

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ

для жюри

1 тур

2021–2022

Оглавление

Девятый класс.....	3
Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)	3
Решение задачи 9-2 (автор: Трофимов И.А.)	5
Решение задачи 9-3 (автор: Андреев М.Н.).....	8
Решение задачи 9-4 (авторы: Крысанов Н.С., Шалыбкова А.А.)	10
Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)	13
Десятый класс.....	16
Решение задачи 10-1 (автор: Дроздов А.А.).....	16
Решение задачи 10-2 (автор: Ястребова Е.О.)	18
Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.):	20
Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)	23
Решение задачи 10-5 (авторы: Каргов С.И.)	25
Одиннадцатый класс	29
Решение задачи 11-1 (авторы: Карнаухов Т. М.)	29
Решение задачи 11-2 (автор: Романов А.С.).....	32
Решение задачи 11-3 (автор: Плодухин А.Ю.).....	35
Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)	37
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)	43

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)

1. Вычислим молярную массу осадка **В**, используя массовую долю бария:

$$M(\mathbf{B}) = 137,3 / 0,6959 = 197,3 \text{ г/моль.}$$

Тогда $\nu(\mathbf{B}) = 0,1$ моль. Найдём молярную массу аниона соли **В**:

$$197,3 - 137,3 = 60,0 \text{ г/моль} - \text{CO}_3^{2-}, \text{ тогда } \mathbf{B} - \text{BaCO}_3$$

Количество **А** было $\nu(\mathbf{A}) = V/V_m = (2,24 \text{ л})/(22,4 \text{ л/моль}) = 0,1 \text{ моль} = \nu(\mathbf{B})$.

Бесцветный газ **А** нейтрализуется в щелочном растворе и образует анион, осаждающий как Ba^{2+} , так и Ag^+ , в виде белых осадков. Однако, если бы газом **А** являлся CO_2 , и в **растворе 1** находился только CO_3^{2-} , то с серебром выпало бы $m(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = (0,1 \text{ моль}) \cdot (275,7 \text{ г/моль}) = 27,57 \text{ г}$. Вторым веществом в осадке («вторым осадком»), его масса равна $52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г} = 24,78 \text{ г}$, может быть соль с анионом (обозначим его **Y**), который осаждаёт катионы серебра, но не осаждаёт катионы бария. Таких анионов в таблице растворимости немного: OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Проведем расчет для нахождения молярной массы аниона **Y**. Рассмотрим два случая:

- 1) когда это одновалентный анион **Y** и $\nu(\text{второго осадка}) = \nu(\mathbf{A}) = 0,1 \text{ моль}$,
- 2) когда это двухвалентный анион **Y** и $\nu(\text{второго осадка}) = 2\nu(\mathbf{A}) = 0,2 \text{ моль}$.

Первый случай:

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,1 \text{ моль}) = 247,8 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 139,9 \text{ г/моль} - \text{нет решений;}$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 215,7 \text{ г/моль} = 32,1 \text{ г/моль} - \text{Ag}_2\text{S.}$$

Второй случай:

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,2 \text{ моль}) = 123,9 \text{ г/моль}$$

$M(\mathbf{Y}) = 123,9 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 16 \text{ г/моль}$ (соединение « AgO », оно же Ag_2O_2 , существует, однако не соответствует степени окисления серебра +1).

Таким образом **А** нейтрализуется щелочью с образованием **раствора 1**, содержащего CO_3^{2-} и S^{2-} . При этом $\nu(\text{CO}_3^{2-}) = \nu(\text{S}^{2-})$, следовательно, **А** – COS , сульфоксид углерода. Тогда **В** – BaCO_3 , **С** и **Д** – Ag_2CO_3 и Ag_2S . Почему **С** – это именно Ag_2CO_3 , становится ясно из второй части задачи, в которой фигурирует только **С**, и при том снова выпадает Ag_2CO_3 .

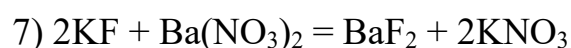
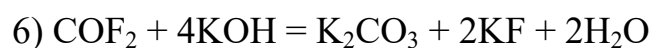
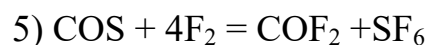
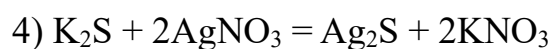
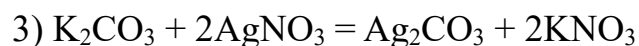
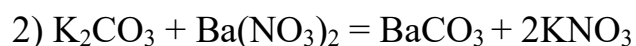
Окисляет **A** простое газообразное вещество **E**. Выраженные окислительные свойства из простых газообразных веществ проявляют только O_2 , F_2 и Cl_2 . При этом в продуктах должны образоваться только два газообразных вещества. Под это условие не подходит хлор, так как при нормальных условиях S_2Cl_2 и SCl_2 – жидкости, а SCl_4 – разлагается. Можно прийти к правильному ответу и не зная этого. Если обратить внимание на тот факт, что из **раствора 2**, содержащего CO_3^{2-} и еще один анион, выпадают два осадка с барием и один с серебром. Значит, нужен анион, осаждающий барий, но не осаждающий серебро. Единственный вариант – F^- . Подтвердим расчетом. Если общая масса осадка с барием 37,26 г, а количество углерода при окислении измениться не может, т.е. масса карбоната бария должна остаться неизменной, то $m(BaF_2) = 37,26 \text{ г} - 19,73 = 17,53 \text{ г}$. Тогда $\nu(BaF_2) = (17,53 \text{ г}) / (175,3 \text{ г/моль}) = 0,1 \text{ моль}$, а $\nu(F^-) = 2 \cdot \nu(BaF_2) = 0,2 \text{ моль}$. Значит, в продукте окисления **A** фтором образуется соединение с соотношением $C:F = 1:2$. CF_2 в присутствии фтора образоваться не может, и степень окисления углерода не соответствует степени окисления в карбонате. Таким образом, **F** – это COF_2 , карбонилфторид. Тогда **G** – SF_6 , гексафторид серы, безвредное и очень инертное соединение.

A	B	C	D	E	F	G	H
COS	$BaCO_3$	Ag_2CO_3	Ag_2S	F_2	COF_2	SF_6	BaF_2

2. COS – сульфоксид углерода, окисульфид углерода, сульфид оксид углерода, сульфид карбонила, карбонилсульфид, химический косинус.

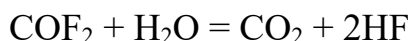
COF_2 – карбонилфторид, фторид карбонила, фторфосген, оксофторид углерода.

3. Уравнения реакций:



4. Инертность SF_6 объясняется стерическим фактором. Атом серы имеет октаэдрическое окружение атомами фтора из-за чего осложняется подход других частиц к сере. Кроме того, молекула SF_6 неполярная и плохо поляризуемая.

COF_2 является высокотоксичным соединением вследствие гидролиза даже при небольших примесях паров воды и образования HF .



Система оценивания:

1.	Определение A 2 балла, B – H по 1 баллу	9 баллов
2.	Названия A и F по 1 баллу (оценивается 1 правильное название для каждого)	2 балла
3.	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу каждое	7 баллов
4.	Объяснение инертности G с упоминанием стерических факторов <i>или</i> неполярности молекулы – 1 балл Объяснение вредности F с упоминанием гидролиза и образования HF (даже без уравнения реакции) – 1 балл	2 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Термометр устанавливают на позицию **5**, чтобы следить за температурой отгоняемых паров. Ловушку помещают на позицию **8**, чтобы минимизировать выброс вредных паров брома в атмосферу. Входное отверстие для шланга обозначено цифрой **7**, а выходное – цифрой **6**. Располагают вход и выход воды именно таким образом, поскольку в противном случае проточная вода будет сразу стекать сверху вниз и не задерживаться в холодильнике, что сделает охлаждение неэффективным.

	а) Ловушка с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	б) Термометр	в) Входной шланг для воды	г) Выходной шланг для воды
Позиция	8	5	7	6

2. Основной компонент *пиролюзита* – диоксид марганца MnO_2 .

3. Описание **X** как жидкого простого вещества, образующего тёмно-красные пары приводит к выводу о том, что **X** – это бром Br_2 . Наличие брома можно также установить по расчёту состава продукта реакции **X** с бензолом в смеси с железом. Полагая, что число атомов углерода в продукте такое же, как в бензоле, получаем молярную массу 157 г/моль, что соответствует составу $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Прийти к выводу о том, что бром содержится в соли в степени окисления меньшей, чем 0, можно, рассмотрев участвующие в синтезе вещества. Для разбавленных растворов серной кислоты окислительные свойства нехарактерны; в состав *пиролюзита* же входит MnO_2 , который в кислой среде проявляет окислительные свойства и восстанавливается с образованием солей марганца(II). Отсутствие кристаллизационной воды указано в задаче напрямую. Следовательно, натриевая соль, которая может быть использована для получения брома – это **бромид натрия** ($\text{A} - \text{NaBr}$).

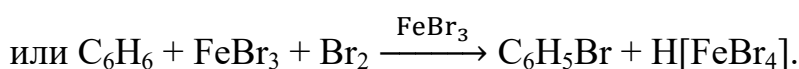
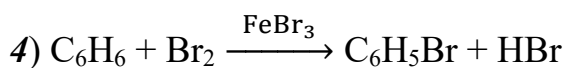
4. В кислой среде диоксид марганца окисляет находящиеся в растворе бромид-ионы с образованием брома:



В щелочной среде бром диспропорционирует на бромид- и гипобромит-ионы (20°C) и бромид- и бромат-ионы (50°C); т.к. указана тёплая вода, уравнение реакции следующее:



При добавлении небольших количеств брома в бензол реакция не идёт. Однако при добавлении металлического железа сначала оно окисляется до бромида железа(III), который, будучи кислотой Льюиса, обладает способностью катализировать реакции замещения в ароматическом кольце (знать эту реакцию необязательно, так как состав продукта можно вычислить по массовой доле углерода). Отсюда можем написать реакции 3 и 4 (в решении участников нумерация реакций может быть иной):

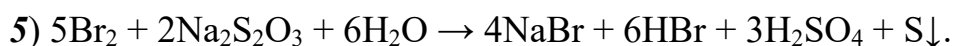


Действительно, массовое содержание углерода в бромбензоле:

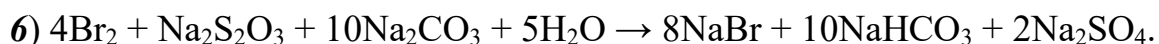
$$\frac{12,01 \cdot 6}{12,01 \cdot 6 + 1,008 \cdot 5 + 79,90} = 45,9 \, \%.$$

При очистке поверхностей от брома тиосульфат-ионы окисляются до сульфат-ионов, а бром восстанавливается до бромид-ионов. В результате реакции образуются сильные кислоты, приводящие к образованию тиосерной

кислоты, которая диспропорционирует, в результате чего образуется мелкодисперсная сера (осадок белого цвета) и SO_2 , который окисляется бромом до серной кислоты:



В присутствии карбоната натрия в растворе поддерживается щелочная среда, в результате чего диспропорционирования не происходит, тиосульфат натрия окисляется до сульфата и раствор остаётся прозрачным:



Такой раствор гораздо лучше подходит для отмывания посуды от брома, так как в продуктах нет мелкого осадка серы (в результате отмывания не образуется нового загрязнителя) и опасных сильных кислот. *Для оценивания ответа полным баллом участнику Олимпиады достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы.*

5. Количество вещества H_2SO_4 равно таковому для прореагировавшего NaBr . Количество вещества NaBr равно:

$$v(\text{NaBr}) = \frac{m_{\text{p-ра}} \cdot \omega(\text{NaBr})}{M_r(\text{NaBr})} = \frac{500 \text{ г} \cdot 0,35}{102,9 \text{ г/моль}} = 1,70 \text{ моль}.$$

Найдём количество вещества MnO_2 :

$$v(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{m(\text{пиролюзита}) \cdot \omega(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{90 \text{ г} \cdot (1 - 0,08)}{87 \text{ г/моль}} = 0,952 \text{ моль}.$$

Стехиометрическое соотношение $v(\text{NaBr}) : v(\text{MnO}_2) = 2 : 1$, а в данном случае – $2 : 1,12$. Следовательно, **бромид натрия находится в недостатке**.

Теперь необходимо найти концентрацию H_2SO_4 в используемом для синтеза растворе. Произведём расчёт исходя из того, что смешали 4 л воды и 1 л концентрированной серной кислоты:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{p-ра}}} = \frac{\rho \cdot v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{p-ра}}} = \frac{1,23 \frac{\text{кг}}{\text{л}} \cdot 18,34 \text{ моль}}{4 \text{ л} \cdot 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}} + 1 \text{ л} \cdot 1,836 \frac{\text{кг}}{\text{л}}} = 3,87 \text{ М}.$$

Тогда минимальный объём серной кислоты равен:

$$V_{\text{p-ра}} = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1,70 \text{ моль}}{3,87 \text{ М}} = 0,439 \text{ л} = 439 \text{ мл}.$$

6. а) При приготовлении раствора серной кислоты путём разбавления

концентрированной серной кислоты необходимо вливать концентрированную серную кислоту в воду при интенсивном перемешивании.

б) Юный химик должен располагать установку для синтеза брома в вытяжном шкафу, поскольку пары брома весьма ядовиты (в качестве дополнительной предосторожности использовалась ловушка с раствором тиосульфата натрия). Также необходимо использовать средства индивидуальной защиты – халат, перчатки и очки.

Система оценивания:

1.	Соотнесение частей установки цифрам 5 – 8 – по 1 баллу	4 балла
2.	Основной компонент пиролизита	1 балл
3.	Формулы веществ А и Х – по 1 баллу	2 балла
4.	Уравнения реакций 1 – 6 – по 1 баллу Цель добавления карбоната натрия в раствор – 1 балл <i>достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы</i>	7 баллов
5.	Минимальный объём серной кислоты – 4 балла, из них <i>расчёт количеств вещества NaBr и MnO₂ – по 0.5 балла</i> <i>NaBr находится в недостатке – 1 балл</i> <i>расчёт концентрации соляной кислоты – 1 балл</i> <i>расчёт минимального объёма – 1 балл</i>	4 балла
6.	а) необходимость наливать кислоту в воду б) использование вытяжного шкафа и средств индивидуальной защиты – по 0.5 балла	1 балл 1 балл
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Андреев М.Н.)

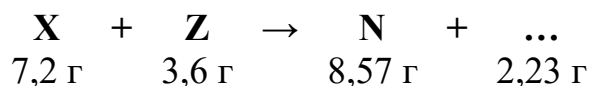
Рассчитаем массовую долю X в его насыщенном растворе:

$$\omega = 56,25/156,25 = 0,36 \text{ или } 36\%.$$

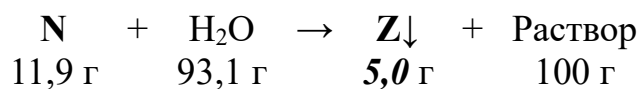
Следовательно, в 20 г насыщенного раствора содержится 7,2 г вещества X.

Найдем массу N при 100%-ном выходе, она равна $7,2/0,84 = 8,57$ г.

Если предположить, что вещества в автоклав помещены в стехиометрических количествах, а реакция протекает количественно, то получается, что схема реакция образования N имеет вид:



Рассмотрим разложение N в воде, по разности масс определим массу осадка:



Отношение массы **Z** к массе **N** равно $5,0/11,9 = 0,420$, что совпадает с соотношением при синтезе **N**: $3,6/8,57 = 0,420$.

Определим число моль газа, выделяющегося при подкислении раствора над осадком **Z**: $v = 0,1118/22,4 = 0,00499$ моль.

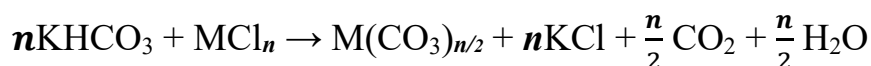
Масса вещества в 100 г раствора 6,9 г, а в 10 г – 0,69 г. В расчёте на 1 моль газа на формульную единицу, получается молярная масса растворенного вещества равна $M = 0,69/0,00499 = 138,28$ г/моль.

Если предположить, что газ – это CO_2 , то в растворе присутствует карбонат калия K_2CO_3 .

X не может быть карбонатом калия, т.к. по условию задачи это вещество легко разлагается, а карбонат калия плавится без разложения. Тем не менее **X** должно содержать и катион калия, и карбонат.

Всем требованиям задачи отвечает гидрокарбонат калия. **X** – KHCO_3 . Гидрокарбонаты металлов, как правило, растворимы. В условии указано, что раствор соли **Y** должен быть горячим, а значит в этих условиях возможно образование среднего карбоната, который выпадает в осадок, или гидроксида.

Запишем уравнения этих реакций в общем виде:



Тогда $M(\text{Z}) = 5 \cdot n \cdot M(\text{KHCO}_3)/10 = 50 \cdot n$ г/моль

$n =$	1	2	3	4
	50	100	150	200
$\text{M(CO}_3)_{n/2}$	–	CaCO_3	–	–
M(OH)_n	–	$\sim \text{Zn(OH)}_2$	Tc(OH)_3	–

Единственный разумный вариант – это **Z** = CaCO_3 .

Найдем молярную массу **N**

$$M(\text{N}) = m(\text{N}) \cdot M(\text{Z})/m(\text{Z}) = 8,57 \cdot 100/3,6 = 238 \text{ г/моль.}$$



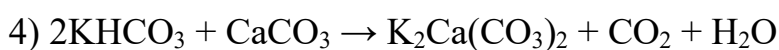
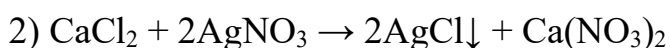
Вещество **Y** – это соль кальция, дающая белый творожистый осадок с нитратом серебра, предположительно CaCl_2 . Однако в условии задачи указано,

что при нагревании это вещество разлагается. Хлорид кальция образует ряд кристаллогидратов, число молекул воды на формульную единицу

$$x = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{18\left(\frac{1}{0,493}-1\right)} = \frac{110}{18 \cdot 1,027} \approx 6$$

	X	Y	Z	N
вещества	KHCO ₃	CaCl ₂ ·6H ₂ O	CaCO ₃	K ₂ Ca(CO ₃) ₂

Уравнения реакций:

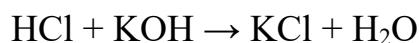
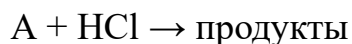


Система оценивания:

1.	Вещества X, Y, Z, N по 3 балла	12 баллов
2.	Уравнения реакций по 2 балла	8 баллов
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-4 (авторы: Крысанов Н.С., Шалыбкова А.А.)

1. Рассчитаем молярную массу вещества А исходя из результатов кислотно-основного титрования:



- Исходное количество кислоты в растворе:

$$\nu_{\text{исх}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,200 \text{ М} \cdot 0,010 \text{ л} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

- Количество щёлочи, затраченное на титрование:

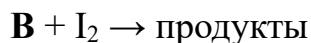
$$\nu_{\text{реак}}(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,200 \text{ М} \cdot 0,0075 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

- Согласно условию задачи, вещество А взаимодействует с соляной кислотой в соотношении 1:1, тогда:

$$\nu(\text{A}) = \nu_{\text{изб}}(\text{HCl}) = \nu_{\text{исх}}(\text{HCl}) - \nu_{\text{реак}}(\text{KOH}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{A}) = \frac{m_{\text{образца}}}{\nu(\text{A})} = \frac{8,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 17 \text{ г/моль}$$

Рассчитаем молярную массу вещества В исходя из результатов окислительно-восстановительного титрования:



- Количество иода, пошедшее на титрование аликвоты исходного раствора:

$$\nu_{\text{титр}}(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 0,030\text{М} \cdot 0,030\text{ л} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **B** в аликвоте раствора:

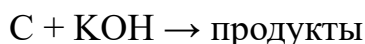
$$\nu_{\text{ал}}(\text{B}) = 0,5\nu_{\text{титр}}(\text{I}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **B** в исходном образце:

$$\nu_{\text{обр}}(\text{B}) = \nu_{\text{ал}}(\text{B}) \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{ал}}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \frac{100 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{B}) = \frac{m_{\text{образца}}}{\nu_{\text{обр}}(\text{B})} = \frac{144 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 32 \text{ г/моль}$$

Рассчитаем молярную массу вещества **C** исходя из результатов кислотно-основного титрования:



- Количество щёлочи, пошедшее на титрование аликвоты исходного раствора:

$$\nu_{\text{титр}}(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,015\text{М} \cdot 0,010\text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **C** в аликвоте раствора:

$$\nu_{\text{ал}}(\text{C}) = \nu_{\text{титр}}(\text{KOH}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **C** в исходном образце:

$$\nu_{\text{обр}}(\text{C}) = \nu_{\text{ал}}(\text{C}) \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{ал}}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \frac{100 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{C}) = \frac{m_{\text{образца}}}{\nu_{\text{обр}}(\text{C})} = \frac{64,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 43 \text{ г/моль}$$

По результатам расчётов было установлено, что **A** является газом с неприятным запахом и молярной массой 17 г/моль, проявляющим основные свойства (реагирует с HCl). Исходя из крайне низкой молярной массы данного вещества предположим, что в его состав входит водород – H, тогда другим элементом является азот – N, а вещество имеет формулу **A** = **NH₃**. Зная элементный состав и молярные массы веществ **B** и **C** несложно установить их химический состав: **B** = **N₂H₄**, **C** = **HNH₃**.

2. Исходя из результатов кристаллографического анализа рассчитаем молярные массы веществ **D** и **E**:

$$M(D) = \frac{\rho(D) \cdot N_a \cdot V}{z} = \frac{\rho(D) \cdot N_a \cdot a b c \sin \beta}{z} =$$

$$= \frac{1,419 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 5,641 \cdot 5,521 \cdot 11,306 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \sin 93,26^\circ}{4} =$$

$$= 75,1 \text{ г/моль}$$

$$M(E) = \frac{\rho(E) \cdot N_a \cdot V}{z} = \frac{\rho(E) \cdot N_a \cdot abc}{z} =$$

$$= \frac{1365 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 893,3 \cdot 378,2 \cdot 865,2 \cdot 10^{-36} \text{ м}^3}{4} =$$

$$= 0,06007 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 60,07 \text{ г/моль}$$

Несложно убедиться, что данные вещества имеют формулы **D** = **N₅H₅** и **E** = **N₄H₄**. Заметим, что формула вещества **D** получается путём сложения формул веществ **B** = **N₂H₄** и **C** = **HN₃**, то есть вещество **D** является азидом гидразония **D** = **N₂H₅⁺N₃⁻**. Аналогично вещество **E** является азидом аммония **E** = **NH₄⁺N₃⁻**.

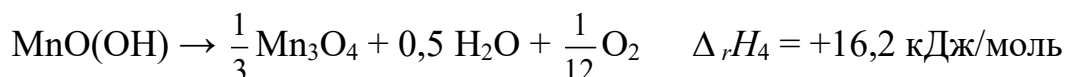
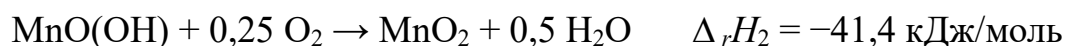
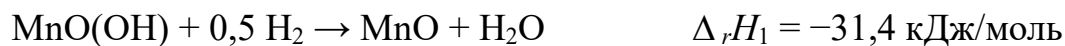
3. Таким образом, соединение **D** может быть получено при взаимодействии веществ **B** и **C** (**N₂H₄** и **HN₃**) а **E** – по реакции между **A** и **C** (**NH₃** и **HN₃**).

Система оценивания:

1.	Определение веществ A , B и C по 4 балла <i>из них расчёт на основании данных титрования - 3 балла, если расчёт не приведён, то верно приведенные вещества не оцениваются</i> <i>верный состав –1 балл</i>	12 баллов
2.	Определение веществ D и E по 3 балла <i>из них расчёт - 2 балла, если расчёт не приведён, то верно приведенные вещества не оцениваются</i> <i>верный состав –1 балл</i>	6 баллов
3.	Верные пары веществ по 1 баллу	2 балла
	Итого:	20 баллов

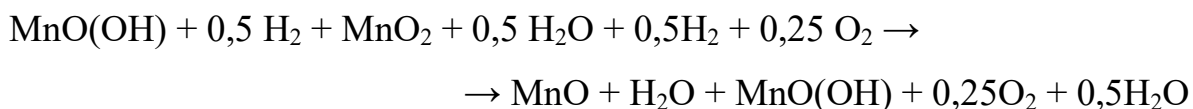
Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Запишем уравнения реакций с известными энтальпиями, не забыв зафиксировать коэффициент перед $\text{MnO}(\text{OH})$ равным 1 (так как данные таблицы соответствуют 1 моль манганита).



Также известна энтальпия образования воды: $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta_r H_5 = -241,8 \text{ кДж/моль}$.

Реакция $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ получается сложением первой реакции, обратной второй реакции и половины реакции образования воды:



После сокращений получим нужную реакцию, это значит, что неизвестная энтальпия

$$\Delta_r H_{\text{I}} = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + 0,5 \Delta_r H_5 = -110,9 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично, реакцию $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ получим сложением 12 четвертых реакций и 12 обратных третьих реакций, то есть

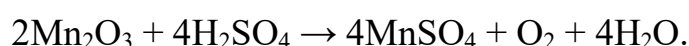
$$\Delta_r H_{\text{II}} = 12 \Delta_r H_4 - 12 \Delta_r H_3 = 206,4 \text{ кДж/моль.}$$

А реакцию $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ – как сумму первой реакции, двух третьих реакций, трёх обратных четвертых реакций и (поскольку на этой стадии остаётся кислород, водород и вода) половины реакции, обратной реакции образования воды. Поэтому

$$\Delta_r H_{\text{III}} = \Delta_r H_1 + 2 \Delta_r H_3 - 3 \Delta_r H_4 - 0,5 \Delta_r H_5 = +38,9 \text{ кДж/моль.}$$

2. Стабильная степень окисления марганца в кислой среде - +2.

Уравнения реакций:



3. Разница в 255 Дж соответствует поверхностной энергии.

Площадь поверхности образца гаусманита:

$$S = \frac{255 \text{ Дж}}{1.62 \text{ Дж/м}^2} = 157.4 \text{ м}^2.$$

Общий объём наночастиц гаусманита:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2.288}{4.84} = 0.4727 \text{ см}^3 = 4.727 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3.$$

Если порция состоит из N наночастиц, то

$$V = N \frac{4}{3} \pi r^3, \quad S = N 4 \pi r^2,$$

$$\frac{V}{S} = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{4 N \pi r^2} = \frac{r}{3}$$

$$r = \frac{3V}{S} = \frac{3 \cdot 4.727 \cdot 10^{-7}}{157.4} = 9.0 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 9.0 \text{ нм}.$$

4. Рассчитаем объём, массу и количество вещества для одной наночастицы MnO_2 .

$$V_{\text{MnO}_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (7 \cdot 10^{-9})^3 = 1.436 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3 = 1.436 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{MnO}_2} = V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2} = 1.436 \cdot 10^{-18} \cdot 5.06 = 7.266 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{7.266 \cdot 10^{-18}}{86.94} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

Количество металлического марганца в наночастице, согласно условию, такое же.

$$n_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

$$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \cdot 54.94 = 4.592 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$V_{\text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}}} = \frac{4.592 \cdot 10^{-18}}{7.81} = 5.879 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 = 5.879 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3 = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Mn}}^3$$

$$r_{\text{Mn}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{Mn}}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5.879 \cdot 10^{-25}}{4 \cdot 3.14}} = 5.20 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 5.20 \text{ нм}$$

Более коротким расчёт становится, если все преобразования вести исходя

из равенства количества марганца и диоксида марганца, не проделывая промежуточные расчёты.

$$n_{\text{Mn}} = n_{\text{MnO}_2}, \Rightarrow \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}, \Rightarrow \frac{V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{V_{\text{Mn}} \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{4\pi r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{3M_{\text{MnO}_2}} = \frac{4\pi r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{3M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$r_{\text{Mn}}^3 = \frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}} r_{\text{MnO}_2}^3, \Rightarrow r_{\text{Mn}} = r_{\text{MnO}_2} \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}}} = 7 \cdot \sqrt[3]{\frac{5.06 \cdot 54.94}{7.81 \cdot 86.94}} = 5.20 \text{ нм}$$

Полным баллом оценивается любой верный способ решения.

Система оценивания:

1.	Расчёт энтальпий трёх реакций – по 3 балла	9 баллов
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	2 балла
3.	Расчёт площади поверхности, объёма и радиуса частицы – по 1,5 балла <i>при отсутствии явно рассчитанных промежуточных значений и верном способе решения и верном ответе – полные 4,5 балла</i>	4,5 балла
4.	Расчёт количества вещества в наночастице <i>или</i> верное выражение для количества вещества через радиусы наночастиц марганца и оксида – 1,5 балла Расчёт объёма наночастицы марганца <i>или</i> верное алгебраическое конечное выражение для радиуса наночастицы – 1,5 балла Верный ответ – 1,5 балла	4,5 балла
ИТОГО:		20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Дроздов А.А.)

1. Хлорная известь – это CaOCl_2 , значит X – Ca, а X_1 – CaCl_2 .

Соль металла Y окрашивает пламя в желтый цвет, значит Y – это натрий.

Жёлтые соли серебра – это фосфат и иодид, однако при смешении Y_1 с солью кальция выпадает осадок, значит Y_1 – это фосфат натрия Na_3PO_4 . Об этом также свидетельствует щелочная среда раствора (окраска индикатора).

Вычислим количество вещества CaCl_2 , добавленного для получения Z :

$$v(\text{CaCl}_2) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega}{M \cdot 100\%} = \frac{12,1 \cdot 1,396 \cdot 0,4}{40,078 + 35,453 \cdot 2} = 0,06088 \text{ моль}$$

Вычислим количество вещества AgCl , выпавшего из фильтрата:

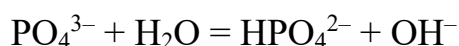
$$v(\text{AgCl}) = \frac{m}{M} = \frac{17,45}{107,87 + 35,453} = 0,12175 \text{ моль}$$

Таким образом, хлорид-ионы остались в растворе, значит, в осадке Z хлорид-ионов нет.

Найдем молярную массу Z в расчете на один Ca:

$$40,08/0,3803=105,275 \text{ г/моль}$$

Фосфат натрия гидролизуетея в водном растворе:

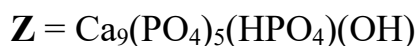


Запишем формулу Z , состоящую из катиона кальция и анионов фосфата, гидрофосфата и гидроксида: $\text{Ca}_k(\text{PO}_4)_l(\text{HPO}_4)_m(\text{OH})_n$, и составим уравнения, используя молярную массу и принцип электронейтральности:

$$\begin{cases} 40,078 \cdot k + 94,97 \cdot l + 95,978 \cdot m + 17,007 \cdot n = 105,275 \cdot k \\ 2 \cdot k = 3 \cdot l + 2 \cdot m + n \\ l = 10,255 \cdot m - 5,2315 \cdot n \\ k = 16,382 \cdot m - 7,3473 \cdot n \end{cases}$$

k	l	m	n
9,0	5,0	1,0	1,0
25,4	15,3	2,0	1,0
18,1	10,0	2,0	2,0
41,8	25,5	3,0	1,0
10,7	4,8	2,0	3,0

Лучший вариант $k = 9$, $l = 5$, $m = 1$, $n = 1$, что соответствует



Данный вариант решения очень чувствителен к точности вычисления.

Рассмотрим альтернативный способ:

Если состав $\text{Ca}_k(\text{PO}_4)_l(\text{HPO}_4)_m(\text{OH})_n$, то при его разложении потеря массы будет связана с удалением воды, молярная масса которой равна 18,015, значит молярная масса в расчёте на одну молекулу воды:

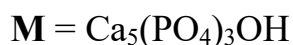
$$18,015 / 0,019 = 948,16 \text{ г/моль}$$

Откуда получаем оценку для $k = 948,16 / 105,275 = 9$. Для большего числа молекул воды k увеличивается в h раз, где h – число молекул воды. Если при разложении выделяется одна молекула воды, то $m + n = 2$. Суммарный заряд катионов кратен 3, следовательно, $m = n$ и для одной молекулы воды $m = n = h$. Тогда уравнение электронейтральности можно переписать:

$$6 \cdot h = l + h$$

Для $h = 1$ получаем ответ $\mathbf{Z} = \text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$.

Основу кости составляют коллагеновые волокна, окруженные кристаллами гидроксиапатита:



2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2$ электролиз без диафрагмы.
- 2) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaNO}_3$
или $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3$
- 3) $3\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
- 4) $9\text{CaCl}_2 + 6\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH}) + 18\text{NaCl}$
- 5) $5\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH}) + 3\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 9\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 3\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- 6) $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH}) = 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. При добавлении фосфата натрия к раствору соляной кислоты последовательно протекают следующие реакции:

- 1) $\text{HCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$
- 2) $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl}$
- 3) $\text{HCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaCl}$

$$v(\text{HCl}) = 90 \cdot 0,06 / 36,5 = 0,148 \text{ моль}$$

$$v(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 10 / 164 = 0,061 \text{ моль}$$

Как видно из сравнения количества вещества реагентов, первая и вторая реакции протекают полностью, на это будет израсходовано 0,122 моль соляной кислоты. Останется 0,026 моль, значит, в ходе третьей реакции образуется 0,026 моль H_3PO_4 и будет израсходовано столько же NaH_2PO_4 , т.е. его количество составит $0,061 - 0,026 = 0,035$ моль. Количество моль хлорида натрия будет равно количеству вещества HCl .

В ходе реакций газы и осадки не выделяются, значит, в конечном растворе $m(\text{раствора}) = 90 + 10 = 100 \text{ г}$

$$m(\text{NaCl}) = 0,148 \cdot 58,5 = 8,66 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{NaCl}) = 8,66\%$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,026 \cdot 98 = 2,55 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,55\%$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,035 \cdot 120 = 4,20 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4,20\%$$

Система оценивания:

1	Металлы X и Y по 1 баллу Вещества X₁ и Y₁ по 2 балла Вещество Z – 3 балла Вещество M – 1 балл	10 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 6 по 1 баллу <i>Если в р-ции 3 в качестве продукта HNO_3, то 0 баллов</i>	6 баллов
3	Определение массы раствора – 1 балл Расчёт долей NaCl , H_3PO_4 и NaH_2PO_4 по 1 баллу	4 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 10-2 (автор: Ястребова Е.О.)

1. Предположим, что примесь **B** содержит помимо **X** магний, т.к. он был взят в избытке, тогда $M_X = \frac{0,4708}{1 - 0,4708} M_{\text{Mg}} \cdot n = 21,62 \cdot n$, где n – это мольное отношение Mg и **X**. При $n = 0,5$ **B** – бор, а **B** – MgB_2 .

При растворении бора в азотной кислоте образуется борная кислота, растворимая в воде при нагревании, при упаривании раствора и охлаждении она кристаллизуется из раствора. При прокаливании борной кислоты (**Ж**) на воздухе образуется оксид бора (**A**). Нагревание оксидов в токе хлора в

присутствии угля – это способ получения хлоридов, Д – это хлорид бора BCl_3 .

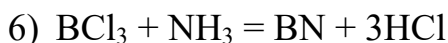
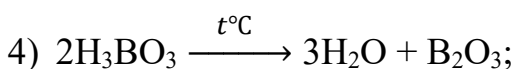
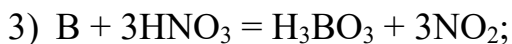
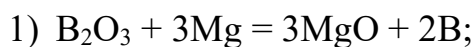
Соединения Г содержит только атомы бора и бария. Из приведённой кристаллической структуры можно рассчитать их соотношение. Восемь атомов в вершинах куба принадлежат одной ячейке на $\frac{1}{8}$, шесть атомов внутри ячейки полностью принадлежат ей. Ожидать связи Ва – Ва не приходится, поэтому 6 атомов в центре ячейки – это атомы бора. Тогда соотношение атомов:

$$N(\text{Ba}):N(\text{B}) = 8 \cdot \frac{1}{8}:6 = 1:6$$

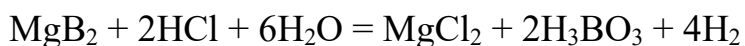
следовательно, вещество Г – BaB_6 .

При взаимодействии хлорида бора и аммиака в мольном отношении 1:1, раз реагенты входят с одинаковыми коэффициентами, образуется нитрид бора (Е), причём в его слоистой модификации. Нитрид бора изоэлектронен углероду, поэтому он также образует несколько аллотропных модификаций. В частности, слоистую модификацию называют «*белый графит*».

2. Уравнения реакций:



3. Для очистки бора от примеси борида можно растворить его в кислоте:



В отличие от карбидов при гидролизе боридов основным продуктом будет водород, т.к. гидриды бора легко гидролизуются.

4. Нитрид бора имеет не только сходное с графитом строение, но и похожие свойства: *мягкий, тугоплавкий, инертный, анизотропный проводник*.

Система оценивания:

1.	Элемент X – 1 балл Вещества A – Ж по 1 баллу Подтверждение состава B – 1 балл Верное название – 1 балл	10 баллов
2.	Уравнения реакций по 1 баллу	6 баллов
3.	Идея растворить борид в кислоте неокислителе – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
4.	Каждый верный ответ – 0.5 балла. <i>Если кроме верных в качестве ответов приведены также противоположные свойства, то 0 баллов</i>	2 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Из таблицы видно, что желтоватая окраска появляется только у смеси, содержащей соединение **A**. Следовательно, **A** имеет желтоватую окраску, остальные соединения бесцветны.

2. Плотность газовой смеси выражается по уравнению идеального газа через давление, температуру и среднюю молярную массу смеси:

$$\rho = \frac{pM_{\text{ср.}}}{RT}$$

Поэтому равенство плотностей газовых смесей эквивалентно равенству их средних молярных масс, то есть: $M_{\text{ср. I}} = M_{\text{ср. II}} = M_{\text{ср. III}}$.

Для идеальных газовых смесей мольная доля компонента совпадает с его объёмной долей, поэтому далее в решении будет использоваться понятие «мольная доля».

Выразим молярную массу смеси **I** через мольные доли компонентов:

$$M_{\text{ср. I}} = \chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B$$

Выразим массовые доли компонентов в произвольном количестве смеси (для удобства – 1 моль):

$$\omega_{AI} = \frac{\chi_{AI}M_A}{\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B}$$

Из данного выражения можно найти связь между молярными массами компонентов, поскольку массовые и мольные доли **A** известны:

$$\chi_{AI}M_A = \omega_{AI}(\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B)$$

$$\chi_{AI}M_A = \omega_{AI}\chi_{AI}M_A + \omega_{AI}(1 - \chi_{AI})M_B$$

$$\chi_{AI}M_A(1 - \omega_{AI}) = \omega_{AI}(1 - \chi_{AI})M_B$$

$$M_A = \frac{\omega_{AI}(1 - \chi_{AI})}{\chi_{AI}(1 - \omega_{AI})}M_B = 0,8591M_B$$

Аналогично поступим в случае смеси **III**:

$$M_C = \frac{\omega_{CIII}(1 - \chi_{CIII})}{\chi_{CIII}(1 - \omega_{CIII})}M_B = 0,6342M_D$$

Для установления связи между молярными массами **B** и **D** обратимся к равенству молярных масс смесей: $M_{\text{ср. I}} = M_{\text{ср. III}}$

$$\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B = \chi_{CIII}M_C + (1 - \chi_{CIII})M_D$$

$$0,3 \cdot 0,8591M_B + 0,7M_B = 0,9474 \cdot 0,6342M_D + 0,0526M_D$$

$$0,9577M_B = 0,6534M_D \quad M_B = 0,6823M_D$$

Таким образом, связь между молярными массами компонентов следующая:

$$M_A = 0,8591M_B = 0,9243M_C = 0,5862M_D$$

Молярные массы соединений возрастают в ряду $M_A < M_C < M_B < M_D$.

3. Теперь вычислим мольные доли компонентов смеси **II**. Средняя молярная масса смеси равна средней молярной массе первой смеси:

$$M_{\text{ср. II}} = M_{\text{ср. I}} = \chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B = 0,9577M_B$$

Следовательно, необходимо подобрать смесь **B** и **C** с молярной массой, равной $0,9577M_B$.

$$\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})M_C = 0,9577M_B$$

С учётом того, что $M_C = 0,9295M_B$, имеем:

$$\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})0,9295M_B = 0,9577M_B$$

Сокращаем уравнение на M_B и решаем относительно χ :

$$\chi_{BII} + 0,9295 - 0,9295\chi_{BII} = 0,9577$$

$$0,0705\chi_{BII} = 0,0282 \quad \chi_{BII} = 0,4$$

Выражение для массовой доли первого компонента было получено ранее:

$$\omega_{B II} = \frac{\chi_{B II} M_B}{\chi_{B II} M_B + (1 - \chi_{B II}) M_C} = \frac{0,4 M_B}{0,9577 M_B} = 0,4177$$

Таким образом, пропущенные значения в таблице это 41,77% для массовой доли и 40% для мольной.

4. Описанные свойства указывают на сильную окислительную способность соединений. Такие свойства могут быть обусловлены присутствием в молекулах атомов фтора, кислорода, хлора. Указание на реакции гидролиза позволяет отсечь кислород. Проверим молекулы галогенидов. Если молекулы **A-C** четырёхатомные, то их формулы будут XY_3 , X_2Y_2 и X_3Y (не соответственно). Молярная масса соединений будет равна $X + 3Y$, $2(X+Y)$ и $3X + Y$ (здесь X и Y – атомные массы элементов). Используем соотношение молярных масс, полученное выше, и составим уравнение.

Если $X < Y$, то **B** будет соответствовать XY_3 , **C** – X_2Y_2 , а **A** – X_3Y . Тогда:

$$3X + Y = 0,8591(X + 3Y)$$

$$2,1409X = 1,5773Y \quad X = 0,7367Y$$

Второе уравнение [$3X + Y = 0,9243(2X + 2Y)$] даёт аналогичный результат.

Предположим, что X – хлор (35,5) или фтор (19). Для Y получаем 48 (Ti) и 25,8. Очевидно, оба решения не подходят. Если предположить, что Y – галоген, имеем $X = 26,15$ для хлора и $X = 14$ для фтора. Второе значение соответствует азоту и даёт соединения: **A** – N_3F , **B** – NF_3 , **C** – N_2F_2 . Молярная масса **D**, найденная с учётом ранее составленных уравнений, составит 104 г/моль, что может соответствовать только N_2F_4 .

5. Уравнения реакций:

- 1) $2N_3F = N_2F_2 + 2N_2$
- 2) $3N_2F_4 = 4NF_3 + N_2$
- 3) $6NF_3 + 2Fe = 3N_2F_4 + 2FeF_3$
- 4) $2NF_3 + 3H_2 = 6HF + N_2$
- 5) $N_2F_2 + H_2 = 2HF + N_2$
- 6) $2N_3F + H_2 = 2HF + 3N_2$
- 7) $N_2F_4 + 2H_2 = 4HF + N_2$

Система оценивания:

1.	Окраска соединений – 1 балл	1 балл
2.	Ряд возрастания молярных масс газов – 4 балла (наличие уравнения связи массовой и мольной долей без правильного ответа – 2 балла)	4 балла
3.	За каждое значение – по 2 балла	4 балла
4.	Формулы соединений А-Д – по 1 баллу. Если ответа нет, но высказана идея о наличии фтора, кислорода или хлора в молекулах – 1 балл.	4 балла
5.	Уравнения реакций 1 -7 по 1 баллу порядок реакций 4 -7 могут отличаться от приведенного	7 баллов
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Вначале рассчитаем состав вещества В.

$$M_r(\text{В}) = \frac{16 \times n \text{ г/моль}}{0.3636} = 44n \text{ г/моль},$$

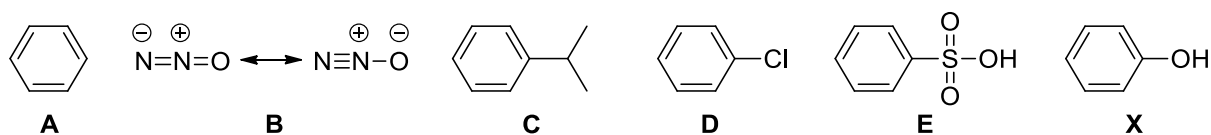
где n – количество атомов кислорода в молекуле В. Среди бинарных веществ это соответствует соединениям с простейшей формулой SiO , N_2O , Li_4O , FeO_2 , KrO_3 , C_7O_3 , CdO_4 , CeO_5 , Ga_2O_5 (не все из них в действительности существуют). По данным таблицы видно, что В представляет собой газ при н. у., что верно только для N_2O . Значит, $\text{В} = \text{N}_2\text{O}$.

Судя по описанию, жидкость А достаточно инертна, практически нерастворима в воде, сгорает с образованием большого количества сажи, а её молекулы имеют дипольный момент, равный нулю. Раз образуется большое количество сажи, можно точно сказать, что одним из двух элементов, составляющих данное вещество, является углерод. Вторым элементом, вероятно, является водород, так как А своей инертностью напоминает ароматический углеводород или симметричный алкан (судя по температурам плавления\кипения и значению дипольного момента).

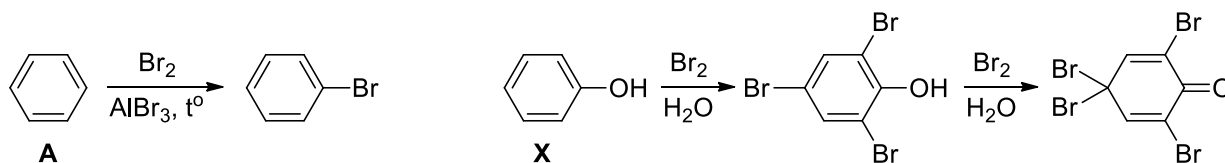
Теперь установим соединение Д. В расчёте на один атом хлора $M_r(\text{Д}) = \frac{35,5 \text{ г/моль}}{0,3156} = 112,5 \text{ г/моль}$. При вычитании из этой величины атомной массы хлора получается 77 г/моль. Данная масса, учитывая предположение о содержании углерода, соответствует остатку C_6H_5 , то есть фенильной группе.

Значит, **D** – хлорбензол. При реакции **D** со щёлочью, видимо, будет образовываться термически устойчивый NaCl, а остаток можно написать, как C₆H₅OH; значит, **X** – это фенол, а **A** – бензол. Так как при окислении **C** образуются фенол и ацетон, можно сделать предположение, что в молекуле **C** содержится изопропильный фрагмент. Тогда **C** – изопропилбензол, также называемый кумолом.

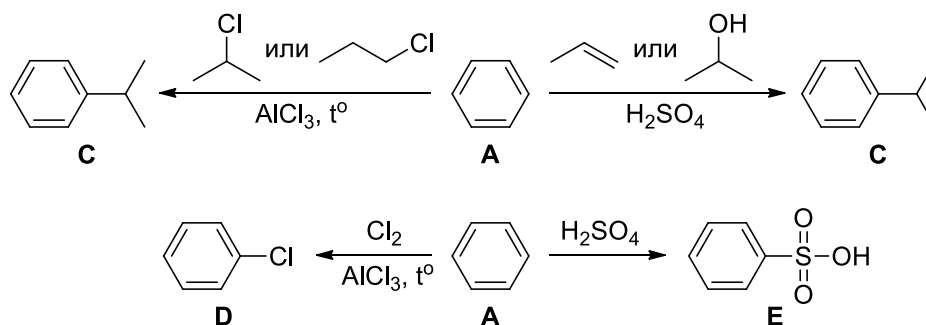
Так как **E** – серосодержащая одноосновная кислота, из соли которой получают фенол, можно сразу же предположить, что это бензолсульфокислота C₆H₅SO₃H. Действительно, $M_r(E) = \frac{32 \text{ г/моль}}{0,2025} = 158 \text{ г/моль}$, что соответствует предполагаемому веществу.



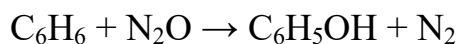
2. При бромировании бензола образуется бромбензол. В качестве катализатора в этой реакции необходимо использовать кислоты Льюиса, например, AlBr₃, FeBr₃ или BF₃. При бромировании фенола (можно использовать бромную воду без всякого катализатора) образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола, который в избытке брома желтеет, превращаясь в хиноидное соединение. Ниже приведены схемы описанных превращений:



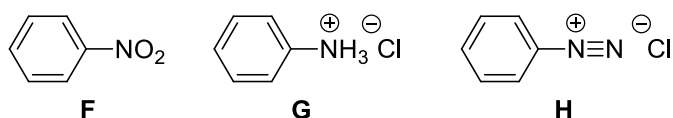
3. Для получения кумола **C** нужно использовать алкилирование бензола изопропилхлоридом или *n*-пропилхлоридом в присутствии катализатора AlCl₃ (по Фриделю-Крафтсу). Также можно алкилировать бензол пропиленом или изопропанолом в присутствии кислотных катализаторов (например, H₂SO₄, H₃PO₄). Хлорбензол **D** можно получить хлорированием бензола в присутствии кислоты Льюиса, например, AlCl₃. Бензолсульфокислоту **E** получают сульфированием бензола олеумом или концентрированной серной кислотой.



4. Уравнение требуемой реакции:



5. В результате нитрования бензола **A** образуется нитробензол – вещество **F**. Подвергая нитробензол восстановлению оловом в кислой среде, получают хлорид анилина **G**. Действием на полученную соль азотистой кислоты (получаемой при растворении нитритов в кислотах) при нагревании получают фенол **X**, а при охлаждении – хлорид фенилдиазония **H**, который промежуточно образуется в ходе получения фенола.

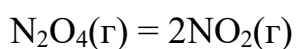


Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – E и X – по 1.5 балла	9 баллов
2.	Катализатор бромирования бензола – 1 балл Структурные формулы трёх продуктов бромирования – по 1 баллу	4 балла
3.	Схемы получения C – E из A – по 1 баллу	3 балла
4.	Уравнение реакции – 1 балл	1 балл
5.	Структурные формулы F – H – по 1 баллу	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-5 (авторы: Каргов С.И.)

1.



Исходное количество: 1 0

Равновесное количество: $1-\alpha$ 2α Всего моль: $1+\alpha$

Равновесная мольная доля: $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ $\frac{2\alpha}{1+\alpha}$

Равновесное давление: $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$ $\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P$ P – общее давление.

$$K_P = \frac{P^2(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}.$$

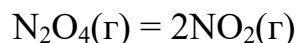
Отсюда

$$\alpha = \left(\frac{K_P}{K_P + 4P} \right)^{0.5}.$$

Константа равновесия не зависит от давления, поэтому не изменится. Степень диссоциации при увеличении давления уменьшится в соответствии с принципом Ле Шателье (т. к. количество газов слева меньше, чем справа).

Разрыв связи в молекуле N_2O_4 – эндотермическая реакция, поэтому константа равновесия и степень диссоциации при увеличении температуры увеличатся в соответствии с принципом Ле Шателье.

2.



Исходное количество: n 0

Равновесное количество: $n(1-\alpha)$ $2n\alpha$ Всего моль: $n(1+\alpha)$

Равновесная мольная доля: $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ $\frac{2\alpha}{1+\alpha}$

Равновесное давление: $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$ $\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P$ P – общее давление.

$$n = 4,6 / 92 = 0,05 \text{ моль.}$$

$$K_P = \frac{P^2(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)}.$$

Общее давление $P = \frac{n(1+\alpha)RT}{V}$. Тогда

$$K_P = \frac{4\alpha^2 nRT}{(1-\alpha)V}$$

Подставляем величины в системе СИ (1 бар = 10^5 Па, 5 л = 0,005 м³):

$$0.142 \cdot 100000 = \frac{4 \cdot \alpha^2 \cdot 0.05 \cdot 8.31 \cdot 298}{(1-\alpha) \cdot 0.005},$$

откуда $\alpha = 0,314$.

Примечание: можно не переводить л в м³, если давление подставить в кПа (1 бар = 100 кПа):

$$0.142 \cdot 100 = \frac{4 \cdot \alpha^2 \cdot 0.05 \cdot 8.31 \cdot 298}{(1 - \alpha) \cdot 5}.$$

Общее давление:

$$P = \frac{n(1 + \alpha)RT}{V} = \frac{0.05 \cdot (1 + 0.314) \cdot 8.31 \cdot 298}{5} \approx 32,5 \text{ кПа} = 0,325 \text{ бар}$$

Мольные доли газов:

$$x(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 0,523, \quad x(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} = 0,477.$$

Парциальные давления газов:

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,523 \cdot P = 0,170 \text{ бар}, \quad P(\text{NO}_2) = 0,477 \cdot P = 0,155 \text{ бар}.$$

Средняя молярная масса смеси:

$$M = 0,523 \cdot 92 + 0,477 \cdot 46 = 70,0 \text{ г/моль}.$$

Плотность смеси: $\rho = 4,6 \text{ г} / 5 \text{ л} = 0,92 \text{ г/л}.$

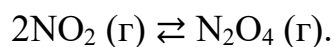
3. Давление N_2O_3 (г) в отсутствие диссоциации было бы равно:

$$P_0 = \frac{mRT}{MV} = \frac{15.7 \cdot 8.31 \cdot 306}{76 \cdot 1.25} = 420 \text{ кПа} = 4,2 \text{ бар}.$$

Парциальные давления газов после установления равновесия:



$$4,2 - x \qquad x \qquad x - y$$



$$x - y \qquad 0,5y$$

По условию $P(\text{NO}) = 3,5 \text{ бар}.$

Константа равновесия первой реакции

$$K_{P1} = \frac{P(\text{NO}) \cdot P(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_3)} = \frac{x \cdot (x - y)}{4,2 - x}$$

$$3.0 = \frac{x \cdot (x - y)}{4,2 - x} = \frac{3.5 \cdot (3.5 - y)}{4,2 - 3.5},$$

откуда $y = 2,9 \text{ бар}.$

Равновесные давления газов:

$$P(\text{N}_2\text{O}_3) = 4,2 - x = 0,7 \text{ бар},$$

$$P(\text{NO}_2) = x - y = 0,6 \text{ бар},$$

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,5y = 1,45 \text{ бар}.$$

Общее давление газов:

$$P(\text{общ}) = P(\text{N}_2\text{O}_3) + P(\text{NO}) + P(\text{NO}_2) + P(\text{N}_2\text{O}_4) = 6,25 \text{ бар}.$$

Константа равновесия второй реакции:

$$K_{P2} = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_4)}{P^2(\text{NO}_2)} = \frac{1.45}{0.6^2} = 4.0.$$

Система оценивания:

1	За правильное выражение α	4 балла
	Зависимость K_p и α от P : за правильный ответ с объяснением $2 \cdot 0.5 = 1$ балл, без объяснения 0 баллов	1 балл
	Зависимость K_p и α от T : за правильный ответ с объяснением $2 \cdot 0.5 = 1$ балл, без объяснения 0 баллов	1 балл
	Всего за п. 1	6 баллов
2	За правильный расчёт α	3 балла
	За правильный расчёт общего давления	1 балл
	За правильный расчёт парциальных давлений $1 + 1$ балл	2 балла
	За правильный расчёт средней молярной массы	1 балл
	За правильный расчёт плотности смеси	1 балл
	Всего за п. 2	8 баллов
3	За правильный расчёт парциальных давлений трёх газов по 1 баллу	3 балла
	За правильный расчёт общего давления	1 балл
	За правильный расчёт константы равновесия	2 балла
	Всего за п. 3	6 баллов
	Итого:	20 баллов

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Карнаухов Т. М.)

1. Судя по тому, что **X** растворяется в щелочи с образованием двух **X**-содержащих соединений, а продукты реакции при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ отличаются, скорее всего, это галоген. Кроме того, **X** – не фтор, так как фтор реагирует с **X**.

Вещества **E** и **F** – фториды элемента **X**. Так как **F** получается из **E** по реакции с 1 эквивалентом F_2 , то эти вещества отличаются на 2 атома фтора. Обозначим **E** как XF_n , тогда **F** – XF_{n+2} . Можно составить уравнение на изменение массы:

$$\frac{A_r(\text{X}) + 18,998n + 37,996}{A_r(\text{X}) + 18,998n} = 1,2776.$$

Его решение приводит к парам значений n и $M(\text{X})$:

n	1	2	3	4	5	6
$A_r(\text{X})$, г/моль	117,87	98,88	79,88	60,88	41,88	22,88
X	-	-	Br	-	-	Na?

Таким образом, элемент **X** – бром, простое вещество **X** – Br_2 , **E** – фторид брома (III) BrF_3 , **F** – фторид брома (V) BrF_5 . При взаимодействии брома со щелочью при комнатной температуре получается смесь бромида и бромата калия KBr (**A**) и KBrO_3 (**B**) и (реакция 1), а при низкой температуре (реакция 2) образуются гипобромит KBrO (**C**) и бромид KBr (**A**). Пропускание дифторида ксенона через водный раствор бромата калия приводит к образованию **D** – пербромата калия KBrO_4 (реакция 3). Из него можно получить вещество **A** – бромид калия – различными способами, например, разложением или реакцией с восстановителем (реакция 4). Действием KOH на пентафторид брома можно получить бромат калия (реакция 7).

При температуре выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ гипобромит натрия диспропорционирует на бромид и бромат калия (реакция 8).

Соединение **G** образуется при растворении золота в трифториде брома. На рисунке в окружении атома золота находятся 4 атома, причём два из них являются мостиковыми. Вокруг черного атома на различных расстояниях

также находятся 4 атома, из которых два также являются мостиковыми. Так как BrF_3 растворяет золото, а в состав соединения **G** (судя по рисунку в условии задания) входят атомы трёх сортов, следует предположить, что в окружении атомов золота и брома находятся атомы фтора, а состав соединения может быть представлен формулой AuBrF_6 или $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$ или даже $\text{BrF}_2[\text{AuF}_4]$, последнее не совсем соответствует изображённой структуре, однако в литературе такая форма записи встречается.

В соответствии с методом получения, вещество **H** может содержать атомы брома, сурьмы и фтора. Так как вещество **H** содержит два атома брома на формульную единицу, его молярная масса может быть легко рассчитана:

$$M_r(\text{H}) = 79,904 \cdot 2 / 0,1928 = 828,88 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса катиона (M) в 4,188 раза меньше массы аниона, можно составить уравнение:

$$M + M \cdot 4,188 = 828,88$$

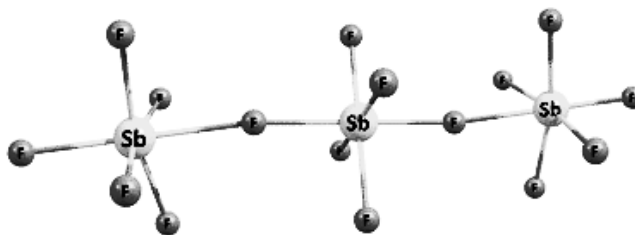
Откуда молярная масса катиона $M = 828,88 / 5,188 = 159,77 \text{ г/моль}$, что соответствует либо $[\text{SbF}_2]^{n+}$, либо $[\text{Br}_2]^{n+}$. На анион приходится $828,88 - 159,77 = 669,11 \text{ г/моль}$. В случае катиона $[\text{SbF}_2]^{n+}$ анион должен состоять только из атомов брома, однако молярная масса явно превышает молярную массу двух атомов брома. Поэтому подходит только катион $[\text{Br}_2]^{n+}$. В таком случае, анион состоит из атомов сурьмы и фтора. Пусть формула анионной комплексной частицы $[\text{Sb}_x\text{F}_y]^{5x-y}$ (заряд будет таким при условии, что сурьма не меняет степень окисления, тогда его молярная масса равна

$121,76 \cdot x + 18,998 \cdot y = 669,11$. Можно сделать перебор по количеству атомов сурьмы:

x	1	2	3	4	5
y	28,81	22,40	15,99	9,58	3,17
Заряд	-24	-12	-1	+10	+22

Как видим, хорошие целые значения x и y , а также наиболее адекватный (и, главное – отрицательный!) заряд аниона получается при $x = 3, y = 16$. Итого, формула **H** – $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$. Для сурьмы характерно координационное число 6,

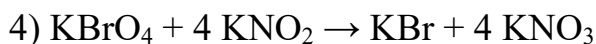
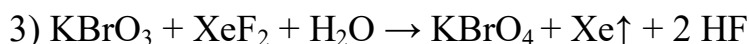
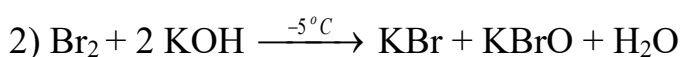
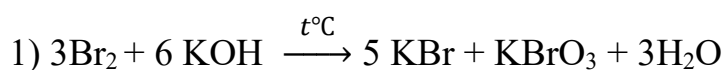
т.е. два из 16 атомов фтора должны быть мостиковыми, т.е. находиться в окружении пары атомов сурьмы:



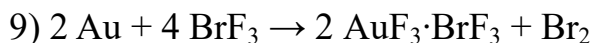
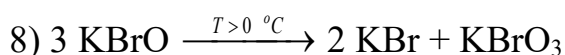
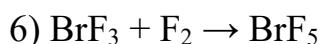
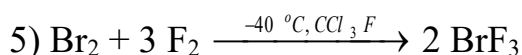
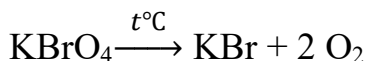
Итого, неизвестные вещества:

X	A	B	C	D	E	F	G	H
Br ₂	KBr	KBrO ₃	KBrO	KBrO ₄	BrF ₃	BrF ₅	AuBrF ₆ или AuF ₃ ·BrF ₃ или BrF ₂ [AuF ₄]	[Br ₂][Sb ₃ F ₁₆]

Уравнения реакций:



или реакция с другим восстановителем или разложение



Система оценивания:

1.	Вещества X, A- H по 1 баллу Структура аниона H (любое схематичное изображение, верно отражающее строение аниона) – 1 балл	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1- 10 по 1 баллу	10 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Романов А.С.)

1-2. Сначала рассчитаем формулы веществ **A** и **B**. Вещество **A**: судя по реакции с аммиачным раствором оксида серебра вещество **A** содержит альдегидную группу и к тому же является кристаллогидратом соли никеля. На роль аниона в таком случае хорошо подходит формиат-ион. Тогда вещество **A** это $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем число молекул воды в этом веществе:

$$M_r(\text{A}) = (2 + 2x)/0,0324 = 61,73(1 + x) = 149 + 18x.$$

Отсюда $x = 2$ и вещество **A** = $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выйти на формулу вещества **A** можно и несколько иначе. Сначала рассчитаем молярную массу вещества **A**:

$$M(\text{A}) = 12x/0,1297 = y/0,0324 \Rightarrow 92,5x = 30,86y.$$

Равенство выполняется при $x = 2$, $y = 6$. Получаем $M(\text{A}) = 185$ г/моль. Теперь предположим, что в состав вещества **A** входит 1 атом никеля и атомы кислорода (предположим, что других атомов в составе нет). Тогда можно рассчитать брутто-формулу вещества **A**: число атомов кислорода = $(185 - 24 - 6 - 59)/16 = 6$. В итоге формула **A** – $\text{NiC}_2\text{O}_6\text{H}_6$. Рассчитаем степень окисления углерода в этом веществе:

$$0 = 2\text{с.о.}(\text{C}) + 2 + 6 - 12 = 2\text{с.о.}(\text{C}) - 4 \Rightarrow \text{с.о.}(\text{C}) = +2.$$

Углерод в своих соединениях как правило имеет 4 ковалентные связи. Такая степень окисления возможна только в одном варианте, если углерод имеет 3 связи с кислородом и одну с водородом. Отсюда выходим на формиат-ион и вещество **A** – $\text{NiC}_2\text{O}_6\text{H}_6$.

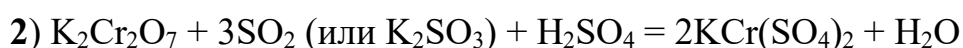
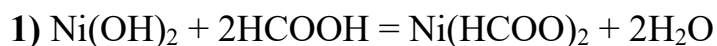
Теперь приступим к веществу **B**: это вещество является двойной солью и скорее всего содержит сульфат-ион, так как образует с катионом бария белый осадок. Двумя металлами из двойной соли скорее всего являются калий и хром, тогда формулу **B** можно записать как $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В ходе *реакции 5* сульфата бария образовалось $1,165/233 = 0,0050$ моль. Тогда можно найти молярную массу **2** и число молекул воды в кристаллогидрате: $M_r(\text{B}) = 50 \cdot 0,0250/0,0025 = 500$ г/моль, что практически соответствует наличию 12 молекул воды и вещество **B** – $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

При смешении красного с зеленым образуется желтый, красного с синим – пурпурный (фиолетовый или magenta), зеленого с синим – бирюзовый (сине-зеленый или cyan). Цвет хромокалиевых квасцов **B** весьма близок к

пурпурному, а цвет дигидрата формиата никеля очень похож на бирюзовый. Тогда последним цветом остается желтым, а единственным бинарным (не содержащим кислород) соединением свинца желтого цвета является его иодид, то есть $C = PbI_2$.

Уравнения реакций

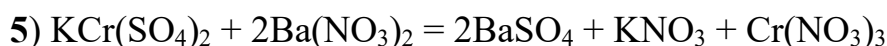
(отсутствие кристаллизационной воды в продуктах реакций не является ошибкой):



вместо KI допустим любой растворимый иодид, или HI



или NH_4HCO_3



3. X – железосодержащее вещество, которое реагирует с кислотами (с $HSCN$ и HCl). Реакция с роданид-ионом указывает на степень окисления железа +3, поэтому можно без расчетов понять, что $X = Fe(OH)_3$. Тогда по условию задачи о гексагидрате вещество **F** – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ вещество темно-коричневого цвета (или темно-оранжевого, но не желтого).

Далее рассчитаем формулу вещества **Z**: $M_r(Z) = 56x/0,4558 = 122,86x$, где x – число атомов железа в **Z**. Наименьшее целое x при котором молярная масса **Z** является практически целым числом это $x = 7$. Тогда $M_r(Z) = 860 \text{ г/моль}$. Поскольку **Z** является синим веществом, то можно предположить наличие цианид-ионов в составе **Z** (синий цвет наводит на мысль о берлинской лазури). Тогда количество цианид-ионов в **Z** = $(860 - 7 \cdot 56)/26 = 18$. Формулу **Z** можно записать как $Z = Fe_7(CN)_{18}$. Становится понятно, что часть атомов железа (n) находится в степени окисления +3, а другая часть в +2 (m). Вычислим эти части атомов железа:

$$3n + 2m = 18;$$

$$n + m = 7.$$

Единственным решением данной системы уравнений является пара $n = 4$,

$m = 3$. В итоге $Z = \text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$ (или любая другая запись, указывающая на количество атомов железа в разных степенях окисления).

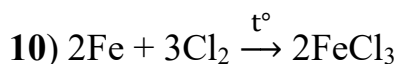
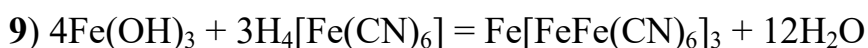
Теперь можно рассчитать состав вещества **Y**. Очевидно, что всё железо +2 берется именно из **Y**, так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ содержит железо только в степени окисления +3. В таком случае стехиометрический коэффициент перед **Y** в реакции получения **Z** равен 3: $M_r(\text{Y}) = 1/(1,327 \cdot 3/860) = 216 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции очевидно, что **Y** содержит 6 цианид-ионов и 1 атом железа, тогда на остаток приходится 4 г/моль, что соответствует $\text{Y} = \text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Осталось разгадать формулы веществ **D** и **E**. В расчете на 1 моль **Y** молярная масса вещества **E** равна $1,42 \cdot 216 = 307 \text{ г/моль}$. Тогда $307 - (216 - 4) = 95 \text{ г/моль}$ приходится на катионы, несущие заряд 4+. Нетрудно заметить, что это K^+ и Fe^{3+} , тогда вещество **E** – $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$, растворимая *берлинская лазурь* (вещество синего цвета).

Формулу вещества **D** рассчитать достаточно просто. По условию задачи на 9 молекул воды приходится 25,59 % массы вещества **D**, значит его молярная масса равна: $18 \cdot 9/0,2351 = 689 \text{ г/моль}$. Поскольку для $\text{Fe}(\text{III})$ наиболее характерно к.ч. 6, предположим, что в состав **D** входит шесть роданид-ионов в составе внутренней сферы комплексного соединения для реализации такой большой молярной массы. Тогда на остаток приходится $689 - 58 \cdot 6 = 341 \text{ г/моль}$, сразу учтем, что при наличии 6 роданид-ионов для электронейтральности потребуется 3 катиона натрия и один атом железа: $341 - 23 \cdot 3 - 56 = 216 \text{ г/моль}$. Остальная масса молекулы представлена 12 молекулами воды, тогда вещество **D** – $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллы кроваво-красного цвета.

Уравнения реакций

(отсутствие кристаллизационной воды в продуктах реакций не является ошибкой):

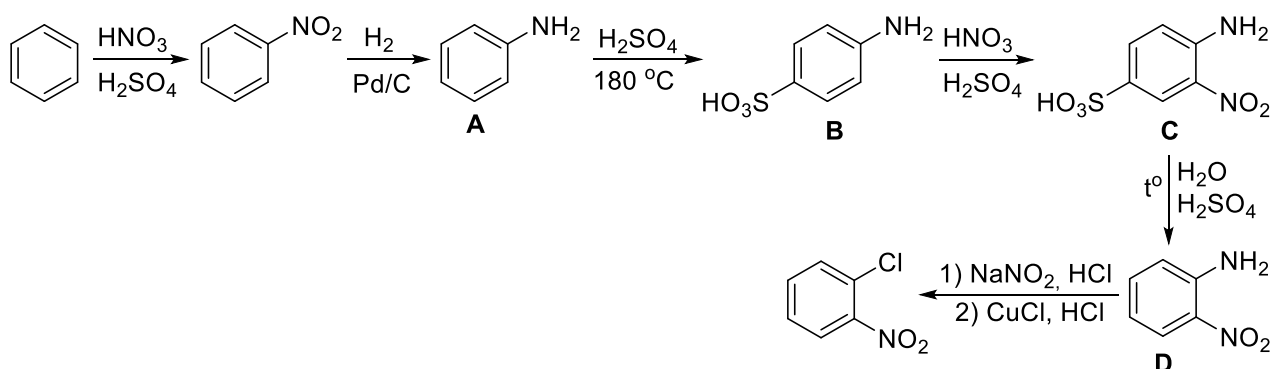


Система оценивания:

1.	Формулы веществ A , B , C – по 0,5 балла Расчет формулы вещества B – 1 балл Уравнения реакций [1-5] – по 1 баллу	1,5 балла 1 балл 5 баллов
2.	Верное указание пары цветов для смешения – по 0,5 балла	1,5 балла
3.	Формулы веществ D – F – по 0,5 балла Формулы веществ X , Y и Z – по 1 баллу Уравнения реакций [6–10] – по 1 баллу Верные цвета веществ 4 – 6 – по 0,5 балла	1,5 балла 3 балла 5 баллов 1,5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

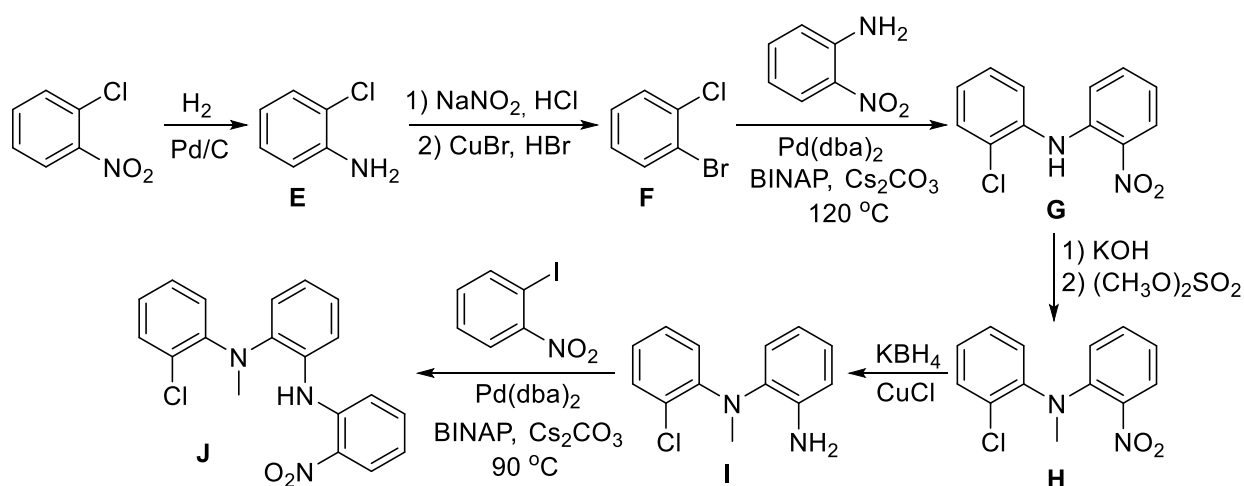
Решение задачи 11-3 (автор: Плодухин А.Ю.)

Первая стадия на схеме представляет собой реакцию нитрования бензола и последующее восстановление нитрогруппы до аминогруппы, что приводит к образованию анилина (**A**). Далее, вероятно, стадии $A \rightarrow B$ и $C \rightarrow D$ представляют собой постановку и снятие сульфогруппы, блокирующей *пара*-положение относительно аминогруппы (электрофильное сульфирование ароматических соединений обратимо), что позволяет (стадия $B \rightarrow C$) селективно ввести нитрогруппу в *орто*-положение. Превращение соединения **D** в *орто*-нитрохлорбензол представляет собой diazotирование ароматического амина с последующим замещением диазогруппы на хлор (реакция Зандмайера). Таким образом, **A** – анилин, **B** – сульфаниловая кислота, **C** – 4-амино-3-нитробензолсульфоновая кислота, **D** – *орто*-нитроанилин.



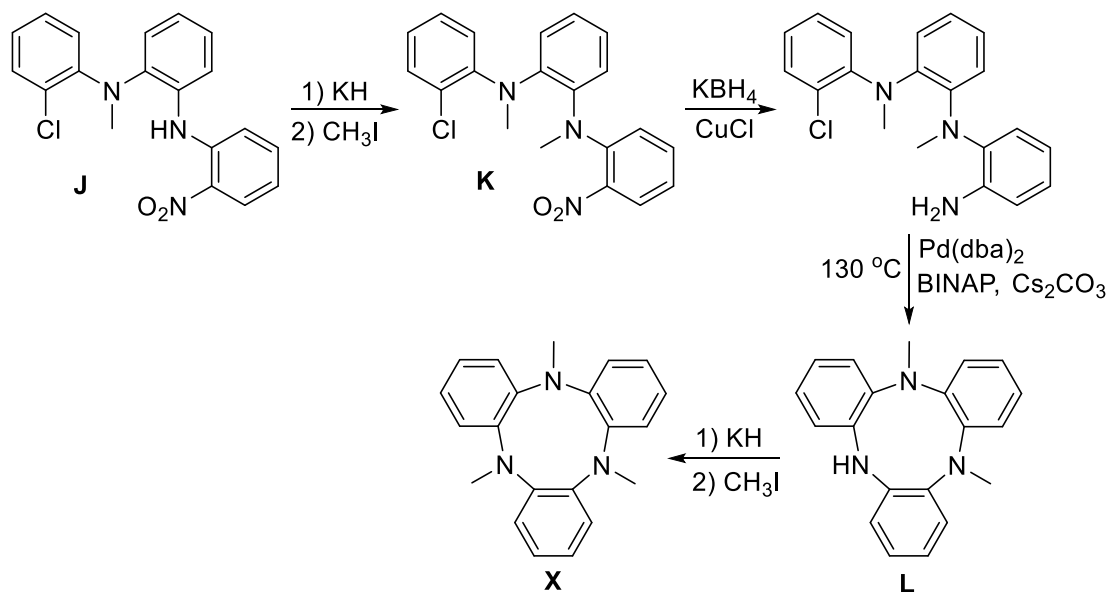
Перейдем к расшифровке второй части схемы. *Орто*-нитрохлорбензол восстанавливается водородом на палладиевом катализаторе до *орто*-хлоранилина **E**. Следующая стадия представляет собой diazotирование с последующим превращением полученной соли диазония в *орто*-

бромхлорбензол **F** по реакции Зандмайера. Далее, как следует из набора реагентов, происходит реакция аминирования по Бухвальду-Хартвигу, описанная в начале задачи. В ходе реакции может происходить замещение либо одного, либо обоих атомов галогена на ариламиновый фрагмент. Предположим замещение только одного атома. Тогда продукт **G** должен содержать 12 атомов углерода, откуда его молярная масса $M(\mathbf{G}) = 12,01 \cdot 12 / 0,58 = 248,5$ г/моль. Это соответствует замещению атома брома. Действительно, арилбромиды вступают в реакции кросс-сочетания быстрее, чем арилхлориды. Затем при обработке **G** щелочью происходит депротонирование вторичного атома азота с образованием высоконуклеофильного аниона R_2N^- . Под действием диметилсульфата происходит метилирование атома азота (по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$) с образованием продукта **H**. Следующая стадия является восстановлением нитрогруппы в аминогруппу, поскольку в реакции используется восстановитель KBH_4 , а условия превращения **I** $\rightarrow$ **J** соответствуют аминированию по Бухвальду-Хартвигу, для которого необходимо наличие аминогруппы в соединении **I**.



Последующие стадии фактически повторяют те, что использовались ранее в цепочке превращений: метилирование вторичного амина метилиодидом, восстановление нитрогруппы до аминогруппы и, наконец, аминирование по Бухвальду-Хартвигу, приводящее к замыканию цикла с образованием бензаннелированной тетрациклической системы с тремя атомами азота в цикле. Заключительная стадия – метилирование атома азота,

приводящее к соединению **X** с поворотной осью симметрии 3-го порядка и тремя плоскостями симметрии.



Литература: A. M. Panagopoulos, M. Zeller, D. P. Becker, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 7887–7892.

Система оценивания:

	Структурные формулы веществ A – L по 1.5 балла	18 баллов
	Структурная формула вещества X – 2 балла	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. При решении данной задачи можно пользоваться как минимум двумя различными подходами. Первый основан на знании промышленных методов получения распространённых соединений. Так, можно сходу распознать на схеме Вакер-процесс – получение ацетальдегида из этилена (**F** → **G**), а затем – уксусной кислоты из ацетальдегида (**G** → **H**), а также основные реакции соединений ароматического ряда (характерные условия бромирования **B**, который получают из газа **A**, имеющего плотность меньше, чем у воздуха – это явно указывает на ацетилен и получаемый из него бензол). Далее цепочку превращений можно решать «как обычно».

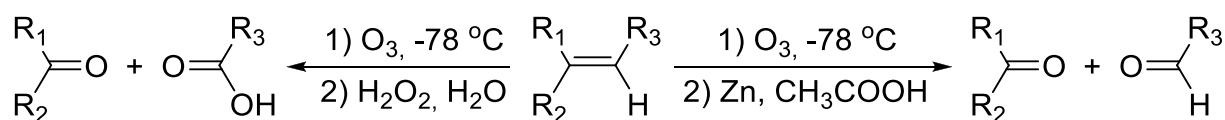
Второй подход основан на решении через расчёт состава алкена **Y** и продуктов его озонлиза. Этот подход чуть сложнее, но надёжнее. Далее в

решении представлен именно такой путь.

Установим простейшую формулу алкена **Y**:

$$M_r(\mathbf{Y}) = \frac{12,01n \text{ г/моль}}{0,9083} = 13,22n \text{ г/моль}.$$

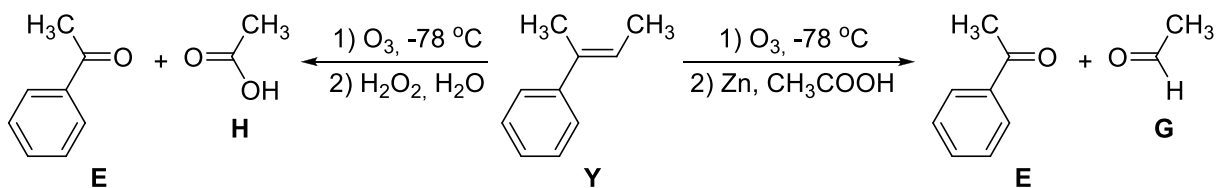
Ясно, что необходимо рассматривать случаи, когда n кратны пяти, иначе $M_r(\mathbf{Y})$ будет сильно отличаться от целой. Тогда эмпирическая формула **Y** – $(\text{C}_5\text{H}_6)_k$. Оставим пока вопрос о точном значении k открытым и проанализируем возможные продукты озонлиза алкена. Обработка озонидов цинковой пылью в уксусной кислоте приводит исключительно к карбонильным соединениям, а обработка пероксидом водорода может привести к кислотам (если один из заместителей при двойной связи является атомом водорода), что проиллюстрировано на схеме ниже.



Поскольку соединение **E** образуется при обоих вариантах обработки озонида, то это кетон, **G** – альдегид, а **H** – соответствующая карбоновая кислота. При получении **I** из **H**, по-видимому, происходит хлорирование карбоновой кислоты с последующей этерификацией этиловым спиртом. Продукт взаимодействия **E** с **I** содержит всего 12 атомов углерода (2 из которых, вероятно, пришли из этильной группы в составе сложного эфира **I**). Тогда **E** и **G** должны были исходно содержать в сумме 10 атомов углерода, тогда $k = 2$ и брутто-формула **Y** – $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$.

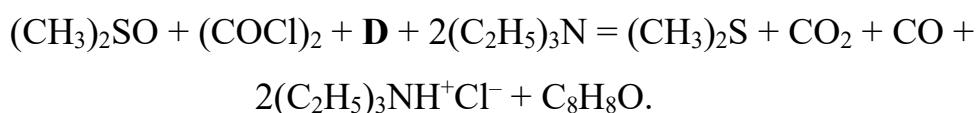
Такая большая степень ненасыщенности для обычных алкенов не характерна. Тогда можно предполагать, что один из заместителей $\text{R}_1\text{--R}_3$ является фенилом C_6H_5 (тем более, что фенильная группа изображена в составе частично открытой структуры **M**). За вычетом двух атомов углерода, связанных двойной связью, заместителя $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ и атома водорода, остаётся фрагмент C_2H_6 , что соответствует двум метильным группам (вариант $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ отвергается, поскольку только один из заместителей при двойной связи является атомом водорода). Поскольку **Y** является *E*-изомером, то метильные

группы в нём находятся при разных атомах углерода. Продуктами озонлиза **Y** являются ацетофенон **E**, ацетальдегид **G** и уксусная кислота **H**.

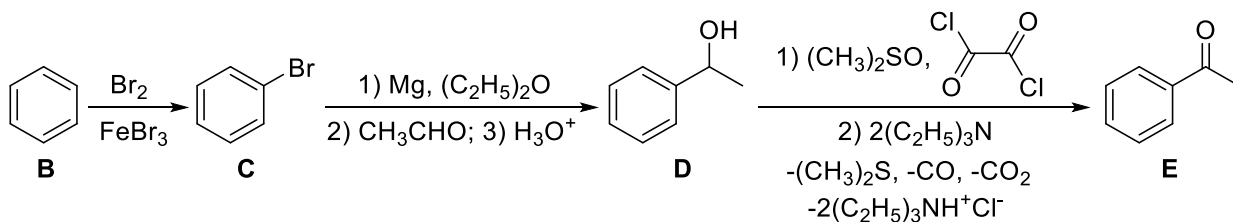


Поскольку **E** представляет собой ацетофенон, можно предположить, что исходное соединение **B** включало бензольное кольцо. Можно также «раскрутить» цепочку превращений с конца в начало – такой подход называется «ретросинтезом». Так и сделаем.

Реакция **D** с диметилсульфоксидом и оксалилхлоридом не очевидна; для понимания происходящего запишем элементный баланс между реагентами и продуктами (фактически, уравнение реакции), чтобы найти брутто-формулу вещества **D**:

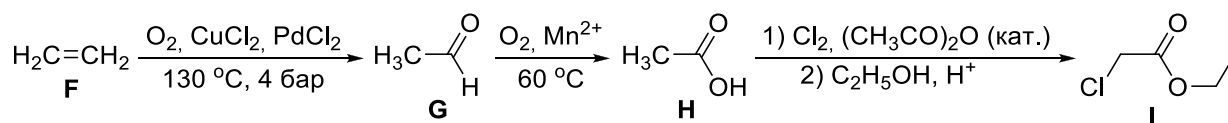


Отсюда видно, что **D** – $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$; таким образом превращение $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E}$ представляет собой окисление. Единственный разумный вариант, что **D** – это 1-фенилэтанол-1. Так как он образуется при добавлении ацетальдегида к реактиву Гриньяра, можно понять, что реактив Гриньяра – это фенилмагнийбромид, откуда ясно, что **C** – бромбензол и **B** – бензол. Тогда конечный вид верхней части цепочки превращений:

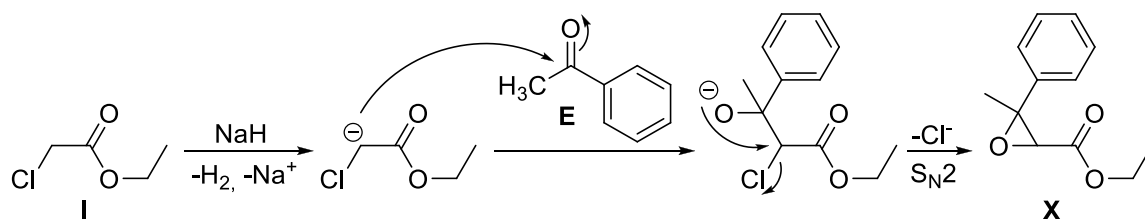


Представленный на схеме метод получения ацетальдегида **G** называется «Вакер-процессом», исходным веществом в этом случае выступает этилен **F**. Далее в присутствии солей марганца(II) при небольшом нагревании проводят окисление ацетальдегида **G** до уксусной кислоты **H**, которую затем подвергают каталитическому хлорированию по α -положению (об однократности

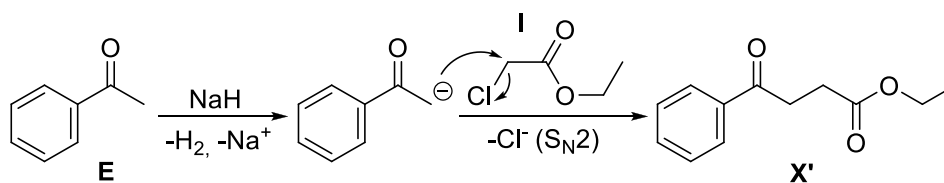
хлорирования можно судить по приведённой в условии массовой доле хлора в веществе **I**), а затем подвергают этерификации с образованием этилхлорацетата **I**.



Финальной стадией, в ходе которой ацетофенон и этилхлорацетат образуют продукт **X**, является реакция Дарзана. Она не общеизвестна, поэтому рассмотрим разницу в брутто-составе: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} + \text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{HCl}$ – таким образом, скорее всего реакция прошла по α -положению в составе **I**. Так как реакция протекает под действием основания (гидрида натрия), то сначала происходит депротонирование либо хлорметильной группы, либо метильной группы ацетофенона. Рассмотрим первый вариант. Образовавшийся карбанион атакует атом углерода карбонильной группы в составе ацетофенона с образованием интермедиата, в котором происходит внутримолекулярное $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение хлорид-иона с образованием продукта **X**. Как видно, альдегидом **X** не является (к этому отсылает эпиграф данной задачи, а также описанная в п. 2 схожесть **X** с другими соединениями, тривиальные названия которых не соответствуют их составу).

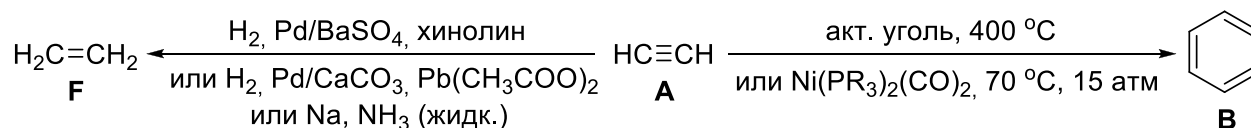


Рассмотрим второй вариант. Атака аниона, полученного при депротонировании ацетофенона, по карбоксиэтильной группе этилхлорацетата не подходит, так как в этом случае продукт будет содержать меньше атомов углерода из-за последующего отщепления этоксильного фрагмента. Другой возможный путь превращения – $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение этим анионом хлорид-иона в этилхлорацетате – приводит к веществу **X'** с той же брутто-формулой, что и **X**:



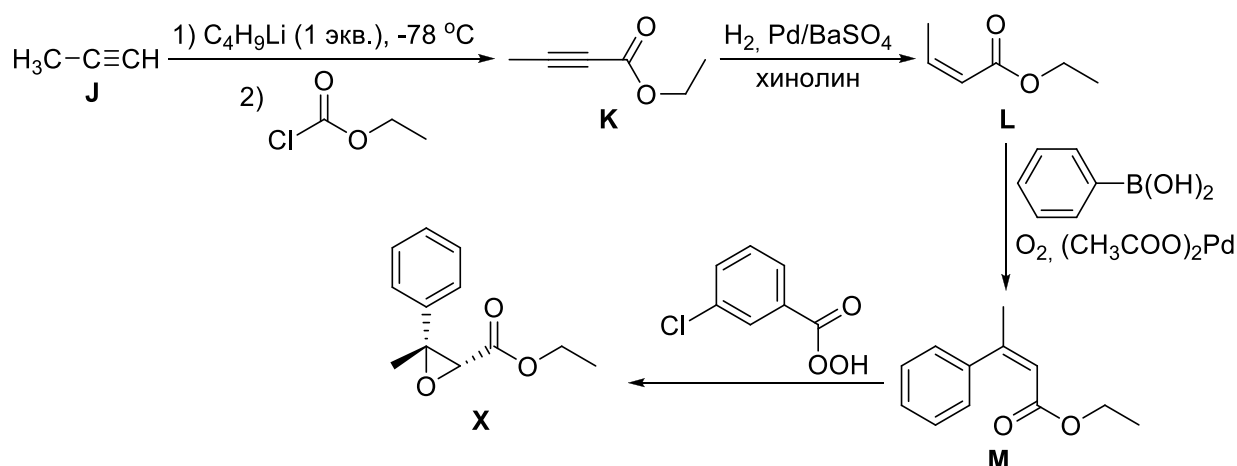
Вещество **X'**, хоть и подходит под брутто-формулу, можно получить из бензола гораздо более простым путём – ацилированием бензола янтарным ангидридом по Фриделю-Крафтсу, получением хлорангидрида, а затем его обработкой спиртом. Простота получения по другому методу, хоть и делает этот вариант более сомнительным, не является полноценным основанием для исключения данной формулы. Для честной проверки рассмотрим, какая из предполагаемых структур (**X** или **X'**) может быть получена альтернативным методом синтеза из **J**.

Определим простейшие гомологи **A** и **J**. Так как из **A** в одну стадию можно получить и бензол, и этилен, не остаётся сомнений, что это ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Варианты условий проведения реакций (для ответа достаточно указать по одному варианту, точное указание температуры и давления для реакции **A** → **B** не требуется):



Ближайший гомолог ацетилена **J** – пропин $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. При действии на пропин 1 эквивалента *n*-бутиллития, сильного основания, происходит образование соли алкина, которая затем замещает атом хлора в этилхлорформиате с образованием соединения **K**. Его гидрирование на отравленном катализаторе приводит к получению вещества **L**. Следующая стадия является реакцией кросс-сочетания между алкеном **L** и фенилбороновой кислотой. При этом возможно образование двух изомерных продуктов, отличающихся расположением фенильной группы при двойной связи. Размещение фенильной группы при α-атоме углерода относительно карбоксиэтильной группы не приведёт нас ни к одному из полученных ранее вариантов строения **X**. Отсюда однозначно устанавливается структурная

формула продукта **M**, который под действием органической надкислоты можно превратить в эпоксид **X** ранее установленного строения (реакция Прилежаева).



Почему же **X** называется «земляничным альдегидом», хотя это вовсе не альдегид? Дело в том, что из-за несовершенных методов анализа в XIX веке по результатам экспериментов были сделаны неверные выводы относительно класса **X**. Скорее всего это произошло, поскольку в водном растворе эпоксидная группа в составе **X** раскрывается с образованием вицинального диола. Гидроксильная группа в α -положении к карбоксильной группе подвержена различным реакциям окисления, которые могут быть нехарактерными для обычных спиртов, а более характерными для альдегидов – отсюда и могла возникнуть путаница.

2. Связь между упомянутыми химически непохожими друг на друга веществами заключается в том, что их тривиальные названия не отражают их состав или строение (земляничный альдегид, к примеру, не является альдегидом).

Кальцинированная сода – Na_2CO_3 , не содержит кальция; её получают прокаливанием кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а термин кальцинирование обозначает «прокаливание».

Серный эфир – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, также не содержит серы; носит такое название, поскольку при его получении используется концентрированная серная кислота.

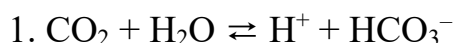
Карбонильное железо – **Fe**, не содержит ни углерода, ни карбонильных групп; так называют высокочистое железо, получаемое при разложении

пентакарбонилжелеза $\text{Fe}(\text{CO})_5$, по классу соединения-прекурсора.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – L, X и Y – по 1 баллу (для соединения X стереохимия не оценивается) Строение заместителей R_1 и R_2 в составе M – по 0,5 балла Условия протекания реакций A → B и A → F – по 1 баллу	14 баллов 1 балл 2 балла
2.	Формулы веществ и причины названий – по 0,5 балла	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

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



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C(\text{CO}_2)}.$$

Равновесная концентрация CO_2 в водном растворе практически равна исходной, потому что угольная кислота – очень слабый электролит. Исходная концентрация пропорциональна давлению CO_2 . А давление, по закону Дальтона, пропорционально мольной доле $x(\text{CO}_2)$. Отсюда следует, что

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}C(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{P(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{x(\text{CO}_2)},$$

$$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = \sqrt{\frac{x_2(\text{CO}_2)}{x_1(\text{CO}_2)}} = \sqrt{\frac{5}{4}},$$

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \lg \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \lg \sqrt{\frac{4}{5}} = \frac{1}{2} \lg \frac{4}{5} = -0.048 \approx -0.05.$$

pH уменьшится всего на 0,05, однако в глобальном масштабе даже такое небольшое изменение кислотности может привести к серьезным изменениям в природных экосистемах.

2. а) Запишем формулу цеолита, выделив в явном виде диоксид кремния: $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{O}_{2x}(\text{SiO}_2)_y$. Составим пропорцию для массовых долей:

$$xM(\text{NaAlO}_2) \sim 38,3 \%$$

$$yM(\text{SiO}_2) \sim 61,7 \%$$

$$y/x = 61,7 \cdot 82 / (38,3 \cdot 60) = 2,20 = 11/5.$$

Формула цеолита: $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$, или $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2$.

б) Возьмем 1 моль $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$ массой 1070 г и заместим x моль ионов Na^+ на $x/2$ моль ионов Ca^{2+} , получим цеолит массой $1070 \cdot 0,9888 = 1058$ г.

$$1070 - 23x + 40 \cdot x/2 = 1058,$$

$$x = 4.$$

Заместилось $4/5$, или 80 % ионов Na^+ .

3. Составим систему двух уравнений для адсорбции CO_2 при разных давлениях:

$$\begin{cases} 2.4 = n_{\max} \frac{10K}{1+10K} \\ 3.6 = n_{\max} \frac{30K}{1+30K} \end{cases}$$

Решая систему (например, поделив второе уравнение на первое), находим:
 $K = 0,1 \text{ кПа}^{-1}$, $n_{\max} = 4,8 \text{ ммоль/г цеолита} = 4,8 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{кг цеолита}$.

Минимальная масса соответствует максимальному насыщению цеолита углекислым газом при большом давлении последнего. Расчет – через $n_{\max}$.

$$m(\text{цеолита на 1 кг } \text{CO}_2) = 1000 / (44 \cdot 4,8) = 4,7 \text{ кг.}$$

4. а) Скорость любого процесса, в том числе и адсорбции, увеличивается с ростом температуры (исключения очень редки). Если бы структура менялась при нагревании, как, например, происходит с белками, скорость могла бы уменьшаться, но, по условию, этого не происходит.

б) Адсорбция идет с выделением теплоты, поэтому константа равновесия адсорбции K уменьшается с ростом температуры и, следовательно, уменьшается количество адсорбированного газа $n_{\text{адс}}$ ($KP/(1+KP)$ – убывающая функция K при $P = \text{const}$).

в) При большом давлении, $P \gg 1/K$, $n_{\text{адс}} \rightarrow n_{\max}$, которое не зависит от K и, следовательно, не зависит от температуры.

Ответ.

1. pH уменьшится на 0,05.

2. а) $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$; б) 80 %.

3. 4,7 кг цеолита.

4. а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится.

Система оценивания:

1.	Связь рН с концентрацией – 1 балл Утверждение, что рН уменьшается – 1 балл Расчет отношения концентраций $[H^+]$ – 1 балл Значение ΔpH – 2 балла	5 баллов
2.	а) Общая формула цеолита, отражающая равенство Na и Al, а также электронейтральность цеолита – 1 балл Уравнение для массовой доли SiO_2 – 1 балл Правильная формула цеолита – 1 балл. б) Правильный ответ – 2 балла.	5 баллов
3.	Система уравнений – 2 балла Расчет n_{max} – 2 балла Расчет массы – 1 балл (Если масса рассчитана по адсорбции не при максимальном давлении, а при любом другом, например, 10 кПа или 30 кПа – 2 балла из 5)	5 баллов
4.	а) 1 балл с обоснованием, 0 баллов без обоснования б) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования (из них 1 балл – за уменьшение K при нагревании) в) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования (из них 1 балл – за идею о том, что n_{max} не зависит от K)	5 баллов
	ИТОГО: 20 баллов	