

Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (Долженко В. Д.)

1. Судя по описанию металла – это хром, который входит в состав нержавеющей сталей. Хромирование используется для придания различным изделиям блеска и коррозионной устойчивости. Кроме того, для хрома наиболее устойчивы степени окисления +3 и +6.

При взаимодействии с хлором, образуется **В** – безводный хлорид хрома (III) CrCl_3 . Подтвердим это расчетами: $\% \text{Cr} = 52/158,5 = 32,81 \%$, что совпадает с условием задачи. При растворении порошка металла в соляной кислоте без доступа воздуха образуется **С** – хлорид хрома (II) CrCl_2 . Добавление избытка насыщенного раствора ацетата натрия приводит к осаждению ацетата хрома (II).

$$M_D = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.2755} = 188.733 \text{ г/моль},$$

если вычесть молярную массу хрома и ацетат-иона

$$\begin{aligned} M_D - M_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - M_{\text{Cr}} &= \\ &= 188.733 \text{ г/моль} - 59.284 \text{ г/моль} - 51.996 \text{ г/моль} = 18.17 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

что соответствует одной молекуле воды.

В вопросе **4** требуется указать кратность связи А–А, что наводит на мысль о димерном строении ацетата хрома: $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

При окислении кислородом хром (II) окисляется до хрома (III) при упаривании водного раствора образуется хлорид хрома (III). При хлорировании и из раствора образуются различные вещества, что позволяет предполагать образование кристаллогидрата хлорида хрома (III).

$$M_E = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.1944} = 267.47 \text{ г/моль}$$

если вычесть молярную массу хлорида хрома (III)

$$M_E - M_{CrCl_3} = 267.47 \text{ г/моль} - 158.36 \text{ г/моль} = 109.11 \text{ г/моль},$$

что соответствует 6 молекулам воды: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$

При действии на раствор хлорида хрома(III) раствора карбоната натрия образуется гидроксид хрома (III) $Cr(OH)_3$. При разложении гидроксида и при окислении металла образуется оксид хрома (III) Cr_2O_3 . Растворение оксида хрома в расплаве щелочи приводит к образованию хромита (III) калия.

$$M_H = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.4224} = 123.10 \text{ г/моль}, \text{ что отвечает формуле } KCrO_2.$$

Сплавление со щелочью в присутствии окислителя приводит к образованию хромата (VI) калия.

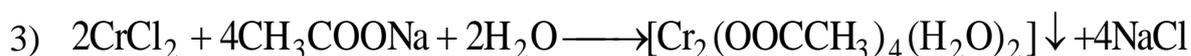
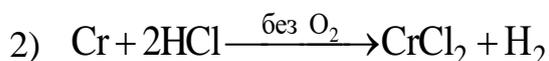
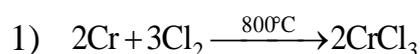
$$M_I = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.2678} = 194.16 \text{ г/моль}, \text{ что отвечает формуле } K_2CrO_4.$$

$$M_J = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.2229} = 233.27 \text{ г/моль}, \text{ что отвечает формуле } K_3CrO_4.$$

ИТОГО:

А	В	С	D	E
Cr	$CrCl_3$	$CrCl_2$	$[Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$
Ф	Г	Н	И	J
$Cr(OH)_3$	Cr_2O_3	$KCrO_2$	K_2CrO_4	K_3CrO_4

2. Уравнения реакций:



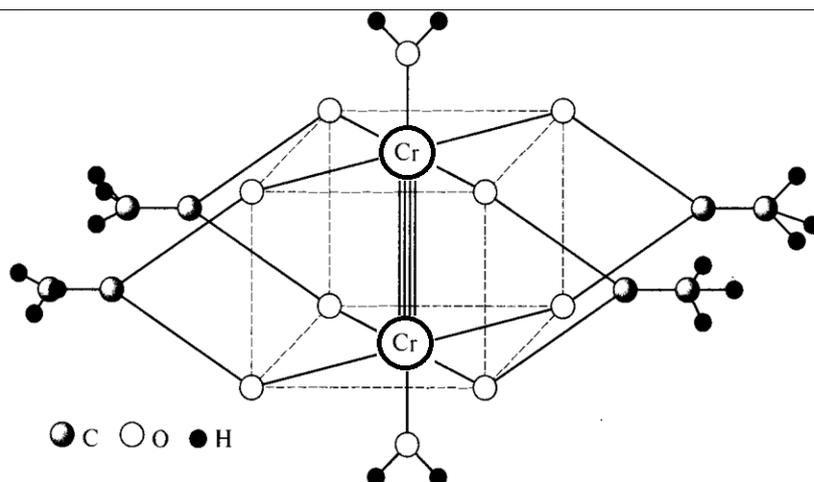
- 4) $4\text{CrCl}_2 + \text{O}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow 4\text{CrCl}_{3\text{p-p}} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{CrCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$
- 6) $2\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3$
- 7) $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{KOH} + \text{KClO}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{KOH} \xrightarrow{850^\circ\text{C}} 2\text{K}_3\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. Безводный хлорид и гидрат хлорида имеют различное строение, что влияет на свойства, в том числе на цвет.

Цвет связан с поглощением веществами света с определенными длинами волн. Энергия поглощённого света расходуется на переход электронов на выше лежащие орбитали, поэтому различия в цвете должны быть связаны с различиями в электронной структуре соединений, которые вызваны различиями в строении вещества. В безводном хлориде ион хрома находится в окружении хлорид-ионов, а в кристаллогидрате в окружении катиона хрома присутствует еще и молекулы воды, это влияет на электронную структуру *d*-орбиталей хрома, что в свою очередь приводит к изменению окраски.

4. В формуле $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ содержится 10 атомов кислорода, способных образовать связи с катионом хрома, т. е. на каждый ион хрома приходится по 5 атомов кислорода: 4 атома кислорода карбоксильных групп и атом кислорода молекулы воды. Координационное число дополняется до 6 другим ионом хрома.

Это хорошо иллюстрируется структурной формулой $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, которая имеет вид китайского фонарика (школьникам не требуется рисовать эту формулу):



Кратность связи можно определить, используя правило Сиджвика, или правило 18-электронов. Наиболее устойчивы завершенные электронные оболочки. Ион хрома (2+) содержит 4 электрона, связи в координационных соединениях образуются по донорно-акцепторному механизму, т. е. каждый атом кислорода, находящийся в окружении иона хрома, предоставляет по 2 электрона (4 кислорода ацетатных групп, 1 кислород молекулы воды). Получается $4e + 2e \cdot 5 = 14e$, т. е. для завершения 18-электронной оболочки не хватает 4 электрона, которые можно взять у соседнего иона хрома по обменному механизму, т. е. с образование связи. Так как в образовании связи между ионами хрома участвует 4 пары электронов, кратность этой связи равна четырем.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1	Вещества A – J по 0.5 балла	5 баллов
	Расчет состава B, D, E, H, I, J по 0.5 балла	3 балла
2	Уравнения реакций по 1 баллу.	10 баллов
3	указание связи окраски и строения – 0.5 балла,	1 балл
	упоминание о влиянии электронного строения на цвет –	

	0.5 балла.	
4	кратность связи – 1 балл.	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-2 (Бушков Н. С.)

1. Известность **X** с древних времён, использование его соединений в качестве пигментов, ядовитость, инертность к серной кислоте – всё это говорит нам о том, что **X** – свинец. К тому, что **X** – свинец, можно прийти расчетным путем. Соединение **E**, очевидно, иодид искомого элемента XI_n , где n – степень окисления металла в иодиде. Тогда $\omega(X) = M_r(X)/M_r(XI_n)$. Подставляя известные величины, получим $0,449 = M_r(X)/(M_r(X) + 127n)$. Отсюда $M_r(X) = 103,5n$. Перебирая $n = 1, 2, 3$, получаем единственный разумный ответ $M_r(X) = 207$ г/моль, т. е. **X** – свинец. Тогда продукт растворения свинца в азотной кислоте **A** – нитрат свинца(II). При действии щёлочи образуется гидроксид свинца (II) **B**. Как известно, хлорид свинца имеет белый цвет и плохо растворим в холодной воде, но хорошо растворяется при нагревании в растворе соляной кислоты с образованием комплексного хлорида $H_2[PbCl_4]$, поэтому можно сделать вывод, что **C** – соляная кислота, а **D** – хлорид свинца(II), **E** – тетрахлорплюмбат(II) водорода. Бинарное соединение свинца, которое можно получить по указанной процедуре в виде золотистых чешуек – это PbI_2 , т. е. **F** – иодид свинца(II) (широко известный опыт «золотой дождь»).

Предположив состав основного карбоната свинца в виде $Pb(OH)_{2-2x}(CO_3)_x$ и подставив массовую долю свинца в **G**, получим уравнение $0,815 = 207/(207 + 60x + 17(2 - 2x))$. Отсюда $x = 0,5$, и формула основного карбоната **G** – $[Pb(OH)]_2CO_3$. Известно, что хромат свинца используется в качестве жёлтой краски, растворяется в азотной кислоте, а в минерале крокоите, также имеющем состав $PbCrO_4$, встречающемся на Урале, и был впервые открыт хром. Поэтому можно сделать вывод, что **I** – хромат свинца. Тогда **H**, скорее всего, хромат

какого-либо щелочного металла. Более того, гипотеза о хромате подтверждается упомянутым в задаче переходом желтого (CrO_4^{2-}) цвета раствора в оранжевый ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) при подкислении. Предположив формулу **H** как M_2CrO_4 (только хроматы щелочных металлов растворимы в воде) и используя данные по массовой доле хрома, получаем уравнение $0,268 = 52/(52 + 64 + 2M_r(\text{M}))$. Отсюда $M_r(\text{M}) = 39$ г/моль, следовательно **H** – это хромат калия.

Из бинарных соединений свинца тёмную окраску имеет его сульфид, который действительно встречается в природе в виде серо-чёрного минерала с металлическим блеском (галенита), который является одним из основных промышленных минералов свинца, поэтому **J** – PbS . Массовая доля свинца в этом соединении совпадает с приведенным в условии задачи $\omega(\text{Pb}) = 207/(207+32) = 0,866$. Его образование происходит при действии следовых количеств соединений серы, содержащихся в воздухе (аналогичная картина с потемнением в присутствии следов соединений серы в воздухе наблюдается у серебра). Как указано в тексте задачи, сульфид свинца имеет очень низкую растворимость, поэтому реакция перехода из **J** в **K** относится к окислительно-восстановительным. Белый цвет, нерастворимость в воде и кислотах, растворимость в щелочах, а также то, что в качестве исходного вещества был сульфид свинца говорит о том, что **K** – сульфат свинца.

Используя данные о содержании хлора в хлористом алкиле, получаем данные о молярной массе органического радикала **R**: $0,55 = 35,5/(35,5 + M_r(\text{R}))$, откуда $M_r(\text{R}) = 30$ г/моль. Это соответствует формуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (этил хлорид). При синтезе **L** натрий используется для связывания хлора, значит **L** есть соединения свинца и этила(ов). Для соединения **L** получаем молярную массу $M_r(\text{L}) = 207/0,641 = 323$ г/моль на один атом свинца, что соответствует свинцу и четырём этильным группам, откуда **L** – тетраэтилсвинец, который действительно получают реакцией натрий-свинцового сплава с этил хлоридом.

Таким образом,

A – Pb(NO ₃) ₂	E – H ₂ [PbCl ₄]	I – PbCrO ₄
B – Pb(OH) ₂	F – PbI ₂	J – PbS
C – HCl	G – Pb ₂ (OH) ₂ CO ₃ или [Pb(OH)] ₂ CO ₃	K – PbSO ₄
D – PbCl ₂	H – K ₂ CrO ₄	L – Pb(C ₂ H ₅) ₄

Элементы:

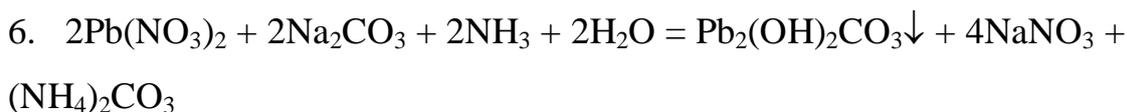
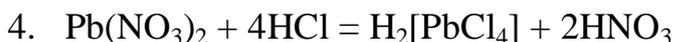
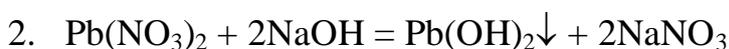
X – Pb	Y – Cr	Z – S
---------------	---------------	--------------

«алкил хлорид» – C₂H₅Cl

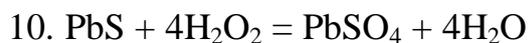
Уравнения реакций:



(принимаются варианты реакций растворения свинца в азотной кислоте с образованием N₂O или N₂)



(принимаются любые другие разумные варианты написания уравнения образования гидроксокарбоната свинца)



2. Гидроксид свинца растворяется в избытке щёлочи – является амфотерным соединением, однако не реагирует с водным раствором аммиака, т. к. свинец не склонен образовывать аммиачные комплексы



3. Свинец находится в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода ($E^\circ = -0.126 \text{ В}$), то есть формально должен растворяться в сильных кислотах с выделением водорода. Однако в реальности этого не происходит. Растворение идет (замедляясь) до тех пор, пока поверхность металла полностью не покроется нерастворимой плёнкой сульфата свинца, после чего пропадает контакт между Pb и H_2SO_4 , и растворение прекращается. На практике плёнка сульфата образуется быстро, и визуально признаки реакции между Pb и H_2SO_4 не наблюдаются.

4. В основном сера содержится в белках (аминокислоты цистеин, метионин).

5. Тетраэтилсвинец – это металлоорганическое соединение, т. е. атом свинца в нем связан с четырьмя атомами углерода – с каждым одной ковалентной связью. Поскольку углерод более электроотрицателен, чем свинец, то последний имеет положительную степень окисления. Учитывая, что на образование каждой из четырех связей с углеродами свинец отдает по одному электрону, степень окисления свинца +4.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	12 соединений A–L по 0.5 балла – 6 баллов, элементы X–Z по 0,5 балла – 1,5 балла, «алкил хлорид» – 0,5 балла, 12 уравнений реакций по 0,5 балла – 6 баллов.	14 баллов
2.	Утверждение, что $\text{Pb}(\text{OH})_2$ не реагирует с NH_3 – 0,5 балла уравнение реакции $\text{Pb}(\text{OH})_2$ с NaOH – 0,5 балла.	1 балл

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

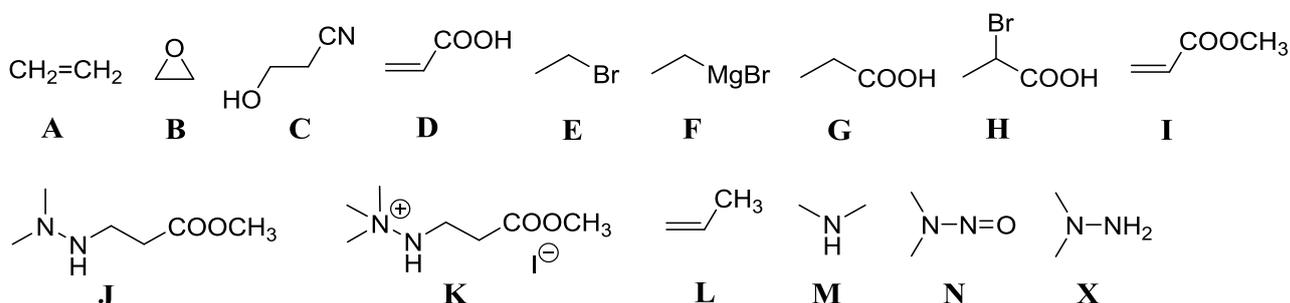
3.	Утверждение, что Pb находится левее водорода – 0,5 балла; указание пассивации как причины отсутствия (или остановки) реакции – 1 балл; утверждение, что пассивацию обуславливает сульфат свинца – 0,5 балла.	2 балла
4.	Упоминание белков или аминокислот	1 балл
5.	Правильная степень окисления свинца в $PbEt_4$: с обоснованием – 2 балла; без обоснования – 1 балл.	2 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-3 (Зима А. М.)

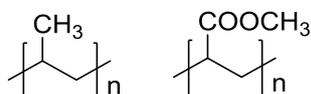
1. Определение искомым соединений в схеме удобнее всего начать с вещества **A**. Поскольку в условии задачи сказано, что это вещество реагирует с HBr и надкислотой, то, скорее всего, речь идет о соединении с кратной связью. Простейшими представителями этих классов являются этилен и ацетилен. Возможность получения из **A** в одну стадию полимера, который широко распространён в повседневной жизни и следующие стадии цепочки превращений говорят о том, что **A** – этилен. Очевидно, его ближайший гомолог **L** – пропен. При взаимодействии этилена с надбензойной кислотой образуется эпoxid **B** (реакция Прилежаева), который широко используется в промышленности для получения этиленгликолей. Под действием HCN трехчленный цикл раскрывается с образованием продукта 3-гидроксипропионитрила **C**, который после кислотного гидролиза и отщепления молекулы воды превращается в акриловую кислоту **D**. Действительно, **D** получают также каталитическим окислением пропена. Можно представить два направления окисления – по связи $C=C$ и по метильной группе. То, что **D** содержит двойную связь $C=C$, следует, в том числе, из указанного в условии факта, что **D** и **I** используются в качестве мономеров. Кроме того, правильность

установленной структуры **D** можно подтвердить анализом второй части цепочки. Электрофильное присоединение HBr к этилену приводит к получению бромэтана **E**. Металлический магний в сухом диэтиловом эфире применяется для синтеза из алкилгалогенида реактива Гриньяра, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (**F**). Его реакция с CO_2 с последующим подкислением приводит к получению из **F** пропионовой кислоты **G**. На следующей стадии **G** взаимодействует с бромом и красным фосфором с образованием соединения **H**, содержащего 23.5 % углерода. Считая, что **H**, как и **G**, содержит три атома углерода (реагенты углерода не содержат), получаем $M(\text{H}) = 3 \cdot 12 / 0.235 = 153$ г/моль, что соответствует брутто-формуле соединения **H** $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Таким образом, в ходе этой реакции произошло замещение атома водорода в пропионовой кислоте на атом брома (реакция Гелля–Фольгарда–Зелинского). При действии основания **H** отщепляет HBr с образованием акриловой кислоты **D**, то есть бром соединён с атомом углерода. Терминальная метильная группа проявляет все свойства насыщенного алкильного фрагмента, то есть не склонна реагировать в указанных условиях. Напротив, фрагмент $\text{CH}_2\text{—C(O)}$ может превращаться в таутомерную енольную форму, которая и вступает в реакцию с бромом, то есть реакция идёт по α -положению пропионовой кислоты. Метилирование **D** диазометаном даёт метиловый эфир акриловой кислоты **I**. Для определения продуктов следующих превращений необходимо установить структуру **X**, а значит и структуры **M** и **N**. Про соединение **M** известно, что оно является продуктом крупнотоннажного органического синтеза. Его молекулярная масса $M(\text{M}) = n \cdot 14 / 0.311 = 45n$ г/моль, где n – число атомов азота в молекуле. При $n = 1$ получаем разумный вариант $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, что может соответствовать диметиламину или этиламину. Однозначное отнесение структуры **M** к диметиламину следует из формулы конечного продукта **Z**. Кроме того, первичные алифатические амины при действии HNO_2 образуют нестабильные соли диазония, которые легко теряют азот. Напротив, содержание азота в **X**

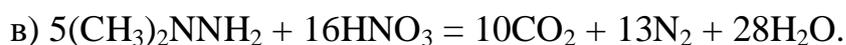
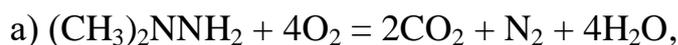
больше, чем в **М**. $M(\mathbf{X}) = n \cdot 14 / 0.4667 = 30n$ г/моль. Здесь разумный ответ получается при $n = 2$ ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$). В реакции диметиламина с HNO_2 образуется *N*-нитрозоамин **Н**, восстановление которого приводит к получению 1,1-диметилгидразина **Х**. Данное вещество является компонентом ракетного топлива и называется «гептил» (такое название было предложено когда-то в целях конспирации). Сопряженное присоединение 1,1-диметилгидразина к акриловой кислоте дает продукт **Ж**. Однако, для решения задачи совсем не обязательно знать, как присоединяются амины к ненасыщенным кислотам. Формулу **Ж** также можно установить из известной структуры мельдония. Судя по тому, что брутто-формулы **Ж** и **З** совпадают, логично предположить, что на двух следующих стадиях происходит метилирование третичного атома азота и гидролиз сложноэфирной группы. В таком случае вещество **К** представляет собой соль. Структуры установленных соединений приведены ниже:



2. Из соединения **Л** в одну стадию получается полипропилен, а из **И** – полиметилакрилат.



3. Уравнения реакций:



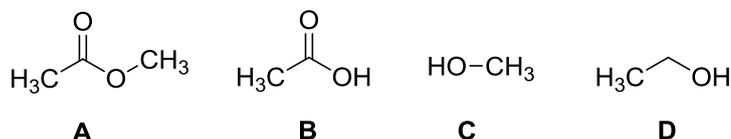
Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
--	------------------	--------

1.	Структурные формулы соединений A–N и X по 1 баллу (Структурная формула K без указания аниона – 0.5 балла)	15 баллов
2.	Формулы двух полимеров по 1 баллу	2 балла
3.	Уравнения реакций по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

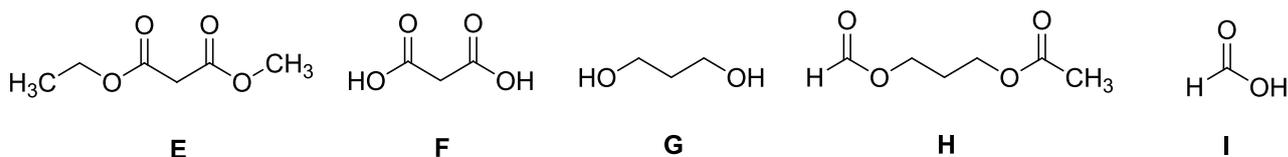
Задача 11-4 (Трушков И. В.)

Сложный эфир **A** содержит два типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 и три типа атомов углерода. Единственным возможным вариантом является метилацетат. Гидролиз его даёт метанол и уксусную кислоту. При восстановлении **A** образуются два спирта. Один из них – метанол, другой – этанол. Поскольку метанол является продуктом обеих реакций, это – вещество **C**. Тогда **B** – уксусная кислота, а **D** – этанол.

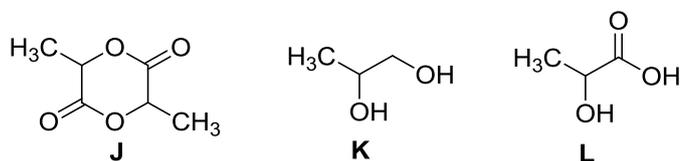


При гидролизе сложного эфира **E** образуются метанол, этанол и соединение **F** в соотношении 1 : 1 : 1. Можно сделать вывод, что это смешанный метиловый этиловый эфир двухосновной кислоты. При нагревании образуются те же спирты, уксусная кислота и выделяется газ. Логично предположить, что этот газ – CO₂, элиминирование которого из **F** приводит к образованию уксусной кислоты. Отсюда понятно, что двухосновная кислота **F** содержит две карбоксильные группы, связанные с одной и той же группой CH₂. Это малоновая кислота, а вещество **E** – её смешанный эфир. Его восстановление даёт метанол, этанол и 1,3-пропандиол (**G**). Эти же соединения могут образоваться из сложного эфира **H** только в том случае, если это эфир диола **G** и двух кислот, уксусной (**B**) и ещё одной, восстановление эфира которой приводит к метанолу (**C**). Значит, **I** – муравьиная кислота.

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*



При гидролизе соединения **J** образуется единственный продукт **L**. Это возможно только в том случае, если **L** содержит и кислотную, и спиртовую функции, которые образуют сложный эфир при взаимодействии друг с другом. То есть, **L** – гидроксикислота. Вывод о ее структуре можно сделать из приведённых данных, что при восстановлении **J** образуется единственное соединение **K**, изомерное **G**, то есть имеющее молекулярную формулу $C_3H_8O_2$. С учетом метода его образования из сложного эфира, это тоже диол. Единственный возможный вариант структуры **K** – 1,2-пропандиол. Тогда **L** – молочная кислота, а сложный эфир **J** образуется из двух молекул **L** в результате взаимодействия спиртовой группы одной молекулы **L** с кислотной группой другой, и наоборот. Это симметричная молекула, поскольку содержит только 3 типа атомов С и два типа атомов Н.



Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Структурные формулы соединений A–D – по 1 баллу	4 балла
2.	Структурные формулы соединений E–L – по 2 балла	16 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-5 (Курамшин Б.К.)

1. а) В метане (CH_4) существует 5 изотопологов вида $^{12}CH_nD_{4-n}$, и ещё пять – для ^{13}C . Всего, таким образом, **10 изотопологов**.

б) Подсчёт в случае этилена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) немного сложнее. Различных брутто-формул вида $^{12}\text{C}_2\text{H}_n\text{D}_{4-n}$ существует 5. Разберём их.

Для каждой из них имеем изотопологи по атомам углерода: $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$, то есть без учёта дополнительных факторов всего $5 \cdot 3 = 15$ изотопологов.

Однако есть дополнительные факторы:

1) в случае $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ (по нашему простейшему подсчёту – всего три молекулы) существуют структурные изомеры $\text{HDC}=\text{CDH}$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$, а потому число изомеров удваивается: к 15 необходимо прибавить ещё 3, т. е. $15 + 3 = 18$.

2) цис-транс-изомерия в случае $\text{HDC}=\text{CDH}$: таких молекул без учёта геометрической изомерии 3 (по числу различных сочетаний изотопов углерода), добавляется ещё столько же с учётом этого обстоятельства, т. е. $18 + 3 = 21$.

3) в несимметричных молекулах $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$, $\text{HDC}=\text{CD}_2$ и $\text{HDC}=\text{CH}_2$ в случае различных изотопов углерода перестановка атомов углерода ^{12}C и ^{13}C даёт новые изомеры (из-за несимметричности структур), а потому прибавляется ещё 3 изотополога. Итого: $21 + 3 = 24$ **изотополога**.

2. Наименьшее значение относительной молекулярной массы C_4H_{10} – в случае $^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}$, $M_{\min} = 58$. Наибольшее значение молекулярной массы – у $^{13}\text{C}_4\text{H}_{10}$, $M_{\max} = 72$. Молекулярная масса может принимать все значения между 58 и 72, так как массы изотопов, входящих в состав бутана, отличаются между собой на единицу. Всего получается $72 - 58 + 1 = 15$ разных значений молекулярной массы.

3. По условию, реакция идёт в сторону образования продукта при высоких температурах и в сторону образования реагентов при низких температурах.

Проанализируем различные случаи соотношений между знаками $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ прямой реакции: найдём интервалы температур, при которых $\Delta_r G < 0$, то есть реакция идёт вправо.

1) $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T > T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S$. При $T > T_0$ реакция идёт вправо, при $T < T_0$ – влево.

2) $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S < 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T < T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S < 0$. Реакция в этом случае может идти только при несуществующих отрицательных абсолютных температурах (то есть реакция не идёт ни при какой температуре).

3) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S > 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T > T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S < 0$. Реакция идёт вправо при любых температурах.

4) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S < 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T < T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S$. При $T > T_0$ реакция идёт влево, при $T < T_0$ – вправо.

Как видим, условию задачи отвечает только случай (1), значит $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$.

4. Реакция идёт без изменения числа молей в газовой фазе, значит при постоянном давлении не изменится и объём газов. Поскольку общая масса веществ в сосуде постоянна, то и плотность также не изменится вне зависимости от степени превращения продуктов в реагенты. Поэтому по изменению плотности за ходом этой реакции следить не удаётся.

5. Общее количество газов:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2.785 \cdot 10^5 \cdot 2.00 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 670} = 0.1 \text{ моль}.$$

Средняя молярная масса смеси:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\rho V}{n} = \frac{0.161 \cdot 2}{0.1} = 3.22 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = \frac{n(\text{H}_2) \cdot 2 + (0.1 - n(\text{H}_2)) \cdot 4}{0.1}.$$

Решив полученное уравнение, находим

$$n(\text{H}_2) = 0.039 \text{ моль}, n(\text{D}_2) = 0.10 - 0.039 = 0.061 \text{ моль}.$$

6. Если количества H_2 и D_2 уменьшились на x моль, то равновесная смесь содержит $(0.039 - x)$ моль H_2 , $(0.061 - x)$ моль D_2 и $2x$ моль HD . Запишем выражение для константы равновесия:

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

$$K = \frac{p_{\text{HD}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{D}_2}} = \frac{n_{\text{HD}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{D}_2}} = \frac{4x^2}{(0.039 - x)(0.061 - x)} = 3.78,$$

откуда $x = 0.0235$ моль. Тогда состав равновесной смеси:

$n(\text{HD}) = 2 \cdot 0.0235 = \mathbf{0.0470}$ моль,

$n(\text{H}_2) = 0.039 - 0.0235 = \mathbf{0.0155}$ моль,

$n(\text{D}_2) = 0.061 - 0.0235 = \mathbf{0.0375}$ моль.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	а) 1,5 балла б) верное значение количества изотопологов – 3 балла. Расчёт без учёта одного дополнительного фактора из трёх (ответ 21) – 2 балла Расчёт без учёта двух дополнительных факторов из трёх (ответ 18) – 1 балл Расчёт без учёта дополнительных факторов – 0 баллов	4,5 балла
2.	Верное число значений молекулярной массы	2 балла
3.	Верные знаки $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$ (если верен только 1 знак из двух – 0 баллов)	2 балла
4.	Верное объяснение	1,5 балла
5.	Верные значения количеств водорода и дейтерия – по 2 балла (допустимая погрешность численных значений – 3 %)	4 балла
6.	Количество вещества каждого из компонентов – по 2 балла (за верный расчёт, произведённый исходя из неверно сделанного п. 5, ставится полный балл)	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов