

### Одиннадцатый класс

#### Решение задачи 11-1 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Хлорид и карбонат элемента **Y** растворимы в воде, т. е. **Y** щелочной металл. К ответу можно придти аналитически, зная, что щелочной металл проявляет единственную положительную степень окисления. Таким образом, **A** отвечает соединению, в котором неметалл находится в отрицательной степени окисления. Массовая доля **Y** в **A**:  $\omega(\text{Y}) = 100 - \omega(\text{X}) = 100 - 17,02 = 82,98 \%$ .

Представив формулу соединения в виде  $\text{M}_n\text{X}$ , где  $n$  – валентность неметалла, при  $M = 7$  (Li) и  $n = 1$ ;  $X = (7 / 0,8298) - 7 = 1,43$  г/моль

$$n = 2; X = ((7 \cdot 2) / 0,8298) - 7 \cdot 2 = 2,87 \text{ г/моль}$$

$$n = 3; X = ((7 \cdot 3) / 0,8298) - 7 \cdot 3 = 4,31 \text{ г/моль}$$

при  $M = 23$  (Na) и  $n = 1$ ;  $X = (23 / 0,8298) - 23 = 4,72$  г/моль

$$n = 2; X = ((23 \cdot 2) / 0,8298) - 23 \cdot 2 = 9,44 \text{ г/моль}$$

$$n = 3; X = ((23 \cdot 3) / 0,8298) - 23 \cdot 3 = 14,15 \text{ г/моль}$$

при  $M = 39$  (K) и  $n = 1$ ;  $X = (39 / 0,8298) - 39 = 8,00$  г/моль

$$n = 2; X = ((39 \cdot 2) / 0,8298) - 39 \cdot 2 = 16,00 \text{ г/моль что соответствует двухвалентному кислороду.}$$

$$n = 3; X = (39 \cdot 3) / 0,8298 - 39 \cdot 3 = 24,00 \text{ г/моль}$$

перебором, получаем **X** – кислород, **M** – калий,  $n = 2$ .

Таким образом, **X** – кислород, **Y** – калий.

**A** –  $\text{K}_2\text{O}$ , **B** –  $\text{K}_2\text{O}_2$ , **B** –  $\text{KO}_2$ , **Г** –  $\text{KO}_3$ .

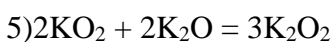
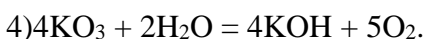
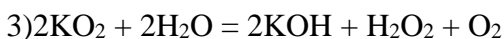
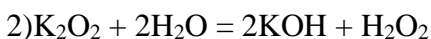
По другому способу из данных задачи можно рассчитать индексы в формулах неизвестных соединений.

	$\omega(\text{X})\%$	$\omega(\text{Y})\%$	$\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})$	$\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})/0,205$	$\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})$	$\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})/0,813$	формула
<b>A</b>	17,02	82,98	0,205	1	4,875	6	$\text{Y}_2\text{X}$
<b>Б</b>	29,09	70,91	0,410	2	2,438	3	$\text{YX}$
<b>B</b>	45,07	54,93	0,820	4	1,219	1,5	$\text{YX}_2$
<b>Г</b>	55,17	44,83	1,231	6	0,813	1	$\text{YX}_3$

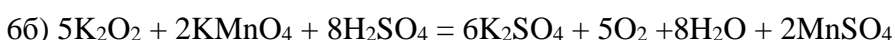
Общий состав соединений **A–Г** можно записать как  $\text{Y}_m\text{X}_n$ . Также можно предположить, что  $m$  и  $n$  относительно небольшие числа. Попробуем их определить. Сначала найдём массовую долю **Y**. Далее рассчитаем частные  $\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})$  и  $\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})$  и разделим их на

наименьшее их них. Осталось только помножить и сократить 5 и 7 столбцы, чтобы получились разумные соотношения индексов. Разделим столбец 7 на 3 и получим числа (2, 1, 1/2, 1/3), а столбец 5 на 2 и получим (1/2, 1, 2, 3). То есть, например, в соединении А  $m/n = 2$ , а  $n/m = 1/2$  и  $m = 2, n = 1$ . Формула А –  $Y_2X$

2. Реакции с водой:



3. Отличить А от Б можно по окислению раствором Б подкисленного раствора иодида калия (выделение иода) или по обесцвечиванию подкисленного раствора перманганата калия:



Система Оценивания:

Определение веществ, по 2 балла за каждое из 4 веществ	8 баллов
Уравнения реакций: по 2 балла (взаимодействие с водой и А + В)	10 баллов
Распознавание А и Б	2 балла
ИТОГО 20 баллов	

**Решение задачи 11-2 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.)**

По условию задачи в каждом из 3-х случаев происходит трехкратное разбавление всех веществ в смеси.

Выход 1

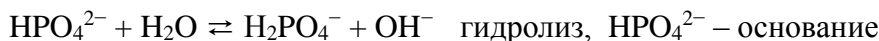
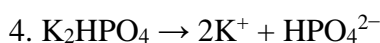
1.

моль/л	$H_3PO_4$	+	$2KOH$	=	$K_2HPO_4$	+	$2H_2O$
Было	0,1		0,2				
Прореаг.	0,1		0,2				
Ост., образ.	–		–		0,1		

2. Молярная концентрация  $K_2HPO_4$  равна 0,1 моль/л.

3.  $K_2HPO_4$  является, согласно протолитической теории, амфолитом, т. е. анион этой соли

может проявлять свойства кислоты (отдавая протон) и свойства основания (принимая протон):



$$5. K_{\text{дш}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,79 \cdot 10^{-13}, K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{\text{дш}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

6.  $K_r \gg K_{\text{ш}}$  (более чем на 6 порядков), значит мы можем рассчитывать рН по равновесию гидролиза.

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть  $[\text{OH}^-] = x$ , тогда:

$$1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1 - 1,6 \cdot 10^{-7}x = x^2$$

$$x^2 + 1,6 \cdot 10^{-7}x - 1,6 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$x = 1,26 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\lg x = 3,90; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{10,1}$$

\*Можно считать и по упрощенной формуле:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

$$\text{Тогда } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_c} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,26 \cdot 10^{-4}, \text{ pOH} = 3,9, \text{ pH} = \mathbf{10,1}$$

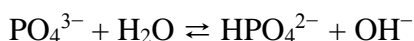
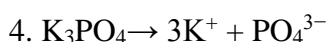
### Выход 2

1.

Моль/л	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ 3KOH	= K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ 3H <sub>2</sub> O
Было	0,1	0,3		
Прореаг.	0,1	0,3		
Ост., образ.	0	0	0,1	

2. Молярная концентрация K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> равна 0,1 моль/л.

3. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> – основание.



$$5. K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{III}}} = \frac{10^{-14}}{4.79 \cdot 10^{-13}} = 0,0209$$

6. Из уравнения равновесия следует, что концентрации продуктов гидролиза равны между собой и равны концентрациям прогидролизованых ионов соли. Отсюда:

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть  $[\text{OH}^-] = x$ , тогда:

$$0,0209(0,1 - x) = x^2$$

$$x^2 + 0,0209x - 0,00209 = 0$$

$$x = 0,036 \quad (-0,057 \text{ не подходит})$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,036 = 1,44, \quad \text{pH} = 14 - 1,44 = 12,56 \approx \mathbf{12,6}$$

\*Принимается и решение без учета вклада прогидролизованых ионов соли:

Но поскольку здесь степень гидролиза  $h = [\text{OH}^-]/C(\text{K}_3\text{PO}_4) = 36\%$ , за оценку значения pH в этом случае дается 0,5 балла.

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

Пусть  $[\text{OH}^-] = x$ , тогда:

$$0,0209 \cdot 0,1 = x^2$$

$$x = \sqrt{0,00209} = 0,046$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,046 = 1,34, \quad \text{pH} = 14 - 1,34 = 12,66 \approx \mathbf{12,7}$$

### Выход 3

1.

моль/л	$\text{H}_3\text{PO}_4$	+	$\text{KOH}$	=	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1		0,16				
Прореаг.	0,1		0,1				
Ост., образ.	–		0,06		0,1		

ДАЛЕЕ

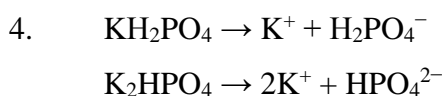
моль/л	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$\text{KOH}$	=	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1		0,06				
Прореаг.	0,06		0,06				
Ост., образ.	0,04		–		0,06		

Или суммарное уравнение:

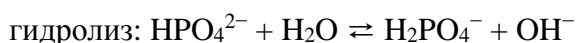
Моль/л	5H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ 8KOH	=	2KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	+ 3K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	+ 8H <sub>2</sub> O
Было	0,1	0,16				
Прореаг.	0,1	0,16				
Ост.,образ.	–	–		0,04	0,06	

2. Молярная концентрация K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> равна 0,06 моль/л. Молярная концентрация KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> равна 0,04 моль/л.

3. Буферная система. В этой системе K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) играет роль сопряженного основания, а KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) – роль сопряженной кислоты



Равновесие, связывающее кислоту H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> с сопряженным с ней основанием HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в водном растворе, может быть записано и как диссоциация, и как гидролиз:



\* Принимается запись любого из этих равновесий

5. 
$$K_{\text{дн}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

\* Принимается запись любой из этих констант (т. е. расчет можно вести по любому из 2-х равновесий и, соответственно, констант).

6. Равновесная концентрация дигидрофосфат-ионов равна C<sub>М</sub>(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) за вычетом концентрации продиссоциировавших ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, которая, в свою очередь, равна [H<sup>+</sup>], и плюс концентрация ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, которые образовались за счет гидролиза HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, равная [OH<sup>-</sup>]. Аналогично, концентрация ионов HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> увеличивается на величину, равную [H<sup>+</sup>], и уменьшается на величину, равную [OH<sup>-</sup>].

Константа равновесного процесса (K<sub>дн</sub> = 6,23 · 10<sup>-8</sup>):

$$K_{\text{дн}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot (C_{\text{к}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_{\text{к}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{дн}} \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}} = \text{pK} + \lg K \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}}$$

Фактически, мы вывели уравнение Гендерсона, которое можно использовать напрямую, не затрачивая времени на его вывод.

$$pH = pK_{\text{шт}} + \lg \frac{C_c}{C_k} = -\lg 6,23 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{0,06}{0,04} = 7,205 + 0,176 = 7,4$$

$$K_r = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = K_r = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-][H^+]}{[HPO_4^{2-}][H^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{от}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,605 \cdot 10^{-7}$$

$$pOH = pK_r + \lg \frac{C_k}{C_c} = 6,79 + \lg \frac{0,04}{0,06} = 6,79 - 0,176 = 6,614$$

$$pH = 14 - 6,614 = 7,39 \approx 7,4$$

Система оценивания :

№	Что оценивается	Выход 1	Выход 2	Выход 3
		баллы		
1	Уравнение(я) реакции(й)	0,5	0,5	1
2	Продукт(ы) и концентрации продукта(ов)	0,5	0,5	1
3	Тип системы	1,5	1	1
4	Уравнение(я) диссоциации	0,5	0,5	1
	Уравнение(я) равновесия	1	0,5	1
5	Выражение(я) для констант(ы) равновесия	1	0,5	1
	Сравнение констант и вывод	1		
6	Оценка значения pH до десятых долей логарифм.ед.	1,5	1,5*	1,5
ИТОГО		20 баллов		

\*Если решение без учета вклада прогидролизовавшихся ионов соли, то за оценку значения pH дается 0,5 балла.

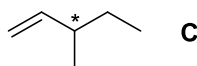
**Решение задачи 11-3 (автор С. Г. Бахтин)**

- Для упрощения расчета составим таблицу, обозначив как  $a$  – общий объем алкенов в исходной смеси:

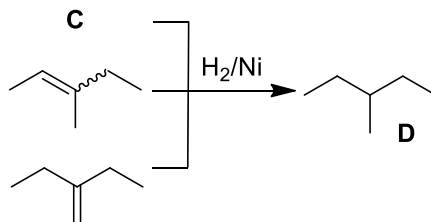
$V, \text{ л}$	$C_nH_{2n}$	+	$H_2$	$\rightarrow$	$C_nH_{2n+2}$
Было	$a$		$7,17 - a$		0
Вступило в реакцию	$0,75a$		$0,75a$		$0,75a$
После реакции	$0,25a$		$7,17 - 1,75a$		$0,75a$

Конечный объем смеси =  $0,25a + (7,17 - 1,75a) + 0,75a = 5,15$ . Тогда  $a = 2,693 \text{ л} \approx 2,7 \text{ л}$ .

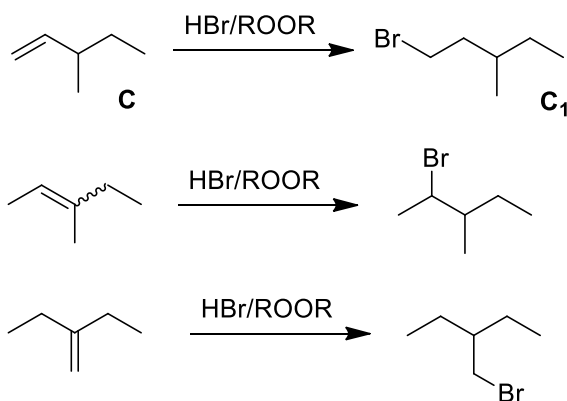
- $M(C_nH_{2n}) = 10,1 / (2,7 / 22,4) = 84$ , то есть молекулярная формула  $C_6H_{12}$ .
- Молекулы  $C$  содержат асимметрический атом углерода, то есть атом с четырьмя разными заместителями. Для алкенов  $C_6H_{12}$  это возможно лишь для 3-метилпентена-1:



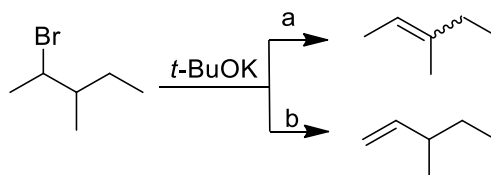
При гидрировании **C** превращается в 3-метилпентан. Существует еще только 2 структурно изомерных алкена, также образующих этот продукт в ходе гидрирования:



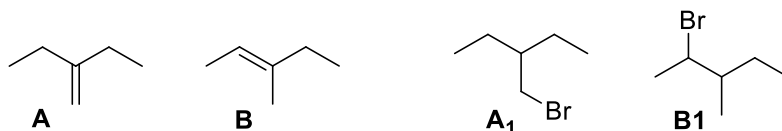
На основании результата взаимодействия алкенов с HBr невозможно различить **A** и **B**, поскольку, согласно условию, основным продуктом в реакциях всех трех углеводородов является бромид **E**. Однако взаимодействие с HBr в присутствии перекиси (ROOR) протекает против правила Марковникова и приводит к образованию разных продуктов:



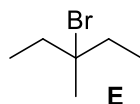
Бромид **C1** под действием основания отщепляет HBr, превращаясь обратно в **C**. Точно так же, в третьем варианте отщепление HBr возможно единственным способом с образованием исходного алкена. Следовательно, это соединение **A1**. Элиминирование HBr возможно двумя путями только для продукта второй реакции:



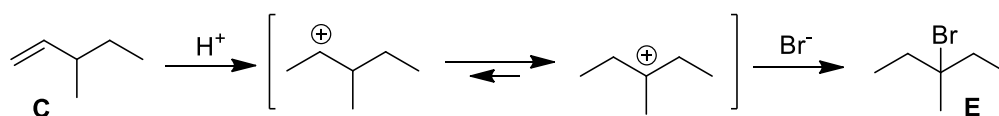
Путь *a* – это обычное элиминирование по правилу Зайцева. Он приводит к образованию исходного алкена. Путь *b* – элиминирование «по Гофману». Протекание элиминирования по этому пути объясняется тем, что *трет*-бутилат калия – объемное основание. Поэтому атака на более стерически доступный атом водорода CH<sub>3</sub> группы протекает быстрее, чем атака на менее доступный водород группы CH. Итак, структуры соединений:



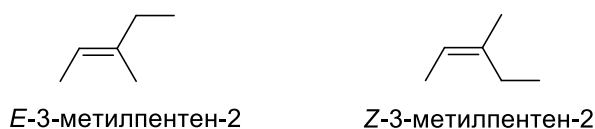
Основной продукт взаимодействия **A**, **B** и **C** с HBr имеет структуру:



Это результат обычного электрофильного присоединения HBr к **A** или **B** по правилу Марковникова. Из **C** соединение **E** получается в результате перегруппировки первоначально образующегося вторичного карбокатиона в более устойчивый третичный:



4. Геометрические изомеры возможны для **B**:



Система Оценивания:

- |   |   |           |
|---|---|-----------|
| 1 | Расчет объема алкенов   | 2 балла   |
| 2 | Установление молекулярной формулы алкенов   | 2 балла   |
| 3 | Структурные формулы соединений <b>A–E</b> – по 2 балла. Структурные формулы соединений <b>A<sub>1</sub>–C<sub>1</sub></b> – по 1 баллу  | 13 баллов |
| 4 | Правильное указание соединения <b>B</b> – 1 балл. Два изомера с правильным названием – по 1 баллу за каждый (если есть изомеры, но нет названия с использованием <i>E/Z</i> -номенклатуры, то по 0,5 балла) | 3 балла   |

ИТОГО 20 баллов

**Решение задачи 11-4 (автор И. В. Трушков):**

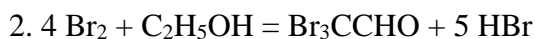
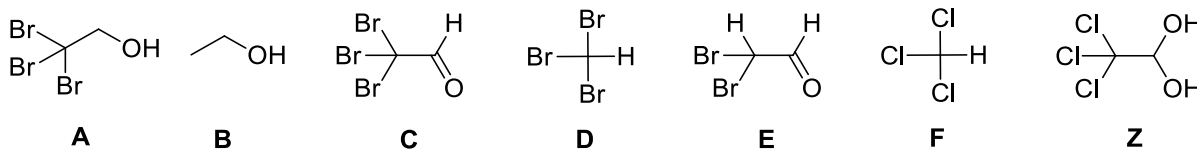
1. Есть несколько простых веществ, состоящих из двухатомных молекул: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и галогены. Поскольку при нагревании водного раствора **A** отщепляется HX, а **F** по структуре аналогичен **D**, можно сделать вывод, что **X** и **Y** – галогены. Тогда формулу **A** мы можем написать в общем виде RNX<sub>n+1</sub>, а формулу **E** – RX<sub>n</sub>. Из массовой доли X в соединениях **A** и **E** можно выразить атомную массу галогена X (M<sub>X</sub>) через массу остальных атомов в молекуле **E**:



( $M_R$ ) и в **A** ( $M_{R+1}$ ):  $0,792 = nM_X / (nM_X + M_R)$  и  $0,848 = (n + 1)M_X / \{(n + 1)M_X + M_R + 1\}$ . Отсюда  $M_X = 1,77M_R + 5,58$ . Для  $X = Cl$  ( $M_X = 35,5$ )  $M_R = 16,9$  ( $\approx 17$ ), что не имеет физического смысла, учитывая, что **A** и **E** должны содержать атом(ы) углерода. Для  $X = F$  и **I** решения тоже нет. Однако для  $X = Br$  получаем разумный ответ  $M_R = 42$  (тогда  $n = 2$  и  $M_E = 202$ ). Это не может быть  $C_3H_6$ , поскольку соединение  $C_3H_6Br_2$  не может образоваться в результате отщепления молекулы  $HBr$  от **A**. Значит, формула остатка **R**:  $C_2H_2O$ . Итак, **X** = **Br**, **E** имеет формулу  $C_2H_2Br_2O$ , а **A** –  $C_2H_3Br_3O$ . Продолжая расчёты, можно определить, что соединение **D** имеет формулу  $CNBr_3$ . Оно образуется в результате так называемой галоформной реакции, в которую вступают обычно метилкетоны, под действием галогена и щелочи превращающиеся в (тригалогенометил)кетоны, которые при атаке гидроксид-иона расщепляются с образованием  $HCNal_3$  и аниона кислоты. (Хотя реакция эта неизвестна большинству школьников, вывод о структуре вещества **D** однозначно следует из массовой доли брома). Тогда в соединении **E** также присутствует группа  $CBr_3$  (тем более, наличие при одном атоме углерода атома брома и группы  $OH$  невозможно из-за отщепления  $HBr$  даже при пониженных температурах). Следовательно, **A** – 2,2,2-трибромэтанол,  $Br_3CCH_2OH$ , а **E** – 2,2-дибромуксусный альдегид,  $Br_2CHCHO$  (продукт изомеризации нестабильного енола  $Br_2C=CHON$ ). Соединение **B** – этанол или уксусный альдегид. Однако в качестве растворителя используется только спирт, т. е. **B** –  $C_2H_5OH$ . **A** образуется при восстановлении **C**. С учетом содержания брома в **C** можно определить его молекулярную формулу как  $C_2HBr_3O$ , то есть  $Br_3CCHO$  – трибромуксусный альдегид, или бромаль. Поскольку **F** имеет структуру, аналогичную структуре **D**, можно сделать вывод, что это другой галоформ,  $CNY_3$ . Из содержания в нём галогена следует, что  $Y = Cl$ , а  $Y_2 = Cl_2$ . Можно также предположить, что **Z**, по аналогии с **C**, содержит группу  $CCl_3$ , однако содержание хлора не согласуется с формулой  $Cl_3CCHO$ , а требует  $M_Z \approx 165,5$ , то есть отличается на 18, что равно массе молекулы воды. Единственный способ добавить молекулу воду – присоединение ее по связи  $C=O$  с образованием  $Cl_3CCH(OH)_2$ . Такую молекулу называют хлоральгидрат. Она устойчива, несмотря на то что, согласно правилу Эльтекова–Эрленмейера, соединения с двумя группами  $OH$  у одного атома углерода не должны быть устойчивы. Отличие хлорала в том, что три электроноакцепторных атома хлора создают на атоме углерода группы  $Cl_3C$  значительный положительный заряд, что дестабилизирует молекулу  $Cl_3CCHO$ , в которой на карбонильном атоме углерода также имеется значительный положительный заряд. Поскольку в гидрате положительный заряд на «карбонильном» атоме меньше, дестабилизация такого гидрата меньше, что и обеспечивает стабильность хлоральгидрата, много лет использовавшегося в

качестве снотворного. (Обоснование решения может быть построено и на других аргументах; принимается любое разумное обоснование)

Структурные формулы:



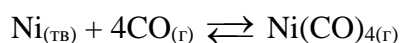
Система оценивания :

- 1 Структурные формулы **A–F, Z** и элементы **X** и **Y** – по 2 балла 18 баллов  
(В случае отсутствия разумного обоснования правильные структуры оцениваются в 1 балл)
- 2 Уравнение реакции 2 балла

**ИТОГО: 20 баллов**

### Решение задачи 11-5 (автор Ерёмин В. В.)

1. При нагревании образуется тетракарбонил никеля:



Количества веществ до и после реакции:

$$v_0(\text{CO}) = PV / RT = 200 \cdot 20,2 / (8,314 \cdot 303) = 1,6 \text{ моль,}$$

$$v(\text{CO}) + v(\text{Ni}(\text{CO}_4)) = 100 \cdot 20,2 / (8,314 \cdot 378) = 0,64 \text{ моль}$$

Пусть в реакцию вступило  $x$  моль  $\text{Ni}$ , израсходовалось  $4x$  моль  $\text{CO}$ , образовалось  $x$  моль  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

$$1,6 - 4x + x = 0,64$$

$x = 0,32$ . В равновесной смеси содержится  $(1,6 - 4 \cdot 0,32) = 0,32$  моль  $\text{CO}$  и  $0,32$  моль  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Давления обоих газов равны и составляют половину от общего давления, т. е. по  $0,5$  бар.

2. Смесь эквимольная, поэтому её молярная масса равна среднему арифметическому от молярных масс компонентов:

$$M_{\text{ср}} = (28 + 171) / 2 = 99,5 \text{ г/моль,}$$

$$D_{\text{возд}} = 99,5 / 29 = 3,55$$

3. а) В константу равновесия входят только давления газообразных веществ:

$$K_p = \frac{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{p(\text{CO})^4} = \frac{0.5}{0.5^4} = 8.0$$

или их концентрации:

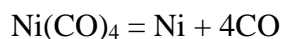
$$[\text{Ni}(\text{CO})_4] = \nu / V = 0,32 / 20,2 = 0,016 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Ni}(\text{CO})_4] = 0,016 \text{ моль/л,}$$

$$K_c = \frac{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{[\text{CO}]^4} = \frac{0.016}{0.016^4} = 2.5 \cdot 10^5$$

Константа равновесия не изменится при начальном давлении 10,0 бар, но будет другой при температуре 90 °С.

4. При температуре 250 °С тетракарбонил никеля полностью разлагается:



$$\nu(\text{Ni}) = \nu(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 0,32 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Ni}) = 0,32 \cdot 59 = 18,9 \text{ г.}$$

5. Самый трудный вопрос. Если в гетерогенной реакции твёрдое вещество участвует в виде раствора, то его мольная доля входит в константу равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{x(\text{Ni})p(\text{CO})^4} = 8.0$$

Поскольку  $x(\text{Ni}) < 1$ , то  $p(\text{Ni}(\text{CO})_4) / p(\text{CO})^4 < 8$ . Это означает, что выход реакции образования  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  будет меньше, чем с чистым никелем, поэтому конечное давление будет выше, чем 1,0 бар.

Этот же ответ можно дать и без константы равновесия, на основании принципа Ле Шателье. Рассмотрим равновесие с чистым никелем:  $\text{Ni}_{(\text{ТВ})} + 4\text{CO}_{(\text{Г})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{Г})}$ . Если уменьшить долю никеля, то это будет способствовать смещению равновесия влево, т. е. меньшей степени протекания реакции.

#### Ответы.

1. CO и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  – по 0,5 бар.

2.  $D_{\text{возд}} = 3,55$ .

3.  $K_p = 8,0$  ( $K_c = 2,5 \cdot 10^4$ ). а) Не изменится. б) Изменится.

4. 18,9 г.

5. Общее равновесное давление будет больше 1,0 бар.

Система оценивания:

1. Уравнение реакции – 1 балл

Расчёт равновесных давлений – по 2 балла каждое

(если проведён расчёт только количеств вещества – то по 1 баллу каждое)

**Итого: 5 баллов.**

2. Молярная масса смеси – 2 балла

Плотность по воздуху – 1 балл

**Итого: 3 балла.**

3. Выражение для константы через давления или концентрации – 2 балла

Значение константы равновесия – 1 балл

(0,5 балла – если давление выражено не в барах или моль/л, а в любых других единицах).

Если для константы равновесия дано не только значение, но и размерность – оценка не снижается.

Зависимость константы от давления – 1 балл

Зависимость константы от температуры – 1 балл

**Итого: 5 баллов.**

4. Уравнение разложения – 1 балл

Правильный расчёт по уравнению реакции (даже с неправильным исходным количеством  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) – 2 балла

**Итого: 3 балла.**

5. Правильный ответ с любыми разумными аргументами – 4 балла.

**Всего 20 баллов**