

Девятый класс

Решение 9-1 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Вещество X_3 – хлорид, так как образуется под действием соляной кислоты. Возможно кристаллогидрат, возможно меди – $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Белый осадок, образующийся при действии нитрата серебра на X_3 и X_5 определенно хлорид серебра.

$$n(\text{AgCl}) = 1,386/143,5 = 0,00966 \text{ моль}$$

$$M(X_3) = 1/0,00966/2 = 207, n = 4, \quad X_3 - \text{тетрагидрат хлорида меди(II)}$$

В X_5 присутствуют хлорид анионы и кристаллизационная вода.

$$n(\text{AgCl}) = 0,594/143,5 = 0,00414 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cl}) = 0,00414 \cdot 35,5 = 0,147 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Cl}) = 0,147/1 = 0,147$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,112 \text{ г}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,112/1 = 0,112$$

Пусть X_5 основная соль- $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, тогда

$$\omega(\text{Cl}) = n\text{Ar}(\text{Cl})/M(X_5) \text{ и } \omega(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2\text{O})/M(X_5), \text{ где } M(X_5) - \text{молярная масса } X_5.$$

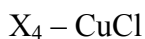
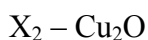
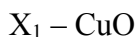
Приравняем значения $M(X_5)$ в этих двух выражениях. Тогда:

$$35,5 \cdot 2/0,147 = 18y/0,112; \text{ Отсюда } y=3$$

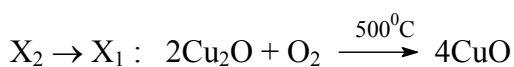
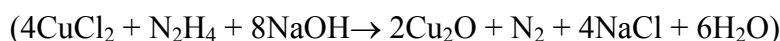
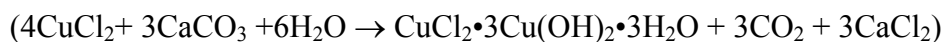
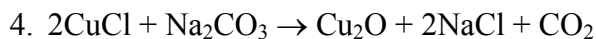
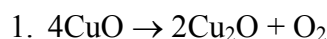
$$135 + 98x + 18 \cdot 3 = 35,5 \cdot 2/0,147$$

$$x=3$$

$M(X_5) = 135 + 98 \cdot 3 + 18 \cdot 3 = 483 \text{ г/моль}$. X_5 - $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ оксихлорид меди, также получающийся при гидролизе хлорида меди в слабощелочной среде. Черный X_1 из которого под действием соляной кислоты выделяется хлорид меди (II) – это окись меди CuO . При термическом разложении оксида меди образуется закись меди Cu_2O красного цвета (X_2), который также можно получить нагреванием хлорида меди (I) (X_4) с карбонатом натрия. Восстановить хлорид меди(II) до хлорида меди (I) можно сернистым газом (Y) или сульфитом.



Y – SO₂

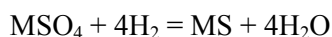


Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Определение состава X ₃ и X ₅ | 3·2 = 6 баллов |
| 2. Определение X ₁ , X ₂ , X ₄ , Y | 1,5·4 = 6 баллов |
| 3. Уравнения пяти реакций | 1·5 = 5 баллов |
| 4. Превращения X ₃ → X ₂ и X ₂ → X ₁ | 2·1,5 = 3 балла |
| | ИТОГО 20 баллов. |

Решение 9-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1) Раствор 1 при пропускании смеси газов дает осадок диоксида марганца (катализатор разложения бертолетовой соли). Отсюда следует, что исходный раствор – это соль марганца(II), а газовая смесь содержит окислитель. Осадок, полученный при сливании растворов 1 и 2, не содержит марганца, так как из фильтрата при выпаривании выделяются розовые кристаллы – гидратированная соль марганца. Нерастворимые в кислотах осадки, масса которых уменьшается при прокаливании в токе водорода – это сульфаты щелочноземельных металлов и галогениды серебра. Предполагая, что это сульфат щелочноземельного металла, получаем



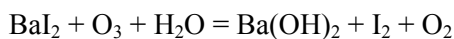
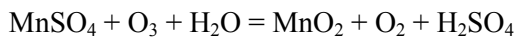
Обозначив атомную массу металла x, получаем $(96 + x)/(32 + x) = 1,38$

x = 137, что соответствует барию.

Итак, раствор 1 представляет собой сульфат марганца(II). Раствор 2 – это соль бария, которая растворима в воде и раствор которой при пропускании окислителя становится желто-коричневым. Это иодид бария.

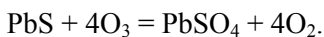
2) Розовые кристаллы при хранении в эксикаторе теряют кристаллизационную воду. Окраска солей марганца обусловлена именно гидратированными ионами.

3) Из плотности газа при н.у. следует, что его молярная масса равна $1,5 \cdot 22,4 = 33,6$ г/моль. Такого индивидуального вещества нет, поэтому газ X – это смесь двух или более газов. Объем смеси при пропускании через растворы 1 и 2 не меняется. Это означает, что окислитель превращается в газ, причем количество газов в смеси при этом не меняется. Знание свойств газов-окислителей позволяет предположить, что газ-окислитель – это озон. Именно он окисляет иодид-ион до иода, а при этом образует кислород. Таким образом, можно предположить, что газ X – смесь озона и кислорода.



4) В результате реакции выделяется кислород. Причем из n моль озона получается n кислорода. Отсюда – объем смеси газовой смеси не меняется, а плотность газа X при его пропускании через растворы 1 и 2 уменьшается. Если весь озон прореагирует, то плотность газа понизится до значения плотности кислорода, т.е. до $32/22,4 = 1,43$ г/л

5) Черный сульфид свинца при пропускании над ним газа X становится белым:

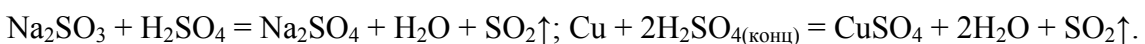


Система оценивания:

5. Определение растворов 1 и 2	4·2 = 8 баллов
6. Причина обесцвечивания кристаллов	2 балла
7. Определение газа X	2 балла
Два уравнения реакций	2·2 = 4 балла
8. Определение минимальной плотности газа X	2 балла
9. Реакция PbS с O ₃	1 балл
Изменение цвета	1 балл
Итого	20 баллов.

Решение 9-3 (А. В. Задесенец, В. А. Емельянов)

1. В лаборатории сернистый газ получают взаимодействием сульфитов натрия или калия с сильными кислотами или действием концентрированной серной кислоты на малоактивные металлы при нагревании:



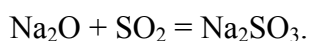
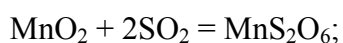
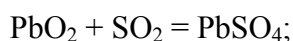
2. Если мы обозначим за x г массу поглотившегося в реакции газа, то масса соли **Б** составит $8,7+x$ г, а масса полученного раствора $8,7+86+x$ г. Составим уравнение: $(8,7+x)/(8,7+86+x) = 0,2$, решив которое, получаем $x = 12,8$ г. Масса полученной соли **Б** составила $8,7+12,8 = 21,5$ г.

3. Образование солей и изменение массы оксидов происходит за счет взаимодействия с SO_2 , поскольку азот так просто в реакции не вступает. Поскольку каждая из солей **А** и **Б** является единственным продуктом реакции соответствующего оксида со смесью, то увеличение массы в каждом случае происходит за счет присоединения SO_2 . В реакции с PbO_2 поглотилось $30,3-23,9 = 6,4$ г, с MnO_2 – $12,8$ г, а с Na_2O – $26,2$ г SO_2 . Всего смесь содержала $6,4+12,8+26,2 = 45,4$ г или $45,4/64 = 0,71$ моль SO_2 . Газ, не поглощенный избытком Na_2O , - азот. Количество азота в смеси $96,1/22,4 = 4,29$ моля или $4,29 \cdot 28 = 120,1$ г. Мольная доля сернистого газа в смеси составляет $0,71/(0,71+4,29) = 0,142$ или $14,2\%$, массовая доля $45,4/(45,4+120,1) = 0,274$ или $27,4\%$.

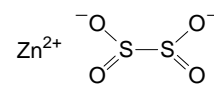
4. В реакции с $23,9$ г или $23,9/239 = 0,1$ моль PbO_2 поглотилось $6,4$ г или $6,4/64 = 0,1$ моль SO_2 . Таким образом, состав соли **А** PbSO_4 – это сульфат свинца(II). Взвесь $8,7$ г или $8,7/87 = 0,1$ моль MnO_2 присоединила $12,8$ г или $12,8/64 = 0,2$ моль SO_2 . Состав соли **Б** MnS_2O_6 – это дитионат марганца(II). Графические формулы:



5. Уравнения реакций:



6. Очень близкие содержания цинка, серы и кислорода – это примерно поровну по массе каждого из трех элементов. Поскольку атом цинка весит $65,4$ а.е.м., это как раз примерно два атома серы или 4 атома кислорода. К тому же выводу можно прийти, просто взяв по $33,3\%$ на каждый элемент. Итак, состав соли **В** ZnS_2O_4 , она несколько похожа на соль **Б**, но кислорода в ней на 2 поменьше. Называется она дитионит цинка, а каждый атом серы в ее структуре образует по четыре связи.



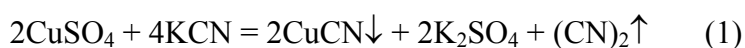
Система оценивания:

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| 1. Способы получения по 1 б | <u>1</u> б.×2 = 2 балла |
| 2. Масса газа 2 б | <u>2</u> балла |
| 3. Мольная и массовая доли по 2 б | <u>2</u> б.×2 = 4 балла |

4. Составы по 1 б, названия по 1 б, структ. формулы по 1 б.....	1б.×6=6 баллов
5. Уравнения реакций по 1 б	1б.×3 = 3балла
6. Состав 1 б, название 1 б, структ. формула 1 б.....	1б.×3 = 3 балла
Итого	20 баллов

Решение 9-4 (А. И. Жиров)

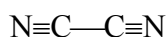
1. Исходя из реагентов, не так много газообразных веществ может быть получено. Всем условиям (плохая растворимость в воде, неизменность объема в реакции с кислородом, гидролиз, возможность загрязнения целевого продукта углекислым газом и др.) удовлетворяет газ **А -дициан – (CN)₂**.



Реакция горения:



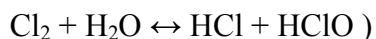
Строение молекулы дициана – линейное:



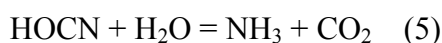
2. Процессы, приводящие к образованию примеси углекислого газа:



(Дициан – псевдогалоген, для сравнения приведем реакцию с воды с хлором

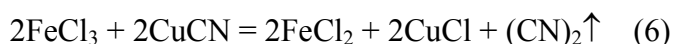


С последующим гидролизом HOCN



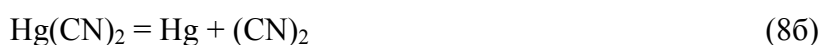
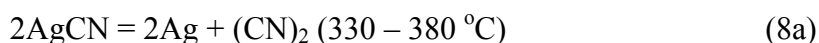
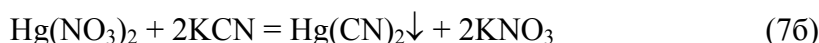
3. Количество осадка цианида меди (I), получающегося в реакции 1, можно оценить в условных единицах моль на весовую часть раствора (в.ч.): $2 \times 0,3 : 160 = 0,00375$ (моль/в.ч.);

количество хлорида железа (III): $1,9 \times 0,3 : 162,5 = 0,0035$ (моль/в.ч.), таким образом соотношение реагентов $\approx 1 : 1$. Тогда уравнение реакции будет



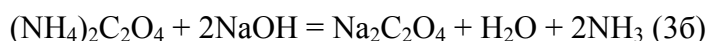
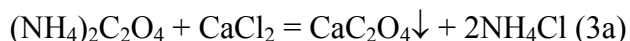
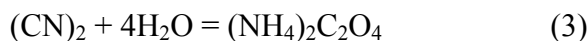
Хлорид меди (I) плохо растворим в воде. Гидролиз дициана, образующегося в реакции 6 затруднен, т.к. среда раствора нейтральная.

4. Термически нестойкие цианиды (серебра, ртути):



Предпочтительнее использование цианида серебра, так как цианид ртути в заметной степени сублимирует без разложения.

5. Превалирующий процесс гидролиза дициана – расщепление кратной связи углерод-азот с образованием оксалата аммония (дициан – нитрил щавелевой кислоты):

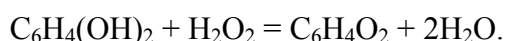


Система оценивания:

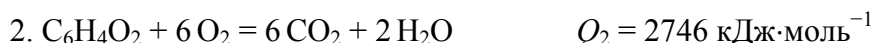
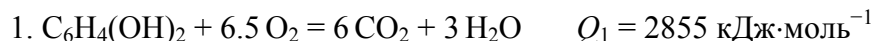
1. Установление газа А	2 балла
Уравнение реакции 1 и 2 по 2 балла	4 балла
Строение газа А	1 балл
2. Уравнения реакций 4 и 5 по 2 балла	4 балла
3. Уравнение реакции 6 с обоснованием расчетом	3 балла
4. Уравнение реакций 7 и 8 по 1.5 балла	3 балла
5. Уравнения реакций 3, 3а и 3б по 1 баллу	3 балла
Итого	20 баллов

Решение 9-5 (С. И. Каргов)

1. Уравнение реакции:



2. Для расчёта теплового эффекта реакции запишем уравнения реакций, тепловые эффекты которых известны:



Уравнение искомой реакции является комбинацией этих четырёх уравнений, а именно:

(1) – (2) + (3) – (4). Соответственно, тепловой эффект искомой реакции равен

$$Q = Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_4 = 207 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

3. Выделяющаяся при окислении 1 моль гидрохинона теплота расходуется на нагревание m граммов раствора с теплоёмкостью C от температуры T_1 до температуры T_2 :

$$Q = m \cdot C \cdot (T_2 - T_1),$$

или

$$207000 = m \cdot 4.18 \cdot (100 - 25),$$

откуда $m = 660$ г. Тогда массовая доля гидрохинона в растворе равна:

$$\omega = \frac{110}{660} = 0.167, \text{ или } 16.7 \%.$$

4. Кроме реакции окисления гидрохинона до хинона, дополнительным источником теплоты служит экзотермическая реакция разложения пероксида водорода:



Тепловой эффект этой реакции равен

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 285.8 - 187.8 = 98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

6. Реакция разложения пероксида водорода протекает с образованием газообразного кислорода. Кроме того, разогрев реакционной смеси вызывает резкое возрастание давления кислорода и водяного пара над раствором. Резкий рост давления в реакционной камере приводит к выбросу смеси.

Система оценивания:

1. За уравнение реакции

2 балла

2. За расчёт теплового эффекта реакции

6 баллов

За неполное решение – неполный балл.

3. За расчёт массовой доли – **6 баллов**

За неполное решение – неполный балл. Если проводится правильный расчет с неправильным тепловым эффектом из предыдущего пункта – полный балл.

4. За уравнение реакции – 2 балла, за расчёт теплового эффекта – 2 балла, всего **4 балла**

5. За указание двух причин

2 балла

Итого

20 баллов

Десятый класс

Решение 10-1 (А. И. Жиров).

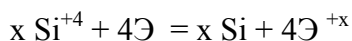
1. Летучий хлорид имеет состав (в общем виде) ЭCl_x , где x имеет целочисленные значения от 1 до 4. При $x = 1$ $M(\text{Э})$ соответствует значениям близкими к $29 \times 6 - 35,5 = 138,5$ г/моль, но CsCl – ионное соединение и при обычной температуре твердое.

$x = 2$. $M(\text{Э}) \approx 103$ г/моль подходящего условию элемента нет.

$x = 3$. $M(\text{Э}) = 174 - 106,5 = 67,5$ г/моль. Среди элементов $\text{Zn} - \text{Ga}$ жидких трихлоридов нет. AsCl_3 не подходит, т.к. соединения мышьяка не так широко распространены в природе

При $x=4$ $M(\text{Э}) = 174 - 142 = 32$ г/моль. Это значение не так уж далеко от атомной массы кремния (погрешность 2.3%), который образует жидкий тетрахлорид кремния. 2. Тогда **I** – оксид кремния SiO_2 , широко распространенное в природе соединение. Второй компонент – восстановитель. При увеличении в интервале 1-8 г массы вещества II масса жидкости возрастает. В интервале 8-20 г масса жидкости остается постоянной, но появляются газообразные продукты реакции. Значит, при использовании 8 г вещество II стехиометрически восстанавливает 10 г оксида кремния до простого вещества.

В общем виде уравнение восстановления может быть записано



Тогда атомная масса восстановителя (Э)

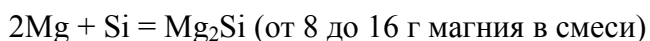
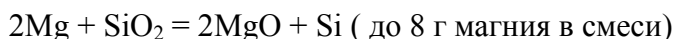
$$M(\text{Э}) = \frac{M(\text{SiO}_2) \cdot 8 \cdot x}{10 \cdot 4} = \frac{60 \cdot 8 \cdot x}{10 \cdot 4} = 12x$$

где x – число электронов, передаваемых Э в окислительно-восстановительном процессе, 4 - число электронов, принимаемых кремнием.

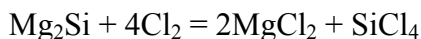
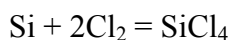
Тогда при $x = 1$ $A(\text{II}) = 12$ г/моль

$x = 2$ $A(\text{II}) = 24$ г/моль, что вполне соответствует магнию. Т.е. **II – Mg**.

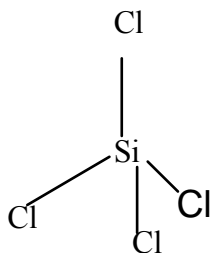
3. Уравнения происходящих реакций:



4. Реакции хлорирования:

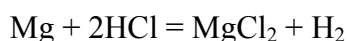
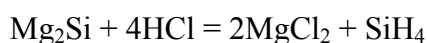


5. Тетрахлорид кремния имеет тетраэдрическое строение молекул.



Полярность ковалентных связей Si-Cl взаимокompенсует друг друга. Суммарный дипольный момент молекулы в целом равен 0 Д. Основной путь межмолекулярного взаимодействия – наведенный диполь, который в свою очередь зависит от длины (поляризуемости) связи. Длина связи является суммой ковалентных радиусов составляющих связь элементов. Значит, $T_{\text{кип}}$ возрастает в ряду Si, Ge, Sn...

6. Реакции продукта прокаливания с соляной кислотой:



Система оценивания:

1. Установление состава летучего продукта хлорирования	5 баллов
2. Установление состава вещества I	3 балла
Установление состава вещества II	3 балла
3. Уравнения реакций по I баллу	2 балла
4. Уравнения реакций хлорирования по 1 баллу	2 балла
5. Строение продукта хлорирования	1 балл
Изменение температуры кипения и обоснование	2 балла
6. Уравнения реакций с соляной кислотой по 1 баллу	2 балла
Итого	20 баллов

Решение 10-2 (С. А. Серяков)

1. Многие нерастворимые соли серебра имеют состав Ag^+Q^- , где Q^- – однозарядный анион. Предположим, что кислотные остатки в составе осажденных солей серебра **A**₂, **B**₂ и **C**₂ однозарядные, определим их молярные массы $M_A - M_C$:

$$\frac{100\% - w(\text{Ag})}{M} = \frac{w(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} \quad \text{откуда} \quad M = 108 \cdot \frac{100\% - w(\text{Ag})}{w(\text{Ag})}$$

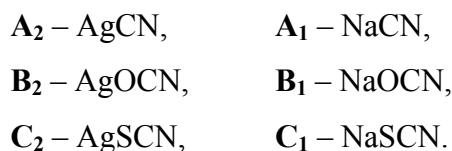
где M – соответствующая молярная масса кислотного остатка.

$$M_{A_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 80,6\%}{80,6\%} = 262 \text{ г/моль}, \quad M_{B_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 72\%}{72\%} = 422 \text{ г/моль},$$

$$M_{C_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 65\%}{65\%} = 582 \text{ г/моль}.$$

Заметим, что молярные массы кислотных остатков серебряных солей A_2 и C_2 отличаются на 32 г/моль, а остатков A_2 и B_2 – на 16 г/моль. Соли A_2 , B_2 и C_2 получены из соответствующих, вероятно, натриевых солей A_1 , B_1 и C_1 . Поскольку соль C_1 образуется при взаимодействии A_1 с серой (32 г/моль), можно предположить, что составы кислотных остатков A_2 и C_2 различаются атомом серы (т.е. $C_2 = S(A_2)$). Рассуждая аналогичным образом о составе кислотных остатков A_2 и B_2 , приходим к выводу, что они отличаются одним атомом кислорода (т.е. $B_2 = O(A_2)$). Попробуем выяснить, что собой представляет кислотный остаток, входящий в состав соли A_2 .

В условии сказано, что неустойчивый $[B]$ разлагается с образованием смеси двух газов, имеющих плотность 1,25 г/л (н.у.), т.е. имеющих молярные массы $1,25 \cdot 22,4 = 28$ г/моль. Газов с такой молярной массой не так уж много – N_2 , C_2H_4 , C_2D_2 , CO . Вряд ли в данном случае речь идет об образовании углеводородов (C_2H_4 , C_2D_2), остается смесь N_2 и CO . Следовательно, вещества **A-D** обязательно должны содержать в своем составе углерод и азот. Сумма относительных атомных масс C и N составляет 26 а.е.м., что численно совпадает с найденной нами ранее молярной массой кислотного остатка в составе соли A_2 . Таким образом:



Разложение солей серебра, как правило, сопровождается выделением металла, поэтому вещество **A** – это цианоген (дициан) $(CN)_2$ (другие C,N – содержащие продукты разложения молекулярного строения вряд ли приведут к цианиду и цианату под действием $NaOH$). Группу веществ, к которой принадлежит цианоген в руководствах по неорганической химии принято называть псевдогалогенами; псевдогалогены проявляют склонность к участию во многих химических реакциях характерных группе галогенов, к которой принадлежат **X** и **Y**. В частности цианоген диспропорционирует в щелочной среде ($NaOH$), подобно хлору или бромю с образованием цианида ($NaCN$) и цианата ($NaOCN$).

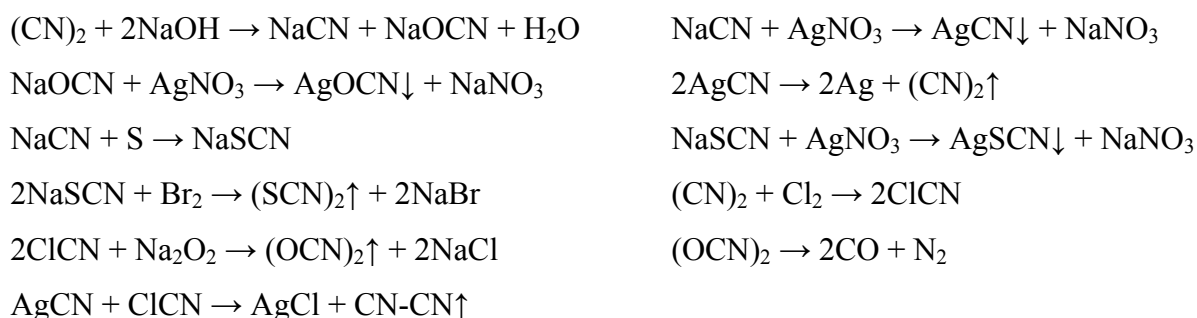
Галоген **Y** – Br_2 (элемент находится в IV периоде). Окисление тиоцианата приводит к дитиоциану **C** – $(SCN)_2$.

Среди галогенов газообразными (н.у.) являются фтор и хлор. Поскольку газообразный фтор является чрезвычайно сильным окислителем, он не будет удовлетворять описанным в схеме превращениям дициана. **X** – Cl₂. Продукт реакции хлора с цианогеном – это газообразный хлорциан (**A**₃ – ClCN).

Нуклеофильное замещение хлора в хлорциане приводит к веществам [**B**] и **D**. Если в качестве нуклеофила используют пероксид-ион, то образуется крайне нестойкий [**B**] – (OCN)₂, содержащий пероксидный мостик и разлагающийся на смесь CO и N₂. Если в качестве нуклеофила используют цианид-ион из AgCN, можно было бы ожидать образования цианогена, однако нуклеофильная атака по атому углерода в хлорциане будет осуществляться атомом азота, а не атомом углерода. Следовательно, продуктом реакции будет изоцианоген **D** – (CN-CN), не содержащий связи C-C. Отметим что, молекула изоцианогена, в отличие от цианогена, имеет нелинейное (зигзагообразное) строение.



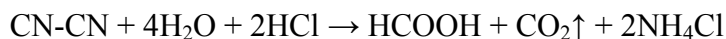
Уравнения представленных на схеме реакций:



2. Уравнения реакций разложения **B**₂ и **C**₂ при нагревании:



3. Уравнения реакций гидролиза **D** и **A**:



Система оценивания:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Вещества X , Y , A , A ₂ , A ₃ , [B], B ₂ , C , C ₂ и D | 0,5 б. × 10 = 5 баллов |
| Уравнения реакций, приведенных на схеме | 1 б. × 11 = 11 баллов |
| 2. Уравнения реакций разложения B ₂ и C ₂ при нагревании | 1 б. × 2 = 2 балла |
| 3. Уравнения реакций кислотного гидролиза | 1 б. × 2 = 2 балла |
| Всего | 20 баллов |

Решение 10-3 (К. А. Коваленко)

1. Сначала определим металл исходя из массового содержания металла в оксиде, формулу которого можно записать в виде M_2O_x :

$$\omega(O) = 1 - 0,632 = 0,368 = \frac{16x}{2A_r + 16x}, \text{ где } A_r \text{ — атомная масса металла } M.$$

$$\text{Тогда } A_r = \frac{1}{2} \left(\frac{16x}{0,368} - 16x \right) = 13,74x.$$

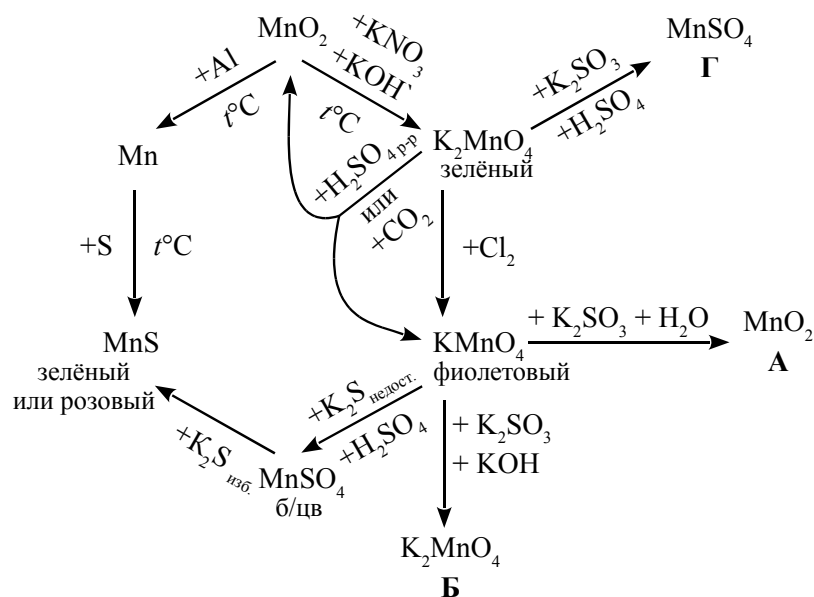
Перебираем различные валентности металла:

М Ar	Формула оксида	мета лл M
13,74	M_2O	—
27,48	$M_2O_2 \equiv MO$	Al?
41,22	M_2O_3	—
54,96	$M_2O_4 \equiv MO_2$	Mn
68,695	M_2O_5	—
82,43	$M_2O_6 \equiv MO_3$	—

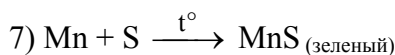
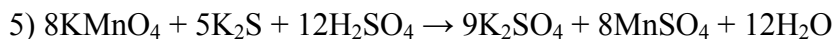
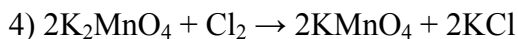
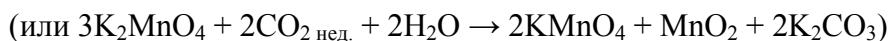
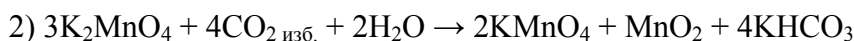
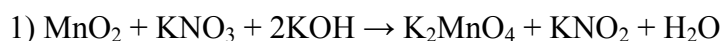
Алюминий не очень хорошо подходит по атомной массе и не дает такого количества окрашенных соединений, как марганец.

Перебирая различные целочисленные значения x , получаем единственный разумный вариант при $x = 4$, $A_r(M) = 55,0$ а.е.м., что очень близко к атомной массе марганца. Тогда:





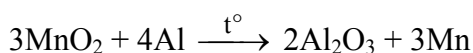
2. Уравнения реакций 1-7:



3. Наиболее распространенный минерал марганца – пиролюзит (MnO_2).

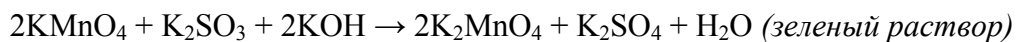
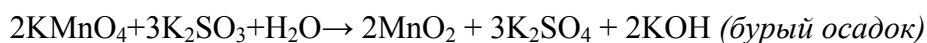
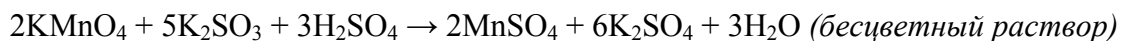
4. Окислительно-восстановительные реакции, в которых одна частица, содержащая элемент, находящийся в промежуточной степени окисления, одновременно выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя, называют реакциями *диспропорционирования*.

5. Способ получения чистых металлов путем восстановления алюминием — *алюмотермия*.

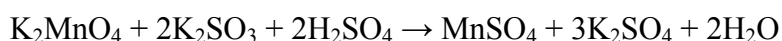


6. «Хамелеон», потому что KMnO_4 по-разному изменяет окраску в разных средах в реакции с восстановителями. В *кислой* – *обесцвечивается*, за счет образования бесцветного раствора соли Mn^{+2} ; в *нейтральной (или слабощелочной)* – образуется *буро-коричневый*

коллоидный раствор MnO_2 , из которого постепенно осаждается оксид; в *сильно щелочной* – происходит образование *зеленого* раствора манганата(VI) калия. Уравнения реакций:



7. Манганат калия – сильный окислитель. Уравнение реакции:



Система оценивания:

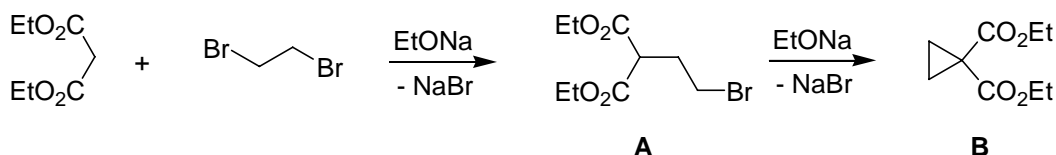
1. Металл <i>M</i> , соединения <i>A–D</i>	1 б. × 6 = 6 баллов
2. Уравнения реакций <i>1-7</i>	1 б. × 7 = 7 баллов
3. Название минерала <i>X</i>	0,5 балла
4. Тип <i>O-V</i> реакции.....	0,5 балла
5. Название метода (алюмотермия).....	0,5 балла
Уравнение реакции.....	1 балл
6. Объяснение названия «хамелеон».....	0,5 балла
Уравнения реакций.....	1 б. × 3 = 3 балла
7. Уравнение реакции с участием K_2MnO_4	1 балл
Всего	20 баллов

Решение 10-4 (С. Г. Бахтин)

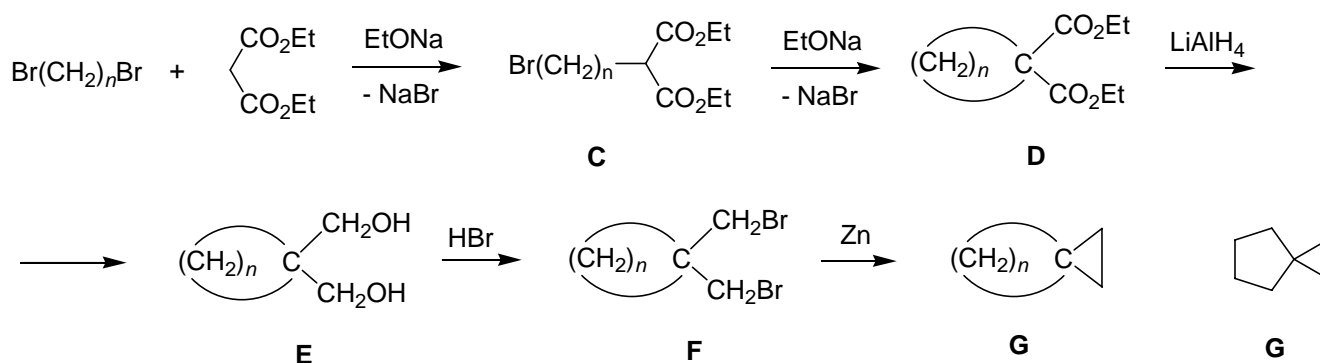
1. Отсутствием напряжения характеризуется, как сказано в условии, наиболее устойчивый циклогексан. Величина напряжения циклодекана незначительна (1.2 ккал/моль) благодаря тому, что цикл имеет большой размер, и углеродный скелет может принять выгодную конформацию, близкую к конформациям обычных *n*-алканов. Наиболее напряженные циклоалканы – циклобутан (6.5) и циклопропан (9.2) вследствие значительного отклонения углов связей от тетраэдрических (для циклопропана отклонение больше).

2. Вероятность сближения реакционных концов дибромида для циклизации зависит от расстояния между реагирующими атомами: чем больше *n*, тем ниже вероятность. С учетом этого, а также ответа на п.1, сравнивая выходы циклоалканов с выходом циклогексана, для которого напряжение отсутствует, устанавливаем, что решающее влияние на эти выходы оказывает фактор: $(CH_2)_3 - b$, $(CH_2)_4 - a$, $(CH_2)_{10} - b$.

3.



4. Получение веществ **C** и **D** основано, очевидно, на реакции 2. Диэфир **D** действием алюмогидрида лития восстанавливается в диол **E**, который действием HBr превращают в дибромид **F**, а последний циклизуют по реакции 1. В продукте **G** две CH_2 группы одинаковы. Тогда чтобы в молекуле было три типа атомов водорода в соотношении 1:1:1 значение n должно быть равно 4.



Система оценивания

- | | |
|--|------------------|
| 1. 3 Вещества – по 1 баллу за правильное отнесение энергий. | Всего 3 балла. |
| 2. 3 Вещества – по 1 баллу за правильный выбор фактора. | Всего 3 балла. |
| 3. Структурные формулы A и B – по 2 балла за каждую. | Всего 4 балла. |
| 4. Структурные формулы C-G – по 2 балла за каждую. | Всего 10 баллов. |
| ИТОГО | 20 баллов |

Решение 10-5 (С. И. Каргов)

1. Согласно уравнению Клапейрона–Менделеева,

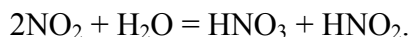
$$pV = \frac{m}{M}RT, \text{ откуда } \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Соответственно, при указанных условиях (1 бар = 100 кПа) плотность NO_2 была бы равна

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{100 \cdot 46}{8.314 \cdot 298.15} = 1.856 \text{ г/л,}$$

то есть была бы существенно ниже, чем наблюдаемая плотность.

2. Если бы в NO_2 содержался водяной пар, то в колбе могла бы протекать реакция

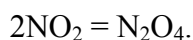


Равновесие этой реакции при указанных условиях сильно сдвинуто влево. Однако даже если бы эта реакция протекала в существенной степени, средняя молярная масса продуктов реакции была бы ниже, чем реально наблюдаемая Колей и Таней:

$$M = \frac{mRT}{Vp} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{3.130 \cdot 8.314 \cdot 298.15}{100} = 77.59 \text{ г/моль.}$$

Соответственно, плотность смеси в этом случае всё равно была бы ниже наблюдаемой.

3. В колбе протекает реакция димеризации NO_2 , то есть молекулы NO_2 реагируют между собой:



4. Средняя молярная масса газа при 25.0°C и давлении 1.00 бар равна 77.59 г/моль.

Пусть мольная доля NO_2 равна a , а мольная доля N_2O_4 равна $(1 - a)$. Тогда

$$46a + 92(1 - a) = 77.59,$$

откуда $a = 0.313$. Следовательно, мольные доли газов равны

$$x(\text{NO}_2) = 0.313, x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.687,$$

а их парциальные давления равны 0.313 бар и 0.687 бар соответственно.

Тогда константа равновесия реакции равна

$$K_p(298) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.687}{0.313^2} = 7.00 \text{ бар}^{-1}.$$

Средняя молярная масса газа при 35.0°C и давлении 1.00 бар равна

$$M = \frac{mRT}{Vp} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.840 \cdot 8.314 \cdot 308.15}{100} = 72.76 \text{ г/моль.}$$

Мольные доли газов равны

$$x(\text{NO}_2) = 0.418, x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.582,$$

а их парциальные давления – 0.418 бар и 0.582 бар соответственно.

Тогда константа равновесия реакции равна

$$K_p(308) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.582}{0.418^2} = 3.33 \text{ бар}^{-1}.$$

5. Стандартные энергии Гиббса реакции при указанных температурах равны:

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln 7.00 = -4820 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta G_{308}^{\circ} = -RT \ln K_p(308) = -8.314 \cdot 308.15 \cdot \ln 3.33 = -3080 \text{ Дж/моль.}$$

6. Определить знак ΔH° и ΔS° реакции можно следующим образом.

С увеличением температуры константа равновесия уменьшается, то есть равновесие реакции смещается влево. Из принципа Ле Шателье следует, что реакция экзотермическая, то есть $\Delta H^{\circ} < 0$.

Другое возможное объяснение: связь N–N образуется, а никаких связей не разрывается, поэтому теплота выделяется, то есть $\Delta H^{\circ} < 0$.

При протекании реакции димеризации количество молекул в газовой фазе уменьшается, следовательно, $\Delta S^{\circ} < 0$.

Для расчёта ΔH° и ΔS° реакции запишем систему из двух уравнений:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

$$\Delta G_{308}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 308.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

или

$$-4820 = \Delta H^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

$$-3080 = \Delta H^{\circ} - 308.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

откуда после решения системы получаем

$$\Delta H^{\circ} = -56700 \text{ Дж/моль, } \Delta S^{\circ} = -174 \text{ Дж/моль/К.}$$

Система оценивания:

1. За расчёт плотности газа	1 балл
2. За оценку величины плотности газа с объяснением	1 балл
3. За уравнение реакции	2 балла
4. За расчёт состава газа при двух температурах 2 + 2 балла, за расчёт парциальных давлений веществ при двух температурах 1 + 1 балл, за расчёт константы равновесия при двух температурах 2 + 2 балла	10 баллов
5. За расчёт стандартной энергии Гиббса при двух температурах 1 + 1 балл	2 балла
6. За правильное определение знака ΔH° и ΔS° 1 + 1 балл, за расчёт ΔH° и ΔS° 1 + 1 балл,	4 балла.
Итого	20 баллов

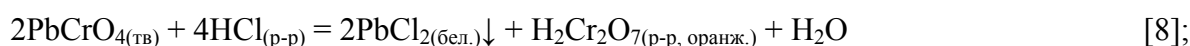
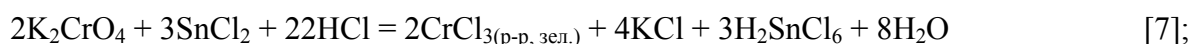
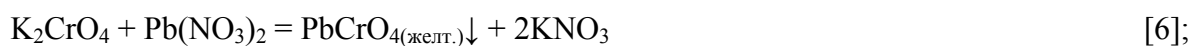
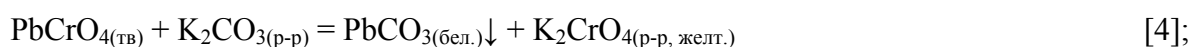
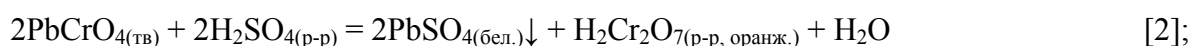
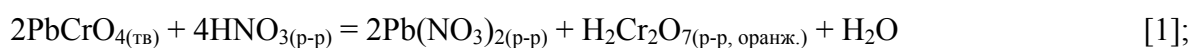
Одиннадцатый класс

Решение 11-1 (В. А. Емельянов)

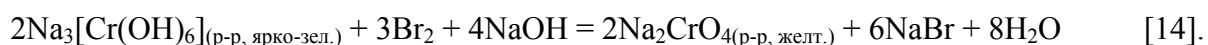
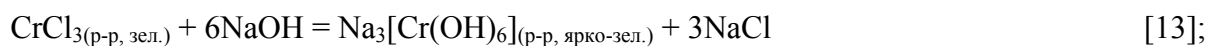
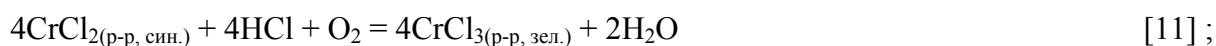
1. Установить металл **М**, открытый Вокеленом, нам поможет анализ химических свойств металла. Свое название этот металл получил от греческого слова «хрома» - цвет, краска, именно за разнообразие окрасок образуемых им соединений.

2. По условию, в состав крокоита входят хром (16,1 %) и кислород (19,8 %), в сумме составляя 35,9 %. Поскольку минерал назывался «сибирский красный свинец» и давал белые осадки с серной и соляной кислотами, можно полагать, что этот минерал содержит свинец. Предположив, что его доля составляет $100 - 35,9 = 64,1$ %, попробуем вычислить состав крокоита: $Pb : Cr : O = 64,1/207,2 : 16,1/52 : 19,8/16 = 0,31 : 0,31 : 1,24 = 1 : 1 : 4$. Таким образом, состав минерала $PbCrO_4$, а его химическое название – хромат свинца.

3. Уравнения реакций:



Красные кристаллы, остающиеся после отделения хлористого свинца и испарения раствора, являются хромовым ангидридом, масса которого приблизительно вдвое превышает массу содержащегося в нем хрома (100:52).



5. У Лемана раствор крокоита в соляной кислоте получился зеленым, а у Вокелена – оранжевым. Следовательно, в эксперименте Лемана степень окисления хрома уменьшилась от +6 до +3, а в эксперименте Вокелена не изменилась (см. уравнения [3] и [8]). Окислительный потенциал пары Cr^{+6}/Cr^{+3} ($CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$) растет с

ростом концентрации H^+ , а пары Cl^0/Cl^{-1} ($Cl_2 + 2e = 2Cl^-$) падает с ростом концентрации Cl^- . Иначе говоря, глубина протекания реакции [3] с ростом концентрации HCl возрастает, откуда следует, что Леман растворял крокоит в более концентрированной соляной кислоте.

Система оценивания:

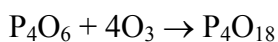
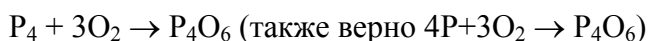
1. Хром 1 б, происхождение названия 1 б 1б.+1б = 2 балла
 2. Состав крокоита 1 б, название 1 б 1б.+1б = 2 балла
 3. Уравнения реакций [1-14] по 1 б (H_2CrO_4 в 1, 2, 8 по 0,5 б) 1б.×14 = 14 баллов
 4. Верный ответ 1 б, пояснение 1 б 1б.+1б = 2 балла
- Всего** **20 баллов**

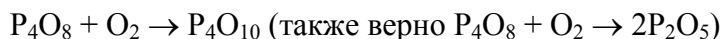
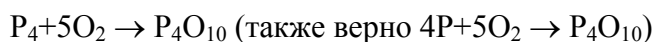
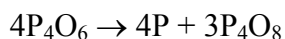
Решение 11-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Из анализа схемы можно утверждать, что X и Y простые вещества одного элемента. (Вещества II – V по условию являются бинарными. Превращение I – IV может быть осуществлено непосредственно взаимодействием с X или через последовательное присоединение X, Y и отщепления X (см. схему). Отсюда следует, что X и Y простые вещества одного и того же элемента. Также при -78^0 в дихлорметане проводится озонлиз, следовательно вещество Y-O₃ и X-O₂. Найдём соотношения массовых долей кислорода и элемента Z. Приведем их к целочисленному виду $(O) = 3 * (\omega_O / \omega_Z) / (\omega_O / \omega_Z)_{min}$. Получим простейшие формулы каждого из оксидов ZO₃ ZO₉ ZO₅ ZO₄. Из чего находим $M(Z) = 62$ г/моль, что соответствует двум атомам фосфора P₂. Таким образом, Z – это фосфор, и II-V различные его кислородные соединения.

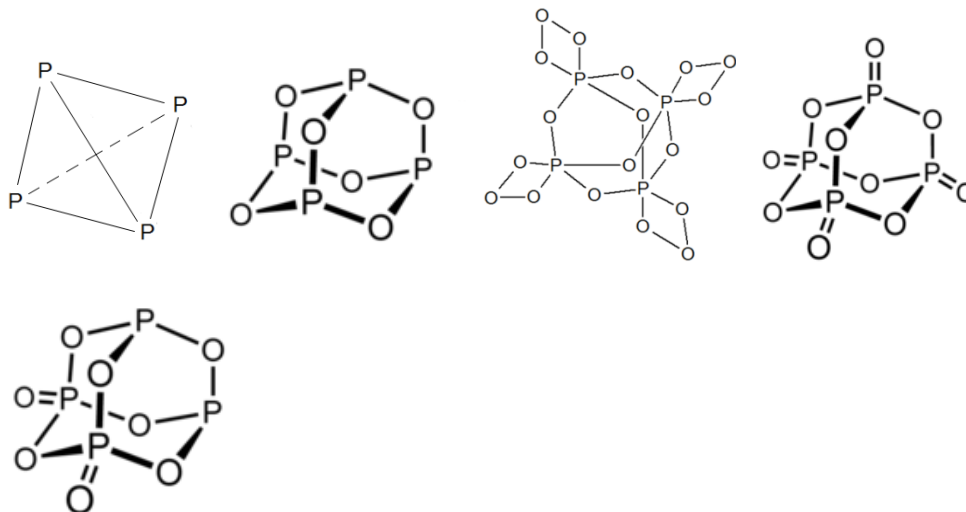
	$\omega_Z(\%)$	$\omega_O(\%)$	ω_O/ω_Z	(O)
II	56,36	43,64	0,774	3
III	30,10	69,90	2,322	9
IV	43,66	56,34	1,291	5
V	49,21	50,79	1,032	4

Уравнения реакций:





2. Структуры веществ I-V приведены ниже.



Вещество I – фосфор. Подходит как белый (тетраэдры P_4), так и красный (цепочки из атомов фосфора).

	$\omega_z(\%)$	$T_{\text{пл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Формула
II	56,36	23,8	P_4O_6
III	30,10	-35,разл	P_4O_{18}
IV	43,66	360, возГ	P_4O_{10}
V	49,21	180, возГ	P_4O_8

I – фосфор P, X- кислород O_2 , Y – озон O_3 .

3. Реакционный сосуд погружают в растворитель с сухим льдом. Температура плавления растворителя должна быть ниже -78° , температуры сублимации сухого льда.

Система оценивания:

- | | | |
|--------------|--|------------------|
| 1. | Обоснование X, Y. | 2 балла |
| 2. | Обоснование Z, его описание. | 2 балла |
| 3. | Формулы неизвестных соединений - по 1 баллу за формулу
(достаточно PO_2 , P_2O_5 , P_2O_9 , P_2O_3) | 4 балла |
| 4. | Уравнения реакций - по 1 баллу за каждое. | 6 баллов |
| 5. | Структурные формулы - по 1 баллу за каждую | 5 баллов |
| 6. | Ответ на третий вопрос | 1 балл |
| Итого | | 20 баллов |

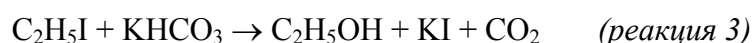
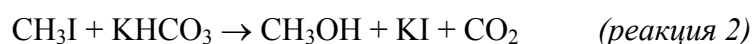
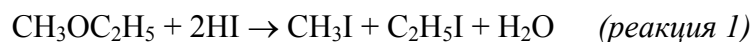
Решение 11-3 (С. С. Чуранов)

1-2. **A** является органическим веществом, **B** – иодопроизводным. Если **B** содержит 1 атом иода, то молярная масса иодопроизводного C_xH_yI равна $M = 127/0,852 = 149$. Тогда $(12x + y) = 22$. В целых числах x и y уравнение химически осмысленного решения не имеет (дает формулу $CH_{10}I$). Для диодопроизводного уравнение $12x + y + 254 = 298$ дает выражение $12x + y = 44$ ($x = 3, y = 8$) и формулу $C_3H_8I_2$. Такого вещества существовать не может. Тем не менее, результат объясним, если **B** представляет собой смесь CH_3I и C_2H_5I . Эти данные согласуются с составом жидкости **C**, для которой $C : H = (1310/44) : (892/9) = 3 : 10$. При этом жидкость **C** содержит кислород, т.к. сумма масс углерода и водорода в продуктах сгорания меньше массы взятой навески, а помимо углерода и водорода в состав продуктов сгорания входит только кислород. С учетом разности масс, приходящейся на кислород, соотношение атомов $C : H : O = 3 : 10 : 2$ удовлетворяет эквимолярной смеси $CH_3OH + C_2H_5OH$.

Материальный баланс первой реакции



позволяет предположить для **A** формулу C_3H_8O и строение метилэтилового эфира, который при нагревании с HI дал смесь алкилгалогенидов, а при их щелочном гидролизе – смесь спиртов.



Уравнения реакций сгорания в кислороде жидкости **C** (смеси метанола и этанола):



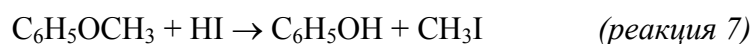
3. Изомерами ароматических соединений состава C_7H_8O являются бензиловый спирт, метиловый эфир фенола (анизол) и изомерные (*o*-, *m*-, *p*-) крезолы (метилфенолы). При нагревании с иодистоводородной кислотой они подвергаются следующим превращениям:

а) бензиловый спирт



(возможно также алкилирование с образованием бензилбензиловых спиртов $(C_6H_5CH_2)_n C_6H_5\text{-}n CH_2OH$ и соответствующих иодопроизводных);

б) анизол



(замена группы OH в феноле, в отличие от спиртов, не происходит, реакция используется как количественный метод определения групп CH₃O в ароматических производных).

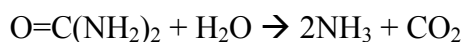
в) метилфенолы могут вступать только в обмен атомами водорода OH-групп (который может быть обнаружен при использовании кислоты, меченой дейтерием (DI)), но с обычной кислотой никаких изменений наблюдаться не будет.

Система оценивания:

1. Установление молекулярной формулы A	1 балл
2. Структурная формула A	1.5 балла
Состав жидкостей B и C	2 б. × 2 = 4 балла
Уравнения реакций 1-5.....	1 б. × 5 = 5 баллов
3. Структурные формулы изомеров C ₇ H ₈ O	1 б. × 5 = 5 баллов
Уравнения реакций 6 и 7.....	1 б. × 2 = 2 балла
Отсутствие реакции для метилфенолов.....	1.5 балла
Итого	20 баллов

Решение 11-4 (А. В. Бачева)

1. Уравнение гидролиза мочевины



2. Для вычисления константы скорости нужно определить порядок реакции. Поскольку гидролиз мочевины протекает в водном растворе, где вода является не только реагентом, но еще и средой протекания реакция, следовательно, ее количество (и концентрация) многократно превышает необходимую для реакции. По правилу избытка Оствальда порядок реакции по воде $n(\text{H}_2\text{O}) = 0$. Таким образом, скорость гидролиза будет определяться концентрацией карбамида, поэтому эта реакция первого порядка. Значит

$$-dC/dt = k \cdot C$$

$$\text{Отсюда } C = C_0 \cdot e^{-kt} \text{ или } \ln C = \ln C_0 - kt.$$

Поскольку данные приведены для продукта реакции, то

$$\ln ([P]_{\infty} - [P]) = \ln [P]_{\infty} - kt$$

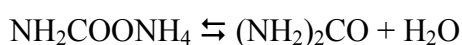
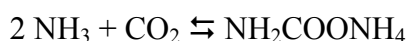
$$\text{или } k = 1/t \cdot \ln([P]_{\infty}/([P]_{\infty} - [P])).$$

Из таблицы видно, что $[P]_{\infty} = 0,76 \text{ M}$, из чего можно сделать вывод, что приведена концентрация аммиака.

Отсюда получаем для неферментативной реакции, например, при $t = 10^{-8}$ мин константа скорости $k = 4,4387 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, а при $t = 20$ мин $k = 4,44 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ (или $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$), а для ферментативной реакции при $t = 10^{-9}$ мин $k = 3 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$, а при $t = 10^{-8}$ мин $k = 3 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$ (или $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$).

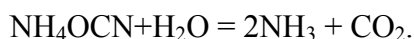
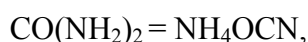
Время полупревращения $t_{1/2} = \ln 2/k$. Для неферментативной реакции $t_{1/2} = 1,56 \cdot 10^4$ мин или примерно 260 часов. Для ферментативной реакции $t_{1/2} = 2,31 \cdot 10^{-9}$ мин или примерно 14 микросекунд.

3. а) В промышленности мочевины получают по реакции Базарова:



На первой стадии взаимодействие аммиака и углекислого газа приводит к образованию карбамата аммония. На второй стадии карбамат аммония превращается в мочевины с отщеплением молекулы воды. Синтез проводят при повышенной температуре (180–230°C) и давлении (120–250 атм).

б) При нагревании в водном растворе происходит самопроизвольная изомеризация мочевины в цианат аммония с одновременным гидролизом до аммиака и углекислого газа:

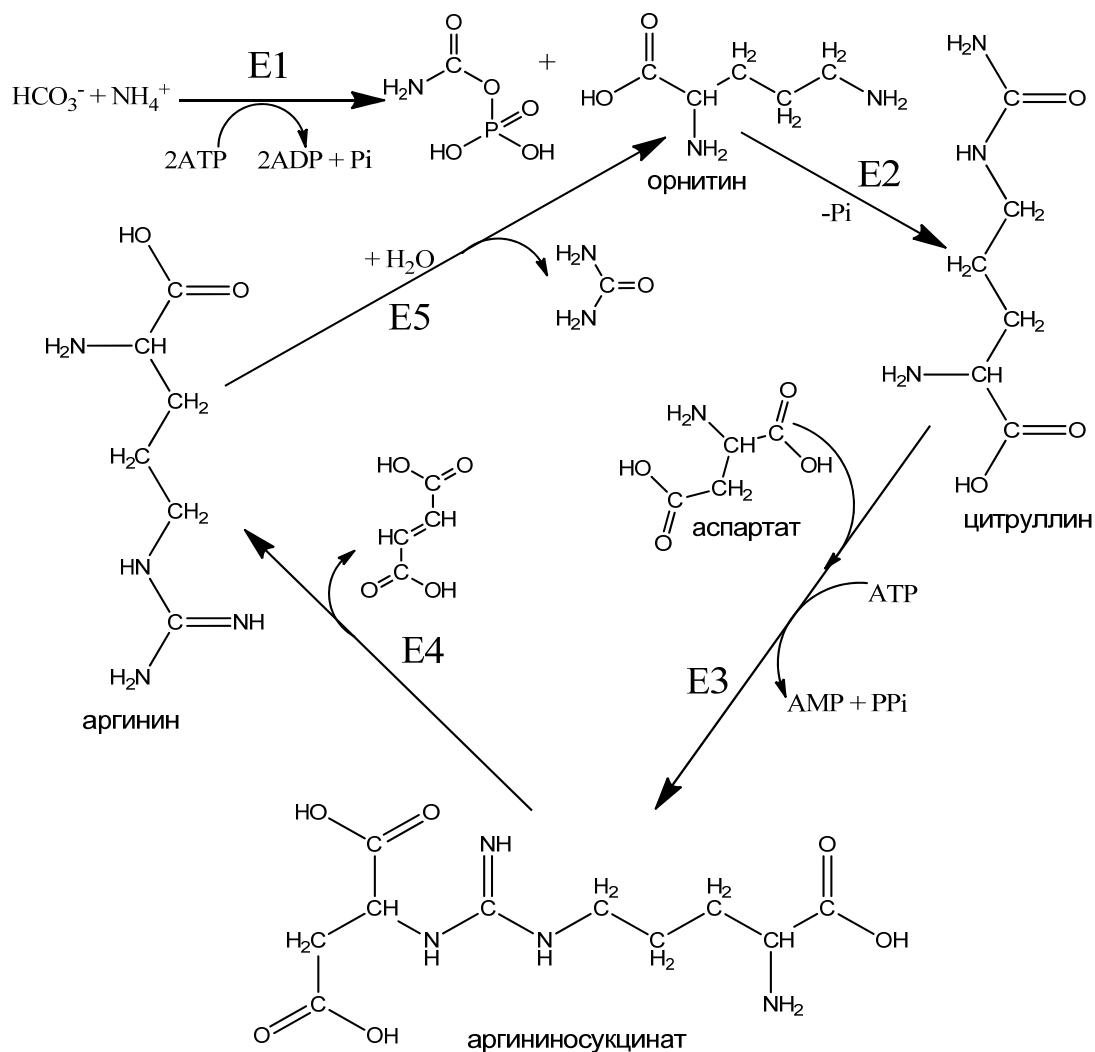


в) Исходя из уравнения Аррениуса $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ отношение констант скоростей

$$\frac{k_{cat}}{k} = \frac{A_{cat}}{A} \exp\left(\frac{E_A - E_{A,cat}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E_A}{RT}\right) \quad \text{или} \quad \Delta E_A = RT \cdot \ln\left(\frac{k_{cat}}{k}\right),$$

откуда получаем разницу в энергии активации 34442 Дж/моль или примерно 34 кДж/моль. В литературе приводятся следующие цифры: энергия активации некаталитического процесса 103 кДж/моль, при катализе ZrO_2 энергия активации составляет 70 кДж/моль.

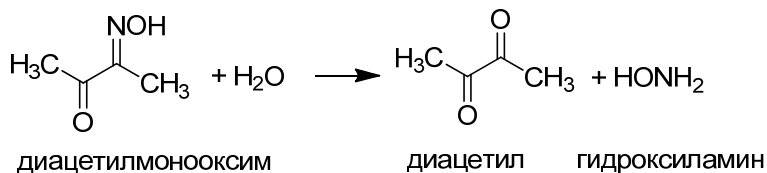
4. Полностью орнитинный цикл приведен на схеме:



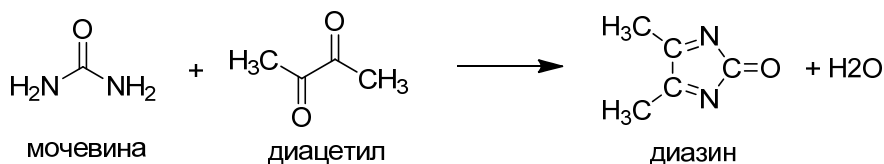
При внимательном рассмотрении можно заметить, что в первой реакции расходуются 2 молекулы АТФ, а выделяется только один фосфат, который уходит только на следующей стадии, значит из HCO_3^- и NH_4^+ получается не карбамат, а происходит образование карбамоилфосфата (соединение X). Карбамоилфосфат конденсируется с орнитином с выделением фосфата, образуя цитруллин. Орнитин и цитруллин представляют собой α -аминокислоты, не включающиеся в состав клеточных белков в процессе биосинтеза на рибосомах. В ходе второй АТФ-зависимой реакции цитруллин конденсируется с аспаратом (вторым донором атома азота) с образованием аргининосукцината, который затем расщепляется на аргинин и фумарат (соединение Y).

Ключевой и уникальной стадией цикла мочевины является гидролиз аргинина ферментом аргиназой. Это не только стадия образования собственно мочевины (соединение Z), но и стадия образования орнитина, замыкающая цикл. Организмы, не способные синтезировать мочевины, не имеют этого фермента. Проследив за атомом углерода HCO_3^- можно увидеть, что именно он в результате и включается в молекулу мочевины.

5. Уильям Фирон в середине 1930-х годов обнаружил, что диацетилмонооксим реагирует с некоторыми первичными и вторичными аминами, общей формулы $R^1NH-CO-NHR^2$, где R^1 является или водородом, или алифатической группировкой, а R^2 не содержат ацильную ($-C=O$) группу. Диацетилмонооксим не реагирует с мочевиной непосредственно, вначале он гидролизуется до диацетила и гидроксиламина.



Диацетил в кислой среде вступает в реакцию конденсации с мочевиной с образованием окрашенного комплекса. Комплекс детектируют либо регистрируя его поглощение при 550 нм, либо по его способности к флуоресценции при 415 нм.



Изменению окраски и стабилизации комплекса способствует использование ряда соединений (тиосемикарбазид, ионы железа) или удаление из реакции образующегося при гидролизе гидроксиламина (с участием персульфата калия). Диацетилмонооксимную реакцию адаптировали для определения мочевины в моче и сыворотке крови. Основной недостаток этого метода — светочувствительность комплекса и быстрое снижение окраски комплекса — частично исправляют введением в реакцию тиосемикарбазид.

Система оценивания:

1. 1 балл
2. а) 2 балла, б) 2 балла, в) 1 балл. Всего 5 баллов.
3. а) 1 балл, б) 2 балла, в) 2 балла. Всего 5 баллов.
- 4 а) 3 вещества по 2 балла, б) 1 балл. Всего 7 баллов
5. 2 балла

Итого 20 баллов.

Решение 11-5 (В. В. Ерёмин)

Для заполнения обеих таблиц надо использовать следующие соображения:

- 1) Все реакции происходят без изменения общего количества вещества, поэтому в любой момент времени сумма всех трёх концентраций равна начальной концентрации реагента:

$$[A] + [B] + [D] = 1 \text{ М.}$$

2) Все реакции необратимы. В последовательных реакциях в конце остаётся только вещество D, а в параллельных – B и D. Для вещества A в обоих случаях $[A]_{\infty} = 0$.

3) В реакции 1-го порядка $A \rightarrow P$ период полураспада A равен периоду полуобразования P и остаётся постоянным в течение всей реакции.

Для того, чтобы присвоить каждой таблице свой механизм, воспользуемся веществом B: в параллельных реакциях его концентрация монотонно растёт от 0 до $[B]_{\infty}$, а в последовательных оно служит интермедиатом, поэтому его концентрация сначала растёт, потом убывает до 0. Очевидно, что первая таблица соответствует параллельным реакциям. Начнём заполнение с неё.

Механизм:		A → B, A → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1		0,25		
c(B), М	0	0,3			0,6
c(D), М	0		0,3		

Концентрация вещества A уменьшилась в 4 раза за 20 мин, следовательно период полураспада A равен 10 мин. Это помогает заполнить первую строчку:

t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,5	0,25	0,125	0

Заполним вторую строчку. Используем свойство 3: период полуобразования B также равен 10 мин. За время от 10 мин до бесконечности образовалось $0,6 - 0,3 = 0,3$ М вещества B. Следовательно, за время от 10 до 20 мин – половина от этого количества, т. е. 0,15 М, а от 20 до 30 мин – образовалась половина от оставшихся 0,15 М, т. е. 0,075 М.

t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,5	0,25	0,125	0
c(B), М	0	0,3	0,45	0,525	0,6

Наконец, используя свойство 1, заполняем последнюю строчку первой таблицы:

Механизм:		A → B, A → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,5	0,25	0,125	0
c(B), М	0	0,3	0,45	0,525	0,6
c(D), М	0	0,2	0,3	0,35	0,4

Переходим к последовательным реакциям:

Механизм:		A → B → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,25			
c(B), М	0		0,375		
c(D), М	0	0,25		0,766	

За 10 мин распалось $\frac{3}{4}$ вещества А, поэтому его период полураспада равен 5 мин. Заполняем первую строчку:

t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,25	$1/16 = 0,0625$	$1/64 = 0,0156$	0

По окончании реакции в системе остаётся только вещество D:

t, мин	0	∞
c(A), М	1	0
c(B), М	0	0
c(D), М	0	1

Наконец, используя свойство 1, заполняем остальные пустые места:

Механизм:		A → B → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,25	0,0625	0,0156	0

c(B), M	0	0,5	0,375	0,219	0
c(D), M	0	0,25	0,5625	0,766	1

Система оценивания:

1. Каждое заполненное место для концентраций – по 1 баллу, итого – **16 баллов**.
2. Отнесение механизмов – по 1 баллу, всего – **2 балла**.
3. Определение периодов полураспада – по 1 баллу, всего – **2 балла**.

Максимум – 20 баллов