

### Одиннадцатый класс

Решение Задачи 11-1 (авторы: Сапарбаев Э. С., Емельянов В. А.)

1. Зная плотность газа **D**, можно рассчитать его молярную массу:

$$M_r(\mathbf{D}) = 1,518 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 34 \text{ г/моль.}$$

Из газообразных веществ такую массу имеют сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и фосфин ( $\text{PH}_3$ ), причём известно, что оба они пахнут плохо. Тем не менее, гнилой рыбой пахнет именно фосфин. Это позволяет сделать вывод о том, что кислоты **B<sub>H</sub>** и **C<sub>H</sub>**, а, следовательно, и соли **A** – **C** содержат фосфор. Если не получилось выбрать газ по запаху, то у нас ещё будет возможность отказаться от серы по другому критерию.

Теперь попробуем вычислить формулы солей, исходя из информации о массовой доле натрия и из того, что в их состав входит фосфор (или сера).

Допустим, в состав соли **A** входит только один атом натрия, тогда  $M_r(\mathbf{A}) = 23 / 0,3239 = 71$  г/моль. Вычитаем атомную массу натрия (23 г/моль), получается, что молярная масса кислотного остатка 48 г/моль. Это либо сера и кислород, либо фосфор, водород и кислород. Тогда формула соли будет  $(\text{NaSO})_n$  или  $(\text{NaHPO})_n$ .

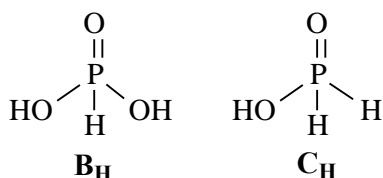
Предположим, что в состав соли **A** входит два атома натрия, тогда  $M_r(\mathbf{A}) = 23 \cdot 2 / 0,3239 = 142$  г/моль. Молярная масса кислотного остатка будет равна  $142 - 2 \cdot 23 = 96$  г/моль, что соответствует остаткам  $\text{SO}_4$  и  $\text{HPO}_4$ . Тогда формула соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Аналогичный расчёт для соли **B** даёт формулы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , для соли **C** –  $\text{NaHSO}_2$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

Самый очевидный критерий, по которому сера точно не подходит под условие задачи – отличие качественного состава соли **C** (наличие водорода) от состава солей **A** и **B**. Помимо этого, серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20 °С жидкость, сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  безводной не бывает (так называют раствор сернистого газа в воде), а сульфоксиловая кислота  $\text{H}_2\text{SO}_2$  в свободном состоянии и вовсе не выделена, существуют только её соли.

Наличие фосфора в солях **A–C** и газе **D**, напротив, полностью удовлетворяет условию задачи. Таким образом, **A** –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат натрия, **B** –  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  – фосфит натрия, **C** –  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  – гипофосфит натрия, **D** –  $\text{PH}_3$  – фосфин.

2. Солям  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  (**B**) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (**C**) соответствуют фосфористая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (**B<sub>H</sub>**) и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (**C<sub>H</sub>**). Структурные формулы:



3. Уравнения реакций:

1.  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3$  ;
2.  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{HPO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$  ;
3.  $\text{Ag}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$  ;
4.  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaNO}_3 + 3\text{HNO}_3$  ;
5.  $4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t^0} 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3\uparrow$  ;
6.  $2\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t^0} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3\uparrow$  или  $3\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3\uparrow$  ;
7.  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{t^0} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  ;
8.  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{HgCl}_2 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  ;
9.  $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HI}$  или  $\text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{HI}$ ;
10.  $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$  ;
11.  $\text{PH}_3 + 4\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^0} \text{PCl}_5 + 3\text{HCl}$ .

**Система оценивания:**

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1. Формулы <b>A–D</b> по 1 баллу, названия по 0,5 балла   | <b>6 баллов</b>  |
| 2. Структурные формулы кислот <b>B<sub>H</sub></b> и <b>C<sub>H</sub></b> по 1 баллу, названия по 0,5 балла | <b>3 балла</b>   |
| 3. Уравнения реакций (по 1 баллу)   | <b>11 баллов</b> |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>   |                  |

Решение Задачи 11-2 (автор: Беззубов С. И.)

1. Водным аммиаком можно осадить гидроксиды металлов, проявляющие слабые по сравнению с аммиаком основные свойства, при условии, что соответствующий металл не образует аммиачные комплексы. Если **A** – гидроксид элемента **X** бурого цвета, тогда соль **B** – сульфат, так как она получается при действии серной кислоты на этот гидроксид. Сульфат **B** проявляет окислительные свойства по отношению к сильным восстановителям ( $\text{SO}_2$ , иодид, сульфид ионы). Значит, **X** – переходный элемент. (Это следует из того, что соль **C** – тоже сульфат, так как растворимые в воде сульфиты дают только непреходные металлы.) То есть **X** образует сульфаты в двух разных степенях окисления, причём водные растворы **B** окрашены в характерный для этой степени окисления **X** жёлтый цвет. Смешанный сульфат **D** – по всей вероятности, квасцы, которые дают только трёхзарядные катионы, значит **B** содержит  $\text{X}^{+3}$ . Учитывая все эти соображения, элементом **X** может быть только железо. Кроме того, щелочное окисление хлором гидроксида железа (III) приводит именно к красно-фиолетовым растворам, содержащим анионы феррата (IV). Хром и марганец в таких условиях давали бы, соответственно, жёлтые растворы хромата (IV)  $\text{CrO}_4^{2-}$  и зелёные

манганата (IV)  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Впрочем, и в низких степенях окисления в водных растворах Cr(III) и Mn(III) имеют отличную от жёлтой окраску.

Бурый гидроксид железа (III), образующийся непосредственно после осаждения, например, аммиаком, называется также ферригидритом. Вокруг его структуры до сих пор идут споры в связи с чрезвычайно малым размером образуемых частиц ( $< 10$  нм). Попытки вырастить более крупные частицы, к сожалению, приводят к образованию более стабильных модификаций гидроксида железа (III). Ферригидрит входит в состав белкового комплекса ферритина, имеющего колоссальное физиологическое значение для организма животных и человека.

2. Таким образом, описанные превращения касаются элемента железа.

**X** – Fe

**A** –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )

**B** –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

**C** –  $\text{FeSO}_4$

**D** –  $2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

**E** –  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (принимается любой феррат (VI), в том числе и в ионной форме  $\text{FeO}_4^{2-}$ )

**F** –  $\text{BaFeO}_4$

Расчёт молярной массы феррата (VI) бария:

Молярная масса удушливого жёлто-зелёного газа  $M_r(\text{газа}) = 22,4 \cdot 3,17 = 71$  (г/моль) – это хлор.  $\nu(\text{Cl}_2) = 0,179/22,4 = 0,0080$  (моль).

Используя уравнение реакции 9) (см. пункт 3),  $\nu(\text{феррата бария}) = 0,008 \cdot 2/3$  (моль).

$M_r(\text{феррата бария}) = 1,37 \cdot 3/0,008/2 = 257$  (г/моль). Молярная масса соответствует формуле  $\text{BaFeO}_4$ .

Определение формулы кристаллогидрата **C**:

Формула кристаллогидрата сульфата железа (II) –  $\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Найдём  $y$ .  $M_r(\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}) = 56 + 96 + y \cdot 18 = 152 + 18y$  (г/моль).

$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18y/(152 + 18y) = 0,453$ . Отсюда  $y = 7$ . Формула  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Определение формулы кристаллогидрата **F**:

Смешанный сульфат содержит ионы железа (III), калия, сульфат и молекулы воды. Из условия электронейтральности молекулы соли формула –  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Найдём  $z$ .  $M_r(\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) = 39 + 56 + 2 \cdot 96 + z \cdot 18 = 287 + 18z$  (г/моль).

$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18z/(287 + 18z) = 0,429$ . Отсюда  $z = 12$ . Формула  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

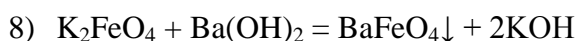
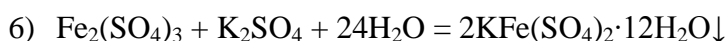
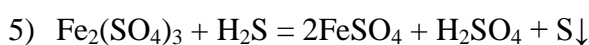
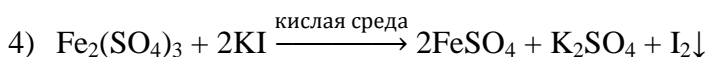
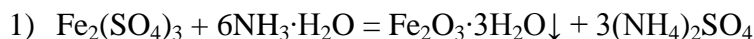
Проверка массовых долей железа:

**кристаллогидрат С:**  $\omega(\text{Fe}) = 56/278 = 0,201$

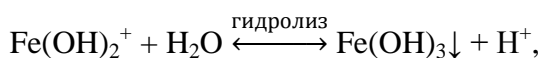
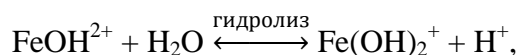
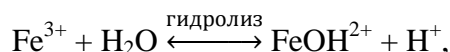
**F:**  $\omega(\text{Fe}) = 56/503 = 0,111$ .

Всё сходится с условием задачи.

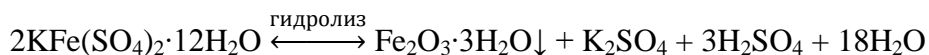
3. Уравнения реакций (засчитывается также  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ):



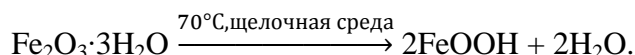
4. При растворении квасцов в воде происходит гидролиз по катиону. В действительности,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  начинает осаждаться уже при pH 1, поэтому в водных растворах всех солей железа (III) в высокой концентрации представлены различные продукты гидролиза, которые и обуславливают жёлтую окраску. В данном пункте засчитывается уравнение реакции гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$  по любой ступени, например:



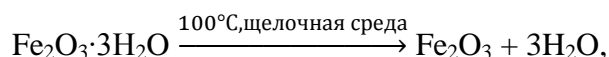
или реакция в молекулярной форме:



5. Речь идёт о превращении ферригидрита при  $70^\circ\text{C}$  в щелочном растворе в более стабильную модификацию: гётит (**G**, Göthite), что сопровождается потерей части воды:



При более высокой температуре идёт полная дегидратация:



с образованием оксида железа (III), наиболее известный минерал которого гематит (**H**,

Нematite).

Проверка массовых долей железа:

$$\mathbf{G}: \omega(\text{Fe}) = 56/89 = 0,629$$

$$\mathbf{H}: \omega(\text{Fe}) = 112/160 = 0,700.$$

Всё сходится с условием задачи.

**Система оценивания:**

1. За обоснованное определение железа 2 балла, установление металла без пояснений – 1 балл; **2 балла**
2. За правильные формулы веществ **A–F** по 0,5 балла, за расчёт состава кристаллогидратов **C** и **D** по 1 баллу; **5 баллов**
3. За правильные уравнения реакций 1–9 по 1 баллу; **9 баллов**
4. За указание причин жёлтой окраски с уравнением гидролиза 2 балла, без уравнения – 1 балл; **2 балла**
5. За правильные формулы **G** и **H** по 0,5 балла, за уравнения реакций образования гётита и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по 0,5 балла; **2 балла**

**ИТОГО: 20 баллов**

Решение Задачи 11-4(автор: Седов И. А.):

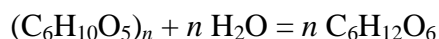
1. Исходя из массовых долей элементов, определим простейшие формулы веществ:

$$\mathbf{A}: (85.6/12) : (14.4/1) = 1 : 2, (\text{CH}_2)_n;$$

$$\mathbf{B}: (44.6/12) : (6.2/1) : (49.3/16) = 6 : 10 : 5, (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n;$$

$$\mathbf{C}: (40/12) : (6.7/1) : (53.3/16) = 1 : 2 : 1, (\text{CH}_2\text{O})_n.$$

Формула **A** соответствует циклоалканам и алкенам. Из последних при реакции с водой получаются спирты. Формулы **B** и **C** соответствуют углеводам, причём формула **B** – либо продуктам дегидратации гексоз, либо полисахаридам  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . С учётом распространённости в природе и относительной сложности гидролиза можно сделать вывод, что это целлюлоза (а изомер из пункта 5 – крахмал). Тогда **C** – глюкоза,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , которая, как известно, под действием ферментов превращается в этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**X**). Значит, **A** – этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



2. Найдём стандартные мольные энтальпии образования веществ **A–C**:

$$\mathbf{A} \Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) = 1.87 \cdot 28 = 52 \text{ кДж/моль};$$

$$\mathbf{B} \Delta H^\circ (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = -5.93 \cdot 162 = -961 \text{ кДж/моль};$$

$$\mathbf{C} \Delta H^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -7.07 \cdot 180 = -1273 \text{ кДж/моль}.$$

Для удобства обозначим  $\Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = x$ ,  $\Delta H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = y$ ,  $\Delta H^\circ (\text{CO}_2) = z$ . Тогда:

$$x - 52 - y = -43.7;$$

$$-1273 + 961 - y = -26.2;$$

$$2x + 2z + 1273 = -67.7.$$

Решая эту систему, находим  $\Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = x = -278 \text{ кДж/моль}$ .

Кроме того, для дальнейших расчётов нам понадобятся полученные значения  $y = -286 \text{ кДж/моль}$ ,  $z = -393 \text{ кДж/моль}$ .

3. Гомолог – пропен  $\text{C}_3\text{H}_6$ , из которого получается пропанол-2  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ . (Пропанол-1 не оценивается).

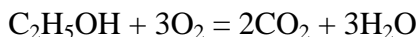
4. Исходя из приведённых цифр, себестоимость производства 1 тонны этанола из этилена в России составляет  $15000 \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 9130$  рублей, в Европе  $1000 \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 609$  евро; из целлюлозы в России  $40000 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 36000$  рублей, в Европе  $600 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 540$  евро. В Европе выгоднее производство спирта из целлюлозы, а в России из этилена.

(Однако ещё более выгодно, с учётом приведённых выше цен, ничего не производить, а

продавать этилен в Европу.)

5. Крахмал также является полимером глюкозы, но с  $\alpha$ -гликозидными связями. Гидролиз крахмала протекает в гораздо более мягких условиях.

6. Рассчитаем теплоту сгорания 1 литра этанола по реакции



Стандартная энтальпия сгорания равна  $-2 \cdot 393 - 3 \cdot 286 + 278 = -1366$  кДж/моль, или 29.7 МДж/кг. Такое количество энергии выделяет  $29.7/33 = 0.9$  л бензина. Чтобы конкурировать с ним, цена этанола должна быть не более  $0.9 \cdot 8 = 7.2$  рубля за кг или 7200 рублей за тонну.

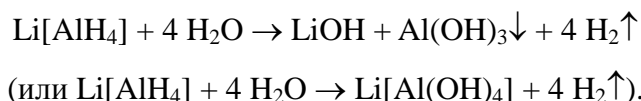
**Система оценивания:**

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1. Верные формулы <b>A–C</b> по 1.5 балла;<br>за названия по 0.5 балла;   | <b>8 баллов</b> |
| 2. Расчёт стандартной энтальпии образования вещества <b>X</b> – 4 балла<br>(за верную систему уравнений при неверном ответе – 2 балла); | <b>4 балла</b>  |
| 3. Верная формула примеси;  | <b>1 балл</b>   |
| 4. Выбор более выгодного метода для России и Европы по 1 баллу<br>(вывод без расчётов – 0 баллов);                                      | <b>2 балла</b>  |
| 5. Название изомера вещества <b>B</b> – 1 балл;<br>указание на более мягкие условия – 1 балл;   | <b>2 балла</b>  |
| 6. Расчёт энтальпии сгорания 2 балла;<br>определение максимальной цены – 1 балл.  | <b>3 балла</b>  |

**ИТОГО: 20 баллов**

Решение Задачи 11-4(авторы: Сальников О. Г., Ильин М. А.)

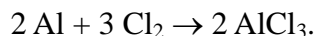
1. Получение  $Li[AlH_4]$  осуществляют в безводных условиях, поскольку он реагирует с водой с выделением водорода:



2. а) Концентрированная соляная кислота – это водный (~36–38 %) раствор хлороводорода. При взаимодействии металлического алюминия с соляной кислотой образуется раствор хлорида алюминия, из которого безводный  $AlCl_3$  закристаллизовать не удастся:



б) При взаимодействии металлического алюминия с хлором образуется безводный хлорид алюминия:

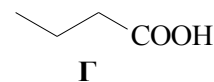
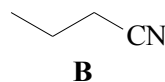
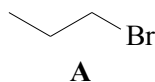
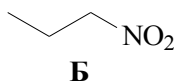


в) Попытка получить безводный  $\text{AlCl}_3$  при прокаливании кристаллогидрата  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  окажется неудачной, поскольку будет протекать гидролиз:

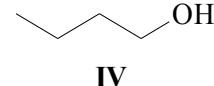
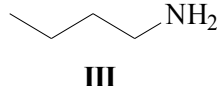
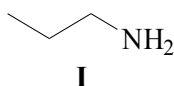


(или при более высокой температуре:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{350-400^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \uparrow + 9 \text{H}_2\text{O} \uparrow$ ).

3. Рассмотрим верхнюю часть приведённой схемы превращений. Присоединение бромоводорода к алкенам в присутствии пероксида бензоила происходит по радикальному механизму против правила Марковникова, т. е. из пропена получается 1-бромпропан (**A**). При взаимодействии 1-бромпропана с нитритом серебра и цианидом калия происходит нуклеофильное замещение, в результате чего получаются 1-нитропропан (**B**) и бутиронитрил (**B**). Гидролиз соединения **B** в кислой среде при нагревании даёт масляную кислоту (**Г**).

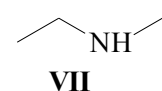
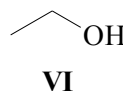
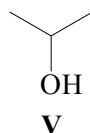
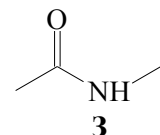
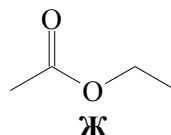
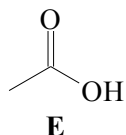
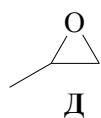


Алюмогидрид лития восстанавливает нитросоединения и нитрилы до первичных аминов, карбоновые кислоты – до первичных спиртов, а первичные алкилгалогениды – до алканов. Структурные формулы соединений **I–IV**:

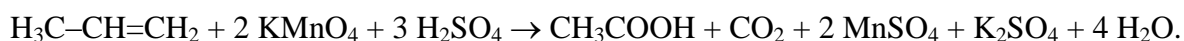


При действии трифторнадуксусной кислоты пропен окисляется до пропиленоксида (**D**), который при восстановлении алюмогидридом лития даёт изопропанол (**V**). Окисление пропена перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию уксусной кислоты (**E**), которая при нагревании с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты превращается в этилацетат (**Ж**). Взаимодействие последнего с метиламином приводит к образованию *N*-метилацетамида (**З**). При восстановлении алюмогидридом лития этилацетат превращается в этанол (**VI**), а соединение **З** – в *N*-метил-*N*-этиламин (**VII**).





4. Уравнение реакции окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде:



**Система оценивания:**

1. Уравнение реакции гидролиза  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  **1 балл**
2. Возможность получения безводного  $\text{AlCl}_3$ : **3 балла**
  - а)  $\text{Al} + \text{HCl}_{\text{конц.}}$  (уравнение реакции + пояснения) – 1 балл
  - б)  $\text{Al} + \text{Cl}_2$  (уравнение реакции + пояснения) – 1 балл
  - в)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ}$  (любое из уравнений реакции, в том числе без указания температуры + пояснения) – 1 балл
3. Структурные формулы А–З и I–VII по 1 баллу **15 баллов**

**Примечание:** если участником Олимпиады на первой стадии (присоединение  $\text{HBr}$  в присутствии  $\text{R}_2\text{O}_2$ ) в структуре А допущена ошибка (т. е. получен 2-бромпропан вместо 1-бромпропана), то структурная формула А оценивается в 0 баллов, а последующие стадии получения соединений Б–Г и I–IV (в случае полностью правильных дальнейших превращений функциональных групп в синтезе) оцениваются по 0.75 балла.

4. Уравнение реакции окисления пропена **1 балл**

**Примечание:** если в уравнении реакции нет стехиометрических коэффициентов, но указаны все реагенты и продукты – 0.5 балла; в иных вариантах (нет коэффициентов и указаны не все вещества-участники реакции) – ответ оценивается в 0 баллов.

**ИТОГО: 20 баллов**

Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С. И.)

1. Пусть  $p_A$ ,  $p_B$  и  $p_C$  – парциальные давления веществ,  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  – их равновесные мольные доли,  $p$  – общее давление в равновесной газовой смеси. Тогда

$$K_1 = \frac{p_B}{p_A} = \frac{x_B \cdot p}{x_A \cdot p} = \frac{x_B}{x_A}.$$

Аналогично

$$K_2 = \frac{x_C}{x_A},$$

$$K_3 = \frac{x_C}{x_B}.$$

2. Для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе необходимы две константы равновесия. Третья константа не является независимой, а представляет собой комбинацию двух других. Например,  $K_3 = \frac{K_2}{K_1}$ .

3. Сумма равновесных мольных долей всех изомеров равна единице:

$$x_A + x_B + x_C = 1.$$

Подставляем  $x_B = x_A \cdot K_1$  и  $x_C = x_A \cdot K_2$  и получаем

$$x_A + x_A \cdot K_1 + x_C = x_A \cdot K_2 = 1.$$

Отсюда

$$x_A = \frac{1}{1 + K_1 + K_2},$$

$$x_B = x_A \cdot K_1 = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2},$$

$$x_C = x_A \cdot K_2 = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2}.$$

4. Пусть изначально в системе было  $a$  моль изомера А. Тогда к моменту достижения равновесия образовалось  $0.28a$  моль изомера В,  $0.56a$  моль изомера С и осталось  $a - 0.28a - 0.56a = 0.16a$  моль изомера А. Общее число молей в системе равно  $a$  моль.

Равновесные мольные доли изомеров равны:

Решения задач теоретического тура

$$x_A = \frac{0.16a}{a} = 0.16,$$

$$x_B = \frac{0.28a}{a} = 0.28,$$

$$x_C = \frac{0.56a}{a} = 0.56.$$

Константы равновесия равны:

$$K_1 = \frac{x_B}{x_A} = \frac{0.28}{0.16} = 1.75,$$

$$K_2 = \frac{x_C}{x_A} = \frac{0.56}{0.16} = 3.5,$$

$$K_3 = \frac{x_C}{x_B} = \frac{0.56}{0.28} = 2 \text{ (или } K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{3.5}{1.75} = 2).$$

5. Запишем реакции образования изомерных пентанов:



Реакция  $n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$  (то есть  $A \rightleftharpoons B$ ) получается вычитанием первой реакции из второй.

$$\text{Следовательно, } \Delta G_1^\circ = 138 - 141 = -3 \text{ кДж/моль и } K_1 = \exp\left(\frac{3000}{8.314 \cdot 600}\right) = 1.82.$$

Аналогично, реакция  $n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{нео-C}_5\text{H}_{12}$  (то есть  $A \rightleftharpoons C$ ) получается вычитанием первой реакции из третьей.

$$\text{Следовательно, } \Delta G_2^\circ = 145 - 141 = 4 \text{ кДж/моль и } K_2 = \exp\left(-\frac{4000}{8.314 \cdot 600}\right) = 0.448.$$

$$\text{Тогда } K_3 = \frac{K_2}{K_1} = 0.246.$$

$$x_A = \frac{1}{1 + K_1 + K_2} = 0.306,$$

$$x_B = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2} = 0.557,$$

$$x_C = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2} = 0.137 \text{ (или } x_C = 1 - x_A - x_B = 0.137).$$

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	<i>За каждое правильное выражение константы по 1 баллу</i>	<b>3 балла</b>
<b>2.</b>	<i>За правильный ответ с объяснением 2 балла, без объяснения 0 баллов</i>	<b>2 балла</b>
<b>3.</b>	<i>За каждую правильно выведенную формулу 1.5 балла</i>	<b>4.5 балла</b>
<b>4.</b>	<i>За каждое правильное значение константы по 1 баллу</i>	<b>3 балла</b>
<b>5.</b>	<i>За каждое правильное значение константы по 2 балла</i>	<b>6 баллов</b>
	<i>За правильный расчёт каждой мольной доли (даже с неправильно найденными значениями констант) по 0.5 балла</i>	<b>1.5 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>