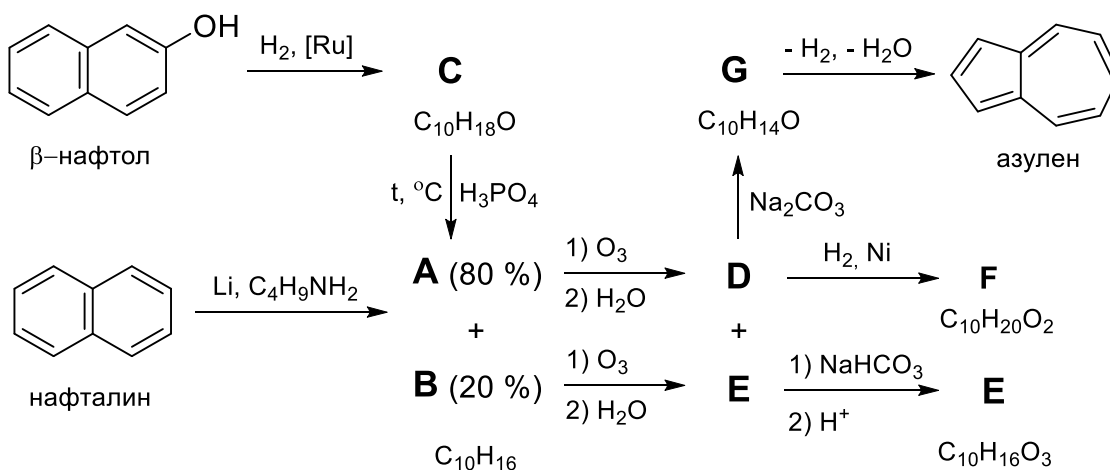
$$20 \cdot \ln(A_{\text{cat}}/A) = 393 \cdot \ln(13) - 373 \cdot \ln(23)$$

$$\ln(A_{\text{cat}}/A) = -8,08$$

подставим найденное значение в уравнения для любой из температур

$$\Delta E = 8,314 \cdot 373 \cdot (\ln(23) + 8,08) = 34800 \text{ (Дж/моль)} = 34,8 \text{ (кДж/моль)} \text{ (7 баллов)}.$$

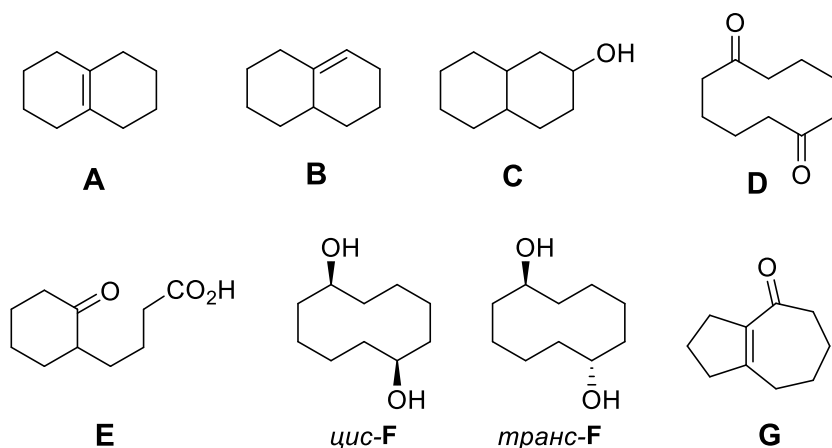
6. При обработке нафталина смесью лития и бутиламина получается смесь изомеров **A** и **B** состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  в соотношении 4:1. Ту же смесь можно получить при последовательном гидрировании  $\beta$ -нафтола и обработке продукта кислотой при нагревании. Озонолиз позволяет легко разделить **A** и **B**. Из двух продуктов, **D** и **E**, при обработке раствором  $\text{NaHCO}_3$ , в водную фазу переходит только **E**, возвращаемое в исходном виде после подкисления. Вещество **D** при действии водородом на никеле превращается в **F** (2 изомера), а при кипячении с карбонатом натрия превращается в **G**, из которого дегидрированием и дегидратацией можно получить азулен, изомер нафталина тёмно-синего цвета. Изобразите структуру всех веществ (2 изомера **F**). Почему на первой стадии получают именно **A** и **B**?



(30 баллов)

**Решение:**

Загаданные структуры (каждая по **3 балла**):



Среди всех вариантов моноалкенов со скелетом нафталина именно **A** и **B** имеют наиболее замещенную кратную связь (вспомним правило Зайцева). Этим же объясняется и соотношение между продуктами (**A** – более замещенный и более выгодный). Заметим также, что при высокой температуре в присутствии кислоты алкены могут переходить в изомеры по положению кратной связи, поэтому **A** и **B** образуются даже из спирта **C**, который не может превращаться в них напрямую (**6 баллов**).