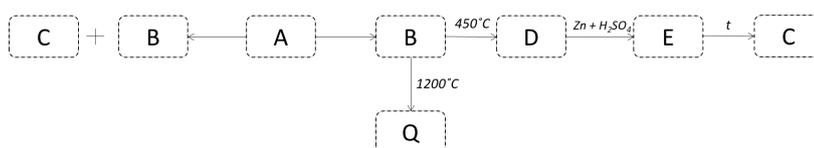


11 класс  
Вариант 1

Задание 11-1

В своем докладе о периодическом законе химических элементов в 1869 году Дмитрий Иванович Менделеев предсказал существование нескольких неизвестных на то время химических элементов, в частности и элемента **Z**. В своей статье ученый назвал его «экасилицием». В 1885 году в Саксонии Клеменс Винклер обнаружил новый элемент и указал на его схожесть с сурьмой. Он хотел назвать его «нептунием», но это название уже было закреплено за одним из предполагаемых элементов, поэтому элемент **Z** получил свое название в честь родины ученого. Простое вещество **A**, образованное атомами элемента **Z** – это серо-белое вещество с металлическим блеском, имеет стратегическое значение в производстве оптических элементов инфракрасной оптики, в частности, в тепловизионных камерах. Массовая доля **Z** в соединении **D**, являющегося галогенидом, составляет 33,95 %, а плотность паров газообразного вещества **E**, равна 3,44 г/л (н.у.). Бинарное соединение **Z** с кислородом - вещество **B**, применяется в изготовлении широкоугольных объективов камер и производстве оптического волокна, а бинарное соединение **Z** с серой – **C** считается перспективным материалом для электродов литий-ионных аккумуляторов.

На схеме изображены превращения веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, а также соединения **Q**, представляющего собой натриевую соль кислоты, содержащей элемент **Z** в степени окисления +4:



1. Определите, какой элемент может быть элементом **Z**.
2. Установите формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, а также соединения **Q**.
3. Напишите уравнения химических реакций, изображенных на схеме.

**Решение:**

**1. Какой элемент может быть элементом **Z**?**

Элемент **Z**. Под эти критерии подходит германий **Ge**.

**2. Формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**:**

Решим уравнение:

$$\omega(\text{Ge}) = \frac{M(\text{Ge})}{M(\text{D})} = 0,3395$$

$$M(\text{D}) = \frac{M(\text{Ge})}{\omega(\text{Ge})} = \frac{73}{0,3411} = 215 \text{ г/моль}$$

$$\text{D} = \text{Ge}_x\text{Э}_y, \text{ примем что } x=1, \text{ значит } \text{Э}_y = 215 - 73 = 142.$$

В условии сказано, что D это галогенид, проверим на хлорид:  $142 : 35,5 = 4$ , подходит, значит это  $\text{GeCl}_4$  (тетрахлорид германия).

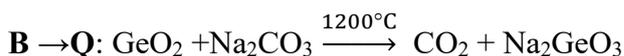
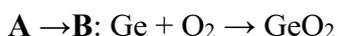
E — газообразное соединение с плотностью паров 3,42 г/л:

Используем уравнение:

$$M = \rho \cdot 22,4 = 3,42 \times 22,4 = 76,6 = 77 \text{ г/моль}$$

$M(\text{элемента}) = 77 - M(\text{Ge}) = 77 - 73 = 4$ , элемент это H, значит соединение E — это  $\text{GeH}_4$  (герман).

### 3. Уравнения химических реакций:



**Ответ:**

1. Германий

2. Формулы веществ:

A = Ge (простое вещество);

B =  $\text{GeO}_2$  (оксид германия (IV));

C =  $\text{GeS}_2$  (сульфид германия (IV));

D =  $\text{GeCl}_4$  (тетрахлорид германия);

E =  $\text{GeH}_4$  (герман);

Q =  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  (германат натрия).

**Критерии оценивания:**

1. Указание на германий - **1 балл**

2. Определение формул:

A - **1 балл**

B - **1 балл**

C - **1 балл**

D - **2 балла**

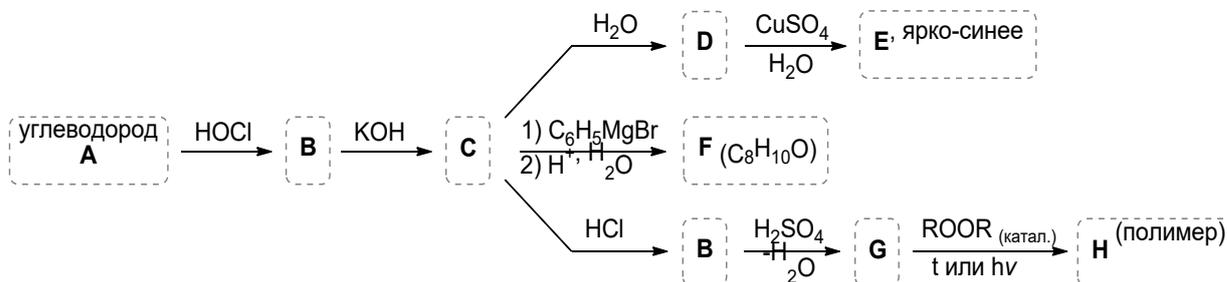
E - **2 балла**

Q - **1 балла**

3. Уравнения реакций:

А-В 1 балл, все остальные по 2 балла.

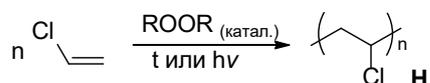
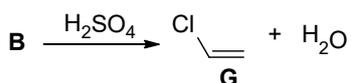
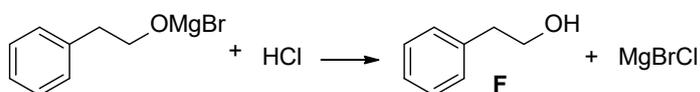
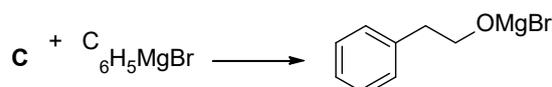
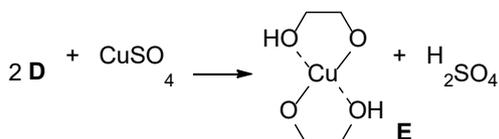
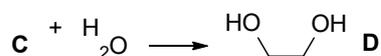
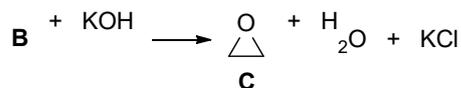
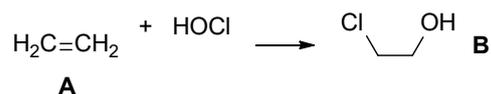
**Задание 11-2**



1. Определите зашифрованные в схеме соединения **A–H** и изобразите их структурные формулы
2. Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Напишите названия ключевого соединения **C** и полимерного продукта **H**.

**Решение:**

Большинство реакций с участием реактивов Гриньяра проходят по пути нуклеофильного присоединения углеводородного радикала, приводя после гидролиза к продуктам формального присоединения соответствующего углеводорода (в данном случае бензола) к исходному субстрату. Учитывая это, по брутто-формуле соединения **F** ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ ) найдем предполагаемый элементный состав исходного соединения **C** ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), которое может быть одним из двух соединений — ацетальдегид или оксиран. По реакции соединения **C** с водой и хлороводородом из двух возможных соединений следует выбрать оксиран. Уравнения реакций выглядят следующим образом:



Название соединения **C** — оксиран, окись или оксид этилена, эпоксид. Название полимера **H** — поливинилхлорид.

### Критерии оценивания:

За верное написание структурной формулы **C** — 3 балла (верным считать также и изображение **C** с «ломанными» или «Г»-образными связями C–O).

За верное написание структурной формулы комплекса **E** — 4 балла.

За верное написание структурных формул соединений **A, D** — по 1 баллу.

За верное написание структурных формул соединений **B, F, G, H** — по 2 балла.

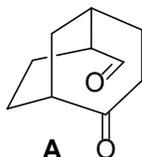
За название полимера **H** — поливинилхлорид — 1.5 балла (за название полихлорэтилен — снижение балла до 1, за оба названия баллы не суммируются).

За любое название **C** — 1.5 балла (за несколько названий баллы не суммируются).

Уравнение с участием реактива Гриньяра допустимо писать в одну или две стадии — оценивается одинаково.

### Задание 11-3

Дикарбонильное соединение **A** получено озонлизом ненасыщенного углеводорода **B**, который, в свою очередь, является продуктом внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера соединения **C**.

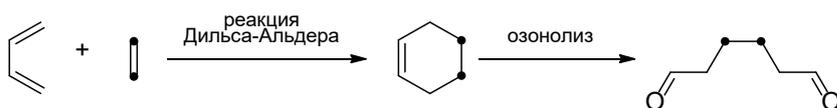


1. Изобразите структурные формулы соединений **B** и **C**.
2. Изобразите все возможные исходные углеводороды, из которых, теоретически, можно по реакции Дильса-Альдера получить соединение **B**. Кратко объясните, почему из предложенных вами вариантов подходит только один.

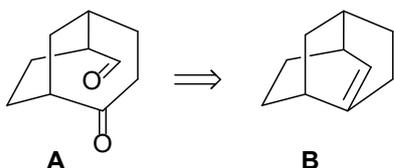
#### Решение:

Озонолиз — окислительный разрыв  $C=C$  связи с образованием двух карбонильных соединений (альдегидов, кетонов или карбоновых кислот). При озонолизе циклических алкенов такой разрыв приведет к образованию дикарбонильного соединения, в данном случае соединения **A**, содержащего кетонную и альдегидную группы.

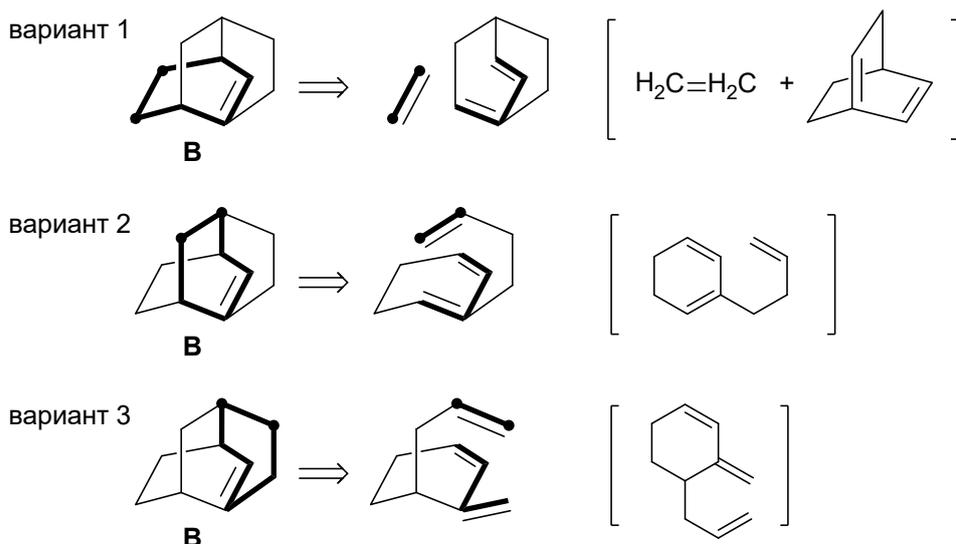
Реакция Дильса-Альдера — электроциклическая реакция 1,3-диена и алкена, приводящая к формированию циклогексенового цикла. Для лучшего восприятия атомы этилена и соответствующие атомы в продуктах выделены жирными точками.



Обратный путь из дикарбонильного соединения **A** к углеводороду **B** выглядит следующим образом:



Раскрыть соединение **B** в углеводород **C** можно тремя способами, поскольку двойная связь в соединении **B** может относиться к одному из трех циклогексенов (выделены жирным):



Вариант 1 не подходит под условие задачи, в которой сказано, что циклизация проходит внутримолекулярно. Вариант 3 не осуществим, поскольку для протекания реакции Дильса-Альдера две двойные связи 1,3-диенового фрагмента должны располагаться по одну сторону относительно одинарной связи (*s-цис*-форма). Верный вариант 2. Схема синтеза А из углеводорода В через промежуточное соединение Б выглядит следующим образом::



### Критерии оценивания:

За верное написание структурной формулы соединения **В** — 4 балла.

За верное написание структурной формулы соединения **С** — 6 баллов.

За написание двух дополнительных вариантов раскрытия соединения **В** — по 3 балла.

За объяснение, почему два других варианта не подходят — по 2 балла.

### Задание 11-4

Выбросы углекислого газа в атмосферу в результате работы промышленных предприятий, ТЭЦ составляют несколько миллионов тонн в год. В Российской Федерации в 2023 году утверждена климатическая доктрина, которая предполагает уменьшение выбросов углекислого газа к 2060 году до нулевых значений. Один из путей снижения выбросов углекислого газа заключается в переработке этого парникового газа в ценные для органического синтеза продукты посредством реакций его гидрирования. Достичь превращения этой устойчивой молекулы позволяют различные гетерогенные катализаторы, которые разрабатываются во

многих лабораториях отечественных и мировых университетов, в том числе в НИТУ МИСИС.

Изучение активности и селективности катализатора в лабораторных условиях проводят в специальном проточном реакторе при определенной скорости потоков газов, температуре и давлении. Студент Степан проводил изучение реакции гидрирования углекислого газа в изобарно-изотермических условиях при давлении 1 атм и двух температурах: 200 °С и 220 °С. Начальная скорость потока смеси газов на входе в реактор составляла 50 мл/мин, при этом объемная концентрация углекислого газа в смеси была 20 %. Эксперимент для каждой температуры Степан проводил в течение 45 минут. Через заданный промежуток времени он фиксировал объем, вышедших из реактора газов. Ему удалось определить объемную концентрацию углекислого газа на выходе из реактора. Все наблюдения он занес в таблицу. Кроме того, Степан вычислил, что относительная плотность паров углеродсодержащего продукта по воздуху составляет 0,552.

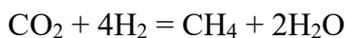
Экспериментальный параметр	Температура в реакторе 200 °С	Температура в реакторе 220 °С
Объем вышедших из реактора газов, мл	2070	1530
Объемная концентрация углекислого газа на выходе из реактора, %	17,4	5,89

1. Подтвердите расчётами, какой ценный углеродсодержащий продукт получил Степан в результате каталитической реакции. Составьте уравнение этой реакции.
2. Предложите не менее трех реакций гидрирования углекислого газа с альтернативными продуктами.
3. Рассчитайте степень превращения углекислого газа в описанном эксперименте для каждой температуры.
4. Рассчитайте средние скорости реакции при разных температурах.
5. Вычислите температурный коэффициент Вант-Гоффа данной реакции и энергию активации ( $E_A$ ) в присутствии катализатора.

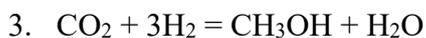
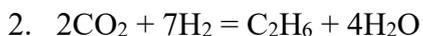
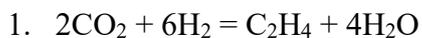
**Решение:**

1. Молярная масса газа углеродсодержащего продукта  $0,552 \cdot 29 = 16$  г/моль, следовательно, это метан  $\text{CH}_4$ .

Уравнение реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ :



2. *Альтернативные варианты (примеры):*



*допустимы реакции с другими углеводородами*

3. Объем газов, которые входят в реактор за 45 минут –  $50 \cdot 45 = 2250$  мл

Из них,  $\text{CO}_2 - 2250 \cdot 0,2 = 450$  мл

Количество вещества  $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,45) / (8,314 \cdot 473) = 0,0116$  моль

**Температура  $200^\circ\text{C}$**

Объем  $\text{CO}_2$  после реакции  $2070 \cdot 0,174 = 360,18$  мл

Количество вещества  $\text{CO}_2$  после реакции  $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,360) / (8,314 \cdot 473) = 0,00928$  моль

При постоянном температуре и давлении степень превращения можно рассчитать через объем углекислого газа:

$$(450 - 360) / 450 = 0,2 \text{ (или 20\%)}$$

По количеству вещества получаем аналогичное значение  $(0,0116 - 0,00928) / 0,0116 = 0,2$  (20%)

**Температура  $220^\circ\text{C}$**

Объем  $\text{CO}_2$  после реакции  $1530 \cdot 0,0589 = 90,117$  мл

Количество вещества  $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,45) / (8,314 \cdot 493) = 0,0111$  моль

Количество вещества  $\text{CO}_2$  после реакции  $\text{CO}_2 = (101,325 \cdot 0,090117) / (8,314 \cdot 493) = 0,00223$  моль

При постоянном температуре и давлении степень превращения можно рассчитать через объем углекислого газа:  $(450 - 90) / 450 = 0,8$  (или 80%)

По количеству вещества получаем аналогичное значение  $(0,0111 - 0,00223) / 0,0111 = 0,8$  (80%)

4. Скорость реакции при температуре  $200^\circ\text{C}$  (моль  $\text{CO}_2$ /мин):

$$(0,0116 - 0,00928) / 45 = 0,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мин}$$

Скорость реакции при температуре  $220^\circ\text{C}$  (моль  $\text{CO}_2$ /мин):

$$(0,0111-0,00223)/45=1,97*10^{-4} \text{ моль/мин}$$

**5. Температурный коэффициент Вант-Гоффа и энергия активации:**

Отношение скоростей  $1,98/0,51 \approx 4$

Тогда температурный коэффициент Вант-Гоффа  $\approx 2$

$$E_A = [RT_1T_2/(T_2 - T_1)] \cdot \ln(k_2/k_1)$$

$$E_A = 8,314 * 473 * 493 / (493 - 473) * \ln(1,98/0,51) = 131,5 \text{ кДж/моль}$$

**Критерии оценивания:**

1. Верное нахождение формулы углеродсодержащего вещества – **1 балл**.

Верное написание уравнение реакции – **1 балл**.

2. Верно написанные 3 уравнения реакции – **3 балла** (за каждое уравнение по 1 баллу).

3. Расчет степени превращения углекислого газа для каждой температуры – **5 баллов** (по 2,5 балла для каждой температуры).

4. Расчет скорости реакции для каждой температуры – **5 баллов** (по 2,5 балла для каждой температуры).

5. Расчет температурного коэффициента Вант-Гоффа – **1 балл**,

Расчет энергии активации – **4 балла**.

**Задание 11-5**

Пиролиз метана позволяет производить водород экологически безопасным способом, поскольку углерод выделяется в твердой биологически нейтральной форме и может быть использован в производстве. Полученный данным способом водород классифицируют как «бирюзовый водород».

Для обратимой реакции  $\text{CH}_4 = \text{C}_{\text{тв.}} + 2\text{H}_2$  известны стандартные энтальпии образования её участников при температуре  $T = 734^\circ\text{C}$ :  $-34,29$  кДж/моль для метана,  $12,14$  кДж/моль для углерода и  $20,97$  кДж/моль для водорода. Константа равновесия, выраженная через давления газообразных участников реакции (в атмосферах), при этой температуре равна  $10,0$ . Для проведения реакции использовали предварительно вакуумированный достаточно длинный цилиндрический сосуд, герметично закрытый невесомым подвижным поршнем. В пространство под поршнем поместили избыток углерода, а также ввели  $32$  г метана и  $32$  г водорода.

1. Дайте обоснованный ответ, является ли данная реакция экзотермической или эндотермической.
2. Определите количественный состав (мольные доли) газовой фазы после достижения системой химического равновесия.
3. Установите в каком направлении протекает реакция при таком исходном составе.
4. Определите выделялось ли или поглощалось тепло при протекании реакции от исходного состава до достижения равновесия?

**Решение:**

1. Определение типа реакции по тепловому эффекту. Для этого вычислим изменение энтальпии при реакции:

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2) + \Delta H^\circ(\text{C}) - \Delta H^\circ(\text{CH}_4) = \{2 \cdot 20,97 + 12,14 - (-34,29)\} \text{ кДж/моль} =$$

**88,37 кДж/моль > 0 => реакция эндотермическая.**

2. Определение равновесного состава смеси:

- 2.1. В равновесии парциальные давления газообразных участников реакции связаны уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$$

- 2.2. При этом, поскольку сосуд закрыт невесомым подвижным поршнем, суммарное давление обоих газов внутри сосуда равно давлению атмосферы снаружи сосуда, т.е.

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ атм.}$$

- 2.3. Поскольку газообразных участников реакции только два, то можно выразить давление одного из них через давление другого и подставить в выражение, связывающее равновесные давления с константой равновесия:

$$P_{\text{CH}_4} = 1 - P_{\text{H}_2},$$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{1 - P_{\text{H}_2}}$$

- 2.4. Обозначив давление водорода как  $x$ , и подставив численное значение  $K_p$ , получим квадратное уравнение

$$10 = \frac{x^2}{1-x}, \quad \text{или} \quad x^2 + 10x - 10 = 0, \quad \text{корнями которого являются } -5 \pm \sqrt{35}.$$

Положительный корень этого уравнения равен равновесному давлению водорода:

$$P_{\text{H}_2} = 0,916 \text{ атм.}$$

Тогда равновесное давление метана  $P_{\text{CH}_4} = 1 - 0,916 = 0,084 \text{ атм.}$

2.5. Согласно закону Дальтона парциальное давление газа пропорционально его мольной доле, т.е. учитывая, что общее давление в сосуде равно 1 атм,

$$X_{\text{H}_2} = \frac{0,916 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = \mathbf{0,916}, \quad X_{\text{CH}_4} = \frac{0,084 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = \mathbf{0,084}.$$

3. Определение направления протекания реакции:

Для определения направления протекания реакции сравним равновесные мольные доли в газовой фазе с исходными. В начальный момент времени в сосуде было:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{32 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 16 \text{ моль}, \quad n_{\text{CH}_4} = \frac{32 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}.$$

Тогда мольные доли веществ в газовой фазе составили:

$$X_{\text{H}_2}(\text{нач.}) = \frac{16}{2+16} = 0,89, \quad X_{\text{CH}_4}(\text{нач.}) = \frac{2}{2+16} = 0,11.$$

Сравнение мольных долей газов до и после реакции показывает, что **доля продукта увеличилась**, а **исходного вещества – снизилась**, т.е. реакция шла в **прямом** направлении.

4. Реакция эндотермическая, к равновесию от исходного состава шла в **прямом** направлении, значит, теплота **поглощалась**.

#### Критерии оценивания:

1. Верно вычислено изменение энтальпии при реакции – **2 балла**.
- Верно определён тип реакции (эндотермическая или экзотермическая) – **2 балла**.
2. Верно найден равновесный состав смеси – **10 баллов**.
3. Верно указано и обосновано направление реакции – **4 балла**
4. Верно указано, выделяется тепло, или поглощается – **2 балла**.