



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2019–2020 учебный год. Заключительный этап

Решения задач для 8 класса с критериями

Задача 8.1

Пункт 1. В состав воздуха входят также углекислый газ, вода, метан и благородные газы.

Пункт 2. Выведем общую формулу для расчёта массовой доли на примере азота:

$$\omega(N_2) = \frac{m(N_2)}{m(\text{смеси})} = \frac{\frac{V(N_2)}{V_m} \cdot M(N_2)}{\frac{V(N_2)}{V_m} \cdot M(N_2) + \frac{V(O_2)}{V_m} \cdot M(O_2) + \frac{V(Ar)}{V_m} \cdot M(Ar)}$$

Далее всю дробь можно упростить, поделив числитель и знаменатель на V_m :

$$\omega(N_2) = \frac{V(N_2) \cdot M(N_2)}{V(N_2) \cdot M(N_2) + V(O_2) \cdot M(O_2) + V(Ar) \cdot M(Ar)}$$

Объёмы газов нам не даны, так что надо выразить объем каждого газа через его объёмную долю:

$$\omega(N_2) = \frac{\varphi(N_2) \cdot V_{\text{общ}} \cdot M(N_2)}{\varphi(N_2) \cdot V_{\text{общ}} \cdot M(N_2) + \varphi(O_2) \cdot V_{\text{общ}} \cdot M(O_2) + \varphi(Ar) \cdot V_{\text{общ}} \cdot M(Ar)}$$

И опять можно сократить всю дробь на $V_{\text{общ}}$, получаем финальную формулу для расчёта:

$$\omega(N_2) = \frac{\varphi(N_2) \cdot M(N_2)}{\varphi(N_2) \cdot M(N_2) + \varphi(O_2) \cdot M(O_2) + \varphi(Ar) \cdot M(Ar)}$$

Подставляем числа:

$$\omega(N_2) = \frac{0,78084 \cdot 28}{0,78084 \cdot 28 + 0,20948 \cdot 32 + 0,934 \cdot 40} = \frac{21,8635}{21,8635 + 6,7034 + 0,3736} = \frac{21,864}{28,940} = 75,55\%$$

$$\omega(O_2) = \frac{0,20948 \cdot 32}{28,940} = \frac{6,703}{28,94} = 0,2316 = 23,16\%$$

$$\omega(Ar) = \frac{0,00934 \cdot 40}{28,940} = \frac{0,3736}{28,94} = 0,0129 = 1,29\%$$

Пункт 3. Молярная масса воздуха – это средняя масса газовой смеси, для расчета которой необходимо сложить мольные доли каждого компонента, умноженные на молекулярные массы соответствующего компонента:

$$M_{\text{ср.}} = X(N_2) \cdot M(N_2) + X(O_2) \cdot M(O_2) + X(Ar) \cdot M(Ar)$$

В случае газов $X = \varphi$, покажем на примере азота

$$X(N_2) = \frac{n(N_2)}{n_{\text{общ.}}} = \frac{V(N_2)/V_m}{V_{\text{общ.}}/V_m} = \frac{V(N_2)}{V_{\text{общ.}}} = \varphi(N_2).$$

Таким образом,

$$M_{\text{возд.}} = \varphi(N_2) \cdot M(N_2) + \varphi(O_2) \cdot M(O_2) + \varphi(Ar) \cdot M(Ar).$$

То есть мы получили знаменатель дроби из предыдущего пункта, он равен

$$M_{\text{возд.}} = 28,94 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Пункт 4. Найдем молярную массу атмосферы Венеры:

$$M_{\text{Вен.}} = M_{\text{возд.}} \cdot 1,489 = 28,94 \cdot 1,5 = 43,41 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Один из газов атмосферы Венеры должен быть по массе больше 43,09 г/моль, а также состоит из трехатомных, либо двухатомных молекул. Также этот газ можно найти в составе воздуха. Все эти данные однозначно указывают на углекислый газ ($M = 44$). Теперь нетрудно догадаться, что второй газ-азот, так как отличается от углекислого газа по массе на 16 и также входит в состав атмосферы Земли.

Пусть X мольная доля CO_2 , тогда $1-X$ мольная доля азота, т.о. :

$$X \cdot M(\text{CO}_2) + (1-X) \cdot M(\text{N}_2) = 43.41$$

$$44X + 28 - 28X = 43.41$$

$$16X = 15.41$$

$$X = 0.963 = 96.3\%, \text{ значит } 1 - X = 0.037 = 3.7\%$$

Мольные доли равны объемным, значит $\varphi(\text{CO}_2) = 96.3\%$, а $\varphi(\text{N}_2) = 3.7\%$

Найдем массовые доли:

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{\varphi(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)}{\varphi(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) + \varphi(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)} = \frac{0.963 \cdot 44}{0.037 \cdot 28 + 0.963 \cdot 44} = 0.976$$

$$\omega(\text{N}_2) = 1 - \omega(\text{CO}_2) = 1 - 0.976 = 0.024$$

Пункт 5. Основной газ атмосферы Венеры- углекислый, он является парниковым, то есть препятствует охлаждению планеты

Пункт 6. Выведем формулу для нахождения плотности газа:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{V}{Vm} \cdot \frac{M}{V} = \frac{M}{Vm}$$

Т.о. плотность воздуха:

$$\rho = \frac{M_{\text{возд.}}}{Vm} = \frac{29 \text{ г/моль}}{22.4 \text{ л/моль}} = 1.29 \text{ г/л} = 1.29 \text{ кг/м}^3$$

Плотность атмосферы Венеры:

$$\rho = \frac{M_{\text{Вен.}}}{Vm} = \frac{43.41 \text{ г/моль}}{22.4 \text{ л/моль}} = 1.93 \text{ г/л} = 1.93 \text{ кг/м}^3$$

Критерии

Перечислены 2 газа	0,5 × 2 = 1 балл
Посчитаны массовые доли для 3ех газов	2 балла
Посчитана молярная масса воздуха	0,5 балла
Посчитана молярная масса атмосферы Венеры	1 балл
Определены газы атмосферы Венеры	1 × 2 = 2 балл
Посчитаны объемные доли газов Венеры	1 балл
Посчитаны массовые доли газов Венеры	1 балла
Объяснена высокая температура Венеры	0,5 балла
Посчитаны плотности атмосфер Земли и Венеры	0,5 × 2 = 1 балл

Сумма: **10 баллов**

Задача 8.2

Пункт 1. Уравнение реакции: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Пункт 2. Определим общий объем пропущенного воздуха: 42 минуты 40 с = 2560 с. Тогда общий объем равен 128 л.

При реакции углекислого газа с избытком гидроксида бария образуется нерастворимый карбонат бария. Его молярная масса 197 г/моль, зная массу определим количество вещества

$$n(\text{BaCO}_3) = m/M = 0.004 \text{ моль} = n(\text{CO}_2)$$

$$V(\text{CO}_2) = n \cdot V_m = 0.0896 \text{ л}$$

$$\varphi = (V(\text{CO}_2))/V_{\text{общ}} = 0.0007 = 0.07\% = 700 \text{ ppm}$$

Как видно, содержание углекислого газа в воздухе превосходит нормальное значение, комнату необходимо проветрить.

Пункт 3.

$$n(\text{NaHCO}_3) = \frac{m}{M} = 2 \text{ моль} = n(\text{CO}_2)$$

$$V(\text{CO}_2) = n \cdot V_m = 44.8 \text{ л}$$

$$V_{\text{общ}} = 6 \cdot 5 \cdot 3 = 90 \text{ м}^3 = 90000 \text{ л}$$

Дальше вычисляем объемную долю образовавшегося CO_2 и не забываем прибавить исходное содержание

$$\varphi = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_{\text{общ}}} + \varphi_{\text{исх}} = 900 \text{ ppm}$$

ПДК не будет превышено

Критерии

Написана реакция образования осадка	2 балла
Определено содержание углекислого газа в воздухе	2 баллов
Содержание углекислого газа выражено в ppm	1 балла
Посчитано содержание углекислого газа в лаборатории	5 баллов

Сумма: 10 баллов

Задача 8.3

Пункт 1. Рассчитаем нужные массы воды и соли, которые нужно смешать, чтобы приготовить 280 г 50% раствора поваренной соли:

$$m(\text{соли}) = m(p - pa) \cdot w(\text{соли}) = 280 \cdot 0.5 = 140 \text{ г}$$

$$m(\text{воды}) = m(p - pa) - m(\text{соли}) = 280 - 140 = 140 \text{ г}$$

2. Что же необходимо сделать Васе, чтобы взвесить необходимое количество веществ? *Приведём одно из возможных решений.*

- 1) Откалибровать весы, чтобы обе части были уравновешены (равновесие).
- 2) Найти два одинаковых стакана и поставить их на весы (равновесие).
- 3) На одну чашу весов положить гирю 100 г, на другую — 30 г (разность в 70 г).
- 4) Там, где находится гиря в 30 г, насыпать в стакан соль так, чтобы весы пришли в равновесие снова (в стакане будет 70 г соли, весы в равновесии).
- 5) Убрать гири (разность в 70 г).
- 6) Насыпать в пустой стакан соль так, чтобы весы пришли в равновесие снова (в каждом стакане будет 70 г соли, весы в равновесии).
- 7) Повторить пп.2–6 с водой вместо соли.
- 8) Снять стаканы с весов, перемешать растворы, слить в один стакан.

Пункт 2.

1. Рассчитаем количества всех реагирующих веществ (I — 1-й стакан, II — 2-й стакан)

$$n_{\text{I}}(\text{AlCl}_3) = mwp/M = 213.6 \cdot 0.25 \cdot 1.25/133.5 = 0.5 \text{ моль}$$

$$n_{\text{I}}(\text{NaOH}) = mw/M = 60 \cdot 0.8/40 = 1.2 \text{ моль}$$

По пропорции рассчитаем столько чистой каустической соды (NaOH) содержится во втором стакане:

$$n_{\text{II}}(\text{NaOH}) = m/((1 + w)M) = 42/(1.05 \cdot 40) = 1.0 \text{ моль}$$

$$n_{\text{II}}(\text{AlCl}_3) = mwp/M = 50 \cdot 0.2225 \cdot 1.20/133.5 = 0.1 \text{ моль}$$

2. Рассмотрим реакции в первом стакане.

Так как AlCl_3 находится в избытке, то комплексная соль не будет образовываться:



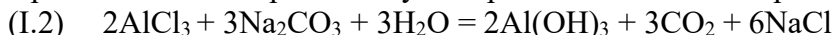
Рассчитаем количества веществ по этой реакции:

$$n_{I.1}(NaCl) = n_I(NaOH) = 1.2 \text{ моль}$$

$$n_{I.1}(Al(OH)_3) = n_I(NaOH)/3 = 1.2/3 = 0.4 \text{ моль}$$

$$n_{I.1}(AlCl_3)_{ост} = n_I(AlCl_3) - n_I(NaOH)/3 = 0.5 - 1.2/3 = 0.1 \text{ моль}$$

При добавлении карбоната будет протекать полный гидролиз оставшегося хлорида алюминия:



Предположим, что карбонат был в избытке, тогда рассчитаем количества веществ по этой реакции:

$$n_{I.2}(NaCl) = 3n_{I.1}(AlCl_3)_{ост} = 3 \cdot 0.1 = 0.3 \text{ моль}$$

$$n_{I.2}(Al(OH)_3) = n_{I.1}(AlCl_3)_{ост} = 0.1 \text{ моль}$$

$$n_{I.2}(CO_2) = 1.5n_{I.1}(AlCl_3)_{ост} = 1.5 \cdot 0.1 = 0.15 \text{ моль}$$

Рассчитаем общую массу стакана с реагентами:

$$m_I = m(\text{стакан}) + m_I(AlCl_3 \text{ p-p}) + m_I(NaOH \text{ p-p}) + m(Na_2CO_3) - m_I(CO_2) = m(\text{стакан}) + 213.6 \cdot 1.25 + 60 + m(Na_2CO_3) - 0.15 \cdot 44 = 320.4 + m(Na_2CO_3) + m(\text{стакан}) \text{ г}$$

Рассчитаем массу раствора:

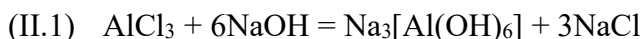
$$m_I(\text{p-p}) = m_I - m(\text{стакан}) - m_{I.1}(Al(OH)_3) - m_{I.2}(Al(OH)_3) = 320.4 + m(Na_2CO_3) - 0.4 \cdot 78 - 0.1 \cdot 78 = 281.4 + m(Na_2CO_3) \text{ г}$$

Рассчитаем массу поваренной соли (NaCl):

$$m_I(NaCl) = m_{I.1}(NaCl) + m_{I.2}(NaCl) = 1.2 \cdot 58.5 + 0.3 \cdot 58.5 = 87.75 \text{ г}$$

3. Рассмотрим реакции во втором стакане.

Так как NaOH находится в избытке, то комплексная соль будет образовываться. Заметим, что отношение количества вещества $n_{II}(NaOH)/n_{II}(AlCl_3) = 1.0/0.1 = 10$, то есть будет образовываться комплексная соль с К.Ч. = 6



Рассчитаем количества веществ по этой реакции:

$$n_{II.1}(NaCl) = 3n_{II}(AlCl_3) = 3 \cdot 0.1 = 0.3 \text{ моль}$$

$$n_{II.1}(Na_3[Al(OH)_6]) = n_{II}(AlCl_3) = 0.1 \text{ моль}$$

$$n_{II.1}(NaOH)_{ост} = n_{II}(NaOH) - 6n_{II}(AlCl_3) = 1.0 - 6 \cdot 0.1 = 0.4 \text{ моль}$$

Рассчитаем общую массу стакана с реагентами:

$$m_{II} = m(\text{стакан}) + m_{II}(NaOH \text{ тех}) + m_{II}(H_2O) + m_{II}(AlCl_3 \text{ p-p}) + m(Na_2CO_3) = m(\text{стакан}) + 42 + 225 + 50 \cdot 1.20 + m(Na_2CO_3) = 327 + m(\text{стакан}) + m(Na_2CO_3) \text{ г}$$

Рассчитаем массу раствора:

$$m_{II}(\text{p-p}) = m_{II} - m(\text{стакан}) + m(Na_2CO_3) = 327 + m(Na_2CO_3) \text{ г}$$

Рассчитаем массу NaCl:

$$m_{II}(NaCl) = m_{II.1}(NaCl) = 0.3 \cdot 58.5 = 17.55 \text{ г}$$

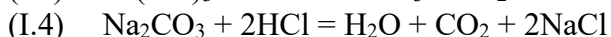
4. Рассчитаем разницу в весах:

$$\Delta m = m_{II} - m_I = [327 + m(\text{стакан}) + m(Na_2CO_3)] - [320.4 + m(Na_2CO_3) + m(\text{стакан})]$$

Так как масса стаканов равна и навеска по массе была одинакова, то $\Delta m = 327 - 320.4 = 6.6 \text{ г}$

Это совпадает с условием задачи, значит наше предположение, что $AlCl_3$ в 1-м стакане был в недостатке (или по крайней мере в стехиометрическом количестве), верно.

5. Для того чтобы рассчитать массовую долю, необходимо узнать, какую навеску Na_2CO_3 добавил Вася. Воспользуемся подсказкой в условии о том, что на полную нейтрализацию всех компонентов в 1-м стакане потребовалось 1.6 моль HCl. Напишем уравнения всех реакций:



Рассчитаем необходимое количество вещества HCl для нейтрализации $Al(OH)_3$:

$$n_{I.3}(HCl) = 3[n_{I.1}(Al(OH)_3) + n_{I.2}(Al(OH)_3)] = 3 \cdot (0.4 + 0.1) = 1.5 \text{ моль}$$

Значит на проведение реакции (I.4) остаётся $n(HCl)_{ост} = 1.6 - n_{I.3}(HCl) = 1.6 - 1.5 = 0.1 \text{ моль}$

Тогда по стехиометрии после реакции (I.2) осталось $n(Na_2CO_3)_{ост} = n(HCl)_{ост}/2 = 0.1/2 = 0.05 \text{ моль}$

Рассчитаем сколько всего было карбоната $n(Na_2CO_3) = 1.5n_{I.1}(AlCl_3)_{ост} + n(Na_2CO_3)_{ост} = 1.5 \cdot 0.1 + 0.05 = 0.2 \text{ моль}$, что соответствует массе $m(Na_2CO_3) = nM = 0.2 \cdot 106 = 21.2 \text{ г}$.

6. Рассчитаем массовые доли NaCl:

$$w_I(NaCl) = m_I(NaCl) \cdot 100\% / m_I(\text{p-p}) = 87.75 \cdot 100\% / (281.4 + 21.2) = 29.0\%$$

$$w_{II}(NaCl) = m_{II}(NaCl) \cdot 100\% / m_{II}(\text{p-p}) = 17.55 \cdot 100\% / (327 + 21.2) = 5.04\%$$

Критерии

Описана правильная последовательность работы с весами	5 баллов
Рассчитана масса навески карбоната натрия	5 баллов
Рассчитана массовая доля поваренной соли (по 2.5 балла за стакан)	2,5 × 2 = 5 баллов

Сумма: **15 баллов**

Задача 8.4

Название	Формула	Тип кристаллической решетки	Температура плавления	Описание	Номер рисунка
Фторид кальция	CaF ₂	Г	Ж	К	6
Графит	C	В	Е	К	8
Оксид серы (VI)	SO ₃	Б	З	Н	7
Иод	I ₂	Б	И	К	2
Сера	S	Б	Д	К	3
Оксид кремния(IV)	SiO ₂	В	Ж	М	5
Алмаз	C	В	Е	М	4
Натрий	Na	А	Д	Л	1

Критерии

За каждую правильно ПОЛНОСТЬЮ заполненную строку по 1 баллу	8 × 1 = 8 баллов
---	-------------------------

Сумма: **8 баллов**



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2019–2020 учебный год. Заключительный этап

Решения задач для 9 класса с критериями

Задача 9.1

Пункт 1. 1. В состав воздуха входят также углекислый газ, вода, метан и благородные газы.

Пункт 2. Выведем общую формулу для расчета массовой доли на примере азота:

$$\omega(N_2) = \frac{m(N_2)}{m(\text{смеси})} = \frac{\frac{V(N_2)}{Vm} * M(N_2)}{\frac{V(N_2)}{Vm} * M(N_2) + \frac{V(O_2)}{Vm} * M(O_2) + \frac{V(Ar)}{Vm} * M(Ar)}$$

Далее всю дробь можно упростить, поделив числитель и знаменатель на Vm :

$$\omega(N_2) = \frac{V(N_2) * M(N_2)}{V(N_2) * M(N_2) + V(O_2) * M(O_2) + V(Ar) * M(Ar)}$$

Объемы газов нам не даны, так что надо выразить объем каждого газа через его объемную долю:

$$\omega(N_2) = \frac{\varphi(N_2) * V_{\text{общ.}} * M(N_2)}{\varphi(N_2) * V_{\text{общ.}} * M(N_2) + \varphi(O_2) * V_{\text{общ.}} * M(O_2) + \varphi(Ar) * V_{\text{общ.}} * M(Ar)}$$

И опять можно сократить всю дробь на $V_{\text{общ.}}$, получаем финальную формулу для расчета:

$$\omega(N_2) = \frac{\varphi(N_2) * M(N_2)}{\varphi(N_2) * M(N_2) + \varphi(O_2) * M(O_2) + \varphi(Ar) * M(Ar)}$$

Подставляем числа:

$$\omega(N_2) = \frac{0,78084 * 28}{0,78084 * 28 + 0,20948 * 32 + 0,934 * 40} = \frac{21,8635}{21,8635 + 6,7034 + 0,3736} = \frac{21,864}{28,940} = 0,7555 = 75,55\%$$

$$\omega(O_2) = \frac{0,20948 * 32}{28,940} = \frac{6,703}{28,94} = 0,2316 = 23,16\%$$

$$\omega(Ar) = \frac{0,00934 * 40}{28,940} = \frac{0,3736}{28,94} = 0,0129 = 1,29\%$$

Пункт 3. Молярная масса воздуха - это средняя масса газовой смеси, для расчета которой необходимо сложить мольные доли каждого компонента, умноженные на молекулярные массы соответствующего компонента:

$$M_{\text{ср.}} = X(N_2) * M(N_2) + X(O_2) * M(O_2) + X(Ar) * M(Ar)$$

В случае газов $X = \varphi$, покажем на примере азота

$$X(N_2) = \frac{n(N_2)}{n_{\text{общ.}}} = \frac{V(N_2)/Vm}{V_{\text{общ.}}/Vm} = \frac{V(N_2)}{V_{\text{общ.}}} = \varphi(N_2)$$

Т.о.

$$M_{\text{возд.}} = \varphi(N_2) * M(N_2) + \varphi(O_2) * M(O_2) + \varphi(Ar) * M(Ar)$$

То есть мы получили знаменатель дроби из предыдущего пункта, он равен 28,94

$$M_{\text{возд.}} = 28,94 \text{ г/моль}$$

Пункт 4. Найдем молярную массу атмосферы Венеры:

$$M_{\text{Вен.}} = M_{\text{возд}} * 1,489 = 28,94 * 1,5 = 43,41 \text{ г/моль.}$$

Один из газов атмосферы Венеры должен быть по массе больше 43,09 г/моль, а также состоит из трехатомных, либо двухатомных молекул. Также этот газ можно найти в составе воздуха. Все эти данные однозначно указывают на углекислый газ ($M=44$). Теперь нетрудно догадаться, что второй газ – азот, так как отличается от углекислого газа по массе на 16 и также входит в состав атмосферы Земли.

Пусть X мольная доля CO_2 , тогда $1-X$ мольная доля азота, т.о. :

$$X * M(\text{CO}_2) + (1-X) * M(\text{N}_2) = 43.41$$

$$44X + 28 - 28X = 43.41$$

$$16X = 15.41$$

$$X = 0.963 = 96.3\%, \text{ значит } 1 - X = 0,037 = 3,7\%$$

Мольные доли равны объемным, значит $\varphi(\text{CO}_2) = 96.3\%$, а $\varphi(\text{N}_2) = 3.7\%$

Найдем массовые доли:

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{\varphi(\text{CO}_2) * M(\text{CO}_2)}{\varphi(\text{N}_2) * M(\text{N}_2) + \varphi(\text{CO}_2) * M(\text{CO}_2)} = \frac{0.963 * 44}{0.037 * 28 + 0.963 * 44} = 0.976$$

$$\omega(\text{N}_2) = 1 - \omega(\text{CO}_2) = 1 - 0.976 = 0.024$$

Пункт 5. Основной газ атмосферы Венеры- углекислый, он является парниковым, то есть препятствует охлаждению планеты

Пункт 6. Выведем формулу для нахождения плотности газа:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{V}{Vm} * \frac{M}{V} = \frac{M}{Vm}$$

Т.о. плотность воздуха:

$$\rho = \frac{M_{\text{возд.}}}{Vm} = \frac{29 \text{ г/моль}}{22.4 \text{ л/моль}} = 1.29 \text{ г/л} = 1.29 \text{ кг/м}^3$$

Плотность атмосферы Венеры:

$$\rho = \frac{M_{\text{Вен.}}}{Vm} = \frac{43,41 \text{ г/моль}}{22.4 \text{ л/моль}} = 1.93 \text{ г/л} = 1.93 \text{ кг/м}^3$$

Критерии

Перечислены 2 газа	0,5 × 2 = 1 балл
Посчитаны массовые доли для 3ех газов	2 балла
Посчитана молярная масса воздуха	0,5 балла
Посчитана молярная масса атмосферы Венеры	1 балл
Определены газы атмосферы Венеры	1 × 2 = 2 балл
Посчитаны объемные доли газов Венеры	1 балл
Посчитаны массовые доли газов Венеры	1 балла
Объяснена высокая температура Венеры	0,5 балла
Посчитаны плотности атмосфер Земли и Венеры	0,5 × 2 = 1 балл

Сумма: 10 баллов

Задача 9.2

Пункт 1.

Вывод обобщённого закона электролиза Фарадея можно сделать как на основании формулировки отдельных законов Фарадея, так и на основании экспериментальных данных приведённых в таблице.

Способ 1 (по определению)

Математическая запись первого закона: $m \propto Q$. Для второго закона раскрывается понятие пропорциональности: $m \propto \frac{M}{z}$, тогда $m = \frac{kQM}{z}$, где k — коэффициент пропорциональности. По условию он равен постоянной Фарадея, тогда, исходя размерности $F = \left[\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right]$, можно определить, что $k = 1/F$. Действительно одна из формулировок обобщённого закона электролиза Фарадея: $m = \frac{QM}{zF}$. Зная, что количество электричества равно произведению силы тока на время пропускания тока, можно записать окончательный вид закона: $m = \frac{ItM}{zF}$.

Способ 2 (по экспериментальным данным)

На основании предложенных данных запишем выражение для количества вещества через известные величины с неизвестными степенями и коэффициентом пропорциональности k :

$$n = kI^a t^b z^c$$

Составим систему из 4 уравнений:

$$\begin{aligned} 0,311 \cdot 10^{-3} &= k2^a 30^b 2^c & (1) & 0,622 \cdot 10^{-3} &= k2^a 60^b 2^c & (2) & 0,622 \cdot 10^{-3} \\ &= k4^a 30^b 2^c & (3) & 0,622 \cdot 10^{-3} &= k2^a 30^b 1^c & (4) \end{aligned}$$

Поделив (3) на (1), получим: $2 = 2^a$, тогда $a = 1$.

Поделив (2) на (1), получим: $2 = 2^b$, тогда $b = 1$.

Поделив (1) на (4), получим: $\frac{1}{2} = 2^c$, тогда $c = -1$.

Таким образом, получим следующую зависимость: $n = k \frac{It}{z}$. Подставим значения из опыта 1 в полученное уравнение: $0,311 \cdot 10^{-3} = k \cdot 2 \cdot 30 \cdot 2^{-1}$, найдём коэффициент пропорциональности $k = 1,0367 \cdot 10^{-5}$. Зная, что масса вещества равно произведению количества вещества на его молярную массу, можно написать окончательный вид закона: $m = 1,0367 \cdot 10^{-5} \frac{ItM}{z}$.

Покажем, что полученные выражения обобщённого закона электролиза эквиваленты. Для этого найдём величину, обратную k : $k' = \frac{1}{k} \cong 96\,460$, что в пределах погрешности согласуется со значением для постоянной Фарадея. Определим размерность $k' = \left[\frac{ItM}{zm} \right] = \left[\frac{\text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}}{\text{г} \cdot 1} \right] = \left[\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right]$, что также совпадает с размерностью постоянной Фарадея.

Пункт 2. Плотность тока равна: $i = I/S$

Пункт 3. На аноде будет происходить процесс: $\text{Cr}^0 - 3e^- = \text{Cr}^{3+}$

На катоде: $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}^0$

Пункт 4. По обобщённому закону Фарадея: $m = \frac{ItM}{zF} = \frac{iStM}{zF}$.

Рассчитаем площадь поверхности цилиндра: $S = 2\pi r^2 + 2\pi rh = 2\pi r(r + h) = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,6(0,6 + 5) = 21,1 \text{ см}^2$

Тогда растворившаяся масса хрома будет равна $m = 0,25 \cdot 21,1 \cdot 9,2 \cdot 60 \cdot 52,0 / (3 \cdot 96\,485) = 0,523 \text{ г}$

Это масса хрома приходится на следующий объём: $V = 0,523 / 7,19 = 0,0727 \text{ см}^3$

Объём цилиндра изначально: $V_0 = \pi r^2 h = 3,14 \cdot 0,6^2 \cdot 5 = 5,65 \text{ см}^3$

Отношение объёмов будет равно: $V/V_0 = 0,0129$

Тогда объём изменится на примерно на 1,3 %

Критерии

Сформулирован обобщённый закон электролиза с выводом	5 баллов
Сформулирован обобщённый закон электролиза без вывода	1 балл
Записано уравнение для плотности тока	1 балл
Определены катодный и анодный процессы	2 × 1 = 2 балла
Рассчитана масса растворившегося хрома	2 балла
Рассчитано отношение объёмов	5 баллов

Сумма: 15 баллов

Задача 9.3

Пункт 1. Рассчитаем нужные массы воды и соли, которые нужно смешать, чтобы приготовить 280 г 50% раствора поваренной соли:

$$m(\text{соли}) = m(\text{р-ра}) \cdot w(\text{соли}) = 280 \cdot 0.5 = 140 \text{ г}$$

$$m(\text{воды}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{соли}) = 280 - 140 = 140 \text{ г}$$

2. Что же необходимо сделать Васе, чтобы взвесить необходимое количество веществ? *Приведём одно из возможных решений.*

- 1) Откалибровать весы, чтобы обе части были уравновешены (равновесие).
- 2) Найти два одинаковых стакана и поставить их на весы (равновесие).
- 3) На одну чашу весов положить гирю 100 г, на другую — 30 г (разность в 70 г).
- 4) Там, где находится гиря в 30 г, насыпать в стакан соль так, чтобы весы пришли в равновесие снова (в стакане будет 70 г соли, весы в равновесии).
- 5) Убрать гири (разность в 70 г).
- 6) Насыпать в пустой стакан соль так, чтобы весы пришли в равновесие снова (в каждом стакане будет 70 г соли, весы в равновесии).
- 7) Повторить пп.2–6 с водой вместо соли.
- 8) Снять стаканы с весов, перемешать растворы, слить в один стакан.

Пункт 2.

1. Рассчитаем количества всех реагирующих веществ (I — 1-й стакан, II — 2-й стакан)

$$n_{\text{I}}(\text{AlCl}_3) = m_{\text{wp}}/M = 213.6 \cdot 0.25 \cdot 1.25/133.5 = 0.5 \text{ моль}$$

$$n_{\text{I}}(\text{NaOH}) = m_{\text{w}}/M = 60 \cdot 0.8/40 = 1.2 \text{ моль}$$

По пропорции рассчитаем столько чистой каустической соды (NaOH) содержится во втором стакане:

$$n_{\text{II}}(\text{NaOH}) = m/((1 + w)M) = 42/(1.05 \cdot 40) = 1.0 \text{ моль}$$

$$n_{\text{II}}(\text{AlCl}_3) = m_{\text{wp}}/M = 50 \cdot 0.2225 \cdot 1.20/133.5 = 0.1 \text{ моль}$$

2. Рассмотрим реакции в первом стакане.

Так как AlCl_3 находится в избытке, то комплексная соль не будет образовываться:



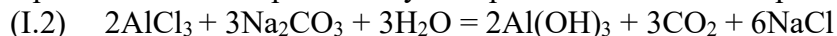
Рассчитаем количества веществ по этой реакции:

$$n_{\text{I.1}}(\text{NaCl}) = n_{\text{I}}(\text{NaOH}) = 1.2 \text{ моль}$$

$$n_{\text{I.1}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = n_{\text{I}}(\text{NaOH})/3 = 1.2/3 = 0.4 \text{ моль}$$

$$n_{\text{I.1}}(\text{AlCl}_3)_{\text{ост}} = n_{\text{I}}(\text{AlCl}_3) - n_{\text{I}}(\text{NaOH})/3 = 0.5 - 1.2/3 = 0.1 \text{ моль}$$

При добавлении карбоната будет протекать полный гидролиз оставшегося хлорида алюминия:



Предположим, что карбонат был в избытке, тогда рассчитаем количества веществ по этой реакции:

$$n_{\text{I.2}}(\text{NaCl}) = 3n_{\text{I.1}}(\text{AlCl}_3)_{\text{ост}} = 3 \cdot 0.1 = 0.3 \text{ моль}$$

$$n_{\text{I.2}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = n_{\text{I.1}}(\text{AlCl}_3)_{\text{ост}} = 0.1 \text{ моль}$$

$$n_{\text{I.2}}(\text{CO}_2) = 1.5n_{\text{I.1}}(\text{AlCl}_3)_{\text{ост}} = 1.5 \cdot 0.1 = 0.15 \text{ моль}$$

Рассчитаем общую массу стакана с реагентами:

$$m_{\text{I}} = m(\text{стакан}) + m_{\text{I}}(\text{AlCl}_3 \text{ p-p}) + m_{\text{I}}(\text{NaOH p-p}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - m_{\text{I}}(\text{CO}_2) = m(\text{стакан}) + 213.6 \cdot 1.25 + 60 + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - 0.15 \cdot 44 = 320.4 + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{стакан}) \text{ г}$$

Рассчитаем массу раствора:

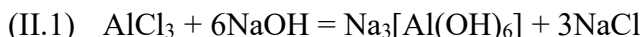
$$m_{\text{I}}(\text{p-p}) = m_{\text{I}} - m(\text{стакан}) - m_{\text{I.1}}(\text{Al}(\text{OH})_3) - m_{\text{I.2}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 320.4 + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - 0.4 \cdot 78 - 0.1 \cdot 78 = 281.4 + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \text{ г}$$

Рассчитаем массу поваренной соли (NaCl):

$$m_{I}(\text{NaCl}) = m_{I,1}(\text{NaCl}) + m_{I,2}(\text{NaCl}) = 1.2 \cdot 58.5 + 0.3 \cdot 58.5 = 87.75 \text{ г}$$

3. Рассмотрим реакции во втором стакане.

Так как NaOH находится в избытке, то комплексная соль будет образовываться. Заметим, что отношение количества вещества $n_{II}(\text{NaOH})/n_{II}(\text{AlCl}_3) = 1.0/0.1 = 10$, то есть будет образовываться комплексная соль с К.Ч. = 6



Рассчитаем количества веществ по этой реакции:

$$n_{II,1}(\text{NaCl}) = 3n_{II}(\text{AlCl}_3) = 3 \cdot 0.1 = 0.3 \text{ моль}$$

$$n_{II,1}(\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]) = n_{II}(\text{AlCl}_3) = 0.1 \text{ моль}$$

$$n_{II,1}(\text{NaOH})_{\text{ост}} = n_{II}(\text{NaOH}) - 6n_{II}(\text{AlCl}_3) = 1.0 - 6 \cdot 0.1 = 0.4 \text{ моль}$$

Рассчитаем общую массу стакана с реагентами:

$$m_{II} = m(\text{стакан}) + m_{II}(\text{NaOH тех}) + m_{II}(\text{H}_2\text{O}) + m_{II}(\text{AlCl}_3 \text{ p-p}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{стакан}) + 42 + 225 + 50 \cdot 1.20 + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 327 + m(\text{стакан}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \text{ г}$$

Рассчитаем массу раствора:

$$m_{II}(\text{p-p}) = m_{II} - m(\text{стакан}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 327 + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \text{ г}$$

Рассчитаем массу NaCl:

$$m_{II}(\text{NaCl}) = m_{II,1}(\text{NaCl}) = 0.3 \cdot 58.5 = 17.55 \text{ г}$$

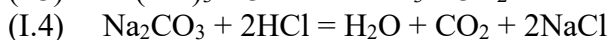
4. Рассчитаем разницу в весах:

$$\Delta m = m_{II} - m_I = [327 + m(\text{стакан}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3)] - [320.4 + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{стакан})]$$

Так как масса стаканов равна и навеска по массе была одинакова, то $\Delta m = 327 - 320.4 = 6.6 \text{ г}$

Это совпадает с условием задачи, значит наше предположение, что AlCl_3 в 1-м стакане был в недостатке (или по крайней мере в стехиометрическом количестве), верно.

5. Для того чтобы рассчитать массовую долю, необходимо узнать, какую навеску Na_2CO_3 добавил Вася. Воспользуемся подсказкой в условии о том, что на полную нейтрализацию всех компонентов в 1-м стакане потребовалось 1.6 моль HCl. Напишем уравнения всех реакций:



Рассчитаем необходимое количество вещества HCl для нейтрализации $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$n_{I,3}(\text{HCl}) = 3[n_{I,1}(\text{Al}(\text{OH})_3) + n_{I,2}(\text{Al}(\text{OH})_3)] = 3 \cdot (0.4 + 0.1) = 1.5 \text{ моль}$$

Значит на проведение реакции (I.4) остаётся $n(\text{HCl})_{\text{ост}} = 1.6 - n_{I,3}(\text{HCl}) = 1.6 - 1.5 = 0.1 \text{ моль}$

Тогда по стехиометрии после реакции (I.2) осталось $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{ост}} = n(\text{HCl})_{\text{ост}}/2 = 0.1/2 = 0.05 \text{ моль}$

Рассчитаем сколько всего было карбоната $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.5n_{I,1}(\text{AlCl}_3)_{\text{ост}} + n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{ост}} = 1.5 \cdot 0.1 + 0.05 = 0.2 \text{ моль}$, что соответствует массе $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = nM = 0.2 \cdot 106 = \mathbf{21.2 \text{ г}}$.

6. Рассчитаем массовые доли NaCl:

$$w_I(\text{NaCl}) = m_I(\text{NaCl}) \cdot 100\% / m_I(\text{p-p}) = 87.75 \cdot 100\% / (281.4 + 21.2) = \mathbf{29.0\%}$$

$$w_{II}(\text{NaCl}) = m_{II}(\text{NaCl}) \cdot 100\% / m_{II}(\text{p-p}) = 17.55 \cdot 100\% / (327 + 21.2) = \mathbf{5.04\%}$$

Критерии

Описана правильная последовательность работы с весами	2 балла
Рассчитана масса навески карбоната натрия	4 балла
Рассчитана массовая доля поваренной соли (по 2.5 балла за стакан)	2 × 2 = 4 балла

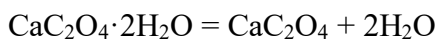
Сумма: **10 баллов**

Задача 9.4

Пункт 1. Определим молярную массу выделяющегося газа: $M = V_m \cdot \rho = 44 \text{ г/моль}$, что соответствует CO_2 (газ без запаха). Таким образом, неизвестная соль — карбонат. Пусть исходное соединение было в количестве 1 моль и содержало n атомов углерода, тогда после прокаливании потеря массы будет равна $44n$, что составляет 22.34% от исходной. Тогда исходная масса (она же молярная) равна $197n$. При $n = 1$ получаем BaCO_3 .

Для анализа был взят BaCO_3 (карбонат бария), в процессе нагревания выделился CO_2 (углекислый газ).

Пункт 2. В интервале 150–200 °С происходит отщепление воды, в интервале 500–550 °С оксалат кальция выделяет молекулу CO, образуя CaCO₃, который при дальнейшем нагревании разлагается с выделением CO₂.



Молярная масса исходного соединения 164 г/моль, на первой стадии отщепляется 36 г/моль, на второй — 28 г/моль, на третьей — 44 г/моль.

	температурный интервал, °С		
	150–200	500–550	800–900
потеря массы, %	21.95	17.07	26.83

Пункт 3. Из условия понятно, что вещества **D–F** являются сульфатами, первый скачок (при 150–300 °С) вызван потерей кристаллизованной воды, второй соответствует разложению сульфата, при этом в качестве твердого остатка образуется оксид металла.

Определим отношение количеств потерянной воды и оксида серы(VI) для каждого из соединений.

$$\mathbf{D}: n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SO}_3) = \frac{36.07}{18} : \frac{32.06}{80} = 5 : 1$$

Если предположить, что в **D** один атом серы, то тогда молярная масса равна 249.5 г/моль, что соответствует CuSO₄·5H₂O.

$$\mathbf{E}: n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SO}_3) = \frac{44.84}{18} : \frac{28.47}{80} = 7 : 1$$

Аналогично, предполагая, что в **E** один атом серы, находим, что молярная масса равна 281 г/моль, что соответствует NiSO₄·7H₂O (сульфат кобальта быть не может, поскольку его водный раствор розовый, а в условии задачи сказано, что раствор **E** зеленый).

$$\mathbf{F}: n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SO}_3) = \frac{45.25}{18} : \frac{33.52}{80} = 6 : 1$$

Если предположить, что в **F** один атом серы, то тогда молярная масса равна 238.66 г/моль, молярная масса металла получается 238.66 – 96 – 6·18 = 34.66 г/моль. Разумного варианта нет, но если атомов серы 3, то тогда на металл остается 104 г/моль, что соответствует двум атомам хрома. Итак, **F** = Cr₂(SO₄)₃·18H₂O

Поскольку **A–C** — соответствующие оксиды, можно идентифицировать и эти соединения (по условию, степень окисления металлов в них такая же, как и в соответствующих солях)

A = CuO, **B** = NiO, **C** = Cr₂O₃

Примеч. На самом деле при температурах 700–900 °С оксид серы(VI) распадается на оксид серы(IV) и кислород, но для решения задачи это неважно.

Критерии

Определен выделяющийся газ	1 балл
Определена неизвестная соль	2 балла
Рассчитана потеря массы для каждого перехода	3 × 1 = 3 балла
Написаны химические реакции	3 × 1 = 3 балла
Определены вещества A–F	6 × 1 = 6 баллов

Сумма: 15 баллов

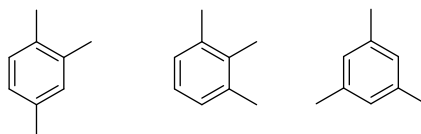


Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2019–2020 учебный год. Отборочный этап

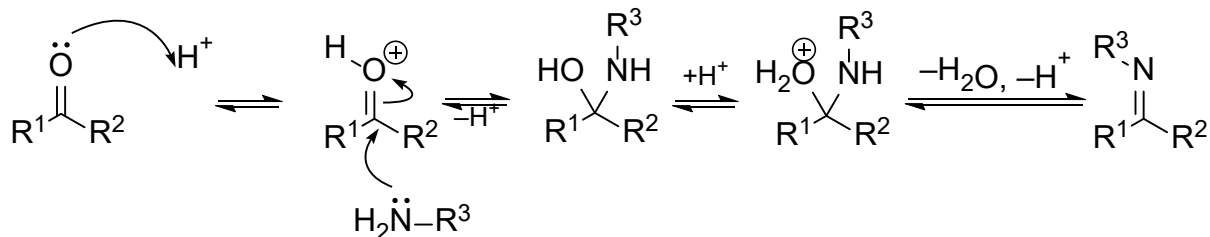
Решения задач для 10 класса с критериями

Задача 10.1

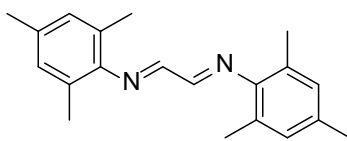
Пункт 1. Реакция бензола с тремя эквивалентами метилхлорида под действием хлорида алюминия может, теоретически, приводить к различным продуктам:



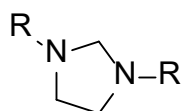
По условию задачи **A** – это наименее стерически загруженный изомер, причём в его молекулах имеется только 2 неэквивалентных типа атомов водорода. Из представленных вариантов данным условиям удовлетворяет только третий. Затем в верхней цепочке следует введение нитрогруппы (вещество **B**), её восстановление до аминогруппы (вещество **C**) и затем синтез имина **D** (иминовый фрагмент – $C_{sp^2}=N_{sp^2}$). Механизм синтеза подобных соединений представлен ниже:



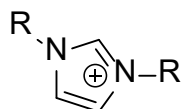
Таким образом, небольшое подкисление в этой реакции необходимо, чтобы увеличить электрофильность карбонильного углерода на первой стадии, и чтобы способствовать удалению воды на предпоследней стадии. Сильное подкисление приводит к протонированию аминогруппы ещё до атаки карбонильной, что значительно снижает её нуклеофильность. Структура **D** представлена ниже:



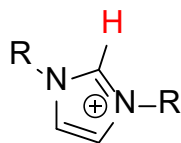
Установим теперь структуру **E**. Если бы **E** не содержало циклов и кратных связей, его формула была бы $C_{21}H_{47}N_2Cl$. Степень ненасыщенности равна $(47 - 25)/2 = 11$. По 4 единицы С. Н. уходит на фенильные кольца. Ещё одну единицу тратим на ещё один циклический фрагмент, изобразим его (без кратных связей) так:



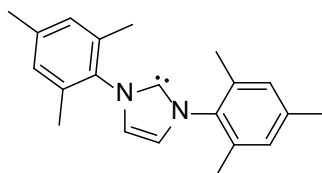
В этом случае R – это 2,4,6-триметилфенил. Остаётся расставить в этом цикле две кратные связи так, чтобы при этом образовался однозаряженный катион. Это можно сделать единственным образом:



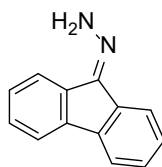
При образовании карбена удаляется HCl, то есть от орг. катиона под действием сильного основания отрывается протон (который забирает с собой Cl⁻). Наиболее кислым является протон, выделенный красным цветом:



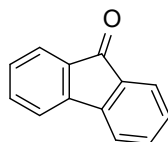
Дело в том, что углерод, связанный с этим протоном, соединён с двумя весьма электроотрицательными атомами – атомами азота, один из которых, к тому же, положительно заряжен. Всё это за счёт индуктивного эффекта приводит к сильному оттягиванию электронной плотности от выделенного атома водорода, и в результате реакции с сильным основанием образуется следующий карбен:



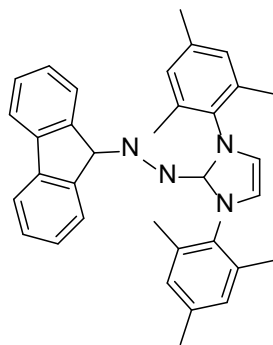
Пункт 2. Перейдём к нижней цепочке. В реакции **H** с MnO₂ из **H** происходит удаление двух атомов водорода. Можно предположить, таким образом, что **H** имеет следующую структуру:



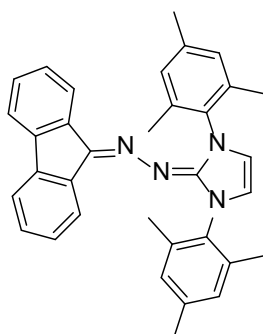
Тогда по аналогии с предыдущей цепочкой, где проводился синтез имида **D**, в данном случае логично предположить следующую структуру **G**:



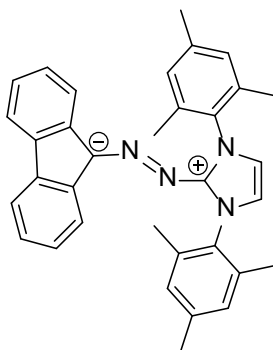
Установим структуру **I**. Его степень ненасыщенности равна 21. 10 единиц С. Н. можно соотнести с карбеновым фрагментом – по 4 единицы на фенильные кольца, 2 единицы на центральное кольцо (цикл + двойная связь = 2 единицы С. Н.). 9 единиц можно соотнести с углеводородным фрагментом **H** – по 4 на фенильные кольца и ещё 1 на центральный цикл. Итак, остаётся только 21 – (10 + 9) = 2 единицы С. Н. Надо заметить, что карбены сами по себе являются весьма реакционноспособными веществами, а в азосоединении, которое реагирует с карбеном **F**, имеется двухвалентный атом азота с отрицательным зарядом. Допустим, что двухвалентные атомы углерода и азота провзаимодействовали, в результате образовалось некоторое соединение. Изобразим его без учёта 2 единиц С. Н.:



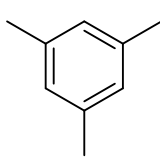
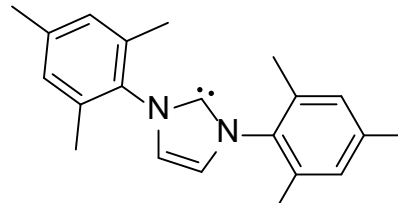
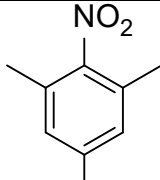
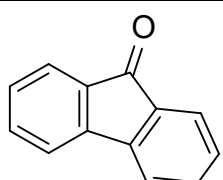
Знак вопроса означает, что оставшиеся 2 единицы С. Н. следует расположить где-то на мостике из двух азотов и двух углеродов. Наиболее логично это сделать так, чтобы на атомах азота не осталось зарядов (как в исходном азосоединении):

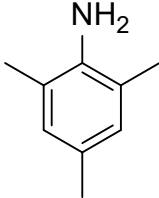
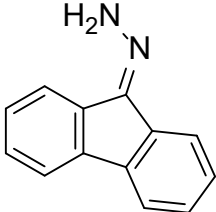
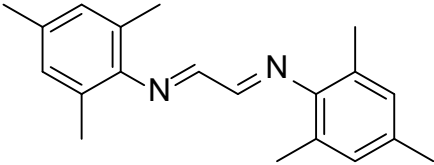
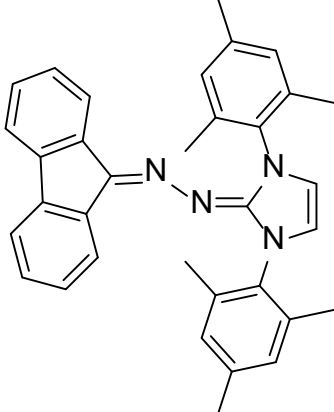
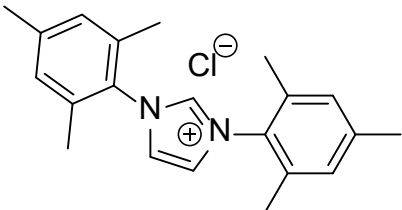


Полученное вещество обладает большим дипольным моментом потому, что для него можно изобразить следующую резонансную структуру:



В этом случае оба пятичленных цикла оказываются ароматическими. Ниже приведена таблица со всеми зашифрованными структурами:

<p>A</p> 	<p>F</p> 
<p>B</p> 	<p>G</p> 

<p>C</p> 	<p>H</p> 
<p>D</p> 	<p>I</p> 
<p>E</p> 	

Критерии

Установлены структуры веществ А–Н	8 × 1 = 8 баллов
Установлена структура I	3 балла
Дан правильный ответ на вопрос, зачем в синтезе D необходимо небольшое подкисление	2 балла
На вопрос о дипольном моменте I дан правильный ответ, аргументированный резонансной структурой	2 балл

Сумма: 15 баллов

Задача 10.2

Пункт 1.

Вывод обобщённого закона электролиза Фарадея можно сделать как на основании формулировки отдельных законов Фарадея, так и на основании экспериментальных данных приведённых в таблице.

Способ 1 (по определению)

Математическая запись первого закона: $m \propto Q$. Для второго закона раскрывается понятие пропорциональности: $m \propto \frac{M}{z}$, тогда $m = \frac{kQM}{z}$, где k — коэффициент пропорциональности. По условию он равен постоянной Фарадея, тогда, исходя размерности $F = \left[\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right]$, можно определить, что $k = 1/F$. Действительно одна из формулировок обобщённого закона электролиза Фарадея: $m = \frac{QM}{zF}$. Зная, что количество электричества равно произведению силы тока на время пропускания тока, можно записать окончательный вид закона: $m = \frac{ItM}{zF}$.

Способ 2 (по экспериментальным данным)

На основании предложенных данных запишем выражение для количества вещества через известные величины с неизвестными степенями и коэффициентом пропорциональности k :

$$n = kI^a t^b z^c$$

Составим систему из 4 уравнений:

$$\begin{aligned} \{0,311 \cdot 10^{-3} = k2^a 30^b 2^c \quad (1) \quad 0,622 \cdot 10^{-3} = k2^a 60^b 2^c \quad (2) \quad 0,622 \cdot 10^{-3} \\ = k4^a 30^b 2^c \quad (3) \quad 0,622 \cdot 10^{-3} = k2^a 30^b 1^c \quad (4)\} \end{aligned}$$

Поделив (3) на (1), получим: $2 = 2^a$, тогда $a = 1$.

Поделив (2) на (1), получим: $2 = 2^b$, тогда $b = 1$.

Поделив (1) на (4), получим: $\frac{1}{2} = 2^c$, тогда $c = -1$.

Таким образом, получим следующую зависимость: $n = k \frac{It}{z}$. Подставим значения из опыта 1 в полученное уравнение: $0,311 \cdot 10^{-3} = k \cdot 2 \cdot 30 \cdot 2^{-1}$, найдём коэффициент пропорциональности $k = 1,0367 \cdot 10^{-5}$. Зная, что масса вещества равно произведению количества вещества на его молярную массу, можно написать окончательный вид закона: $m = 1,0367 \cdot 10^{-5} \frac{ItM}{z}$.

Покажем, что полученные выражения обобщённого закона электролиза эквиваленты. Для этого найдём величину, обратную k : $k' = \frac{1}{k} \cong 96\,460$, что в пределах погрешности согласуется со значением для постоянной Фарадея. Определим размерность $k' = \left[\frac{ItM}{zm} \right] = \left[\frac{A \cdot c \cdot r \cdot \text{моль}^{-1}}{r \cdot 1} \right] = \left[\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right]$, что также совпадает с размерностью постоянной Фарадея.

Пункт 2. Плотность тока равна: $i = I/S$

Пункт 3. На аноде будет происходить процесс: $\text{Cr}^0 - 3e^- = \text{Cr}^{3+}$

На катоде: $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}^0$

Пункт 4. По обобщённому закону Фарадея: $m = \frac{ItM}{zF} = \frac{iStM}{zF}$.

Рассчитаем площадь поверхности цилиндра: $S = 2\pi r^2 + 2\pi rh = 2\pi r(r + h) = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,6(0,6 + 5) = 21,1 \text{ см}^2$

Тогда растворившаяся масса хрома будет равна $m = 0,25 \cdot 21,1 \cdot 9,2 \cdot 60 \cdot 52,0 / (3 \cdot 96\,485) = 0,523 \text{ г}$

Эта масса хрома приходится на следующий объём: $V = 0,523 / 7,19 = 0,0727 \text{ см}^3$

Объём цилиндра изначально: $V_0 = \pi r^2 h = 3,14 \cdot 0,6^2 \cdot 5 = 5,65 \text{ см}^3$

Отношение объёмов будет равно: $V/V_0 = 0,0129$

Тогда объём изменится на примерно на 1,3 %

Критерии

Сформулирован обобщённый закон электролиза с выводом	5 баллов
Сформулирован обобщённый закон электролиза без вывода	1 балл
Записано уравнение для плотности тока	1 балл
Определены катодный и анодный процессы	2 × 1 = 2 балла
Рассчитана масса растворившегося хрома	2 балла
Рассчитано отношение объёмов	5 баллов

Сумма: 15 баллов

Задача 10.3

Пункт 1. Решение задачи проще начать с рассмотрения веществ **D** и **E**, исходя из условия, это должны быть хлориды состава XCl_3 и XCl_2 соответственно (атомов хлора в **D** должно быть в полтора раза больше, чем в **E**, соединения состава XCl_6 и XCl_4 маловероятны, поскольку **D** и **E** образуются в восстановительной атмосфере). Зная, что $M(\text{D}): M(\text{E})=1,29$, можно определить молярную массу металла (x).

$$\frac{x + 35,5 \cdot 3}{x + 35,5 \cdot 2} = 1,29$$

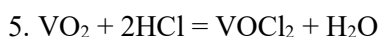
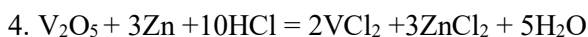
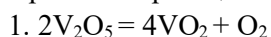
Решая уравнение, получаем, $x = 51$, металл – ванадий. Тогда можно определить молярную массу C . $M(C) = 138 \text{ г/моль}$, что соответствуют VOCl_2 . Тогда B – оксид ванадия (IV) (раз переход из B в C происходит без выделения газа). A – оксид ванадия (V), это вещество применяется в качестве катализатора окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) при производстве серной кислоты.

При взаимодействии V_2O_5 (окислитель) с концентрированной соляной кислотой образуется хлор в качестве продукта окисления.

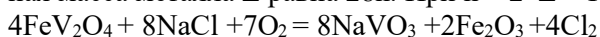
Таким образом, $A = \text{V}_2\text{O}_5$, $B = \text{VO}_2$, $C = \text{VOCl}_2$, $D = \text{VCl}_3$, $E = \text{VCl}_2$, $X = \text{V}$, $Y = \text{Cl}_2$.

Пункт 2.

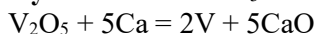
Уравнения реакций



Пункт 3. Определим F , если считать, что в нем n атомов ванадия, то тогда его молярная масса $111n$, а молярная масса металла Z равна $28n$. При $n = 2$ $Z = \text{Fe}$, $F = \text{FeV}_2\text{O}_4$. Аналогично определяем $G = \text{NaVO}_3$.



Пункт 4. $2\text{NaVO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Критерии

Определены соединения X и Y	$2 \times 1 = 2$ балла
Определены соединения $A - E$	$5 \times 1 = 5$ баллов
Написаны 6 химических реакций	$6 \times 0,5 = 3$ балла
Определены соединения F, G, Z	$3 \times 1 = 3$ балла
Написана реакция с серной кислотой	1 балл
Написана реакция восстановления кальцием	1 балл

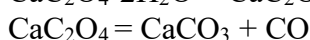
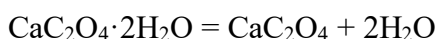
Сумма: 15 баллов

Задача 10.4

Пункт 1. Определим молярную массу выделяющегося газа: $M = V_m \cdot \rho = 44 \text{ г/моль}$, что соответствует CO_2 (газ без запаха). Таким образом, неизвестная соль — карбонат. Пусть исходное соединение было в количестве 1 моль и содержало n атомов углерода, тогда после прокалывания потеря массы будет равна $44n$, что составляет 22.34% от исходной. Тогда исходная масса (она же молярная) равна $197n$. При $n = 1$ получаем BaCO_3 .

Для анализа был взят BaCO_3 (карбонат бария), в процессе нагревания выделился CO_2 (углекислый газ).

Пункт 2. В интервале $150-200 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит отщепление воды, в интервале $500-550 \text{ }^\circ\text{C}$ оксалат кальция выделяет молекулу CO , образуя CaCO_3 , который при дальнейшем нагревании разлагается с выделением CO_2 .



Молярная масса исходного соединения 164 г/моль , на первой стадии отщепляется 36 г/моль , на второй — 28 г/моль , на третьей — 44 г/моль .

	температурный интервал, $^\circ\text{C}$		
	150–200	500–550	800–900
потеря массы, %	21.95	17.07	26.83

Пункт 3. Из условия понятно, что вещества **D–F** являются сульфатами, первый скачок (при 150–300 °С) вызван потерей кристаллизованной воды, второй соответствует разложению сульфата, при этом в качестве твердого остатка образуется оксид металла.

Определим отношение количеств потерянной воды и оксида серы(VI) для каждого из соединений.

$$\mathbf{D}: n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SO}_3) = \frac{36.07}{18} : \frac{32.06}{80} = 5 : 1$$

Если предположить, что в **D** один атом серы, то тогда молярная масса равна 249.5 г/моль, что соответствует $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$$\mathbf{E}: n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SO}_3) = \frac{44.84}{18} : \frac{28.47}{80} = 7 : 1$$

Аналогично, предполагая, что в **E** один атом серы, находим, что молярная масса равна 281 г/моль, что соответствует $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (сульфат кобальта быть не может, поскольку его водный раствор розовый, а в условии задачи сказано, что раствор **E** зеленый).

$$\mathbf{F}: n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SO}_3) = \frac{45.25}{18} : \frac{33.52}{80} = 6 : 1$$

Если предположить, что в **F** один атом серы, то тогда молярная масса равна 238.66 г/моль, молярная масса металла получается $238.66 - 96 - 6 \cdot 18 = 34.66$ г/моль. Разумного варианта нет, но если атомов серы 3, то тогда на металл остается 104 г/моль, что соответствует двум атомам хрома. Итак, **F** = $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Поскольку **A–C** — соответствующие оксиды, можно идентифицировать и эти соединения (по условию, степень окисления металлов в них такая же, как и в соответствующих солях)

A = CuO , **B** = NiO , **C** = Cr_2O_3

Примеч. На самом деле при температурах 700–900 °С оксид серы(VI) распадается на оксид серы(IV) и кислород, но для решения задачи это неважно.

Критерии

Определен выделяющийся газ	1 балл
Определена неизвестная соль	2 балла
Рассчитана потеря массы для каждого перехода	$3 \times 1 = 3$ балла
Написаны химические реакции	$3 \times 1 = 3$ балла
Определены вещества A–F	$6 \times 1 = 6$ баллов

Сумма: 15 баллов

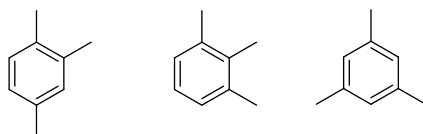


Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2019–2020 учебный год. Отборочный этап

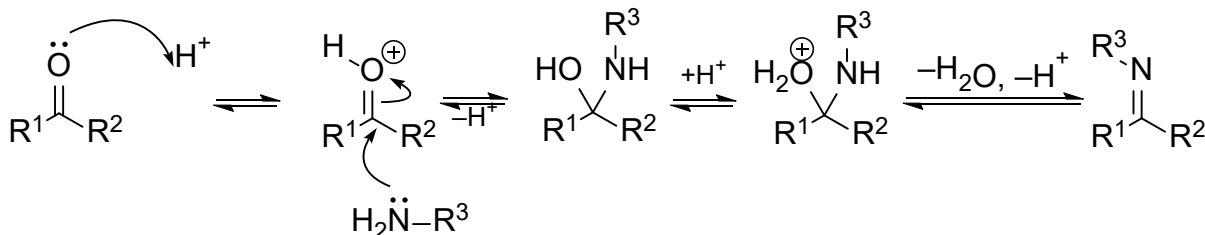
Решения задач для 11 класса с критериями

Задача 11.1

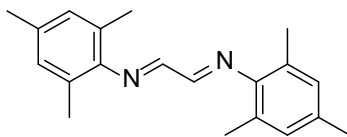
Пункт 1. Реакция бензола с тремя эквивалентами метилхлорида под действием хлорида алюминия может, теоретически, приводить к различным продуктам:



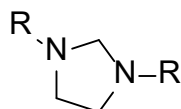
По условию задачи **A** – это наименее стерически загруженный изомер, причём в его молекулах имеется только 2 неэквивалентных типа атомов водорода. Из представленных вариантов данным условиям удовлетворяет только третий. Затем в верхней цепочке следует введение нитрогруппы (вещество **B**), её восстановление до аминогруппы (вещество **C**) и затем синтез имида **D** (иминовый фрагмент – $C_{sp^2}=N_{sp^2}$). Механизм синтеза подобных соединений представлен ниже:



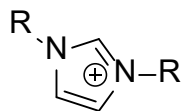
Таким образом, небольшое подкисление в этой реакции необходимо, чтобы увеличить электрофильность карбонильного углерода на первой стадии, и чтобы способствовать удалению воды на предпоследней стадии. Сильное подкисление приводит к протонированию аминогруппы ещё до атаки карбонильной, что значительно снижает её нуклеофильность. Структура **D** представлена ниже:



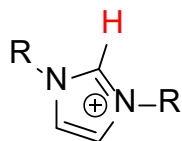
Установим теперь структуру **E**. Если бы **E** не содержало циклов и кратных связей, его формула была бы $C_{21}H_{47}N_2Cl$. Степень ненасыщенности равна $(47 - 25)/2 = 11$. По 4 единицы С. Н. уходит на фенильные кольца. Ещё одну единицу тратим на ещё один циклический фрагмент, изобразим его (без кратных связей) так:



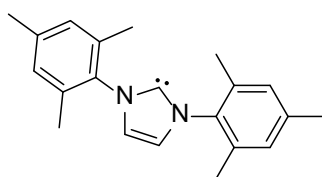
В этом случае **R** – это 2,4,6-триметилфенил. Остаётся расставить в этом цикле две кратные связи так, чтобы при этом образовался однозаряженный катион. Это можно сделать единственным образом:



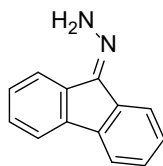
При образовании карбена удаляется HCl, то есть от орг. катиона под действием сильного основания отрывается протон (который забирает с собой Cl⁻). Наиболее кислым является протон, выделенный красным цветом:



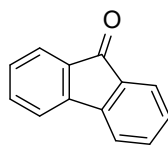
Дело в том, что углерод, связанный с этим протоном, соединён с двумя весьма электроотрицательными атомами – атомами азота, один из которых, к тому же, положительно заряжен. Всё это за счёт индуктивного эффекта приводит к сильному оттягиванию электронной плотности от выделенного атома водорода, и в результате реакции с сильным основанием образуется следующий карбен:



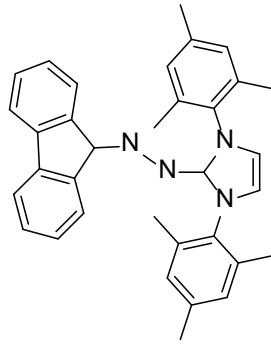
Пункт 2. Перейдём к нижней цепочке. В реакции **H** с MnO₂ из **H** происходит удаление двух атомов водорода. Можно предположить, таким образом, что **H** имеет следующую структуру:



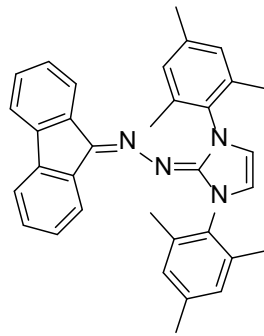
Тогда по аналогии с предыдущей цепочкой, где проводился синтез имида **D**, в данном случае логично предположить следующую структуру **G**:



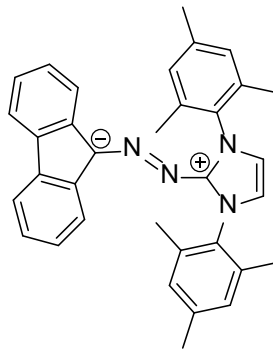
Установим структуру **I**. Его степень ненасыщенности равна 21. 10 единиц С. Н. можно соотнести с карбеновым фрагментом – по 4 единицы на фенильные кольца, 2 единицы на центральное кольцо (цикл + двойная связь = 2 единицы С. Н.). 9 единиц можно соотнести с углеводородным фрагментом **H** – по 4 на фенильные кольца и ещё 1 на центральный цикл. Итак, остаётся только 21 – (10 + 9) = 2 единицы С. Н. Надо заметить, что карбены сами по себе являются весьма реакционноспособными веществами, а в азосоединении, которое реагирует с карбеном **F**, имеется двухвалентный атом азота с отрицательным зарядом. Допустим, что двухвалентные атомы углерода и азота провзаимодействовали, в результате образовалось некоторое соединение. Изобразим его без учёта 2 единиц С. Н.:



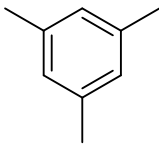
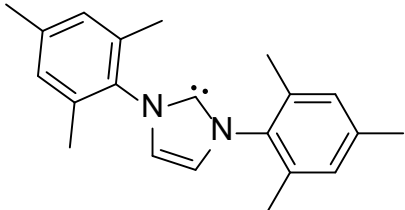
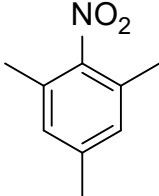
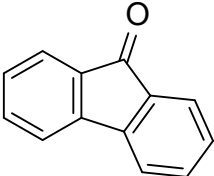
Знак вопроса означает, что оставшиеся 2 единицы С. Н. следует расположить где-то на мостике из двух азотов и двух углеродов. Наиболее логично это сделать так, чтобы на атомах азота не осталось зарядов (как в исходном азосоединении):

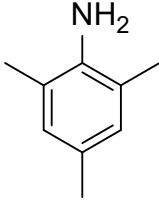
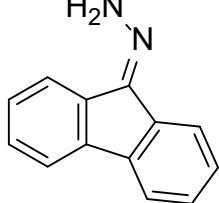
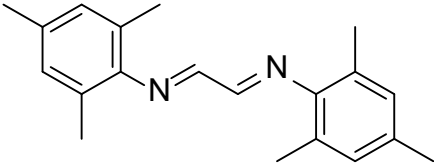
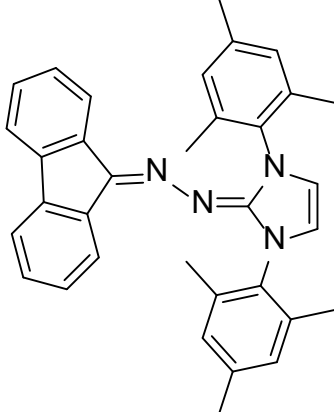
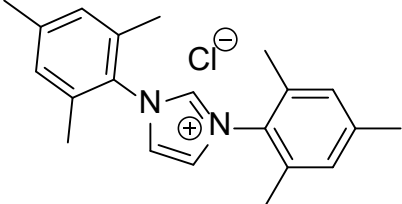


Полученное вещество обладает большим дипольным моментом потому, что для него можно изобразить следующую резонансную структуру:



В этом случае оба пятичленных цикла оказываются ароматическими. Ниже приведена таблица со всеми зашифрованными структурами:

<p>A</p> 	<p>F</p> 
<p>B</p> 	<p>G</p> 

<p>C</p> 	<p>H</p> 
<p>D</p> 	<p>I</p> 
<p>E</p> 	

Критерии

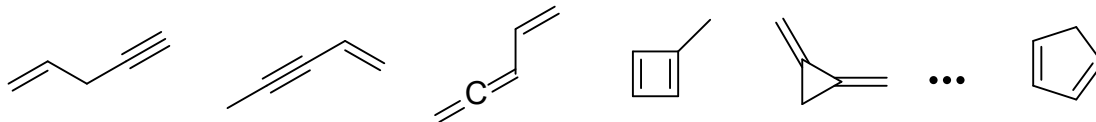
Установлены структуры веществ А–Н	8 × 1 = 8 баллов
Установлена структура I	3 балла
Дан правильный ответ на вопрос, зачем в синтезе D необходимо небольшое подкисление	2 балла
На вопрос о дипольном моменте I дан правильный ответ, аргументированный резонансной структурой	2 балл
Сумма: 15 баллов	

Задача 11.2

Пункт 1. Ключевым в задаче является установление структуры А–Н. При сжигании 3.3 г образуется смесь газов, один из которых образует 25 г осадка с избытком известкового молока – Ca(OH)₂. Другой газ конденсируется при 100 °С – температура конденсации, характерная для воды. Исходя из этого, можно предположить, что вещество А – органическое вещество, и тогда выпавший из раствора Ca(OH)₂ осадок – это CaCO₃, а соответствующий газ – CO₂. Количество карбоната кальция равно 25/100 = 0.25 моль, столько же было углекислого газа. Плотность газообразной смеси CO₂ и H₂O равна 1.18, а значит молярная масса этой смеси равна 1.18 · 29 = 34.22 г/моль. Примем количество воды за *x* и составим уравнение:

$$\frac{0.25 \cdot 44 + x \cdot 18}{0.25 + x} = 34.22$$

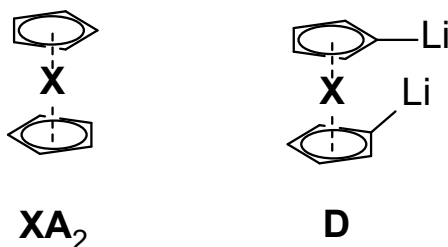
Решив это уравнение, находим $x \approx 0.15$ моль. Таким образом, количество атомов водорода равно 0.30 моль. Если А–Н – углеводород, то получаем брутто-формулу с нецелыми индексами C_{0.25}H_{0.30}. Сделаем индексы целыми, домножив их на 20 – получим C₅H₆. Степень ненасыщенности равна 3. Тогда, в принципе, подходят следующие структуры:



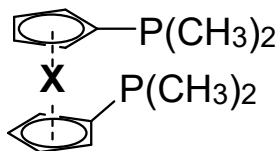
В условии задачи сказано, что в веществе XA_2 все атомы водорода эквивалентны. Тогда можно допустить, что и в анионах A^- атомы водорода тоже эквивалентны. Ни одна из предложенных структур, кроме последней, не удовлетворяет этому предположению: при отрыве H^+ от любого атома углерода всех этих структур в остающемся анионе будет не меньше двух типов атомов водорода. В случае отрыва атома водорода от sp^3 -гибридного атома углерода в циклопентадиене мы получаем ароматическую структуру (плоское сопряжённое кольцо, в сопряжении участвуют 6 электронов):



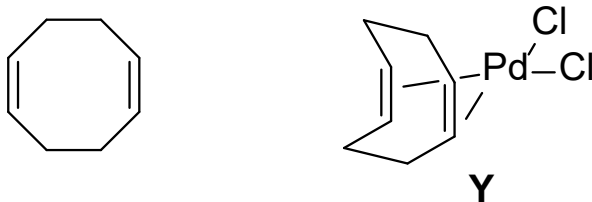
Пункт 2. Описанные свойства X наиболее хорошо подходят для железа и хрома. Оставим пока металл X и перейдём к установлению структур других соединений. XA_2 – это сендвичевый комплекс, в котором под действием $n\text{-BuLi}$ два атома водорода в обоих циклопентадиенильных кольцах комплекса (один атом в одном кольце) замещаются на атомы лития.



Под действием $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ затем в кольца можно ввести по группе $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ – вещество **E**:


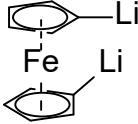
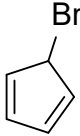
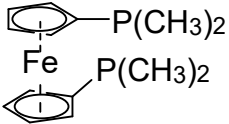
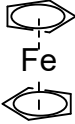
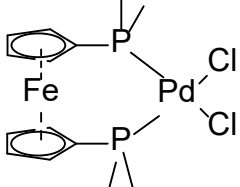
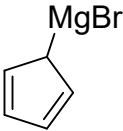
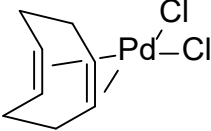

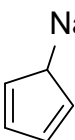


Для палладия(II) характерны плоскоквадратные комплексы, причём донирование электронов на атом металла может происходить как за счёт неподелённых электронных пар (как в случае NH_3), так и за счёт двойных связей. Структура (Z,Z) -циклоокта-1,5-диена и структура **Y** приведены ниже:

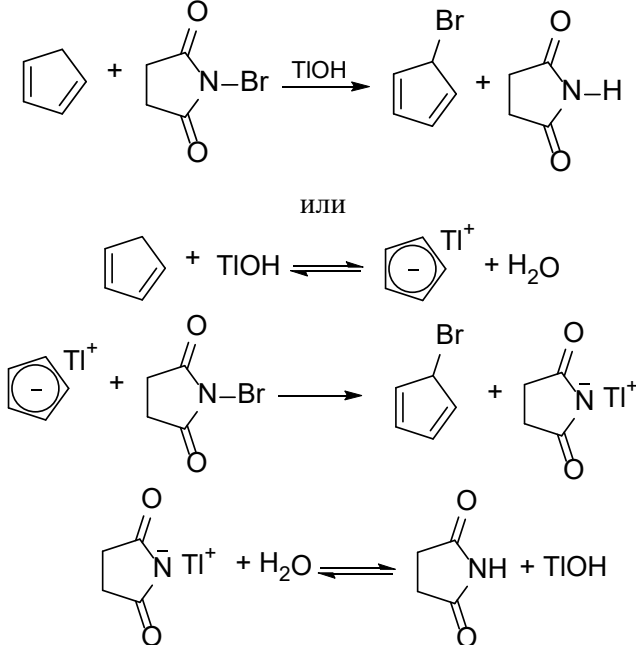
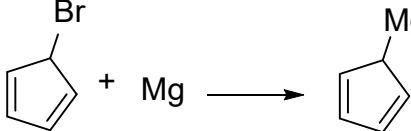
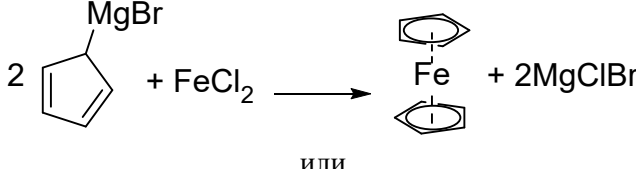


При взаимодействии **E** и **Y** может происходить только лигандный обмен. Допустим, замещаются хлориды – тогда образуется комплексная соль состава $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{XPdCl}_2$. Вычисляя молярную массу X , получим -52 г/моль – ясно, хотя по модулю масса и соответствует хрому, но по знаку она не соответствует реальности. Тогда допустим, что замещается циклооктадиен. В этом случае будет иметь комплекс состава $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{XPdCl}_2$. Вычисляя массу X , получим 56 г/моль, что соответствует железу.

Пункт 3. Теперь, когда есть все необходимые данные, можем записать все зашифрованные в задаче структуры:

A-H 	D 
A-Br 	E 
XA₂ 	F 
B 	Y 
C  или 	

Запишем все зашифрованные уравнения реакций:

<p>1</p>	
<p>2</p>	
<p>3</p>	 <p style="text-align: center;">или</p>

	$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr} + \text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5 + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$
4	$2 \text{C}_5\text{H}_6 + \text{Fe} \xrightarrow{t^\circ} \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5 + \text{H}_2$
5	$2 \text{C}_5\text{H}_6 + 2\text{Na} \longrightarrow 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{Na} + \text{H}_2$ <p style="text-align: center;">или</p> $2 \text{C}_5\text{H}_6 + 2\text{Na} \longrightarrow 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{Na} + \text{H}_2$
6	$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{Na} + \text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5 + 2\text{NaCl}$ <p style="text-align: center;">или</p> $2 \text{C}_5\text{H}_5\text{Na} + \text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5 + 2\text{NaCl}$
7	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5 + 2 \text{LiC}_4\text{H}_9 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{LiC}_4\text{H}_9)_2 + 2 \text{C}_4\text{H}_{10}$
8	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{LiC}_4\text{H}_9)_2 + 2(\text{CH}_3)_2\text{PCl} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2 + 2\text{LiCl}$
9	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2 + \text{C}_8\text{H}_7\text{PdCl}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2\text{PdCl}_2 + \text{C}_8\text{H}_{14}$

Критерии

Установлены структуры веществ А-Н, А-Вr, XA ₂ , В-F, Y	9 × 0,5 = 4,5 балла
Правильно определён металл X	1,5 балла
Написаны 9 уравнений реакций, зашифрованных на схеме	9 × 1 = 9 балла
Если в реакции неправильно расставлены стехиометрические коэффициенты	9 × 0,5 = 9 балла

Сумма: 15 баллов

Задача 11.3

Пункт 1. Решение задачи проще начать с рассмотрения веществ **D** и **E**, исходя из условия, это должны быть хлориды состава XCl₃ и XCl₂ соответственно (атомов хлора в **D** должно быть в полтора раза больше, чем в **E**, соединения состава XCl₆ и XCl₄ маловероятны, поскольку **D** и **E** образуются в восстановительной атмосфере). Зная, что M(**D**): M(**E**)=1.29, можно определить молярную массу металла (x).

$$\frac{x + 35.5 \cdot 3}{x + 35.5 \cdot 2} = 1.29$$

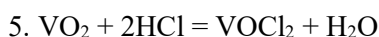
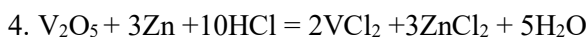
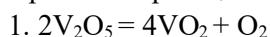
Решая уравнение, получаем, $x = 51$, металл – ванадий. Тогда можно определить молярную массу C . $M(C) = 138 \text{ г/моль}$, что соответствуют VOCl_2 . Тогда B – оксид ванадия (IV) (раз переход из B в C происходит без выделения газа). A – оксид ванадия (V), это вещество применяется в качестве катализатора окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) при производстве серной кислоты.

При взаимодействии V_2O_5 (окислитель) с концентрированной соляной кислотой образуется хлор в качестве продукта окисления.

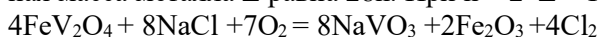
Таким образом, $A = \text{V}_2\text{O}_5$, $B = \text{VO}_2$, $C = \text{VOCl}_2$, $D = \text{VCl}_3$, $E = \text{VCl}_2$, $X = \text{V}$, $Y = \text{Cl}_2$.

Пункт 2.

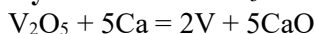
Уравнения реакций



Пункт 3. Определим F , если считать, что в нем n атомов ванадия, то тогда его молярная масса $111n$, а молярная масса металла Z равна $28n$. При $n = 2$ $Z = \text{Fe}$, $F = \text{FeV}_2\text{O}_4$. Аналогично определяем $G = \text{NaVO}_3$.



Пункт 4. $2\text{NaVO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Критерии

Определены соединения X и Y	$2 \times 1 = 2$ балла
Определены соединения $A - E$	$5 \times 1 = 5$ баллов
Написаны 6 химических реакций	$6 \times 0,5 = 3$ балла
Определены соединения F, G, Z	$3 \times 1 = 3$ балла
Написана реакция с серной кислотой	1 балл
Написана реакция восстановления кальцием	1 балл

Сумма: 15 баллов

Задача 11.4

Пункт 1. Решение задачи Коши — решение дифференциального уравнения с начальными условиями.

Решим дифференциальное уравнение. Разделим переменные:

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = -kdt$$

Возьмём определённый интеграл, при этом учтём начальные условия:

$$\int_{c_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = \int_0^t -kdt$$

Получим при $n \neq 1$:

$$\frac{1}{1-n} [A]^{-n+1} - \frac{1}{1-n} c_0^{-n+1} = -kt$$

Упросим полученное выражение:

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)kt \quad (1)$$

Период полураспада — время, за которое концентрация уменьшается в 2 раза, т.е. $[A] = c_0/2$ при $t = \tau_{1/2}$. Подставим это условие в уравнение (1):

$$\frac{1}{\left(\frac{c_0}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)k\tau_{1/2}$$

Упросим данное выражение:

$$\frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}} = (n-1)k\tau_{1/2}$$

Тогда период полураспада можно рассчитать как:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_0^{n-1}} \quad (2)$$

Пункт 2. Так как в уравнение (2) имеется два неизвестных, необходимо составить систему из двух уравнений для её решения. Тогда возьмём значение периода полураспада при двух различных начальных концентрациях:

$$\begin{cases} \tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_0^{n-1}} \\ \tau'_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_0'^{n-1}} \end{cases}$$

Разделим второе уравнение на первое:

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau_{1/2}} = \frac{c_0^{n-1}}{c_0'^{n-1}} = \left(\frac{c_0}{c_0'}\right)^{n-1}$$

Прологарифмируем данное выражение:

$$\lg \frac{\tau'_{1/2}}{\tau_{1/2}} = (n-1) \lg \frac{c_0}{c_0'}$$

Тогда порядок реакции будет равен:

$$n = \frac{\lg \tau'_{1/2} / \tau_{1/2}}{\lg c_0 / c_0'} + 1 \quad (3)$$

Для графического решение данной задачи удобно будет провести линеаризацию данной зависимости, т.е. процесс построения рассматриваемой функции в виде линейной зависимости в выбранных координатах. Рассмотрим уравнение (2): так как данное уравнение содержит только произведение и отношение величин, то удобно будет прологарифмировать данное выражение:

$$\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} - (n-1) \lg c_0 \quad (4)$$

Таким образом, уравнению (4) соответствует уравнение прямой в координатах $\lg \tau_{1/2} = f(\lg c_0)$, где тангенс угла наклона равен $(1-n)$, а отрезок, отсекаемый на оси Oy , равен $\lg \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}$.

Пункт 3. Для определения порядка реакции воспользуемся уравнением (3), проверим несколько точек:

$$n = \frac{\lg \frac{204}{102}}{\lg \frac{0.4}{0.2}} + 1 = 2.0$$

$$n = \frac{\lg \frac{51}{68}}{\lg \frac{0.6}{0.8}} + 1 = 2.0$$

Таким образом, порядок реакции равен **2**.

Для определения константы скорости данной реакции подставим известные величины в уравнение (2), выразив k :

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\tau_{1/2}c_0^{n-1}} = \frac{1}{\tau_{1/2}c_0}$$

$$k = \frac{1}{0.2 \cdot 204} = 0.0245 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{час}}$$

$$k = \frac{1}{0.8 \cdot 51} = 0.0245 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{час}}$$

Тогда константа скорости реакции равна: $2.45 \cdot 10^2 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{час}}$

Критерии

Найдено решение задачи Коши	5 баллов
Выражение для периода полураспада реакции n -го порядка	2 балла
Аналитическое выражение для расчёта порядка реакции	3 балла
Графический способ определения порядка реакции	3 балла
Определены координаты для линеаризации	3 балла
Рассчитан порядок реакции изомеризации цианата аммония	2 балла
Рассчитана константа скорости изомеризации цианата аммония	2 балла
Сумма: 20 баллов	