

МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ УЧАСТНИКАМИ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ПО ХИМИИ

Москва 2018

Оглавление

Решение заданий первого тура	4
Девятый класс	4
<i>Решение задачи 9-1 (автор: Серяков С.А.).....</i>	<i>4</i>
<i>Решение задачи 9-2 (автор: Долженко В.Д.)</i>	<i>6</i>
<i>Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.).....</i>	<i>8</i>
<i>Решение задачи 9-4 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.).....</i>	<i>11</i>
<i>Решение задачи 9-5 (автор: Еремин В.В.).....</i>	<i>13</i>
Десятый класс	15
<i>Решение задачи 10-1 (автор: Эшмаков Р.С.).....</i>	<i>15</i>
<i>Решение задачи 10-2 (автор: Романов А.С.).....</i>	<i>18</i>
<i>Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.).....</i>	<i>21</i>
<i>Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.).....</i>	<i>25</i>
<i>Решение задачи 10-5 (автор: Каргов С.И.).....</i>	<i>27</i>
Одиннадцатый класс	30
<i>Решение задачи 11-1 (авторы: Трофимов И.А., Долженко В.Д.).....</i>	<i>30</i>
<i>Решение задачи 11-2 (автор: Беззубов С.И.).....</i>	<i>34</i>
<i>Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.).....</i>	<i>37</i>
<i>Решение задачи 11-4 (автор: Швед А.М.)</i>	<i>40</i>
<i>Решение задачи 11-5 (автор: Еремин В.В.)</i>	<i>43</i>
Решение заданий второго тура	45
Неорганическая химия.....	45
<i>Решение задачи 1 (автор: Серяков С.А.).....</i>	<i>45</i>
<i>Решение задачи 2 (авторы: Андреев М.Н., Дроздов А.А.)</i>	<i>48</i>
<i>Решение задачи 3 (автор: Андреев М.Н., Дроздов А.А.)</i>	<i>50</i>
<i>Решение задачи 4 (автор: Курамышин Б.К.).....</i>	<i>52</i>
<i>Решение задачи 5 (автор: Сальников О.Г., Ильин М.А.).....</i>	<i>56</i>
<i>Решение задачи 6 (авторы: Курамышин Б.К., Долженко В.Д.).....</i>	<i>61</i>
<i>Решение задачи 7 (автор: Швед А.М.)</i>	<i>65</i>
<i>Решение задачи 8 (автор: Беззубов С.И.).....</i>	<i>70</i>

Органическая химия.....	74
<i>Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.).....</i>	<i>74</i>
<i>Решение задачи 2 (автор: Сальников О.Г.)</i>	<i>77</i>
<i>Решение задачи 3 (автор: Трофимов И.А.)</i>	<i>81</i>
Химия и жизнь	85
<i>Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)</i>	<i>85</i>
<i>Решение задачи 2 (автор: Дихтяр Ю.Ю., Бачева А.В.).....</i>	<i>88</i>
Физическая химия	91
<i>Решение задачи 1 (автор: Курамышин Б.К.)</i>	<i>91</i>
<i>Решение задачи 2 (автор: Курамышин Б.К.)</i>	<i>94</i>
<i>Решение задачи 3 (автор: Зима А.М.).....</i>	<i>98</i>
<i>Решение задачи 4 (автор: Седов И.А.)</i>	<i>103</i>
Решения экспериментального тура.....	106
Девятый класс (Авторы: Попова Н.Р., Ивахнов А.Д., Хабаров Ю.Г.)	106
Десятый класс (Авторы: Попова Н.Р., Ивахнов А.Д., Хабаров Ю.Г.)	108
Одиннадцатый класс (Авторы: Попова Н.Р., Ивахнов А.Д., Хабаров Ю.Г.) ...	111

Решение заданий первого тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Серяков С.А.)

1. Поскольку нитрат-ион не осаждает ионы металлов из соли **X**, можно предположить, что анион R^{n-} соли **X** дает осадок и с барием ($Ba_nR_2\downarrow$), и с серебром ($Ag_nR\downarrow$). Определим молярную массу M_1 аниона, исходя из того, что количество (моль) осажденного аниона одинаково:

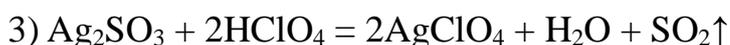
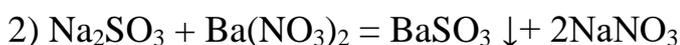
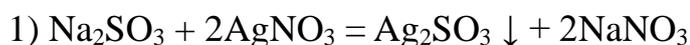
$$v_0(R^{n-}) = 2 \cdot 0.4306 / (137 \cdot n + 2 \cdot M_1) = 0.5873 / (108 \cdot n + M_1)$$

$M_1 = 40.05 \cdot n$, что дает возможные значения молярных масс аниона:

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$M(\text{аниона}), \text{ г/моль}$	40.05	80.1	120.15	160.2

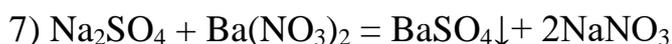
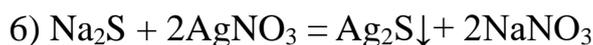
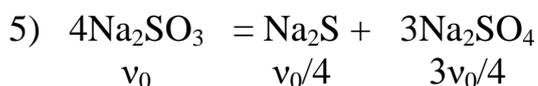
Согласно условию задачи соль присутствует на полках большинства лабораторий и при обработке её кислотой выделяется газ. Также известно, что анион данной соли образует нерастворимые соли с катионами бария и серебра. В большинстве лабораторий могут присутствовать соли из «таблицы растворимости» (см. обложку брошюры), среди которых при обработке соли данного аниона кислотой выделяется газ из S^{2-} ($M = 32$ г/моль, газ H_2S), NO_2^- ($M = 46$ г/моль, газ NO), CO_3^{2-} ($M = 60$ г/моль, газ CO_2), SO_3^{2-} ($M = 80$ г/моль, газ SO_2), $S_2O_3^{2-}$ ($M = 112$ г/моль, газ SO_2). Заключаем, что условию удовлетворяет сульфит-ион SO_3^{2-} ($n = 2$, $M = 80$ г/моль). Количество сульфита серебра, $v_0 = 0.5873 / (108 \cdot 2 + 80) = 1.984 \cdot 10^{-3}$ моль. Определим молярную массу соли **X** и катион, входящий в её состав, не забывая о том, что берется половина навески **X**: $M_x = 0.2500 / 1.984 \cdot 10^{-3} = 126$ г/моль. Хорошо растворимы в воде сульфиты одновалентных катионов. В таком случае на катион приходится $2 \cdot M(\text{Me}) = 126 - 80 = 46$ г/моль, что соответствует двум молям натрия $M(\text{Me}) = 23$ г/моль. **X** = Na_2SO_3 .

Составим уравнения реакций первой серии опытов:





Прокаливание Na_2SO_3 протекает аналогично разложению бертолетовой соли (без катализатора), неметалл (S^{+4}) диспропорционирует до минимальной (S^{2-}) и максимальной (S^{+6}) степеней окисления, а неизменность массы навески свидетельствует об отсутствии выделения газа:



Из серии опытов 2 следует, что:

Вещества Ag_2S и BaSO_4 не растворяются в HClO_4 . Значит, в опыте 2 остаются нерастворимыми в HClO_4 0.0836 г Ag_2S и 0.2358 г BaSO_4

Т.е. часть сульфита натрия не подверглась разложению и $m_1 = m(\text{Ag}_2\text{S}) + m(\text{Ag}_2\text{SO}_3)$, а $m_2 = m(\text{BaSO}_4) + m(\text{BaSO}_3)$

$$v_1(\text{BaSO}_4) = 0.2358/233 = 1.012 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v_2(\text{Ag}_2\text{S}) = 0.0836/248 = 3.371 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Вычислим степень разложения вещества **X** при прокаливании:

$$\alpha \text{ по } \text{Ag}_2\text{S} = \frac{v_2}{v_0/4} = \frac{4v_2}{v_0} = \frac{4 \cdot 3,371 \cdot 10^{-4}}{1,984 \cdot 10^{-3}} = 0,68 = 68\%$$

$$\alpha \text{ по } \text{BaSO}_4 = \frac{v_1}{3v_0/4} = \frac{4v_1}{3v_0} = \frac{4 \cdot 1,012 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 1,984 \cdot 10^{-3}} = 0,68 = 68\%$$

На основании совпадения результатов вычислений можно сделать вывод, что растворы были достаточно разбавленными и малорастворимый сульфат серебра не осаждался.

3. Осадок, образовавшийся во второй серии опытов под действием AgNO_3 содержит $v_0 \cdot (1 - \alpha)$ моль сульфита серебра и 0.0836 г сульфида. $m(\text{Ag}_2\text{SO}_3) = 1.984 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 0.68) \cdot 296 = 0.188$ г, теперь рассчитаем $m_1 = 0.0836 + 0.188 = \mathbf{0.2716}$ г.

Осадок, полученный действием $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ во второй серии опытов содержит $v_0 \cdot (1 - \alpha)$ моль BaSO_3 и сульфат бария массой 0.2358 г. $m_2 = 0.2358 + 1.984 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 0.68) \cdot 217 = \mathbf{0.3736}$ г.

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Верная формула X и 7 верных реакций, по 1.5 балла | 12 баллов |
| 2. Степень превращения по данным таблицы | 2 балла |
| 3. Массы m_1 и m_2 , по 3 балла | 6 баллов |

ИТОГО 20 баллов

Решение задачи 9-2 (автор: Долженко В.Д.)

1. Газообразных простых веществ не так много, а находящихся в одной группе только фтор и хлор. Хлор имеет более высокую температуру кипения, значит $X_2 = F_2$, а $Y_2 = Cl_2$.

При взаимодействии F_2 и Cl_2 образуются ClF , ClF_3 и ClF_5 . Состав можно вычислить, воспользовавшись данными о массовой доле хлора в данных соединениях.

$$\text{Для } ClF_n \quad \omega(Cl) = \frac{35.453}{35.453 + 18.998 \cdot n}$$
$$n = \frac{35.453}{18.998} \cdot \frac{1 - \omega(Cl)}{\omega(Cl)} = 1.866 \cdot \frac{1 - \omega(Cl)}{\omega(Cl)}$$

	А	Б	В
$\omega(Cl), \%$	65.11	38.35	27.18
n	1	3	5
	ClF	ClF₃	ClF₅

2. Для получения ClF_5 согласно условию задачи требуются жесткие условия (высокое давление), поэтому можно предположить, что в условиях п.2 образуются ClF и ClF_3 . Судя по температурам кипения веществ, в первой ловушке при самой высокой температуре ($-70^\circ C$) конденсируется ClF_3 , при $-150^\circ C$ ClF .

3. В условии задачи даны потоки и время проведения реакции, что позволяет вычислить массы исходных веществ, вступивших в реакцию. Сначала вычислим молярный объем при $-34^\circ C$:

$$V_M = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 239\text{К}}{101.325 \text{кПа}} = 19.61 \text{ л}$$

Теперь можно вычислить кол-ва веществ, вступивших в реакцию:

$$v(\text{Cl}_2) = \frac{0.8 \frac{\text{л}}{\text{ч}}}{19.61 \text{л}} \cdot 8 \text{ч} = 0.326 \text{ моль}$$

$$v(\text{F}_2) = \frac{1.2 \frac{\text{л}}{\text{ч}}}{19.61 \text{л}} \cdot 8 \text{ч} = 0.490 \text{ моль}$$

$$m(\text{ClF}) = 19.0 \text{мл} \cdot 1.62 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 30.78 \text{ г};$$

$$v(\text{ClF}) = 30.78 \text{ г} / 54.45 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0.5653 \text{ моль}$$

$$v(\text{ClF}_3) = 4.5 \text{мл} \cdot 1.83 \frac{\text{г}}{\text{мл}} / 92.45 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0.0891 \text{ моль}$$

$$v(\text{ClF}_3) + v(\text{ClF}) = 0.6544 \text{ моль}$$

что в 2 раза больше, чем $v(\text{Cl}_2)$.

Избыток фтора составляет:

$$\begin{aligned} v(\text{F}_{2(\text{изб})}) &= v(\text{F}_2) - \frac{1}{2}(v(\text{ClF}) + 3 \cdot v(\text{ClF}_3)) = \\ &= 0.490 - \frac{1}{2}(0.5653 + 3 \cdot 0.0891) = 0.0737 \text{ моль} \end{aligned}$$

$$m(\text{F}_{2(\text{изб})}) = v(\text{F}_{2(\text{изб})}) \cdot M(\text{F}_2) = 2.80 \text{ г}$$

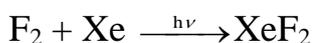
То, что фтор находится в избытке, можно понять из температуры третьей ловушки, т. к. только для конденсации фтора требуется столь низкая температура.

Воздух состоит из двух основных компонентов: азота и кислорода. Кроме того, в воздухе содержатся инертные газы, углекислый газ. При указанных условиях углекислый газ – твердое вещество.

Фтор реагирует с кислородом в тлеющем разряде:



Кроме этого, фтор реагирует с ксеноном под действием УФ света:



4. Избыток F_2 можно отогнать в вакууме, т. к. у него гораздо более низкая температура кипения.

5. При реакции с гидроксидом натрия образуются фторид натрия и натриевая соль соответствующей кислоты хлора:



Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Каждое из веществ X₂ , Y₂ , A , B и B по 2 балла | 10 баллов |
| 2. Верное определение каждого из веществ по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Верное указание на F ₂ – 1 балл | 4 балла |
| Расчет массы фтора – 2 балла | |
| Любое из приведенных уравнений – 1 балл | |
| 4. Очистка ClF ₅ от F ₂ | 1 балл |
| 5. Уравнения реакций фторидов хлора с щелочью | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.)

Вещество **X** впервые получено в 2013 году под давлением 150 000 атмосфер и при температуре около 2000 °C¹.

1. Определим молярные массы веществ $M = 22.4 \cdot \rho$:

Продукт гидролиза	X₁	Y₁	Z₁
<i>M</i> , г/моль	15.99	26.01	40.01

По условию, при гидролизе образуется нерастворимое в воде и щелочах вещество (вероятно гидроксид металла) и различные газообразные вещества. Для определенности предположим, что **B** – металл, **A** – неметалл. Тогда в результате гидролиза анион, состоящий только из атомов **A** превращается в газообразное вещество, состоящее из атомов **A** и водорода. Вещество **X₁** не может содержать больше 1 атома **A**, поскольку элементы, способные проявлять отрицательную степень окисления в соединениях с водородом имеют $M > 8$ г/моль. Поэтому $M(\text{A}) = 16 - 1 \cdot n$, где n – валентность элемента **A** в соединении.

¹ Kurakevych O.O., Strobel T.A., Kim D.Y. and Cody G.D., *Synthesis of Mg₂C: A Magnesium Methanide* // *Angew. Comm. Int. Ed.*, 2013, V. 52, pp.8930-8933, doi: 10.1002/anie.201303463.

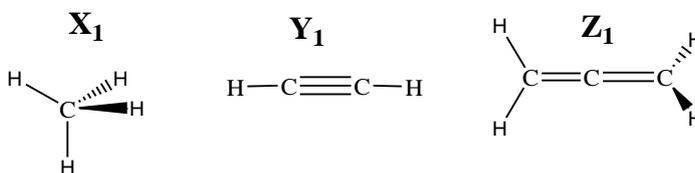
$n = 2$ дает $M = 14$ (азот), что не подходит по валентности, поэтому $n = 4$, $M = 12$ (**A** – углерод) и $X_1 = CH_4$ – метан. Следовательно, Y_1 , Z_1 и Z_2 – углеводороды.

Пусть $Y_1 = C_pH_q$, откуда из $12p + 1q = 26$ находим $p = 2$, $q = 2$. $Y_1 = C_2H_2$ ацетилен, $Z_1 = C_mH_n$, откуда $12m + 1n = 40$, находим $m = 3$, $n = 4$. Состав $Z_1 = C_3H_4$, равноценность связей **B** – **A** возможна в том случае, если в продукте гидролиза все атомы Н равноценны $H_2C=C=CH_2$ – Z_1 .

Состав $Z_2 = C_xH_y$ определим из пропорции

$$C : H = \frac{wC}{12} : \frac{wH}{1} = \frac{(100\% - 16.67\%)}{12} : \frac{16.67\%}{1} = 6.944 : 16.67 = 1 : 2.4 = 5 : 12 \Rightarrow$$

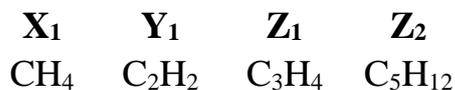
$Z_2 = C_5H_{12}$. Структурные формулы веществ:



2. Неизменность степени окисления атомов **A** при гидролизе свидетельствует, о том, что валентность аниона в составе исходных веществ совпадает с числом атомов водорода в соответствующем продукте гидролиза. X_1 образовался из аниона C^{4-} , Y_1 из C_2^{2-} , а Z_1 из C_3^{4-} .

Определим вещество, в составе которого массовые доли элементов одинаковы. Поскольку **B** принадлежит к главной подгруппе, то состав вещества **X**: $B_4^{a+}(C^{4-})_a$, предположим что массовые доли одинаковы именно в составе этого вещества, тогда $M(B) = 12a/4 = 3a$ г/моль (где a - заряд катиона металла). Бериллий (9 г/моль, $a = 3$) не бывает трехвалентным, других вариантов состава нет. Рассмотрим вещество **Y**: $B_2^{a+}(C_2^{2-})_a$, тогда $M(B) = 12 \cdot 2a/2 = 12a$ г/моль. Подходит магний (24 г/моль, $a = 2$) и титан (48 г/моль, $a = 4$), последний исключаем, т.к. по условию **A** и **B** являются элементами главных подгрупп. Проверим также вещество **Z**: $B_4^{a+}(C_3^{4-})_a$ на равенство массовых долей: $M(B) = 12 \cdot 3a/4 = 9a$ г/моль. По валентности подходит алюминий (27 г/моль, $a = 3$), но он не подходит по условию, т. к. при его гидролизе следует ожидать образования гидроксида алюминия, который растворим в щелочах. Таким образом, речь идет о соединениях магния (**B**).

Итого:



Уравнения реакций:

- 1) $2\text{Mg} + \text{C} = \text{Mg}_2\text{C}$
- 2) $\text{Mg}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4 \uparrow$
- 3) $\text{MgC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$
- 4) $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_3\text{H}_4 \uparrow$
- 5) $\text{Mg} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{MgC}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
- 6) $10\text{Mg} + 3\text{C}_5\text{H}_{12} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 5\text{Mg}_2\text{C}_3 + 18\text{H}_2 \uparrow$
- 7) $2\text{MgC}_2 = \text{Mg}_2\text{C}_3 + \text{C}$

3. Составим уравнения взаимодействия веществ с серной кислотой, взятой в избытке по условию:

- 8) $\text{Mg}_2\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MgSO}_4 + \text{CH}_4 \uparrow$
- 9) $\text{MgC}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$
- 10) $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MgSO}_4 + \text{C}_3\text{H}_4 \uparrow$

Количество вещества MgC₂ в навеске массой 1.00 г:

$$\nu(\text{MgC}_2) = 1/48 = 0.0208 \text{ моль.}$$

Масса кислоты, оставшейся в растворе после завершения реакции **9**:

$$m_{\text{ост}} = (0.1m - 98 \nu) = \mathbf{2.09 \text{ г}}$$

Масса раствора после завершения реакций $m_{\text{р-р к}} = m + \nu_{\text{к}} \cdot (M_{\text{в-ва к}} - M_{\text{газа к}})$:

$$m_{\text{р-р 2}} = m + (48 - 26) \cdot \nu = \mathbf{41.8 \text{ г}} ;$$

Массовая доля кислоты в растворе, $w_{\text{к}} = m_{\text{ост к}}/m_{\text{р-р к}}$:

$$w = 2.09/41.8 = \mathbf{0.05 \text{ (или 5\%)}};$$

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Вещества X_1, Y_1, Z_1, Z_2 по 1 баллу
Структурные формулы веществ X_1, Y_1, Z_1 по 1 баллу | 7 баллов |
| 2. Вещества X, Y, Z по 1 баллу
7 уравнений реакций по 1 баллу | 10 баллов |
| 3. 3 уравнения реакций, по 0.5 балла
Расчет массовой доли кислоты – 1.5 балла | 3 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение задачи 9-4 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

1. Судя по окраске пламени, можно предположить, что вещества X_3 и X_4 , а также X_1 содержат кальций, для которого характерна кирпично-красная окраска пламени. Литий и стронций также окрашивают пламя в красные цвета. Рассмотрим все 3 варианта.

Литий не подходит, так как его сульфат растворим. При реакции X_3 и X_4 с серной кислотой в осадок (X_5) может выпадать двуводный сульфат кальция или сульфат стронция.

Если предположить, что $\nu(Y) = \nu(X_5)$, то $\nu(Y) = 0.2926/22.4 = 0.01306$ моль, $M(X_5) = 2.249/0.01306 = 172.2$ г/моль, что соответствует дигидрату сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Другие мольные отношения Y и X_5 не позволяют получить разумный ответ. Таким образом, X – это кальций.

Найдем молярную массу вещества X_3 . Предполагая, что $\nu(Y) = \nu(X_3)$

$$M(X_3) = 1/0.01306 = 76.57 \text{ г/моль}$$

В опытах 1 и 3 не выделяется газообразных продуктов, т.е. реагируют твердые вещества X_1 и X_2 между собой. В опытах 2 и 4 кальций (X) реагирует с X_1 и газом Y , т. к. его давление в ходе реакции уменьшается.

Вычислим кол-во вещества Y , вступившего в реакцию во втором опыте:

$$\nu(Y)_1 = pV/RT = \frac{17.06 \cdot 101.325 \cdot 0.1}{8.314 \cdot 297} = 0.0700 \text{ моль}$$

$$\nu(Y)_2 = pV/RT = \frac{14.87 \cdot 101.325 \cdot 0.1}{8.314 \cdot 297} = 0.0610 \text{ моль}$$

$$\nu(Y)_2 - \nu(Y)_1 = 0.0090 \text{ моль}$$

$$v(\text{Ca}) = \frac{0.360}{40.078} = 0.0090 \text{ моль},$$

т. е. Y и Ca реагируют в мольном отношении 1:1. Если предположить, что X_2 также используется 0.0090 моль, то его молярная масса $M(\text{X}_2) = 1/0.009 \approx 111 \text{ г/моль}$, что соответствует хлориду кальция CaCl_2 , который используется в качестве осушителя. Таким образом в состав X_3 входят кальций, хлор и элемент, образующий газ Y . $M_r(\text{X}_3) - M_r(\text{Ca}) - M_r(\text{Cl}) = 76.57 - 35.453 - 40.078 \approx 1$, т. е. газ Y – это водород H_2 .

Вещество X_1 должно содержать кальций и водород, т. е. это гидрид кальция CaH_2 .

В третьем опыте, используя массы реагирующих веществ, определяем мольное отношение $\text{CaCl}_2 : \text{CaH}_2 = \frac{1}{111.33} : \frac{2.27}{42.094} = 1 : 6$, в условии сказано, что все реакции проходят количественно, тогда X_4 – это соединение состава $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CaH}_2$ или $\text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$.

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{CaCl}_2 + \text{CaH}_2 = 2\text{CaHCl}$
- 2) $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} + \text{H}_2 = 2\text{CaHCl}$
- 3) $\text{CaCl}_2 + 6\text{CaH}_2 = \text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$
- 4) $\text{CaCl}_2 + 6\text{Ca} + 6\text{H}_2 = \text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$
- 5) $\text{CaHCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}_2$
- 6) $\text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O} = 7\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} + 12\text{H}_2$

2. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ встречается в природе в виде минерала – *гипса* или *селенита*.

3. В узлах кристаллической решетки гидрид-хлоридов кальция находятся катионы кальция (Ca^{2+}), гидрид (H^-) и хлорид-анионы (Cl^-).

Итого:

² Reckeweg O., DiSalvo F. J. *New Calcium Hydride Halides with Familiar Structures. Syntheses and Crystal Structures of $\text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ and $\text{Ca}_2\text{H}_3\text{Br}$* // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2010. – Bd. 65. – №. 4. – SS. 493-498.

X	X₁	X₂	X₃	X₄	X₅	Y
Ca	CaCl ₂	CaH ₂	CaHCl	Ca ₇ H ₁₂ Cl ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	H ₂

Система оценивания:

- | | | |
|---------------|--|------------------|
| 1. | Определение X , X₃ , Y по 2 балла,
Определение X₁ , X₂ , X₄ , X₅ по 1.5 балла | 12 баллов |
| 2. | Уравнения реакций 6 шт. по 1 баллу | 6 баллов |
| 3. | Название минерала | 1 балл |
| 4. | Строение кристаллов X₃ и X₄ | 1 балл |
| ИТОГО: | | 20 баллов |

Решение задачи 9-5 (автор: Еремин В.В.)

1. Найдём молярный объем и молярную массу **A**. Один моль содержит $N_A/4$ кубических элементарных ячеек с длиной ребра 0.567 нм. Молярный объем:

$$V_m(\mathbf{A}) = (0.567 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} / 4 = 27.4 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Молярная масса:

$$M(\mathbf{A}) = \rho \cdot V_m = 1.02 \cdot 27.4 = 28 \text{ г/моль}.$$

Из условия следует, что **B** – простое вещество, так как все связи в нем одинаковы, следовательно **A** – тоже простое вещество. Молярную массу 28 г/моль имеет единственное простое вещество – N₂.

A – N₂, **B** – N.

2. $V_m(\mathbf{B}) = (0.345 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} / 4 = 6.18 \text{ см}^3/\text{моль}.$

$$\rho(\mathbf{B}) = M / V_m = 14 / 6.18 = 2.27 \text{ г/см}^3.$$

Уравнение реакции: $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2.$

Из двух молей N объёмом $2 \cdot 6.18 = 12.36 \text{ см}^3$ образуется один моль N₂ объёмом (при н. у.) 22.4 л. Объем увеличивается в $22400 / 12.36 = 1810$ раз.

3. Азот трёхвалентен, поэтому в 2 молях твёрдого N имеется 3 моля связей N–N. Найдём теплоту реакции $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$:

$$Q = E(\text{N}\equiv\text{N}) - 3E(\text{N}-\text{N}) = 945 - 3 \cdot 160 = 465 \text{ кДж}.$$

Из 1 грамма N выделяется $465 / 28 = 16.6$ кДж энергии.

При испарении твёрдого N₂ разрываются все межмолекулярные связи, но

новых связей не образуется, энергия только потребляется, процесс – эндотермический.

4. Азот можно получить разложением солей аммония или азидов:



Система оценивания:

1. Молярный объем **A** – 2 балла, молярная масса **A** – 1 балл. Формулы **A** и **B** – по 1 баллу. (Формулы **A** и **B** без расчётов – 0 баллов.) **5 баллов**
2. Молярный объем **B** – 2 балла, плотность – 1 балл, отношение объёмов – 2 балла. **5 баллов**
3. Правильное число разрываемых связей в **N** – 2 балла, расчёт теплоты на 1 моль – 2 балла, расчёт теплоты на 1 г – 1 балл. Эндотермичность испарения с обоснованием – 2 балла, ответ «нет» без обоснования – 0 баллов. **7 баллов**
4. Каждое уравнение – по 1 баллу. **3 балла**

ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Эшмаков Р.С.)

1. В начале задачи дано прозрачное указание на соответствие **A** малахиту, которому обыкновенно приписывают известную формулу $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Если указание на «Малахитовую шкатулку» П. П. Бажова в условии не помогло определить металл с первых строк, то можно воспользоваться расчётом по массовой доле кислорода в **B**.

$$w(O) = \frac{n \cdot M_r(O)}{2M_r(M) + n \cdot M_r(O)} \Rightarrow M_r(M) = \frac{n \cdot M_r(O)}{2} \left(\frac{1}{w(O)} - 1 \right)$$

n	M (M), г/моль	n	M (M), г/моль
1	31.78	5	158.90 (Tb)
2	63.56 (Cu)	6	190.68 (Os)
3	95.34 (Mo)	7	222.45
4	127.12	8	254.23

Под описание подходит только оксид меди CuO , т. к. для Mo и Os степени окисления +3 и +5 не подходят, а тербий на воздухе не образует диоксида, кроме того все эти металлы являются достаточно редкими и рассеянными, и не могут образовывать минералов, являющихся поделочными камнями. Значит, **B** – CuO .

Теперь, пользуясь известным соотношением масс **A** и **B**, подтвердим состав **A**, полагая его формулу соответствующей известной $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$:

$$M((\text{CuOH})_2\text{CO}_3)/M(\text{CuO}) = 221.11/79.545 = 278. \text{ – состав A подтвержден.}$$

При растворении оксида меди (II) в разбавленной соляной кислоте образуется хлорид меди (II) CuCl_2 (**Г**), который в водном растворе имеет голубую окраску, благодаря образованию аквакомплекса меди (II).

При растворении солей или оксида меди (II) в концентрированных галогеноводородных кислотах могут образоваться тетраэдрические комплексы состава $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{Hal})_4]$ или октаэдрические $\text{H}_2[\text{CuHal}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ – в зависимости от природы галогенид-иона и его концентрации. При наличии катиона щелочного металла в растворе можно выделить из раствора соответствующие комплексные соли. Рассчитаем состав соли **Д** по массовой доле калия в ней.

Из схемы реакций (получение **Д** из **Г**) следует, что в **Д** есть калий, вода,

медь и хлорид-анион (других в системе нет), т. е. состав Д может быть выражен формулой $K_xCuCl_{2+x} \cdot nH_2O$.

$$w(K) = \frac{x \cdot M_r(K)}{M_r(D)} = \frac{x \cdot 39.098}{x \cdot 39.098 + 63.546 + (2 + x) \cdot 35.543 + n \cdot 18.015} =$$

$$= \frac{x \cdot 39.098}{x \cdot 74.641 + 134.632 + n \cdot 18.015} = 0.2444$$

$$32.904 + n \cdot 4.403 = x \cdot 20.856$$

$$x = 1.578 + n \cdot 0.211$$

Целые значения достигаются при $n = 2$ $x = 2$, тогда состав соли Д – $K_2[CuCl_4(H_2O)_2]$.

Образование соли В происходит в схожих условиях, только источником меди служит её оксид, лигандом является бромид-ион, а в качестве катиона используется цезий. Также известно, что воды в составе нет. Состав соли В – $Cs_2[CuBr_4]^3$.

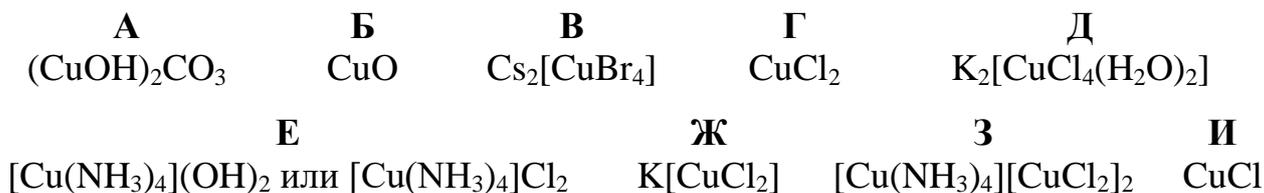
При выдерживании Д над медью без доступа воздуха происходит сопропорционирование с образованием хлоридного комплекса меди (I), по аналогии с соединениями серебра (I) для меди (I) характерно к. ч. = 2 $Ж = K[CuCl_2]$. При разбавлении раствора, концентрация хлорид-ионов снижается, комплекс разрушается и выпадет осадок И = $CuCl$.

Соли меди (II) реагируют с растворами аммиака с образованием квадратных комплексов состава $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, т.к. речь идет о растворе, то для написания уравнения реакции в качестве анионов можно выбирать OH^- или Cl^- . $E = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ или $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$.

Реакция синтеза З из Ж и Е с точки зрения химии – это обыкновенная реакция обмена координационными сферами между $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ и $K[CuCl_2]$, которая при избыточной концентрации ионов аммония и хлорида (в синтезе используется NH_4Cl) приводит к осаждению из раствора при охлаждении соли состава $[Cu(NH_3)_4][CuCl_2]_2$. Её состав можно подтвердить,

³ Morosin B., Lingafelter E.C., *The crystal structure of cesium tetrabromocuprate(II)* // Acta Cryst., 1960, V. 13, p. 807

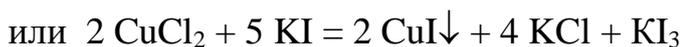
используя массовую доли меди: $\omega(\text{Cu}) = \frac{63.546 \cdot 3}{400.934} = 0.4755$, что согласуется с данными задачи.



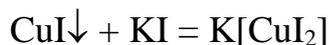
Уравнения реакций:

1. $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 = 2 \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CuO} + 2 \text{HBr} + 2 \text{CsBr} = \text{Cs}_2[\text{CuBr}_4] + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CuO} + 2 \text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{CuCl}_2 + 2 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
5. $\text{K}_2[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{Cu} = 2 \text{K}[\text{CuCl}_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{K}[\text{CuCl}_2] = \text{KCl} + \text{CuCl} \downarrow$
7. $\text{CuCl}_2 + 6 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$
8. $2 \text{K}[\text{CuCl}_2] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_2]_2 + 2 \text{KOH}$

2. Если к растворам солей меди (II) добавлять иодид калия, то будет протекать окислительно-восстановительная реакция:

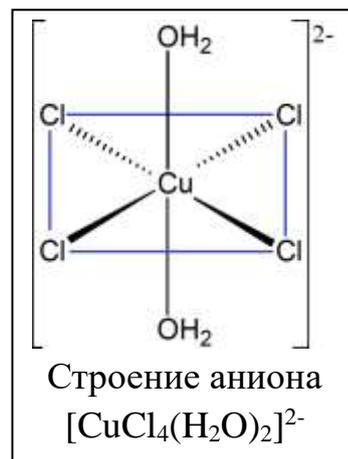


А в избытке KI выпадающий в осадок CuI растворяется:

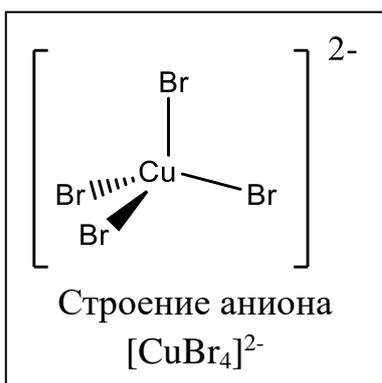


3. Объяснение различий структур можно привести с позиций стерии (использование представлений о размерах частиц) и энергии (оперирование теорией кристаллического поля или теорией поля лигандов). Первый подход является простым и в данном случае достаточным. Однако не воспрещается использовать и более сложный второй вариант. При этом оба варианта оцениваются одинаковым числом баллов.

Для ионов Cu^{2+} характерно квадратное окружение, однако часто этот квадрат условный, т. к. на бóльших расстояниях на оси перпендикулярной плоскости квадрата располагаются дополнительные лиганды. В частности, это реализуется в анионе соли Д, окрашенной в зеленый цвет (см. рисунок).



В анионе соли В отсутствуют молекулы воды, кроме



того, эта соль имеет красную

окраску, которая сильно отличается от синей или зеленой, характерной для солей меди (II). Изменение окраски связано с изменением строения, так, тетраэдрический анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ окрашивает соли в оранжевый цвет, а $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ – в красный.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Определение веществ А – И с обоснованием по 1 баллу
Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу | 17 баллов |
| 2. Реакции с иодидом меди по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Структуры анионов В и Д по 0.25 балла
Идея о связи строения и цвета – 0.5 балла | 1 балл |

ИТОГО: 20 баллов

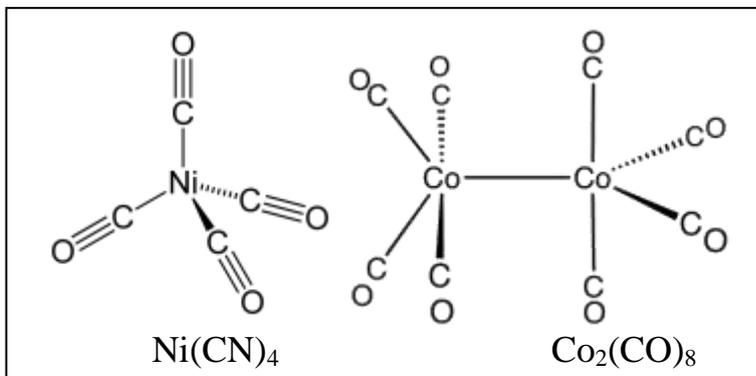
Решение задачи 10-2 (автор: Романов А.С.)

1. Хлорид А по условию задачи является гексагидратом, что позволяет легко определить его состав. $M_r(\text{A}) = n \cdot M_r(\text{Cl}) / \omega(\text{Cl}) = 118.85 \cdot n$, где n – число атомов хлора на формульную единицу. $M_r(\text{A}) = M_r(\text{X}) + n \cdot M_r(\text{Cl}) + 6 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow M_r(\text{X}) = 83.40 \cdot n - 108.09$, при $n = 1$ $M_r(\text{X}) < 0$.

n	2	3	4
$M_r(\text{X})$	58.7	142.1	225.5
X	Ni, Co		Ra

Разумный ответ можно получить только при $n = 2$. При реакции **X** с угарным газом получается либо тетракарбонилникель – $\text{Ni}(\text{CO})_4$ либо октакарбонилдикообальт – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; КЧ кобальта в его карбониле не 4, а 5, поэтому можно однозначно сказать о том, что **X** = **Ni**. Так же догадаться о никеле можно из

предисловия к задаче, где говорилось о применении никеля в стекловарении для получения стёкол зеленого цвета. Кобальт, в отличие от никеля, окрашивает стёкла в синий цвет. **A** = $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



При добавлении оксалата калия к хлориду никеля образуется оксалат никеля, который разлагается с образованием пирофорного никеля. $M(\text{C}) = 58.693 / (1 - 0.6788) = 182.73 \text{ г/моль}$, что соответствует гидрату оксалата никеля. **D** = $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Пирофорный никель используется при получении тетракарбонилникеля (**E** = $\text{Ni}(\text{CO})_4$).

При умеренном нагревании гидрат хлорида никеля обезвоживается (**B** = NiCl_2).

Рассчитаем состав вещества **H** по массовым долям элементов $\omega(\text{Xe}) = 42.00 \%$; $\omega(\text{F}) = 48.62 \%$; $\omega(\text{X}) = 9.38 \%$;

	M_r	ω	ω / M_r	
Ni	58.693	9.38	0.1598	1
Xe	131.29	42.00	0.3199	2
F	18.998	48.62	2.5592	16

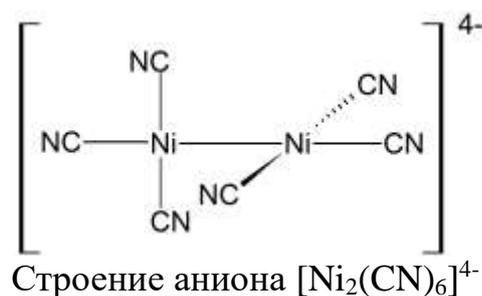
Получаем брутто-формулу $\text{Xe}_2\text{F}_{16}\text{Ni}$. Если предположить, что это комплексное соединение, содержащее анион $[\text{NiF}_6]^{2-}$, тогда состав катиона $[\text{Xe}_2\text{F}_{10}]^{2+}$. Обычно в состав ионов входит один центральный атом, значит два катиона $[\text{XeF}_5]^+$, тогда **H** = $(\text{XeF}_5)_2[\text{NiF}_6]$.

Фторид мышьяка (**V**) является кислотой Льюиса и вытесняет фторид

никеля (IV), содержащий 5 атомов на формульную единицу ($\mathbf{I} = \mathbf{NiF}_4$), который разлагается при температуре выше $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Потеря массы составляет 14.1 %, это соответствует отщеплению одного атома фтора и образованию трифторида никеля ($\mathbf{J} = \mathbf{NiF}_3$).

NiF_4 является кислотой Льюиса и может реагировать с KF с образованием комплексного соединения $\mathbf{C} = \mathbf{K}_2[\mathbf{NiF}_6]$, которое также можно получить действуя на безводный хлорид никеля (II) хлоридом калия и фтором.

При взаимодействии хлорида никеля (II) с цианидом калия образуется цианид никеля, движущей силой этой реакции является образование осадка $\mathbf{F} = \mathbf{Ni}(\mathbf{CN})_2$. Под действием калия в жидком аммиаке происходит восстановление никеля.



$M(\mathbf{G}) = 58.693/0.2731 = 214.91\text{ г/моль}$, что отвечает формуле $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$, однако в условии указано, что КЧ никеля равно 4, которое может быть реализовано в димерном анионе $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ (см. рисунок).



Итого:

A	B	C	D	E
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NiCl_2	$\text{K}_2[\text{NiF}_6]$	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
F	G	I	H	J
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$	NiF_4	$(\text{XeF}_5)_2[\text{NiF}_6]$	NiF_3

2. Уравнения реакций:

- 1) $(\text{XeF}_5)_2[\text{NiF}_6] + 2\text{AsF}_5 = 2\text{XeF}_5[\text{AsF}_6] + \text{NiF}_4$;
- 2) $2\text{NiF}_4 = 2\text{NiF}_3 + \text{F}_2$
- 3) $\text{NiF}_4 + 2\text{KF} = \text{K}_2[\text{NiF}_6]$
- 4) $\text{NiCl}_2 + 2\text{KCl} + 3\text{F}_2 = \text{K}_2[\text{NiF}_6] + 2\text{Cl}_2$

⁴ Jarchow, O., Schulz, H. and Nast, R., *Structure of the Anion in Solid $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$* . // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1970, V. 9, p.71. doi:10.1002/anie.197000711

- 5) $\text{NiCl}_2 + 2\text{KCN} = \text{Ni}(\text{CN})_2\downarrow + 2\text{KCl}$
- 6) $2\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} + 2\text{K} = \text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$
- 7) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{NiCl}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{KCl}$
- 9) $\text{NiC}_2\text{O}_4 = \text{Ni} + 2\text{CO}_2$
- 10) $\text{Ni} + 4\text{CO} = [\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Система оценивания:

1. Вещества **A** и **X** по 0.5 балла **10 баллов**
B – J по 1 баллу
если для G не указано димерное строение аниона, то 0.5 балла
 2. Уравнения реакций (1–10) по 1 баллу **10 баллов**
- ИТОГО: 20 баллов**

Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Качественных данных недостаточно для уверенного ответа на вопрос о природе металла **M**, поэтому воспользуемся численными данными задачи. Состав соли **B** не вполне ясен. Так как **D** образуется при термическом разложении **A**, **B** и **G**, это позволяет предположить, что **D** – это оксид **M**.

Запишем общую формулу оксида M_2O_n , где n – заряд катиона металла.

$$\omega_M = \frac{2 \cdot M_r(M)}{2 \cdot M_r(M) + n \cdot M_r(O)} \Rightarrow M_r(M) = \frac{n \cdot M_r(O) \cdot \omega_M}{2 \cdot (1 - \omega_M)}$$

откуда $M_r(M) = 35.03 \cdot n$

n	Формула оксида	$M_r(M)$	Оксид	n	Формула оксида	$M_r(M)$	Оксид
1	$\text{Э}_2\text{O}$	35.03	Cl	5	$\text{Э}_2\text{O}_5$	175.15	Lu
2	ЭO	70.06	Ga	6	ЭO_3	210.18	At
3	$\text{Э}_2\text{O}_3$	105.09		7	$\text{Э}_2\text{O}_7$	245.21	
4	ЭO_2	140.12	Ce	4	ЭO_4	280.24	Rg

Лучше всего по массе подходит оксид церия (IV). Остальные элементы не подходят под условие задачи: хлор – неметалл, GaO – не может образоваться при разложении на воздухе, лутеций не может быть окислен до с. о.+5, а At и Rg из-за их малой доступности и радиоактивности не могут применяться в

аналитике и синтезе. Таким образом, **М – Се**.

2. Из предыдущего пункта ясно, что **Д – СеО₂**. Проанализируем схему синтеза **А**. Для церия в водных растворах известно только две степени окисления +3 и +4. На первой стадии при добавлении щелочи к раствору соли **Б** образуется гидроксид Се(III). То, что в соли **Б** содержится Се³⁺ следует из реакции 9. Далее гидроксид окисляют гипохлоритом до гидроксида Се(IV). **В** – это *гидроксид церия (III)*, **Г** – это *гидроксид церия (IV)*. При растворении гидроксида в кислоте образуются соли, в данном случае *нитрат церия (IV)*. Далее **А** осаждают нитратом аммония, значит, **А** может быть кристаллогидратом нитрата или смешанным нитратом церия-аммония.

Из 1 г **А** может быть получено 0.314 г СеО₂, следовательно, если предположить, что в формульную единицу входит только один атом церия $M(A) = M_r(SeO_2) \cdot 1/0.314 = 548.15 \text{ г/моль}$.

Поскольку сказано, что в формуле **А** содержится комплексный анион, содержащий центральный атом, в качестве которого может выступать только церий, то катионом может быть церий или ион аммония. В первом случае молярную массу необходимо удвоить, а формула **А** при этом должна выглядеть как Се[Се(НО₃)₈]·хН₂О, из рассчитанной молярной массы $x = 17.78$. Во втором случае формула **А** должна выглядеть как (NH₄)_n[Се(НО₃)_{4+n}]. Молярная масса соответствует рассчитанной при $n = 2$. Второй вариант более предпочтительный, т.к. в первом получилось большое и не целое количество молекул кристаллизационной воды.

Г разлагается с образованием СеО₂. $M(Г) = M(СеО_2) \cdot 1.209 = 208.09 \text{ г/моль}$, что соответствует формуле Се(ОН)₄.

Аналогично $M(Б) = M(СеО_2) \cdot 2.523 = 434.25 \text{ г/моль}$. При разложении **Б** происходит окисление церия. Согласно условию, **Б** является нитратом, т.к. образуется при растворении оксида в азотной кислоте. Это позволяет определить состав кристаллогидрата **Б = Се(НО₃)₃·6Н₂О**.

А – (NH₄)₂[Се(НО₃)₆], **Б – Се(НО₃)₃·6Н₂О**, **В – Се(ОН)₃**, **Г – Се(ОН)₄**, **Д – СеО₂**.

3. Уравнения реакций:

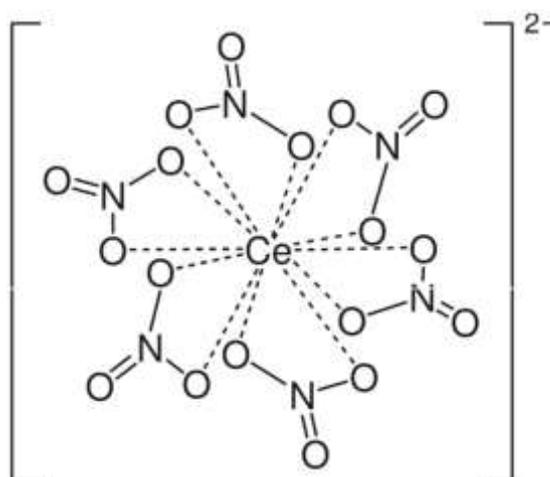
- 1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3$;
- 2) $2\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{NaCl}$;
- 3) $\text{Ce}(\text{OH})_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \downarrow$;
- 5) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2$;
- 6) $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 8) $\text{Ce}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{CeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 9) $2\text{CeO}_2 + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

В реакции разложения церий (IV) аммоний нитрата в виде газообразных продуктов могут выделяться различные комбинации N – H – O: оксиды азота (N_2O , NO , NO_2), вода, азот, кислород, аммиак. Водным раствором щелочи при этом не поглощаются O_2 , N_2 , N_2O , NO . Аммиак очень хорошо растворим в воде (до 700 объемов), он выделяется из раствора при добавлении щелочи, однако для полного удаления аммиака раствор необходимо долго кипятить, и аммиак, наряду с кислотными оксидами, будет поглощаться водным раствором щелочи. Сумма молярных масс продуктов разложения равна $M((\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]) - M(\text{CeO}_2) = 376.10 \text{ г/моль}$, а их средняя молярная масса равна $M_{\text{ср}} = 2.016 \cdot 17.091 = 34.46 \text{ г/моль}$, т. е. число моль газа равно $376.10/34.46 \approx 11$. В виде газов уходят 16 атомов кислорода, 8 – азота и 8 – водорода. Рассмотрим несколько возможных вариантов:

1. Образуется 2 молекулы аммиака и 1 молекула воды (такая комбинация уравнивает водород), тогда остаются 15 атомов кислорода и 6 – азота, из которых необходимо сконструировать 8 молекул, причем так, чтобы только одна из них не поглощалась раствором щелочи, а это невозможно из-за большого числа атомов кислорода.
2. Образуется 4 молекулы воды, тогда остаются 12 атомов кислорода и 8 – азота, из которых легко собираются 6NO_2 и N_2 . Расчет средней молярной

массы для этой смеси не даст дополнительной информации, т.к. её мы уже использовали для определения числа молекул.

4. Центральный атом – Ce, лиганды – NO_3^- , для ионов РЗЭ характерны большие координационные числа (больше 6), поэтому дентатность лигандов равна 2. Исходя из этого, можно изобразить структурную формулу аниона $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$:



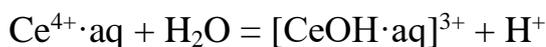
5. Безводный нитрат (IV) церия, как и большинство безводных солей высокозарядных катионов, неустойчив из-за протекающего на воздухе гидролиза по катиону Ce^{4+} .



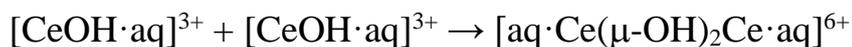
В воде протекают диссоциация:



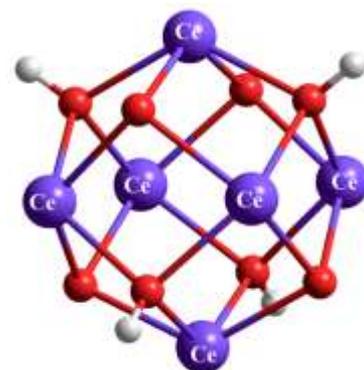
гидролиз:



олигомеризация и полимеризация:



μ обозначает мостиковый лиганд.



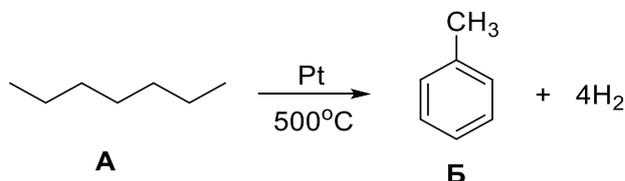
Система оценивания:

1. Металл **М** – церий **0.5 балла**
2. Формулы веществ **А – Д** по 1 баллу **5 баллов**
из них за указание, что **Б** – соль церия (III) – 0.5 балла
3. Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу **10 баллов**
Расчет состава газовой смеси, образующейся при разложении **А** – 1 балл
4. Структурная формула аниона $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, лиганд и его дентатность, координационный центр по 0.5 балла **2 балла**
5. Гидролиз – это причина нестабильности – 1 балл **2.5 балла**
Упоминание диссоциации, гидролиза и олигомеризации или полимеризации по 0.5 балла

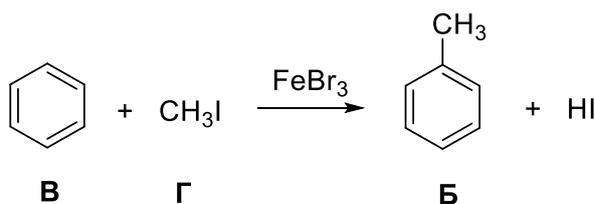
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

По содержанию углерода в углеводороде **Б** определяем его формулу как C_7H_{14} ; поскольку этот углеводород неразветвленный, это *n*-гептан. Каталитическое дегидрирование на платиновом катализаторе *n*-гептана приводит к образованию ароматического продукта. Таким образом, **А** – толуол.

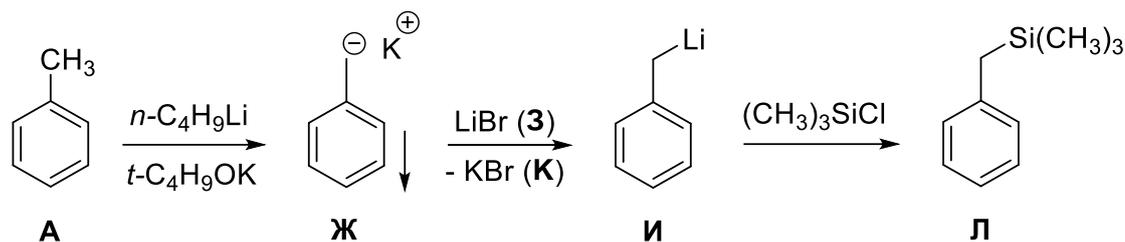


Бромид железа (III) – явная подсказка на реакцию алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Тoluол можно получить алкилированием бензола (**В**) метилгалогенидом (однако, реакция алкилирования обычно сопровождается образованием побочных продуктов переалкилирования). По массовой доле водорода можно определить, что **Г** – метилиодид:



Единственный путь депротонирования бензола – отщепление одного из протонов ароматического ядра. При этом образуется устойчивый при комнатной

Следовательно, единственно возможным вариантом является замещение лития на триметилсилильный фрагмент.



Система оценивания:

Структурные формулы соединений **А–Г, Е, И, Л** – по 2 балла за **14 баллов** каждую.

Структурные формулы солей **Д, Ж** и формулы солей **З** и **К** – по **6 баллов** 1.5 балла за каждую.

ИТОГО: 20 баллов

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

1. Из формулы $\Delta T = K_K \cdot m$ получим

$$m = \frac{\Delta T}{K_K} = \frac{1.27 \text{ К}}{14.1 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}} = 0.090 \text{ моль/кг.}$$

Масса растворителя равна 0.100 кг. Тогда кажущаяся молярная масса фенола в растворе равна

$$M^* = \frac{1.30 \text{ г}}{0.090 \text{ моль/кг} \cdot 0.100 \text{ кг}} = 144 \text{ г/моль.}$$

Кажущуюся молярную массу M^* фенола в растворе можно выразить через молярные массы мономера и димера (M_1 и M_2) и их мольные доли (x_1 и x_2):

$$M^* = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2,$$

или

$$144 = 94 \cdot x_1 + 188 \cdot x_2.$$

Поскольку $x_1 + x_2 = 1$, получаем $x_1 = 0.468$, $x_2 = 0.532$.

Моляльности мономера m_1 и димера m_2 равны

$$m_1 = m \cdot x_1 = 0.090 \cdot 0.468 = 0.0421 \text{ моль/кг,}$$

$$m_2 = m \cdot x_2 = 0.090 \cdot 0.532 = 0.0479 \text{ моль/кг.}$$

Масса раствора фенола, содержащего 1 кг растворителя, равна 1.013 кг.

Объём этого раствора равен $1.013 / 2.90 = 0.349$ л. Тогда молярные концентрации мономера c_1 и димера c_2 равны

$$c_1 = 0.0421 / 0.349 = 0.121 \text{ моль/л,}$$

$$c_2 = 0.0479 / 0.349 = 0.137 \text{ моль/л.}$$

Степень димеризации фенола в растворе равна

$$\frac{x_2 M_2}{M^*} = \frac{0.532 \cdot 188 \text{ г/моль}}{144 \text{ г/моль}} = 69.5 \text{ \%}.$$

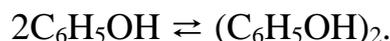
2. Фенол в растворе димеризуется из-за образования водородных связей между молекулами.

3. В водном растворе молекулы фенола будут образовывать водородные связи с молекулами воды. Поскольку молекул воды в растворе гораздо больше, чем молекул фенола, степень димеризации фенола уменьшится.

4. Образование водородных связей – процесс экзотермический, значит, $\Delta H < 0$. При образовании димера беспорядок в системе уменьшается, значит, $\Delta S < 0$.

5. Поскольку для реакции димеризации $\Delta H < 0$, то по принципу Ле Шателье при повышении температуры степень димеризации фенола будет уменьшаться.

6. Между мономером и димером фенола в растворе устанавливается равновесие:



Константа равновесия K_c реакции димеризации фенола, выраженная через молярные концентрации, равна

$$K_c = \frac{c_2}{c_1^2} = \frac{0.137}{(0.121)^2} = 9.36 \text{ л/моль}.$$

Пусть исходная молярность фенола равна c . Если 60 % фенола димеризовалось, то молярная концентрация мономера равна $0.4c$, а димера $0.6c / 2 = 0.3c$. Тогда

$$K_c = \frac{0.3c}{(0.4c)^2} = 9.36 \text{ л/моль},$$

откуда $c = 0.200$ моль/л. Масса растворённого фенола равна

$$\frac{0.200 \text{ моль/л} \cdot 0.100 \text{ кг} \cdot 94 \text{ г/моль}}{2.90 \text{ кг/л}} = 0.648 \text{ г.}$$

7. Масса 1 л раствора фенола равна 2.90 кг, масса содержащегося в нем фенола $0.200 \cdot 94 = 18.8$ г, масса растворителя $2.90 - 0.0188 = 2.88$ кг. Тогда моляльность фенола равна

$$m = \frac{0.200 \text{ моль}}{2.88 \text{ кг}} = 0.0694 \text{ моль/кг.}$$

Общая моляльность раствора равна

$$(m_1 + m_2) = 0.4m + 0.3m = 0.7m = 0.7 \cdot 0.0694 = 0.0486 \text{ моль/кг.}$$

Тогда

$$\Delta T = K_K \cdot m = 14.1 \cdot 0.0486 = 0.685 \text{ К.}$$

Примечание: как правильные принимаются пересчёты моляльности в молярность и обратно как с учётом массы растворенного фенола, так и без её учёта.

Система оценивания:

- | | | |
|----|---|-------------------------|
| 1. | Молярные доли мономера и димера – 2 балла | 5 баллов |
| | Моляльности мономера и димера – 1 балл | |
| | Молярности мономера и димера – 1 балл | |
| | Степень димеризации фенола – 1 балл | |
| 2. | Верное объяснение (водородные связи) | 2 балла |
| 3. | Верный ответ с объяснением – 2 балла. Без объяснения – 0 | 2 балла |
| | баллов. | |
| 4. | Верные знаки с объяснением – по 1 баллу. Без объяснения – | 2 балла |
| | 0 баллов. | |
| 5. | Верный ответ с объяснением – 2 балла. Без объяснения – 0 | 2 балл |
| | баллов. | |
| 6. | Идея о константе равновесия и её расчёт – 3 балла. | 6 баллов |
| | Расчёт массы фенола – 3 балла. | |
| 7. | Расчёт ΔT | 1 балл |
| | | Итого: 20 баллов |

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Трофимов И.А., Долженко В.Д.)

1. d-металл X образует бесцветные соли, его оксид имеет белую окраску, проявляет амфотерные свойства. Сравнительно высокое содержание в земной коре позволяет предположить, что это 3d-металл, т. к. тяжелые металлы, как правило, имеют низкое содержание в земной коре. Под это описание подходит всего несколько металлов: Sc, Zn, Ti. Однако указание на объем его мирового производства (всего 50 кг в год), однозначно свидетельствует в пользу **скандия**.

Этот вывод можно подтвердить расчетом состава фосфатного минерала Б. Если предположить, что минерал имеет состав $X_{3/n}(PO_4) \cdot mH_2O$, то массовая доля кислорода может быть выражена следующим образом:

$$\omega(O) = \frac{15.999 \cdot (4 + m)}{\frac{3}{n}M(X) + 30.974 + 15.999 \cdot 4 + m \cdot (1.008 \cdot 2 + 15.999)}$$

$$M(X) = n \left(\frac{21.332 + 5.333 \cdot m}{\omega(O)} - 31.657 - 6.005m \right)$$

$$M(X) = n(7.449 + 3.771 \cdot m)$$

$n \backslash m$	1	2	3	4
1	11.22	22.44	33.66	44.88
2	14.99	29.98	44.97	59.96
3	18.76	37.52	56.29	75.05
4	22.53	45.07	67.60	90.13

Перебор по n и m позволяет прийти к тому же выводу, что и на основании приведенного в задаче описания, X – **скандий**. Силикатный минерал А – $Sc_2Si_2O_7$, фосфатный минерал Б – $ScPO_4 \cdot 2H_2O$, а оксид В – Sc_2O_3 .

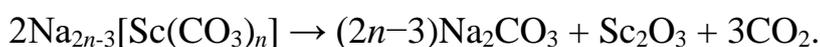
При растворении оксида в соляной кислоте образуются хлориды, низкое содержание скандия свидетельствует в пользу образования кристаллогидрата $ScCl_3 \cdot mH_2O$ с молярной массой $M(\Gamma) = \frac{44.956}{0.1621} = 277.35 \frac{г}{\text{моль}}$, что соответствует $\Gamma = ScCl_3 \cdot 7H_2O$.

Указание на склонность к гидролизу позволяет предположить, что кристаллизироваться может основная соль: $Sc(OH)_nCl_{3-n} \cdot mH_2O$. Массовая доля Sc

позволяет вычислить $M(D) = \frac{44.956}{0.1866} = 240.92 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что соответствует $D = \text{Sc}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^5$.

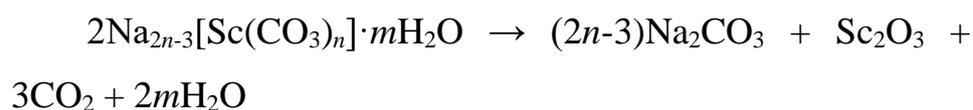
При добавлении гидрокарбоната натрия выпадающий осадок может содержать карбонат-анион, однако, для среднего карбоната $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ отношение $\text{Sc} : \text{O} = 2 : 9$. Дополнительные молекулы воды лишь увеличат долю кислорода, поэтому следует рассмотреть вариант гидроксокарбоната: $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$, простейший вариант соответствует условию задачи. $E = \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$.

Растворение осадка в избытке гидрокарбоната натрия может происходить за счет образования карбонатного комплекса $\text{Na}_{2n-3}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]$. При его разложении могут образоваться карбонат натрия и оксид скандия:



Потеря массы связана с CO_2 и равна $\frac{1.5 \cdot 44.009}{(2n-3) \cdot 22.990 + 44.956 + n \cdot 60.008} = \frac{66.014}{105.988n - 24.014} = 0.23406 \Rightarrow n = 2.88$, что далеко от целого значения.

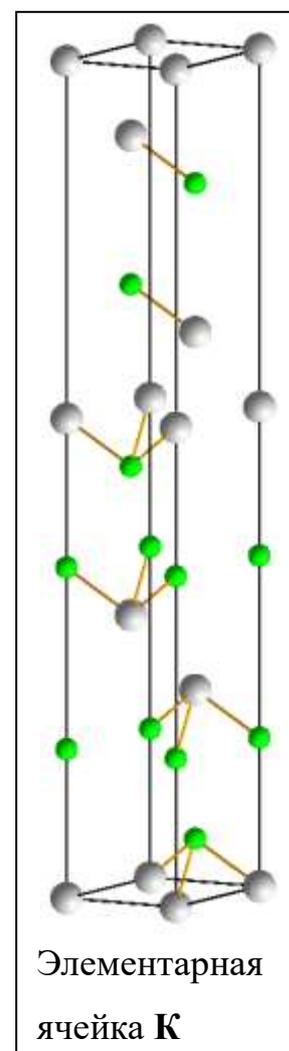
Из водного раствора могут также выпадать кристаллогидраты: $\text{Na}_{2n-3}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В этом случае потеря массы будет связана еще и с водой:



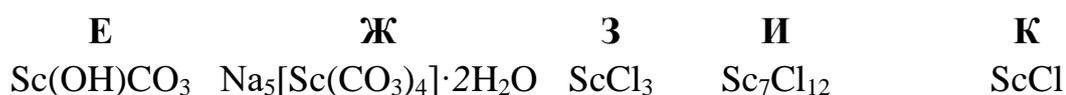
$$\frac{1.5 \cdot 44.009 + m \cdot 18.015}{(2n-3) \cdot 22.990 + 44.956 + n \cdot 60.008 + m \cdot 18.015} = \frac{66.014 + m \cdot 18.015}{105.988 \cdot n - 24.014 + m \cdot 18.015} = 0.23406$$

$$m = 1.798 \cdot n - 5.192$$

n меньше 3 не имеет смысла, при $n = 3$ $m = 0.2$;



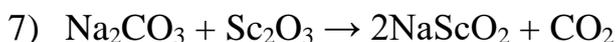
⁵ Илюхин А.Б., Петросянс С.П. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]_2\text{X}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). //Ж. Неорг. Химии, Т. 39, № 9, сс. 1517-1521.



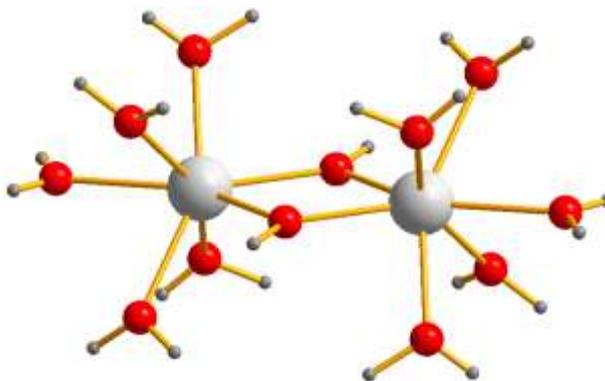
2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Sc}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
или $\text{ScCl}_3 + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$;
- 3) $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 5\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$;
или $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 5\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $2\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
- 5) $4\text{ScCl}_3 + 3\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$;
- 6) $\text{ScCl}_3 + 2\text{Sc} \rightarrow 3\text{ScCl}$;

Оксид скандия, как отмечалось в начале, проявляет амфотерные свойства, поэтому при длительном прокаливании можно ожидать взаимодействия карбоната натрия и оксида скандия с образованием смешанного оксида:



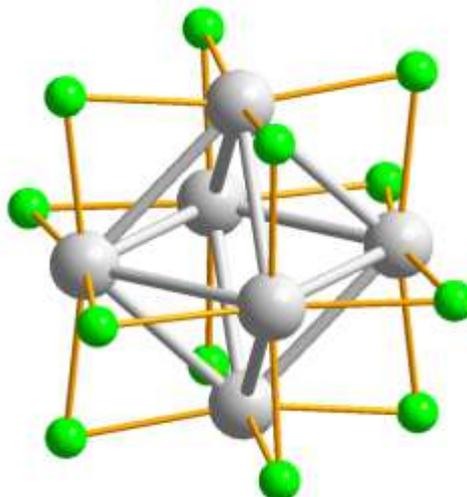
3. К атому скандия могут быть координированы молекулы воды и ОН-группы, пять близких расстояний могут соответствовать только молекулам воды, более короткие расстояния – ОН-группе:



Структура катиона $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{Sc}(\text{OH})_5]^{4+}$

Анион $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ имеет характерное для низших галогенидов переходных металлов строение. Атомы металла связаны между собой и расположены в вершинах октаэдра, а атомы хлора выступают в качестве мостиков,

располагаясь над каждым ребром октаэдра, которых ровно 12.



Структура аниона $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$

Система оценивания:

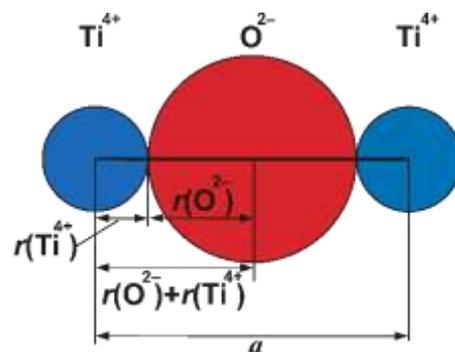
- | | |
|--|------------------|
| 1. Обоснованный выбор элемента X – 1 балл
Формулы веществ A – K по 1 баллу | 11 баллов |
| 2. Уравнения реакций 1–7 по 1 баллу | 7 баллов |
| 3. Структура катиона $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2]^{4+}$ – 1 балл
Структура аниона $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ – 1 балл | 2 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Беззубов С.И.)

1) Расчет формулы произведем по рисунку 1б из условия. На одну ячейку приходится 1 атом типа **B**, так как он находится в центре куба, $8 \cdot 1/8 = 1$ атом типа **A**, так как эти атомы, находящиеся в вершинах куба, принадлежат восьми ячейкам, и наконец, $6 \cdot 1/2 = 3$ атома типа **C**, так как последние находятся в центре граней куба, а одна грань принадлежит двум элементарным ячейкам. Итого, формула ABC_3 . Каждый атом типа **B** имеет шесть ближайших соседей (типа **C**), значит, его координационное число (КЧ) равно 6. По рис. 1а определяем КЧ атомов типа **A** – оно равно 12, так как вокруг каждого такого атома ровно 12 ближайших атомов другого сорта (а именно, типа **C**). Для того, чтобы определить КЧ атомов типа **C**, надо внимательно посмотреть на рис 1б и установить, что атом типа **C**, лежащий, скажем, на правой боковой грани куба, имеет на этой грани в вершинах квадрата 4 ближайших соседа типа **A**, а также

одного соседа типа **B** в центре куба. Однако, если вспомнить, что кристалл составлен из периодически повторяющихся одинаковых фрагментов (элементарных ячеек), то станет ясно, что справа к рассматриваемой грани примыкает такая же ячейка, а, значит, у искомого



атома типа **C** есть еще один сосед типа **B** в соседней ячейке. Отсюда, КЧ(**C**) = 6.

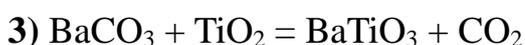
В кристаллических структурах ионных соединений, ввиду электростатического характера взаимодействий, катионы окружены анионами и наоборот. В рассматриваемой структуре оба типа ионов: и **A** и **B** – окружены ионами типа **C**, а в титанате бария два типа катионов и один тип анионов. Значит, анионы O^{2-} – типа **C**. Катион Ba^{2+} существенно крупнее катиона титана в любой разумной степени окисления, а, следовательно, он должен иметь значительно большее КЧ. Поэтому, Ba^{2+} – тип **A**, а титан – тип **B**. Тогда формула титаната бария: $BaTiO_3$, откуда следует, что степень окисления титана +4.

Таким образом, КЧ (Ba^{2+}) = 12, КЧ (Ti^{4+}) = 6, КЧ(O^{2-}) = 6, степень окисления титана +4.

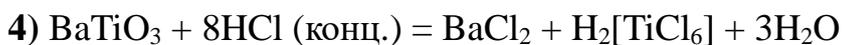
Барий – зеленый шар, титан – синий шар, кислород – красный шар.

2) Согласно поясняющему рисунку, на ребрах элементарной ячейки катион Ti^{4+} соприкасается с анионом кислорода, тогда:

$$\begin{aligned} r(Ti^{4+}) &= 1/2 \cdot \{a - 2 \cdot r(O^{2-})\} = \\ &= 1/2 \cdot (3.996 - 2 \cdot 1.40) = 0.60 \text{ \AA}. \end{aligned}$$



Удобно использовать соль бария, которая может разлагаться до оксида с выделением газа, чтобы равновесие смещалось в сторону продуктов реакции.

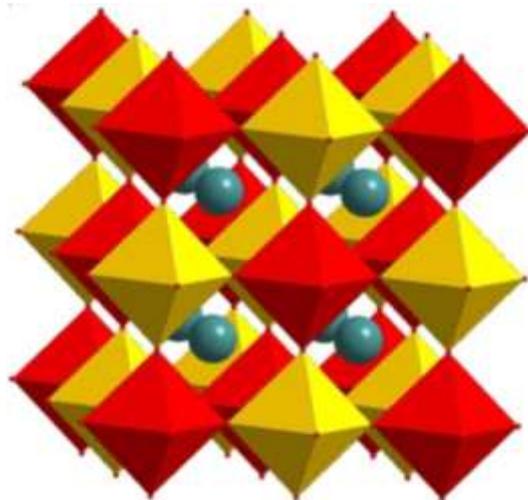


Реакция возможна, так как в ходе нее образуется комплексное соединение титана – гексахлортитановая кислота, – что смещает равновесие в сторону продуктов реакции. Концентрированная азотная кислота растворяет многие

осадки, например, нерастворимые в воде сульфиды металлов, за счет протекания окислительно-восстановительных процессов. В титанате бария металлы находятся в своих наивысших степенях окисления, а устойчивые комплексы титан (IV) с нитрат-анионами не образует, – поэтому заметное растворение в азотной кислоте не происходит.

5) Элементарная ячейка – это минимальный повторяющийся фрагмент в кристалле. После замены катионов титана на пару ионов повторяющийся фрагмент становится в восемь раз больше (рис. справа), т. е. объем примерно увеличивается в 8 раз. Значит, параметр кубической ячейки (ребро куба) увеличится приблизительно в два раза (так как $2 = \sqrt[3]{8}$, а приблизительно, потому что радиусы новых катионов не в точности совпадают с радиусом Ti^{4+}).

6) После замены катионов титана формулу «двойного» перовскита можно представить так $Ba_2VV'O_6$, где **B** и **B'** – новые катионы в позиции титана. Так как в удвоенной ячейке заменили два катиона титана(IV) на **B** и **B'**, то для соблюдения электронейтральности сумма степеней окисления **B** и **B'** должна быть равна +8. Учитывая условие, накладываемое на разность степеней окисления **B** и **B'**, получаем пары: B^{+1} и B'^{+7} , B^{+2} и B'^{+6} . Соответственно, можно выбрать, например, Li_2O и Re_2O_7 , FeO и MoO_3 , где радиус катионов близок к радиусу Ti^{4+} .



Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Подписи трех типов шаров – по 0.5 балла. | 8 баллов |
| Формула титаната бария, основанная на расчете количества атомов в ячейке – 3 балла, | |
| без использования структуры – 1 балл. | |
| Координационные числа Ba, Ti и O – по 1 баллу. | |
| Степень окисления титана – 0.5 балла. | |
| 2. Определение верного значения $r(Ti^{4+})$ – 2 балла. | 2 балла |
| 3. Два уравнения реакции – по 1 баллу за каждое | 2 балла |
| 4. Уравнение реакции растворения – 1 балл, | 2 балла |

Объяснение различий в растворимости BaTiO_3 в HCl и HNO_3 – 1 балл

5. Обоснованный ответ об удвоении элементарной ячейки – 2 балла
балла,
без обоснования – 1 балл.
6. Обоснованный выбор пар катионов – по 2 балла за каждую пару, но не более 4-х баллов за вопрос. Правильный ответ (т.е. с верной суммой с. о.) без обоснования – по 1 баллу за пару.

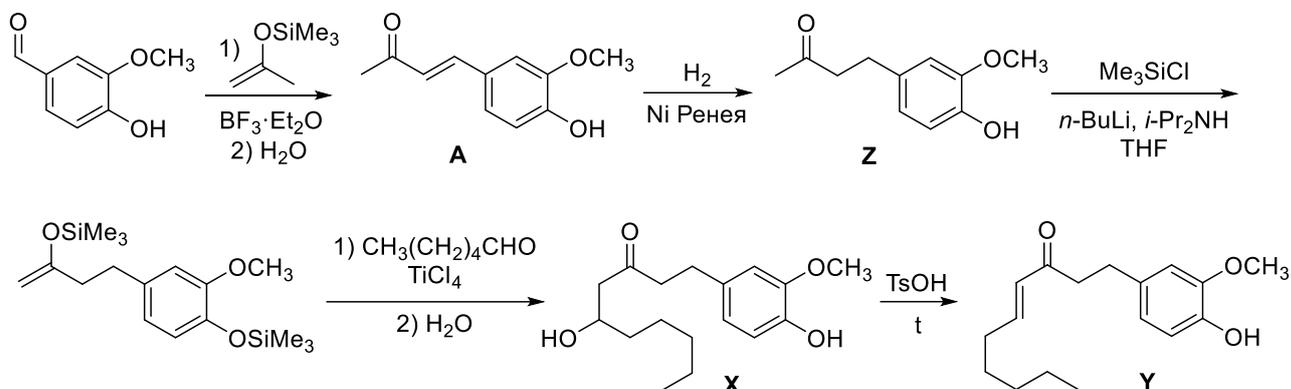
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

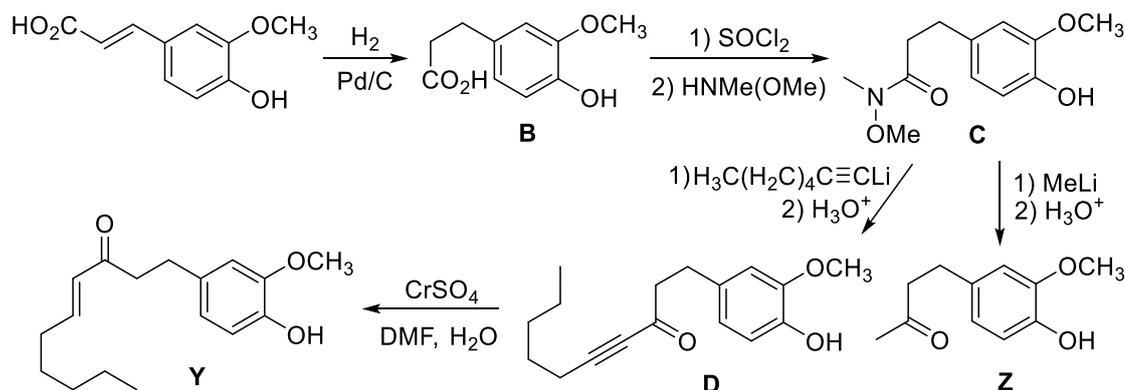
1. Сравнивая молекулярную формулу соединения **Z** и продукта его силилирования, можно сделать вывод, что структура **Z** аналогична, но вместо двух триметилсилильных групп в ней имеются два атома водорода. Однако в этом случае мы должны были бы нарисовать структуру, содержащую фрагмент енола. Известно, что енолы нестабильны и изомеризуются в соответствующие кетоны (которые в реакции с силилгалогенидами в присутствии основания дают силиловые эфиры енолов). Установив структуру **Z**, можно сказать, что 8 из имеющихся в нем атомов углерода пришли из ванилина, а еще 3 – из силоксипропена. При конденсации этих соединений возможно два варианта – образование альдоля (β -гидроксикетона) или α,β -ненасыщенного карбонильного соединения. Поскольку на следующей стадии соединение **A** гидрируют на никеле Ренея, а в **Z** присутствует карбонильная группа, можно сделать вывод, что конденсация приводит к образованию α,β -ненасыщенного карбонильного соединения. При этом связь $\text{C}=\text{C}$ в продукте **A** должна иметь *транс*-конфигурацию из-за большей термодинамической стабильности такого продукта.

Взаимодействие открытого на схеме силилового эфира с гексаналем в сходных условиях, очевидно, протекает аналогично, однако, как следует из молекулярной формулы **X**, изменение используемой кислоты Льюиса меняет

хемоселективность реакции: в этом случае образуется β -гидроксикетон. Дегидратация происходит на следующей стадии при действии *para*-толуолсульфокислоты, о чём можно догадаться также из условия задачи, где говорится, что **Y** образуется из **X** при сушке на воздухе. Вторая схема подтверждает этот вывод.

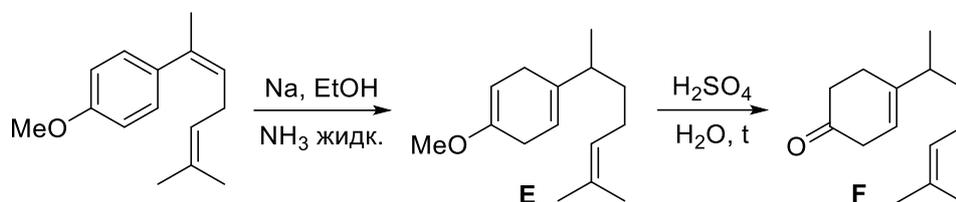


2. Второй способ синтеза **Y** и **Z** начинается с гидрирования C=C связи производного коричной кислоты. При взаимодействии продукта **B** с SOCl_2 образуется хлорангидрид, который затем превращают в амид **C** (амиды, полученные из *N,O*-диметилгидроксиламина, называют амидами Вайнреба; часто они проявляют реакционную способность, не характерную для других амидов). Реакция **C** с метиллитием приводит к зингерону **Z**, а при взаимодействии **C** с литиевой солью гептина-1 образуется кетон **D**, восстановление тройной связи в котором до *транс*-алкена дает шогаол **Y**.

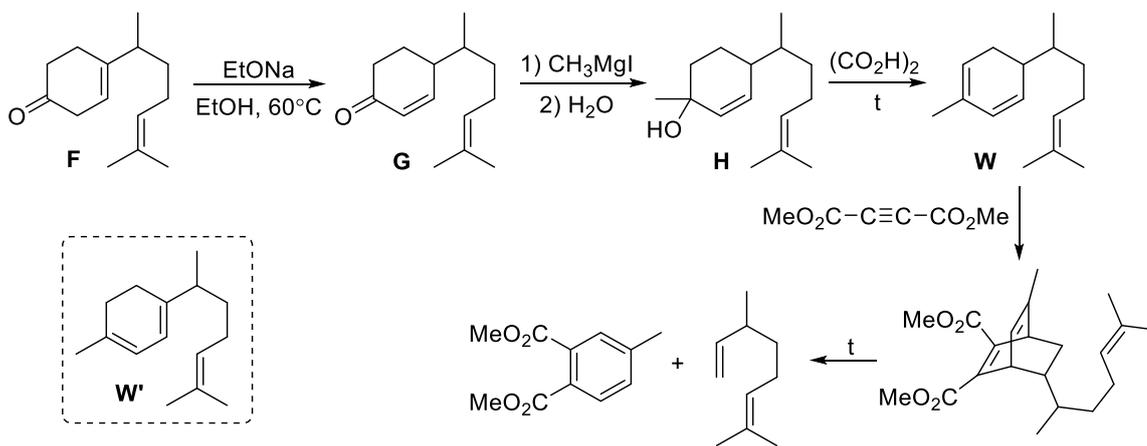


3. Первая реакция в синтезе цингиберена представляет собой восстановление по Бёрчу ароматического кольца до циклогекса-1,4-диенового. Однако брутто-формулы **E** и исходного соединения отличаются на четыре, а не на два атома водорода. Кроме того, **E** содержит на один атом углерода меньше. Значит, кроме

восстановления ароматического кольца в ходе реакции происходит еще один процесс. Действительно, если при одной из образующихся изолированных связей C=C оказывается метоксигруппа, то при нагревании с разбавленной кислотой происходит гидролиз метилового эфира енола до кетона (соединение **F**).



По условию соединения **F** и **G** являются изомерами, то есть нагревание **F** в присутствии основания (этилата натрия) приводит к образованию термодинамически более устойчивого α,β -ненасыщенного кетона **I** (реакция идёт через промежуточное образование енолят-иона). На следующей стадии реактив Гриньяра может присоединяться либо только к карбонильной группе, либо вначале к сопряжённой с ней связи C=C, а уже затем к карбонильной группе. Однако в последнем случае соединение **W** будет содержать 16, а не 15 атомов углерода. Значит, **J** представляет собой замещённый аллиловый спирт. Судя по брутто-формуле **W**, при нагревании с щавелевой кислотой произошло отщепление молекулы воды. При этом из условия следует, что цингиберен образует аддукт с диметилацетилендикарбоксилатом, то есть он представляет собой сопряжённый диен. Можно предположить две возможных структуры (**W** и **W'**), однако только в случае структуры **W** аддукт с диметилацетилендикарбоксилатом при нагревании даст диметиловый эфир 4-метилфталевой кислоты и 3,7-диметил окта-1,6-диен (в результате ретро-реакции Дильса–Альдера). Стоит отметить, что схему также можно расшифровать с конца, вначале определив строение **W** по структуре аддукта с диметилацетилендикарбоксилатом, а затем в обратном порядке структуру других соединений.



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы веществ A, X–Z – по 2 балла | 8 баллов |
| 2. Структурные формулы веществ B–D – по 1,5 балла | 4,5 балла |
| 3. Структурные формулы веществ E–H и W – по 1,5 балла | 7,5 балла |

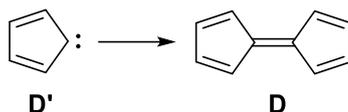
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Швед А.М.)

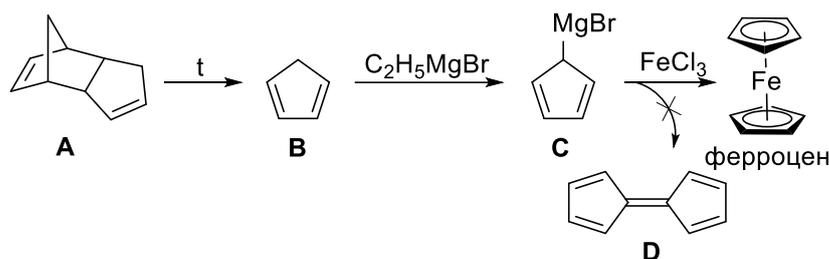
1. Название «ферроцен» (англ. *ferrocene*) возникло благодаря сходству реакционной способности данного соединения с бензолом (англ. *benzene*). В свою очередь, определить, что элемент **X** – это именно железо (Fe), можно, например, зная его название на латинском – *ferrum*. Достаточно также вспомнить такие названия железосодержащих соединений, как ферроцианиды или гексацианоферраты ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), ферраты (FeO_4^{2-}), такое свойство, как ферромагнетизм и многие другие понятия, где звуковая аналогия с латинским названием железа очевидна. Отсюда, или просто зная структуру самого ферроцена, получаем, что элемент **X** – Fe.

Поскольку **D** – углеводород, то можно установить его эмпирическую формулу, зная массовую долю углерода, т. е. $\text{C} : \text{H} = w(\text{C})/M(\text{C}) : w(\text{H})/M(\text{H}) = 93.71/12.01 : (100-93.71)/1.008 = 7.80 : 6.24 = 1.25 : 1 = 5 : 4$. Так как в структуре ферроцена присутствуют циклопентадиенильные фрагменты, то **D** и **C**, вероятнее всего, также будут содержать этот фрагмент. Удовлетворяют данному условию и формуле C_5H_4 неустойчивый карбен **D'**, который при образовании сразу же будет димеризоваться, а также продукт этой димеризации, и

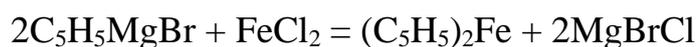
являющийся искомым соединением **D**.



Как уже было упомянуто, соединение **C** также должно содержать циклопентадиенильный фрагмент, а EtMgBr – достаточно сильное основание, поэтому можно предположить, что **C** – это циклопентадиенилмагнийбромид ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$), полученный при депротонировании свободного циклопентадиена (C_5H_6), соединения **B**. Циклопентадиен получают прямо перед использованием в связи с его склонностью к димеризации по реакции Дильса–Альдера. Так как **A** и **B** имеют одинаковый количественный состав, то **A** и является димером циклопентадиена, который при нагревании вступает в ретро-реакцию Дильса–Альдера. Таким образом, схема данной последовательности превращений:



2. Если бы в реакцию образования ферроцена вступал FeCl_2 (т. е. $n = 2$), то по уравнению реакции сложно представить образование побочного углеводорода:



Хотя по такой реакции действительно можно получать ферроцен, более того, делать так даже целесообразнее, исторически первой была реакция с использованием FeCl_3 ($n = 3$), так как авторы предполагали, что хлорид железа (III) выступит как окислитель вещества **C**, что приведёт к образованию **D**. Так как **B** имеет эмпирическую формулу C_5H_6 , **D** – C_5H_4 , а образующийся по реакции углеводород имеет промежуточное значение массовой доли углерода, то логично предположить, что его эмпирическая формула – C_5H_5 . Этой формуле соответствует циклопентадиенил-радикал (нечётное число атомов водорода), тогда искомым углеводородом будет $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ – соответствующий димер, а уравнение реакции примет следующий вид:

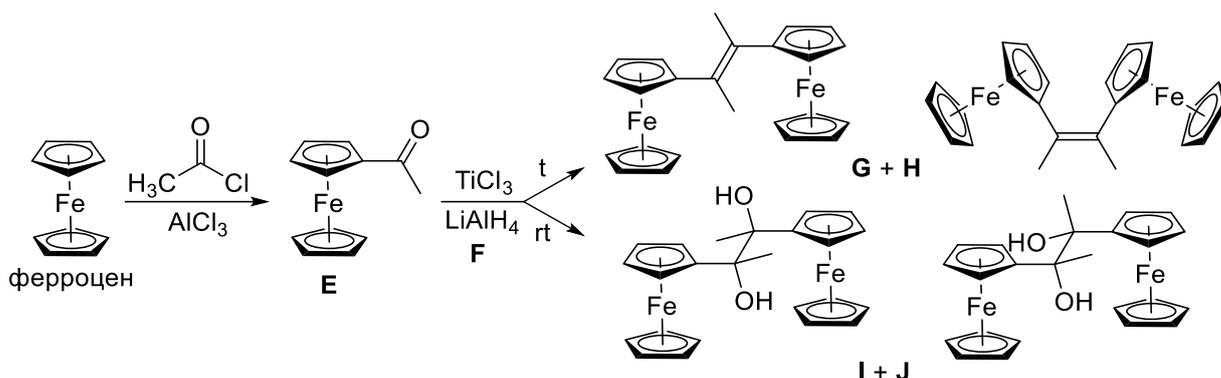


3. В условии сказано, что ферроцен обладает свойствами, аналогичными бензолу, поэтому можно сделать вывод, что его реакция с CH_3COCl представляет собой типичную реакцию ацилирования ароматических соединений, т. е. **E** – ацетилферроцен (FcCOCH_3 , Fc = ферроценил). Данная реакция проходит в присутствии кислоты Льюиса, которая по условию представляет собой хлорид трёхвалентного металла ($n = 3$). Часто в этой роли выступает AlCl_3 , тогда металл **Y** – скорее всего алюминий (убедиться в этом можно будет далее, при определении вещества **F**).

Массовая доля **Z** в ZCl_3 составляет 31.04 %, т. е. $w(\text{Cl}) = 100 - 31.04 = 68.96$ (%). Следовательно, $M(\text{Z}) = 3M(\text{Cl})/w(\text{Cl}) - 3M(\text{Cl}) = 3 \cdot 35.453/0.6896 - 3 \cdot 35.453 = 47.87$ (г/моль) – это **Ti**, т. е. **Z** – титан, а соль – TiCl_3 . В органической химии в качестве восстановителей часто используют комплексные гидриды металлов, одним из наиболее ярких представителей которых является алюмогидрид лития LiAlH_4 , массовая доля **Al** в котором как раз составляет $26.98/(6.941 + 26.98 + 4 \cdot 1.008) = 0.7109$ или 71.09 %. Также это позволяет лишний раз удостовериться в том, что кислота Льюиса в реакции ацилирования – именно AlCl_3 .

Взаимодействие карбонильных соединений с солями титана в присутствии восстановителей представляет собой реакцию МакМурри. В данном случае реагентами служат TiCl_3 и LiAlH_4 , но часто используют, например, комбинацию TiCl_4 и **Zn**. Продуктами являются алкены или гликоли в основном в зависимости от температуры проведения реакции. Массовая доля **Fe** в **G** (**H**) составляет 26.34 %, то есть их молярная масса кратна $55.85/0.2634 \approx 212$ (г/моль), что соответствует фрагменту FcCCH_3 . Значит, диастереомеры **G** и **H** – это *цис*- и *транс*- алкены $[\text{FcCCH}_3]_2$.

Ещё одним элементом, помимо **C**, **H** и **Fe**, в составе **I** и **J** может быть кислород, оставшийся при восстановлении **E**. Тогда молярная масса **I** (**J**) должна быть кратна $16.00/0.0698 \approx 229$ (г/моль), что больше, чем молярная масса FcCCH_3 на 17 г/моль, т. е. как раз на **OH**-группу. Таким образом и определяется, что **I** (**J**) – соответствующий двухатомный спирт $[\text{FcC}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$. Общая схема:



4. Так как ферроценильный заместитель достаточно объёмный, то по стерическим причинам значительно преобладать будет *транс*-изомер.

Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Структурные формулы A–D – по 1.5 балла;
Определение либо указание X – 1 балл. | 7 баллов |
| 2. Установление состава XCl_n – 1 балл;
Определение углеводорода – 0.5 балла за C ₁₀ H ₁₀ ,
0.25 балла за C ₅ H ₅ ;
Уравнение реакции с коэффициентами – 0.5 балла. | 2 балла |
| 3. Структурные формулы E–J – по 1.5 балла;
Определение YCl_n и ZCl_n – по 0.75 балла. | 10.5 баллов |
| 4. Верный ответ с объяснением – 0.5 балла,
без объяснения – 0.25 балла. | 0.5 балла |

ИТОГО: 20 баллов

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

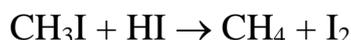
1. С одним реагентом возможна ассоциация, разложение или изомеризация. В первом случае молярная масса газа будет увеличиваться, что маловероятно, так как газы легче воздуха не склонны к ассоциации. В последнем случае молярная масса не меняется, поэтому остается разложение. Рассмотрим простейшую возможность – разложение на 2 продукта:



Пусть вещества X было 1 моль, тогда разложилось 0.517 моль, а в образовавшейся смеси содержится $1 - 0.517 = 0.483$ моль X и по 0.517 моль A и B, всего 1.517 моль. Молярная масса смеси:

$$M_{см} = \frac{M(X)}{1.517} = 29 \text{ г/моль},$$

$M(X) = 44$ г/моль. Из газов с такой молярной массой на продукты легче воздуха разлагается только ацетальдегид:



3. Из зависимости $r(t)$ очевидно, что кинетический порядок реакций – не первый. Выразим скорость через давление реагента, используя закон действующих масс:

$$r(t) = kP^n,$$

$$\frac{1}{P^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{P_0^{n-1}}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} \left((n-1)kt + \frac{1}{P_0^{n-1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} = 0.40 \cdot (1.25 \cdot t + 3.3)^3$$

Отсюда $\frac{n}{n-1} = 3$, $n = 1.5$. Реакция имеет полуторный порядок.

Константа скорости: $k = 1/0.40 = 2.5 \text{ бар}^{-1/2}\text{ч}^{-1}$.

Начальное давление: $1 / P_0^{1/2} = 3.3$, $P_0 = 0.092$ бар.

При полном разложении количество газа увеличивается в 2 раза, конечное давление: $P_\infty = 0.184$ бар.

Найдем время полураспада. При $n = 1.5$

$$kt = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{P}} - \frac{1}{\sqrt{P_0}} \right) = \frac{2\sqrt{2}-2}{\sqrt{P_0}},$$

$$t = \frac{0.828}{2.5 \cdot \sqrt{0.092}} = 1.1 \text{ ч.}$$

4. Применим уравнение Аррениуса к каталитической и некаталитической реакции:

$$\frac{k_{кат}}{k_{некат}} = 10^4 = \frac{A_{кат}}{A_{некат}} \exp\left(\frac{E_{некат} - E_{кат}}{RT}\right) = \frac{A_{кат}}{A_{некат}} \exp\left(\frac{55000}{8.314 \cdot 773}\right),$$

$$\frac{A_{кат}}{A_{некат}} = 1.9.$$

В присутствии катализатора предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса примерно в 2 раза выше, чем без него.

5. Ацетальдегид – канцероген. В организме он не содержится, однако образуется в печени при окислении этанола. В дальнейшем он окисляется в уксусную кислоту. Обе реакции протекают под действием ферментов.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Расчет молярной массы – 2 балла | |
| Установление формулы – 2 балла | 5 баллов |
| Уравнение разложения – 1 балл | |
| 2. Любой разумный механизм с регенерацией иода – 4 балла | 4 балла |
| 3. Порядок реакции – 3 балла | |
| Константа скорости – 1 балл | |
| Начальное давление – 1 балл | |
| Конечное давление – 1 балл | 8 баллов |
| Время полураспада – 2 балла | |
| Расчеты любых величин при неправильном порядке реакции – | |
| 0 баллов | |
| 4. Правильный расчет – 2 балла | 2 балла |
| 5. Источник альдегида – 0.5 балла, превращение в организме – | |
| 0.5 балла | 1 балл |
| | ИТОГО: 20 баллов |

Решение заданий второго тура

Неорганическая химия

Решение задачи 1 (автор: Серяков С.А.)

1. Газообразными простыми веществами являются инертные газы, H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , F_2 , Cl_2 . Инертные газы, водород и азот напрямую не соединяются с фосфором, поэтому в качестве вещества **В** они не подходят. Кислород или озон не дают нескольких жидких оксидов (**С**, **Д** и **Е**), реагируя с простым веществом **А**, также необъяснимой с точки зрения этой гипотезы выглядит природа кислотных свойств **Г**, поскольку вещество может содержать только атомы водорода и кислорода. Если веществом **В** является фтор, то с фосфором он даст газообразный PF_5 , а с учетом того, что продукт гидролиза **Г** не содержит атомов

A, веществом **G** могла бы быть лишь HF , не проявляющая сильных кислотных свойств. Следовательно, простым веществом **B** является хлор, $\mathbf{G} = \text{HCl}$, $\mathbf{I} = \text{PCl}_5$ эти вещества удовлетворяют данным условия по всем пунктам.

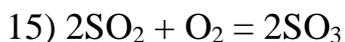
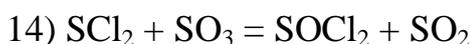
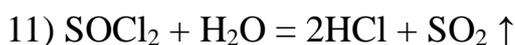
Определим о каком простом веществе **A** идет речь в условии. При образовании бинарных соединений **C**, **D** и **E** отрицательную степень окисления проявляет хлор, поскольку согласно выводам сделанным выше, в растворе остается HCl , значит газообразным продуктом **F** будет оксид более электроположительного по сравнению с хлором элемента **A** (гипотетическое восстановление хлора кислородом O^{2-} воды привело бы к выделению O_2 , не реагирующего с хлором при образовании **C**, **D** и **E**). Газообразными оксидами, способными выделяться из водного раствора являются CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , ClO_2 . Углерод и азот не соединяются с хлором, тем более с образованием нескольких жидких веществ, поэтому единственным разумным вариантом вещества **A** является сера, про способность диспропорционирования хлоридов которой в водной среде хорошо известно:

$$2\text{S}_n\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (2n-1)\text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$$
 - отношение масс **F** = SO_2 и **G** = HCl не зависит от n .

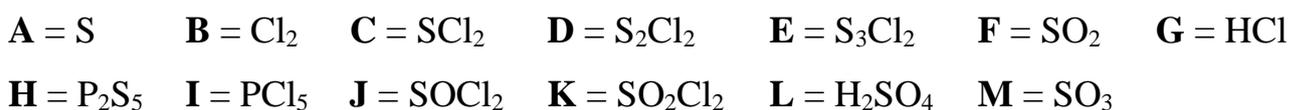
Определим n для соединений **C**, **D** и **E**: $m(\mathbf{A})/m(\mathbf{F}) = 32 \cdot (2n - 1)/64 = n - 0.5$, откуда **C** = SCl_2 ($n = 1$); **D** = S_2Cl_2 ($n = 2$); **E** = S_3Cl_2 ($n = 3$).

Уравнения реакций:

- 1) $\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{SCl}_2$
- 2) $2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S}_2\text{Cl}_2$
- 3) $3\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S}_3\text{Cl}_2$
- 4) $2\text{SCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$
- 5) $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$
- 6) $2\text{S}_3\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$
- 7) $2\text{P} + 5\text{S} = \text{P}_2\text{S}_5$ (либо $4\text{P} + 10\text{S} = \text{P}_4\text{S}_{10}$)
- 8) $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_5$
- 9) $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$
- 10) $5\text{SOCl}_2 + \text{P}_2\text{S}_5 = 5\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$



Вещества:

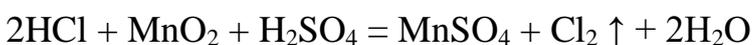


Уместными для обоснования решения будут любые отсылки к методам синтеза (катализаторы: камфора для хлорирования или V₂O₅ при контактном способе окисления SO₂), либо упомянутой в условии кратность молярной массы газа **F** молярной массе **A** при гидролизе соединений **C**, **D** и **E**.

2. S₂Cl₂ химически растворяет серу, образуя цепочечные молекулы S_nCl₂:



3. Например на раствор можно подействовать MnO₂ в присутствии серной кислоты:



4. Образование серной кислоты по реакции SO₃ + H₂O = H₂SO₄ и её последующая гидратация H₂SO₄ + 2H₂O = SO₄²⁻ + 2H₃O⁺ сопровождается значительным тепловыделением в поверхностном слое водного раствора-поглотителя SO₃. При нагревании SO₃ распадается на SO₂ и кислород, поэтому поглощение SO₃ водой для получения серной кислоты не проводят.

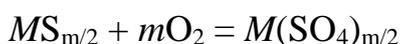
Система оценивания:

1	Вещества C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M (11 шт) по 1 баллу	11 баллов
	Реакции 1–15 по 0.7 балла	10.5 балла
2	Уравнение реакции растворения серы	1.5 балла
3	Уравнение регенерации хлора из раствора G	1 балл
4	Обоснование нецелесообразности поглощения M водой	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (авторы: Андреев М.Н., Дроздов А.А.)

Большинство руд состоит из сульфидов, оксидов или силикатов. При нагревании природных сульфидов в атмосфере кислорода происходит окисление сульфида до сернистого газа (газ, имеющий характерный запах) и оксида металла или сульфата. Различие продуктов (по окраске) окисления сульфида на воздухе и в запаянной ампуле позволяет предположить, что продуктом окисления в ампуле стал сульфат. Рассчитаем количество кислорода в ампуле:

$$v(\text{O}_2) = (1,268 - 1)/32 = 8,38 \text{ ммоль}$$



тогда сульфида было $8,38/m$ ммоль, где m – валентность металла

$$M(M\text{S}_{m/2}) = 1/8,38/m = 119,4m \text{ г/моль}$$

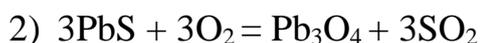
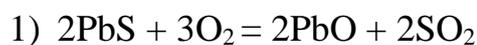
при $m = 1$ $M = 119,4 - 16 = 103,4$ Rh – не образует сульфид в ст. ок. +1, не образует оксидов желтого и оранжевого цвета

$$\text{при } m = 2 \text{ } M = 238,8 - 32 = 206,8 \text{ Pb – подходит}$$

при $m = 3$ $M = 258,2 - 48 = 310,2$ металлов с такой и большей массой (при $m > 3$) нет в природе.

Таким образом, минерал – это сульфид свинца PbS (X_1), а продукт прокаливания в ампуле – сульфат свинца PbSO_4 (X_4).

Продуктами длительного прокаливания сульфида свинца на воздухе в зависимости от температуры обжига являются оксиды свинца: желтый (свинцовый глет) PbO (X_2) и оранжевый (свинцовый сурик) Pb_3O_4 (X_3).



Сульфат свинца (в отличие от сульфата бария) растворим в щелочах:



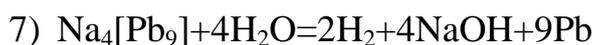
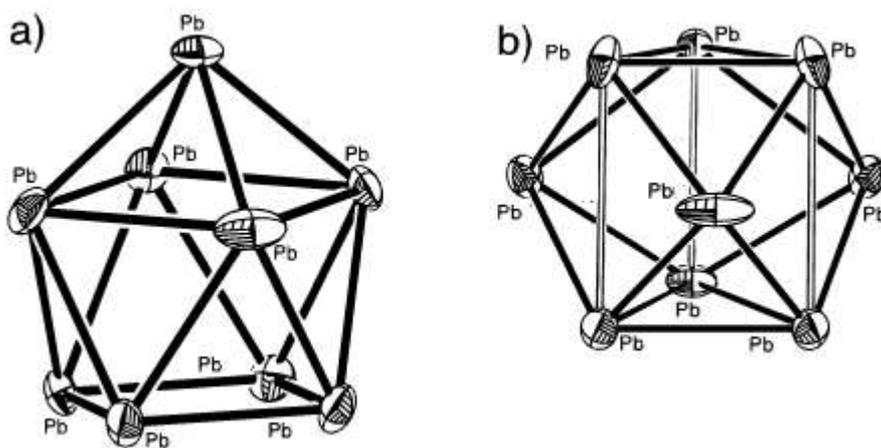
При нагревании оксида свинца с углем образуется свинец в виде простого вещества (X_5):



Предположим, что X_6 состоит из натрия и свинца, тогда

$$v(\text{Na}) : v(\text{Pb}) = 4,7/23 : 95,3/207 = 0,204 : 0,460 = 1 : 2,25 = 4 : 9$$

$X_6 - \text{Na}_4[\text{Pb}_9]$ – это соединение, в котором анион имеет состав Pb_9^{4-} . Данное соединение относится к числу так называемых фаз Цинтля – интерметаллидов, в которых атомы одного из элементов (это р-металлы больших периодов, в данном случае – свинец) образуют анионы со связью металл-металл. Анион Pb_9^{4-} , входящий в состав вещества X_6 , имеет форму одношапочной квадратной антипризмы (а), а другие – искаженной трехшапочной тригональной призмы (b)⁹. В этом веществе (плюмбиде натрия) натрий формально имеет степень окисления +1, а свинец –4/9.



Система оценивания:

1	Элемент X	2 балла
	Неизвестные вещества $X_1 - X_5$, Y по 2 балла Вещество X_6 – 3 балла	15 баллов
2	Уравнение реакции 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

⁹ V. Queneau and S. C. Sevov//Inorg. Chem.1998 ,v. 37, pp. 1358-1360

Решение задачи 3 (автор: Андреев М.Н., Дроздов А.А.)

1. Вещества Z_1 и Z_2 – бинарные, отсюда можно предположить, что вещества X и Y – простые. Тогда, соединения Z_1, Z_2, Z_5, Z_6 , а, возможно A и Z_3 , представляют собой бинарные вещества, образованные элементами X и Y (легколетучая жидкость Y). Таким образом, простое вещество – жидкость Y – это бром (Br_2).

Вещество	$\omega(X),\%$	$\omega(Br),\%$	$\omega(Br)/\omega(X)$
Z_1	58,97	41,03	0,696
Z_2	52,69	47,21	0,894
Z_3	32,39	67,61	2,087

Из таблицы видно, что в Z_3 брома в три раза больше, чем в Z_1 . Тогда предположим, что Z_1 имеет состав XBr , а Z_3 – XBr_3 . Имеем в Z_1 $X=80/0,696=115$ г/моль что соответствует молярной массе индия.

Предположим, что при внесении бромидов Z_5 и Z_6 в воду весь бром переходит в $AgBr$ при добавлении избытка нитрата серебра. Для Z_5 :

$$v(Br) = v(AgBr) = 0,272/188 = 0,00145 \text{ моль.}$$

$$m(Br) = 0,00145 \cdot 80 = 0,116 \text{ г, } m(In) = 0,2 - 0,116 = 0,084 \text{ г}$$

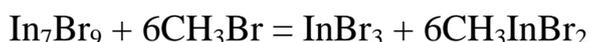
$v(In) : v(Br) = 0,084/115 : 0,00145 = 0,00073 : 0,00145 = 1 : 2$. Аналогично для Z_6 :

$$v(In) : v(Br) = \frac{0,098}{115} : \frac{0,239}{188} = 0,00085 : 0,00127 = 2 : 3$$

Таким образом, неизвестные вещества, имеют формулы:

Соединение	A	Z_1	Z_2	Z_3	Z_5	Z_6
Формула	CH_3InBr_2	$InBr$	In_7Br_9	$InBr_3$	$InBr_2$	In_2Br_3

Химия индия во многом близка химии алюминия, расположенного с ним в одной группе. Следовательно, для индия характерная высшая степень окисления +3. Поэтому, соединения индия (+1) легко окисляются даже таким слабым окислителем, как метилбромид.



Реакции данного типа называют окислительным присоединением.

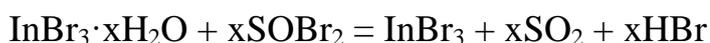
В кислотной среде индий(+1) окисляется под действием катионов водорода:



Производные метилиндия в кислотной среде разлагаются с образованием метана:



Образующийся при этом трибромид индия InBr_3 переходит в раствор, из которого кристаллизуется гидрат $\text{InBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При действии тионилбромида он обезвоживается:



$$v(\text{SOBr}_2) = 2,695/208 = 0,01296 \text{ моль}$$

$$v(\text{InBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 1/(355 + 18x)$$

$$x/(355 + 18x) = 0,01296$$

$$x = 6.$$

Формула кристаллогидрата: $\text{InBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вещество Z_4)

Индий проявляет в своих соединениях степени окисления +1 и +3. Индий в степени окисления +3 может находиться как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении. Для примера на рисунке показана кристаллическая структура In_7Br_9 (вещество Z_2)¹⁰.

2. При реакции с водой InBr диспропорционирует по уравнению реакции:



При ответе на вопрос 4) задачи достаточно представить структуры веществ следующим образом:

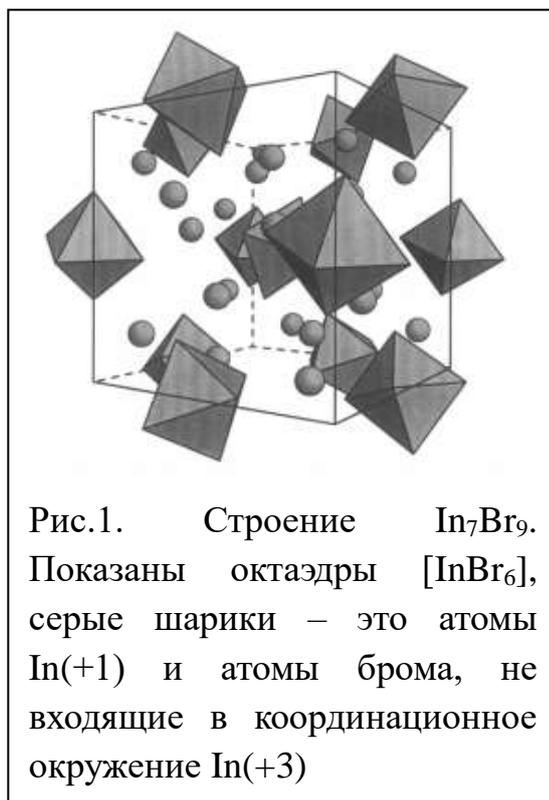


Рис.1. Строение In_7Br_9 . Показаны октаэдры $[\text{InBr}_6]$, серые шарики – это атомы $\text{In}(+1)$ и атомы брома, не входящие в координационное окружение $\text{In}(+3)$

¹⁰ [R. Dronskowski, The crystal structure of In_7Br_9 // Zeitschrift für Kristallographie 1995, 210, 920-923.

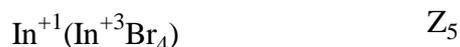
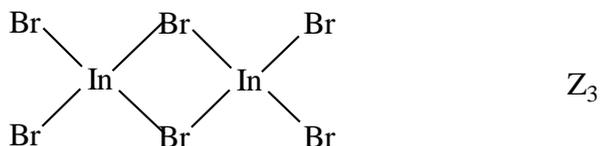
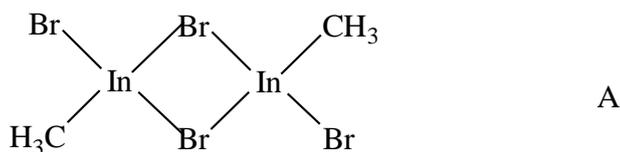
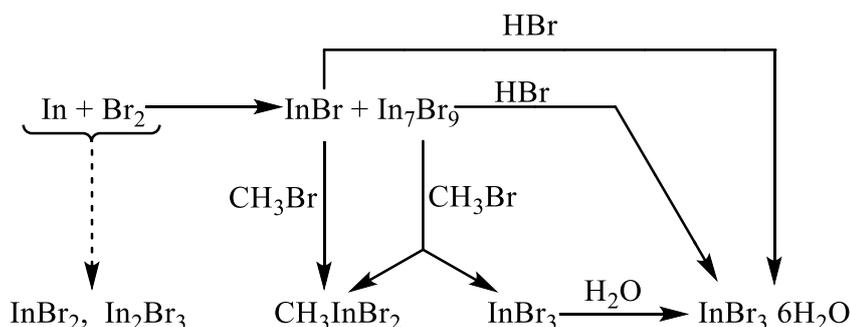


Схема с расшифрованными веществами имеет вид:



Система оценивания:

1	6 веществ по 1,5 балла 5 уравнений реакций по 1 баллу	14 баллов
2	Уравнение реакции с водой	2 балла
3	2 вещества по 1.5 балла	3 балла
4	4 структуры по 1.5 балла	6 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 4 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Качественных данных задачи недостаточно для определения каких-либо веществ. Поэтому воспользуемся для начала количественными данными. В *реакции 1* из оксида Г и элемента Х образуется оксид В. Пусть Г = X₂O_a, В = X₂O_c. Если масса Г равна 6,440 г, то масса вступившего в реакцию Х равна 1 г, а масса получившегося В равна 7,440 г.

Масса кислорода в оксиде **B** по закону сохранения массы равна массе кислорода в **Г**:

$$\omega(\Gamma) \cdot 6.440 = \omega(B) \cdot 7.440$$

где $\omega(B)$ и $\omega(\Gamma)$ – массовые доли кислорода в оксидах.

$$\omega(\Gamma) = \omega(B) \cdot \frac{7.440}{6.440} = 0.5968 \cdot \frac{7.440}{6.440} = 0.6895$$

Выразим $M(X)$ через $\omega(B)$ и $\omega(\Gamma)$ из уравнений:

$$\omega(\Gamma) = \frac{16a}{2M(X) + 16a} = \frac{8a}{M(X) + 8a} = 0.6895; \omega(B) = \frac{8c}{M(X) + 8c} = 0.5968.$$

$$M(X) = 3.603a = 5.405c$$

$$a = 1.5c$$

Как видим, степени окисления **X** в **B** и **Г** отличаются в полтора раза. Такое возможно либо в случае $a = 3, c = 2$ и тогда $M(X) = 10.81$, что соответствует бору, либо в случае $a = 6, c = 4$ и $M(X) = 21,62$ (такого элемента нет). Значит, $a = 3, c = 2$, **X** – это **бор**, **B** – **B₂O₂**, **Г** – **B₂O₃**. Заметим, что оксид B₂O₂ существует именно в димерной форме.

Для дальнейшего определения состава хлорида бора **Б** и фторида бора **А** рассчитаем состав аддукта хлорида с ацетиленом. Как известно, кратные связи в органических соединениях присоединяют соединения бора, а в случае тройных связей возможно присоединение одной или двух молекул. В случае присоединения одной молекулы массовая доля углерода больше, а двух – меньше. Поэтому для **Б**, **Д** и **Е** запишем формулы: B_mCl_n, C₂H₂·2B_mCl_n (продукт с меньшей долей углерода) и C₂H₂·B_mCl_n (продукт с меньшей массовой долей углерода). Тогда можно записать два равенства:

$$\frac{24.02}{24.02 + 2.02 + 10.81m + 35.45n} = 0.1268;$$

$$\frac{24.02}{24.02 + 2.02 + 2(10.81m + 35.45n)} = 0.0681$$

Из обоих уравнений следует равенство: $10.81m + 35.45n = 163.4$. Это уравнение имеет единственное решение в натуральных числах: $m = 2, n = 4$. То есть **Б** – это **B₂Cl₄**, **Д** – **C₂H₂(BCl₂)₄** и **Е** – **C₂H₂(BCl₂)₂**. Ввиду изоэлектронности

А и **Б** можно сделать вывод о том, что **А** – это **B₂F₄**.

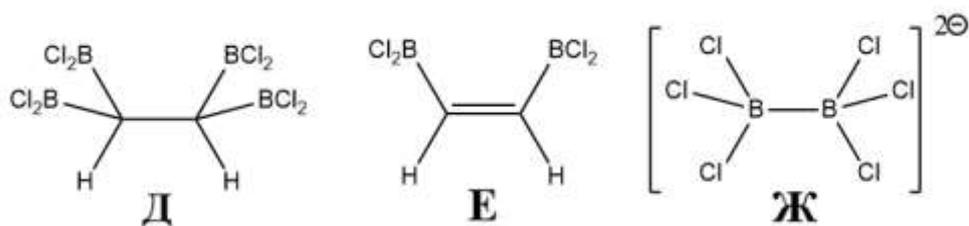
В реакциях с хлоридами тетраметиламмония и фосфора хлорид бора как кислота Льюиса выступает акцептором галогенид-ионов. Поскольку анионы получившихся солей имеют заряд 2⁻, то к B₂Cl₄ присоединилось два хлорид-иона, и образовались соответствующие соли: **Ж** – (N(CH₃)₄)₂[B₂Cl₆] и **З** – (PCl₄)₂[B₂Cl₆]. Это предположение подтверждает тот факт, что при образовании аниона B₂Cl₆²⁻ связи в B₂Cl₄ не рвутся, то есть связь В–В остается нетронутой, и анион действительно должен содержать два атома бора.

Итого: **Х** – В; **А** – B₂F₄, **Б** – B₂Cl₄, **В** – B₂O₂, **Г** – B₂O₃, **Д** – C₂H₂(BCl₂)₄, **Е** – C₂H₂(BCl₂)₂, **Ж** – (N(CH₃)₄)₂[B₂Cl₆], **З** – (PCl₄)₂[B₂Cl₆].

2. Уравнения реакций 1 – 7:

- 1) 2B₂O₃ + 2В → 3B₂O₂
- 2) B₂O₂ + 2SF₄ → B₂F₄ + 2SOF₂
- 3) 3B₂O₂ + 4BCl₃ → 3B₂Cl₄ + 2B₂O₃
- 4) C₂H₂ + 2B₂Cl₄ → C₂H₂(BCl₂)₄
- 5) C₂H₂ + B₂Cl₄ → C₂H₂(BCl₂)₂
- 6) 2Nme₄Cl + B₂Cl₄ → (Nme₄)₂[B₂Cl₆], Me=CH₃
- 7) 2PCl₅ + B₂Cl₄ → (PCl₄)₂[B₂Cl₆]

3. Структуры **Д**, **Е**, аниона соли **Ж**:



4. Единственная возможная нестабильная *двухатомная* частица, которая образуется в реакции бора с трифторидом бора, – это BF. Значит, **И** – это **BF**. Он, присоединяясь к трифториду бора, дает B₂F₄.

Для расчета состава **К** найдем мольное отношение элементов в нем:

$$B:F = \frac{25,45}{10,81} : \frac{100 - 25,45}{19,00} = 2,354:3,924 = 1:1,667 = 3:5$$

То есть **К** – это **B₃F₅**. Формула соответствует присоединению двух частиц BF к

одной молекуле BF_3 , то есть **К** является следующим после B_2F_4 гомологом в ряду фторидов бора.

Рассмотрим *реакцию 11*. В ней из 5.097 г B_3F_5 образуется 3.145 г **Л** и B_2F_4 , масса которого должна составлять $5.097 - 3.145 = 1.952$ г. Для этих масс найдем количества вещества:

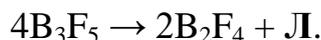
$$v(\text{B}_3\text{F}_5) = \frac{5.097}{10.81 * 3 + 19 * 5} = 0.040 \text{ моль};$$

$$v(\text{B}_2\text{F}_4) = \frac{1.952}{10.81 * 2 + 19 * 4} = 0.020 \text{ моль}$$

То есть из 2 моль B_3F_5 образуется 1 моль B_2F_4 и какое-то количество **Л**. Запишем уравнение *реакции 11* в виде:

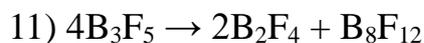


В левой части этого уравнения всего $16a$ атомов, а в правой, с учетом того, что в **Л** всего 20 атомов, всего $6a + 20$ атомов. Решив уравнение $16a = 6a + 20$, находим, что $a = 2$, то есть уравнение *реакции 11*:

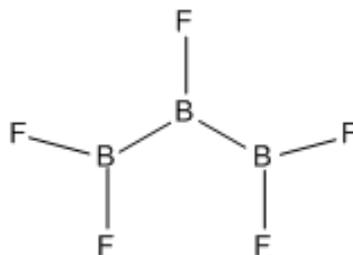


Из этого уравнения можно определить, что **Л** содержит 8 атомов бора и 12 атомов фтора. Итак, **Л** – это B_8F_{12} .

5. Уравнения реакций 8 – 11:

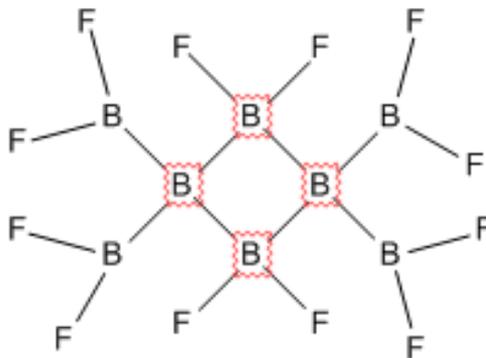


6. Структура **К** (B_3F_5) ясна из замечания, сделанного выше: **К** есть гомолог B_2F_4 в ряду фторидов бора.



Структура **Л** сложнее. Подсказка, что **Л** схож с простейшим водородным

соединением бора по структуре (то есть с B_2H_6) дает нам повод переписать формулу B_8F_{12} в виде $B_2(BF_2)_6$. Тогда структура, аналогичная структуре диборана, содержит две трехцентровые двухэлектронные связи между выделенными атомами бора.



Система оценивания:

1.	Вещества А – Л и элемент Х – по 1 баллу <i>без подтверждения состава веществ расчетом – по 0,5 балла</i>	12 баллов
2.	11 реакций по 0,5 балла	5.5 балла
3.	5 структурных формул (Д, Е, Ж, К и Л) по 1,5 балла	7.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 5 (автор: Сальников О.Г., Ильин М.А.)

1. При растворении металлов в царской водке могут образоваться хлориды, нитраты или хлорокомплексы с протоном в качестве противоиона (например, $H_2[PtCl_6]$, $H[AuCl_4]$). Из условия известно, что соединение **Е**, образующееся при добавлении KCl к продукту растворения металла **II** в царской водке, содержит в своём составе три элемента. Тогда **Е** может быть либо хлорокомплексом состава K_xIICl_y , либо нитратом металла в более низкой степени окисления $II(NO_3)_x$.

Рассмотрим первый случай. Пусть $E = K_xIICl_y$. Тогда, обозначив молярную массу металла **II** как Z , составим уравнение

$$0,4014 = Z / (Z + 39,10 \cdot x + 35,45 \cdot y)$$

Отсюда выразим Z через x и y :

$$Z = 0,4014 \cdot Z + 15,695 \cdot x + 14,23 \cdot y$$

$$Z = 26,22 \cdot x + 23,77 \cdot y$$

Если комплекс мооядерный (содержит только один атом металла), то x и y

– натуральные числа. Можно перебрать различные значения x и y , рассчитывая значения Z атомной массы металла **II** для каждого случая. При этом следует учесть, что $x < y$ (поскольку металл должен быть в положительной степени окисления). Результат удобно представить в виде таблицы.

$x \backslash y$	2	3	4	5	6	7
1	73,76	97,53	121,3 (~Sb)	145,07 (Pm)	168,84 (Tm)	192,61 (Ir)
2	–	123,75	147,52	171,29	195,06 (Pt)	218,83
3	–	–	173,74	197,51 (~Au)	221,28	245,05
4	–	–	–	223,73	247,5	–

Прометий, тулий, иридий и золото в соответствующих соединениях должны находиться в нехарактерных степенях окисления, поэтому эти варианты не подходят. Соединение состава $K[SbCl_4]$ также выглядит весьма странно, поскольку для сурьмы характерно координационное число 6. В то же время по всем признакам очень хорошо подходит платина. Действительно, соединение состава $K_2[PtCl_6]$ хорошо известно. Более того, хорошо известно, что растворение платины в царской водке приводит к образованию раствора $H_2[PtCl_6]$, при действии на который хлорида калия логично предположить образование $K_2[PtCl_6]$.

Хотя вариант с платиной очень хорошо подходит под условие задачи, для очистки совести можно проверить и вариант с нитратом $II(NO_3)_x$. В этом случае имеем уравнение

$$0,4014 = Z / (Z + 62,01 \cdot x)$$

Выражаем Z через x :

$$Z = 0,4014 \cdot Z + 24,89 \cdot x$$

$$Z = 41,58 \cdot x$$

Составим таблицу:

x	1	2	3	4	5	6
Z	41,58	83,16	124,74	166,32	207,9 (~Pb)	249,48

Единственный более-менее подходящий по массе элемент (свинец) не

подходит по степени окисления. Теперь окончательно можно сделать вывод о том, что металл **П** – это платина, **Б** – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (в кристаллическом виде – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),

Е – $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

Соединение **Ж** образуется при действии сульфата гидразиния на **Е** и также содержит три элемента. Единственный разумный вариант – это восстановление платины сульфатом гидразиния, при этом платина должна перейти в другую характерную для неё степень окисления +2 с образованием $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. При действии на **Ж** концентрированного водного раствора аммиака образуется соединение **И**, содержащее две координационные сферы. Значит, в **И** платина находится в составе как комплексного катиона, так и комплексного аниона. Поскольку платина в ходе реакции с аммиаком не может изменить свою степень окисления, логично предположить, что в качестве комплексного аниона выступает $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, а в качестве катиона – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Тогда **Ж** – $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, **И** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

При действии избытка аммиака на **И** получается соединение **К**. Кроме того, известно, что соединение **И** можно получить в обменной реакции между **Ж** и **К**. Отсюда следует, что в состав **К** входит комплексный катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Поскольку **З**, **И**, **К** (без учета кристаллизационной воды) и **Л** имеют один и тот же качественный состав, то в качестве аниона в **К** выступает Cl^- . С учётом того, что **К** содержит молекулу кристаллизационной воды, можно сделать вывод, что оно имеет состав $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Соединение **Л** образуется при действии газообразного хлора на **К**. Очевидно, что хлор в данной реакции выступает в качестве окислителя; тогда платина должна переходить в степень окисления +4. Для Pt(IV) характерно координационное число 6. В то же время изменение соотношения Pt : NH_3 в меньшую сторону (с образованием катиона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) в ходе реакции выглядит маловероятным, поскольку должно приводить к образованию побочных продуктов, содержащих платину. Отсюда можно сделать вывод, что в координационную сферу платины входят 4 лиганда NH_3 и 2 хлоро-лиганда, то

есть **Л** имеет состав $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

В схеме с платиной осталось определить лишь соединение **З**. В условии сказано, что «соединения **Д** и **З** тоже имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами), но молекулы **Д**, в отличие от **З**, имеют нулевой дипольный момент». Отсюда следует, что **З** имеет молекулярное, а не ионное строение, а также является полярным. Поскольку **З** и **И** имеют одинаковый количественный состав, то **З** – это $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Комплексы Pt(II) имеют квадратную геометрию. Тогда соединение **З** является *цис*-изомером $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, поскольку именно он будет обладать ненулевым дипольным моментом.

Теперь рассмотрим схему с соединениями металла **И**. Поскольку металлы **И** и **П** находятся в одной группе периодической системы и имеют достаточно схожие химические свойства, логично предположить, что **И** – это палладий. Также для нахождения палладия можно легко воспользоваться приведёнными в условии численными данными по содержанию металла **И** и азота в соединении **Г**, с учётом того, что **Г** и **К** имеют схожий стехиометрический состав (за исключением наличия координационной воды в составе **К**). В самом деле, соединение **Г** должно иметь состав $[\text{I}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Тогда молярная масса **Г** равна $4 \cdot 14,01 / 0,2283 = 245,47$ г/моль, а атомная масса металла **И** равна $245,47 \cdot 0,4336 = 106,43$ г/моль, что соответствует палладию. Итого соединение **Г** имеет состав $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Поскольку соединения **В** и **И** также имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами), то **В** – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$. Поскольку для Pd нехарактерны степени окисления, отличные от +2, и **В** образуется при действии концентрированного водного раствора аммиака на **А** (маловероятно, что это окислительно-восстановительная реакция), логично предположить что **А** имеет состав $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Схожим стехиометрическим составом обладают и соединения **Д** и **З**, за исключением того, что **Д** имеет нулевой дипольный момент, то есть является не *цис*-, а *транс*-изомером $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Итак, формулы веществ **А–Л**:

противоопухолевым действием за счёт способности замещать координированные хлорид-ионы на атомы азота гетероциклических оснований ДНК, образуя устойчивые хелатные комплексы. В результате копирование ДНК (репликация) становится невозможным и деление раковых клеток прекращается.

Система оценивания:

1.	Металлы I и II – по 1 баллу Соединения А–Л по 0.5 балла	7.5 балла
2.	Уравнения реакций 1 – 9 по 1.5 балла	13.5 балла
3.	Структурные формулы соединений Д и З по 0.5 балла	1 балл
4.	Исторические названия соединений В и З–Л по 0.5 балла	2 балла
5.	Объяснение механизма действия цисплатина	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 6 (авторы: Курамшин Б.К., Долженко В.Д.)

1. Для определения массовой доли азота в Б воспользуемся данными анализа. Суммарная масса азота в соединении равна массе азота, выделившегося в виде простого вещества, в сумме с массой азота в аммиаке, выделившегося при реакции со щелочью. Массу N₂ можно рассчитать, используя уравнение состояния идеального газа.

$$v(\text{N}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 140 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 300} = 0.00569 \text{ моль}$$

$$m(\text{N}_2) = M(\text{N}_2) \cdot v(\text{N}_2) = 0.00569 \cdot 28.014 = 0.159 \text{ г}$$

Для определения массы азота в форме NH₃ обратимся к результатам обратного титрования. Общее количество соляной кислоты равно сумме количеств аммиака и щелочи, пошедшей на титрование.

$$v(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH})$$

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{HCl}) - v(\text{NaOH}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = \\ = 0.6791 \cdot 20 \cdot 10^{-3} - 0.2131 \cdot 10.49 \cdot 10^{-3} = 0.01135 \text{ моль}$$

$$m(\text{N}) = M(\text{N}) \cdot v(\text{NH}_3) = 14.007 \cdot 0.01135 = 0.159 \text{ г}$$

Общая масса азота в 1.000 г Б тогда составляет 0.159 + 0.159 = 0.318 г.

Значит, массовая доля азота в **Б** равна 31.8 % и катиона **М** – 68.2 %.

2. Представим формулу **Б** в виде MN_x (x – не обязательно целое число).
Запишем уравнение гидролиза MN_x .



Как видно из предыдущего пункта, при гидролизе **Б** образуются азот и хлорид аммония в соотношении 1 : 2. Тогда коэффициенты при N_2 и NH_4Cl равны $x/4$ и $x/2$. Тогда коэффициент перед HCl равен $2x$ (по количеству атомов водорода).



Из сохранения количества атомов хлора в реакции следует уравнение:
 $2x = n + 0.5x$. Значит, $x = \frac{2}{3}n$. Тогда формула нитрида **Б** - M_3N_{2n} , где n – целое число, степень окисления **М** в хлориде.

Из массовой доли азота в **Б** получим уравнение:

$$0.318 = \frac{2n \cdot 14}{3M(M) + 2n \cdot 14}, \quad \Rightarrow M(M) = 20.0n$$

Перебором различных n (от 1 до 4) получаем, что подходит только $n = 2$, **М** – **Ca**, **Б** - **Ca₃N₄**.

Из данных об объеме элементарной ячейки и плотности **Г** можно найти молярную массу **Г**. Если в элементарной ячейке находится 3 формульных единицы **Г**, то:

$$\rho = \frac{3M}{N_A V}, \quad M = \frac{\rho N_A V}{3} = \frac{2.16 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 217.2 \cdot 10^{-24}}{3} = 94.14 \text{ г/моль}$$

Если формулу **Г** записать в виде $Ca_a N_b$, то $40 \cdot a + 14 \cdot b = 94.14$. Решив уравнение в целых числах, получим, что $a = 2$, $b = 1$. **Г** - это **Ca₂N**.

Найдем количество азота, образовавшегося при разложении 1.31 г **А**.

$$n(N_2) = \frac{pV(N_2)}{RT} = \frac{101325 \cdot 606 \cdot 10^{-6}}{300 \cdot 8.314} = 0.0246 \text{ моль}$$

Представим формулу **А** в виде CaN_y . Тогда можно записать уравнение его разложения:



Учтем полученную стехиометрию.

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{3} \cdot \frac{3y - 4}{2} \cdot n(\text{CaN}_y)$$

$$0.0246 = \frac{3y - 4}{6} \cdot \frac{1.31}{40.078 + 14.007y} = \frac{3.93y - 5.24}{240.468 + 84.042y}$$

$$0.0246 \cdot (240.468 + 84.042y) = 5.916 + 2.067y = 3.93y - 5.24$$

$$y = \frac{5.916 + 5.24}{3.93 - 2.067} = \frac{11.156}{1.8626} = 5.99 \approx 6$$

То есть молекулярная формула **A** – CaN_6 . **A** – по условию, соль. Значит, **A** - азид кальция, $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$.

Рассмотрим численные данные о разложении **B** в ампуле с аргоном. Найдем количество аргона в ампуле и количество газов после опыта (то есть суммарное количество аргона и азота, получившегося при разложении **B**).

$$n(\text{Ar}) = \frac{p_0 V}{RT_0} = \frac{101325 \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{300 \cdot 8.314} = 0.00203 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ar}) + n(\text{N}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{574900 \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{(350^\circ\text{C} + 273) \cdot 8.314} = 0.00555 \text{ моль}$$

$$\Rightarrow n(\text{N}_2) = 0.00555 - 0.00203 = 0.00352 \text{ моль}$$

Кроме того, найдем количество Ca_3N_4 , получившегося при разложении 1.31 г азиды кальция по уравнению $3\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_4 + 7\text{N}_2$.

$$\nu(\text{Ca}_3\text{N}_4) = \frac{1}{3} \cdot \frac{m(\text{Ca}(\text{N}_3)_2)}{M(\text{Ca}(\text{N}_3)_2)} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1.31}{40.078 + 6 \cdot 14.007} = 0.00352 \text{ моль}$$

Аналогично подходу выше, запишем уравнение разложения Ca_3N_4 в предположении, что формула **B** – CaN_z .



Поскольку найденные количества Ca_3N_4 и азота равны, то $1 = 2 - 1.5z$. Значит, $z = \frac{2}{3}$. Тогда **B** – Ca_3N_2 .

3. Электроноизбыточным является Ca_2N (вещество **Г**), в котором согласно теоретически предполагаемым степеням окисления (+2 для кальция и –3 для азота) должен содержаться 1 свободный электрон на формульную единицу.

4. Уравнения реакций:

- 1) $3\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_4 + 7\text{N}_2$
- 2) $\text{Ca}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{N}_2$
- 3) $4\text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow 6\text{Ca}_2\text{N} + \text{N}_2$
- 4) $\text{Ca}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{N}_2$
- 5) $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$
- 6) $2\text{Ca}_2\text{N} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$
- 7) $\text{Ca}_3\text{N}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$
- 8) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

5. Определим мольное соотношение кальция и азота в Д по массовым долям кальция (72.88 %) и азота (23.15 %):

$$n(\text{Ca}):n(\text{N}) = \frac{w(\text{Ca})}{M(\text{Ca})} : \frac{w(\text{N})}{M(\text{N})} = 11:10$$

Кроме кальция и азота, в Д содержится третий элемент, массовая доля которого равна $100 - 72.88 - 23.15 = 3.97\%$. Найдем массу, приходящуюся на этот элемент, исходя из того, что в формульной единице Д содержится 11 атомов кальция.

$$\frac{11 \cdot 40.08}{0.7288} - 11 \cdot 40.08 - 10 \cdot 14 = 24.06$$

Эта масса может приходиться либо на 1 атом магния, либо на 2 атома углерода. Однако атом магния не может образовывать анион, изоэлектронный азид-иону. Значит, третий элемент – это углерод, и формула Д – $\text{Ca}_{11}\text{N}_{10}\text{C}_2$. Анион, содержащий углерод и азот и изоэлектронный азид-иону – это цианамид-анион CN_2^{2-} . Таким образом, Д имеет формулу $\text{Ca}_{11}\text{N}_6(\text{CN}_2)_2$.

6. Так как длина N–N связи в анионе Е является промежуточной между тройной связью в молекуле азота $\text{N}\equiv\text{N}$ и одинарной в молекуле гидразина $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, можно предположить, что она является двойной, тогда заряд аниона $(\text{N}=\text{N})^{2-}$, а состав соединения CaN_2 .

Диазенид-ион близок к пероксид-иону. Известно, что в ряду щелочноземельных металлов (ЩЗМ) устойчивость пероксидов возрастает в ряду Ca–Sr–Ba, аналогичным образом меняется устойчивость диазенидов ЩЗМ.

В водном растворе гидролиз CaN_2 может протекать с образованием в качестве промежуточного продукта диимида N_2H_2 , однако, это соединение неустойчиво и разлагается с образованием гидразина и молекулярного азота:



7. Структурные формулы диазенид-иона, азид-иона и цианамид-иона.

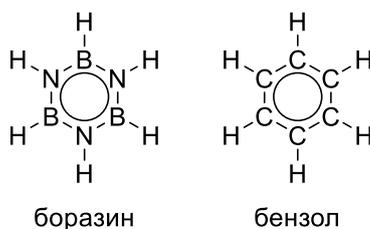


Система оценивания и разбалловка:

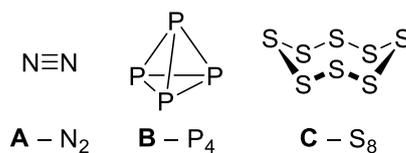
1. Расчёт массовой доли азота в Б – 1 балла	1 балла
2. Формулы соединений А, Б, В и Г – по 1.5 балла	6 баллов
3. Выбор электроноизбыточного вещества (Г) – 1 балл, Количество свободных электронов в Г – 1 балл	2 балла
4. 8 уравнений реакций по 1 баллу	8 балл
5. Формула Д с явно выделенными анионами – 2 балла (Молекулярная формула без явного указания анионов – 1 балл)	2 балла
6. Формула Е с обоснованием – 1 балл Устойчивость диазенидов ЦЗМ – 1 балл Гидролиз CaN_2 – 1 балл	3 балла
7. Структурные формулы анионов – по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО 25 баллов

Решение задачи 7 (автор: Швед А.М.)

1. Упоминание об ароматичности сразу заставляет вспомнить бензол – самое, пожалуй, известное и простое ароматическое соединение. Бензол имеет формулу C_6H_6 , а боразин – $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, причём углерод в периодической таблице находится между бором и азотом, т. е. число электронов у каждой пары В-N совпадает с таковым для пары С-С. Именно поэтому боразин и бензол изоэлектронны. К тому же они обладают одинаковой структурой: молекулы представляют собой плоские шестиугольники, все длины связей в цикле равны за счёт делокализации π -электронов. Таким образом, структурные формулы боразина и изоэлектронного и изоэлектронного ему бензола:



2. Маловероятно, чтобы устойчивые неорганические циклы были образованы элементами-металлами, тем более они не образуют простых веществ молекулярного строения, т.е. рассматривать нужно элементы-неметаллы. Соотношение атомов в молекулах позволяет нам предположить, что молекулы имеют формулы либо X , Y_2 , Z_4 , либо X_2 , Y_4 , Z_8 . Первый вариант не подходит, так как одноатомные молекулы образуют разве что благородные газы, но X и Y – элементы одной группы, что противоречит формуле Y_2 . Зато подходит второй вариант: из элементов одного малого периода хорошо известны 4-атомные молекулы белого фосфора (P_4 , форма правильного тетраэдра) и 8-атомные молекулы серы (S_8 , форма «короны»). Тогда элементом X , находящимся в одной группе с фосфором может быть только азот, образующий устойчивые молекулы N_2 . Таким образом, X – азот (N), Y – фосфор (P), Z – сера (S). Пространственные формулы соответствующих простых веществ:



3. Интерес космической отрасли к соединениям с большим содержанием азота связан, прежде всего, с высокой устойчивостью молекул N_2 , которые образуются при разложении таких веществ, что приводит к выделению большого количества тепла.

Типичным отрицательно заряженным ароматическим ионом в органической химии является циклопентадиенил-анион, $C_5H_5^-$, содержащий 6 π -электронов. Соответственно, можно предположить, что изоструктурный ему азотный аналог будет иметь формулу N_5^- , т.е. $n = 5$.

К такому же выводу можно прийти и при рассмотрении схемы реакций.

E - бинарное соединение с очень высоким содержанием азота, что указывает на то, что второй содержащийся в нём элемент – скорее всего водород. Это легко

проверить: $M(\mathbf{E}) = \frac{M(\mathbf{N}) \cdot m}{w(\mathbf{N})} = \frac{14.01 \cdot m}{0.9766} = 14.35m \left(\frac{\%}{\text{моль}} \right)$, где m – число атомов азота в

E. Тогда на другой элемент приходится $14.35m - 14.01m = 0.34m \left(\frac{\%}{\text{моль}} \right)$. При $m = 3$ как раз получаем $0.34 \cdot 3 = 1.02 \left(\frac{\%}{\text{моль}} \right)$, что соответствует одному атому водорода.

Тогда **E** имеет формулу **HN₃** – это азидоводород. В водном растворе он проявляет кислотные свойства, потому при действии растворов щелочей (NaOH, CsOH) будут образовываться соли – азиды натрия, **NaN₃** (**F**), и цезия, **CsN₃** (**I**).

При действии на **CsN₃** (**I**) азота (**A**) под высоким давлением при нагревании разумно предположить, что число атомов азота в анионе увеличивается на два, т.е. образуется соль состава **Cs⁺N₅⁻**. Это как раз коррелирует с проведением аналогии с циклопентадиенил-анионом. Тогда и катион должен состоять из 5 атомов азота. Действие на **H** азидоводородом (**E**), вероятно, даёт 3 атома азота, тогда в **H** и, соответственно, **G** должно содержаться по два атома N. Так как **G** имеет *цис*- и *транс*-изомеры и оно бинарно, то его состав должен выражаться формулой **N₂F₂**, при этом геометрическая изомерия обеспечивается относительным расположением неподелённых электронных пар азота и атомов фтора.

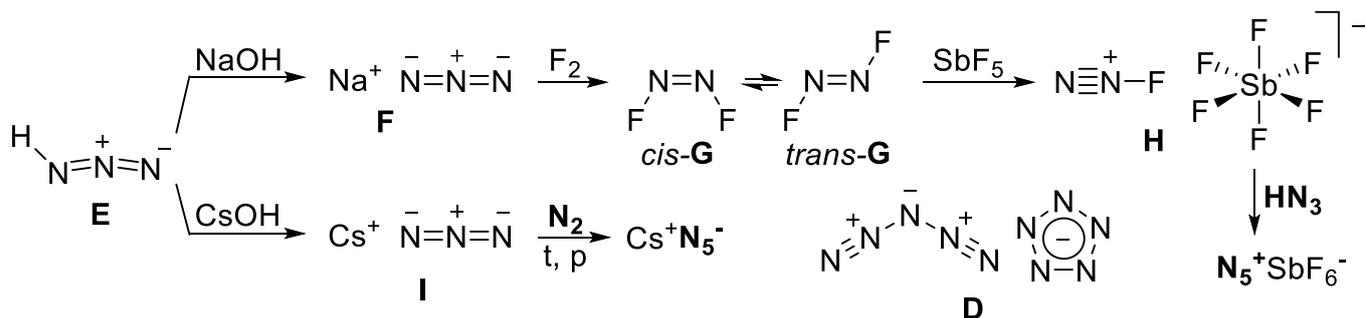
Действие пентафторида сурьмы на **N₂F₂** должно обеспечить разрыв связи или связей N–F, чтобы образовался устойчивый гексафторантимонат. Скорее всего разорвётся по гетеролитическому механизму всего одна связь, чтобы образовался продукт **N₂F⁺[SbF₆⁻]**. Это можно проверить по массовой доле

фтора: $w(\mathbf{F})_{\mathbf{H}} = \frac{M(\mathbf{F}) \cdot 7}{M(\mathbf{N}_2\mathbf{F}^+[\mathbf{SbF}_6^-])} = \frac{19.00 \cdot 7}{14.01 \cdot 2 + 19.00 \cdot 7 + 121.8} = 0.4703 (47.03\%)$, что

совпадает с условием задачи. Тогда **H** – **N₂F⁺[SbF₆⁻]**, при действии на который **HN₃** образуется **N₅⁺[SbF₆⁻]**.

При написании структурных формул полезно пользоваться представлениями о гибридизации элементов, чтобы сильно не исказить пространственное

расположение атомов. Итоговая схема со структурными формулами неизвестных соединений выглядит следующим образом:



Уравнения реакций:

- 1) $\text{HN}_3 + \text{NaOH} = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{N}_2\text{F}_2 + \text{SbF}_5 = \text{N}_2\text{F}^+[\text{SbF}_6^-]$
- 3) $\text{N}_2\text{F}^+[\text{SbF}_6^-] + \text{HN}_3 = \text{HF} + \text{N}_5^+[\text{SbF}_6^-]$
- 4) $\text{HN}_3 + \text{CsOH} = \text{CsN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{CsN}_3 + \text{N}_2 = \text{Cs}^+\text{N}_5^-$

Уравнение реакции взаимодействия **F** (NaN_3) с F_2 :



4. Малая массовая доля натрия в **J**, а также добавление краун-эфира указывает на то, что катион в **J** представляет собой координированный краун-эфиром ион натрия. Анион, в свою очередь, должен иметь состав P_5^- , так как $n = 5$ из предыдущего пункта. Это ещё раз можно вывести, используя условие задачи:

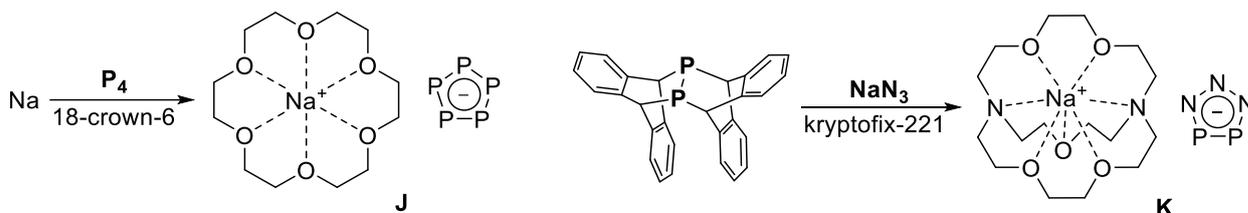
$$w(\text{Na})_{\text{J}} = \frac{M(\text{Na})}{M(\text{Na}) + M(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6) + M(\text{P}) \cdot n} = \frac{22.99}{22.99 + 264.3 + 30.97 \cdot n} = 0.0520,$$

$$\text{отсюда } n = \frac{\frac{22.99}{0.0520} - 22.99 - 264.3}{30.97} = 5, \text{ таким образом, } \mathbf{J} = [\text{Na}(\mathbf{18}\text{-crown-6})^+]\text{P}_5^-.$$

Вещество **K** образуется при действии на источник фрагмента « P_2 » азидом натрия в присутствии криптанда, выполняющего аналогичную краун-эфирную в предыдущем случае функцию. Отношение массовых долей N и P в **K** равно 1.13, т.е. число атомов данных элементов соотносится как $\frac{1.13}{14.01} : \frac{1}{30.97} = 2.5:1 = 5:2$. Очевидно, что 2 атома фосфора – из антраценового производного, 2 атома азота из 5 – из криптанда, тогда остаётся ещё 3 атома

азота, т. е. «смешанный» анион, о котором идёт речь – N_3P_2^- . Относительное расположение атомов в цикле также вполне понятно – по факту идёт присоединение фрагмента « P_2 » к азид-иону N_3^- . Катион, как и в предыдущем случае – координированный ион щелочного металла – натрия. Таким образом, **К** – $[\text{Na}(\text{kryptofix-221})^+][\text{N}_3\text{P}_2^-]$.

Итоговые схемы реакций со структурными формулами продуктов:

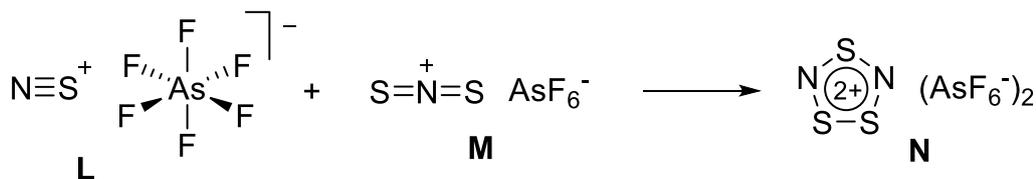


5. Элементы **X** и **Z**, составляющие катион в **N** – это азот и сера, соответственно. Так как **L** и **M**, из которых можно получить **N**, имеют одинаковый качественный состав, то оба этих вещества должны содержать и азот, и серу. Причём, так как катион в **N** двухзарядный, а соединения **L** и **M** – гексафторарсенаты, то можно предположить, что они представляют собой соответствующие соли однозарядных катионов, состоящих из азота и серы, в то время как **N** – гексафторарсенат пятичленного циклического двухзарядного катиона. Тогда либо **L**, либо **M**, содержит помимо одного атома **N** и одного атома **S** ещё один атом **N** или **S**. Отсюда получаем возможные варианты состава **L**, **M** и, соответственно, **N**:

Вар-т	L	M	$\chi(S)_M - \chi(S)_L$	N
1	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{N}_2\text{S}^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{1}{10} - \frac{1}{9}) \cdot 100\% = -1.11\%$	$\text{N}_3\text{S}_2^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$
2	$\text{N}_2\text{S}^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{1}{9} - \frac{1}{10}) \cdot 100\% = 1.11\%$	$\text{N}_3\text{S}_2^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$
3	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{NS}_2^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{2}{10} - \frac{1}{9}) \cdot 100\% = 8.88\%$	$\text{N}_2\text{S}_3^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$
4	$\text{NS}_2^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{1}{9} - \frac{2}{10}) \cdot 100\% = -8.88\%$	$\text{N}_2\text{S}_3^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$

В условии сказано, что мольная доля серы в **M** больше на 8.88%, чем в **L**. Этому удовлетворяют только вариант 3. Также здесь можно провести аналогию с хорошо известными солями нитрозония (NO^+) и нитрония (NO_2^+), заменив серу в **L** и **M** на находящийся с ней в одной группе кислород, т.е. катионы NS^+ и NS_2^+ будут структурно аналогичны катионам NO^+ и NO_2^+ , соответственно.

Таким образом, **L** – $\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$, **M** – $\text{SNS}^+[\text{AsF}_6^-]$, а **N** – $\text{N}_2\text{S}_3^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$. Итоговая схема реакции со структурными формулами веществ:



Система оценивания:

1.	Структурная формула боразина – 1 балл. Структурная формула бензола – 0.75 балла, название – 0.25 балла.	2 балла
2.	Элементы X , Y , Z – по 1 баллу. Пространственное строение A , B и C по 1 баллу	6 баллов
3.	Структурные формулы: D – по 1 баллу за катион и анион, E – 1 балл, G – по 0.5 балла за каждый из двух изомер, H – по 0.5 балла за катион и анион, I , F по – 0.5 балла. Уравнение реакции – 1 балл. Роль D в космической отрасли – 1 балл	8 баллов
4.	Структурные формулы: J , K – по 2 балла за катион и анион.	4 балла
5.	Структурные формулы: L и M – по 1 баллу за катион, N – 2 балла за катион, за структуру AsF_6^- – 1 балл.	5 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 8 (автор: Беззубов С.И.)

1) Во-первых, поскольку ищутся ионы на замену Ba^{2+} , то поиск будем осуществлять среди двухзарядных ионов. Чтобы ответить на вопрос задачи, надо решить двойное неравенство и определить границы, в которых должен лежать радиус нового катиона X^{2+} :

$$0.8 < \frac{r(X^{2+}) + r(O^{2-})}{\sqrt{2}(r(\text{Ti}^{4+}) + r(O^{2-}))} < 1.0,$$

после решения этих двух неравенств получаем:

$$0.86 \text{ \AA} < r(X^{2+}) < 1.43 \text{ \AA}.$$

Из таблицы подходят катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , т.е. оксиды CaO , SrO и PbO .

2) Для CaTiO_3 : $t = \frac{r(\text{Ca}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}(r(\text{Ti}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}))} = \frac{1.00 + 1.40}{\sqrt{2}(0.60 + 1.40)} = 0.85$, что близко к

нижней границе устойчивости структуры перовскита. Структура перовскита может образовываться (при 1800°C !!!), но уже не является наиболее устойчивой при более низких температурах.

3) Очевидно, формула оксида XO_3 , а элемент X находится в степени окисления $+6$. Проведем цепочку рассуждений, которая позволит определить молекулярную массу оксида Y . а) Плотность кристалла равна плотности одной

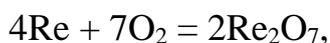
элементарной ячейки; б) $\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{m_{\text{ячейки}}}{a^3} = \frac{Mr \cdot Z}{a^3 \cdot N_A}$, где M – молярная масса

вещества, образующего кристалл, Z – число формульных единиц, т.е. количество молекул этого вещества, приходящихся на одну ячейку, N_A – число Авогадро, $V_{\text{ячейки}} = a^3$, поскольку ячейка кубическая. На число Авогадро необходимо делить, так как в формулу подставляем массу одного моль вещества, тогда как в ячейке находятся лишь Z молекул. В рассматриваемом случае в одной элементарной ячейке находится ровно одна молекула XO_3 , значит, $Z = 1$, поэтому молярную массу Y рассчитаем так:

$$M(\text{Y}) = \rho \cdot a^3 \cdot N_A = 7.47 \cdot (3.734 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 234.1 \text{ г/моль}.$$

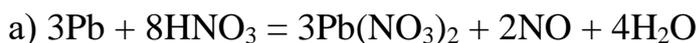
Отсюда имеем: $Mr(\text{X}) = 234.1 - 48 = 186.1 \text{ г/моль}$, значит, X – это рений.

Напрямую ReO_3 нельзя получить при взаимодействии чистого рения с кислородом, так как в этом случае образуется Re_2O_7 . Поэтому последний далее подвергают реакции сопропорционирования с рением в инертной атмосфере, получая оксид ReO_3 .



4) Уравнения реакций получения $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$ в минимальное число

стадий:



5) Рассчитаем фактор толерантности для $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$:

$$t = \frac{r(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) + r(\text{I}^-)}{\sqrt{2}(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{I}^-))} = \frac{1.80 + 2.20}{\sqrt{2}(1.19 + 2.20)} = 0.83$$
 – значение крайне близко к

нижней границе устойчивости структуры перовскита и меньше, чем для CaTiO_3 . В связи с этим, кубическая структура для $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$ будет скорее исключением, чем наиболее стабильной модификацией при комнатной температуре. Действительно, существуют более стабильные тетрагональная и орторомбическая модификации. В связи с этим, солнечные элементы на основе триодоплюмбата метиламмония крайне нестабильны.

6) Определим наименьшее возможное значение радиуса катиона Z^+ , который может заменить метиламмоний:

$$\frac{r(Z^+) + r(\text{I}^-)}{\sqrt{2}(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{I}^-))} > 0.8$$

После решения неравенства получаем:

$$r(Z^+) > 1.64 \text{ \AA}.$$

Из всех стабильных однозарядных катионов подходит только Cs^+ ($r = 1.67 \text{ \AA}$). Действительно, соединение $\text{Cs}[\text{PbI}_3]$ имеет структуру перовскита и применяется как компонент солнечных элементов, однако, эффективность такого элемента составляет всего 10 %. (Кстати, на досуге подумайте, почему.)

б) Двухзарядным катионом заменить метиламмоний можно, а электронейтральность при прочих равных удастся обеспечить, если оставить ровно половину позиций метиламмония пустыми (см. пункт 3 решения – структура ReO_3). При этом, занятые позиции (и,

соответственно, свободные) должны быть упорядочены, а именно должны строго чередоваться для сохранения кубической решетки (аналогия с «шахматным» заполнением октаэдров в «двойных» перовскитах).

Система оценивания:

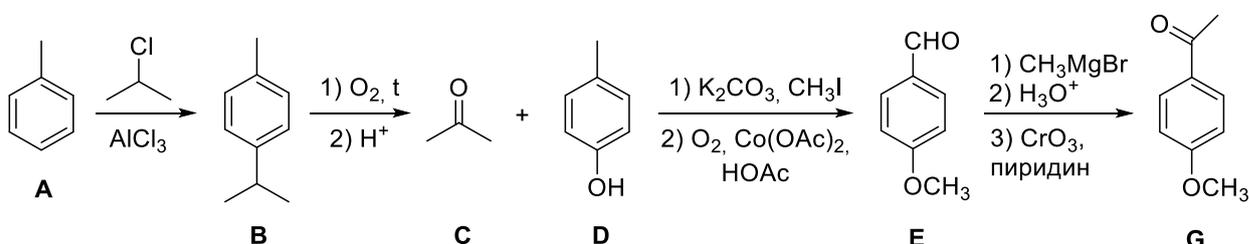
1. Обоснованное расчетом установление всех ионов (оксидов) на замену Ba^{2+} (BaO) – 6 баллов, правильный ответ без расчетов – 3 балла. **6 баллов**
2. Обоснование на основании расчета t для CaTiO_3 – 2 балла. **2 балла**
3. Правильная формула Y – 1.5 балла. **4 балла**
Правильная степень окисления Re – 0.5 балла.
Реакции синтеза ReO_3 из рения (так как одностадийный синтез из металла невозможен, то не менее двух реакций) – по 1 баллу, но не более 2-х баллов за вопрос.
4. Уравнения реакций а) – д) – по 1 баллу, **5 баллов**
за пункт не более 5-ти баллов.
5. Обоснованное расчетом предположение о существовании других модификаций $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$ – 2 балла, без расчетов – половина баллов. **2 балла**
6. Выбор катиона цезия с расчетом – 2 балла, без расчета – половина баллов. **2 балла**
7. Упоминание о заполнении половины позиций метиламмония в структуре – 2 балла, выбор чередующегося заполнения – 2 балла. **4 балла**

ИТОГО: 25 баллов

Органическая химия

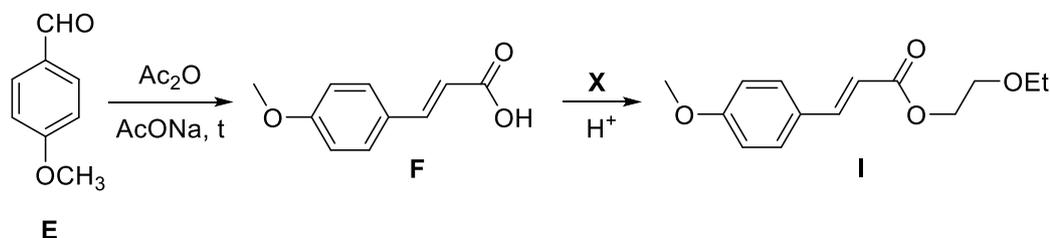
Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.)

1. Найдем брутто-формулу соединения **A** исходя из простейшей формулы C_xH_y : $x : y = 91.3/12 : 8.7/1 = 7.61 : 8.7 = 1 : 1.14 = 7 : 8$, что соответствует толуолу. Тогда на первой стадия схемы получения цинксата происходит алкилирование в ароматическое кольцо по Фриделю-Крафтсу в *para*-положение с получением соединения **B**, содержащего изопропильную группу, которая затем окисляется кислородом с получением *para*-крезола **D** и ацетона **C**. Эта стадия аналогична синтезу фенола и ацетона кумольным методом, описанным в любом учебнике. То, что метильная группа при этом не окисляется, следует из процентного содержания в **D** водорода, приведенного на схеме. Под действием карбоната калия **D** депротонируется. Образующийся фенолят вступает в реакцию с метилиодидом, в результате чего получается простой эфир, который окисляется кислородом в присутствии ацетата кобальта(II). Чтобы определить структуру продукта окисления, нужно внимательно проанализировать приведенную схему. Во-первых, из структурной формулы цинксата (**I**) следует, что происходит окисление метильной группы, связанной с ароматическим циклом. Во-вторых, из того, что продукт взаимодействия **E** с реактивом Гриньяра окисляется действием CrO_3 , можно сделать вывод, что этот продукт представляет собой вторичный спирт, а значит соединение **E** представляет собой 4-метоксибензальдегид (анисовый альдегид). Следовательно, соединение **G** – *para*-метоксиацетофенон.

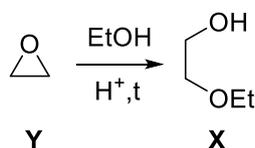


Превращение **E** в **F** представляет собой метод синтеза производных коричной кислоты (реакция Перкина). Действительно, это пример реакции конденсации, причем альдегид выступает в роли карбонильной компоненты, уксусный ангидрид – в роли метиленовой компоненты, а ацетат натрия – основной

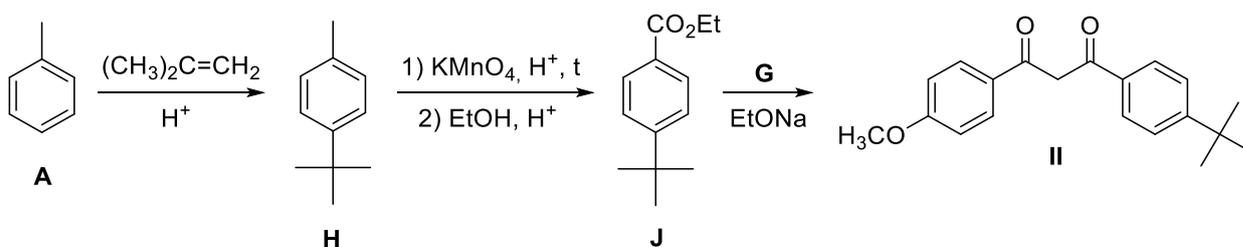
катализатор. Единственно возможный продукт такой конденсации – α,β -ненасыщенная кислота. Но для установления структуры **F** необязательно знать эту реакцию. Достаточно догадаться, что на последней стадии синтеза происходит этерификация кислоты **F** спиртом **X**, и что **X** в таком случае представляет собой этилцеллозольв (2-этоксиэтанол).



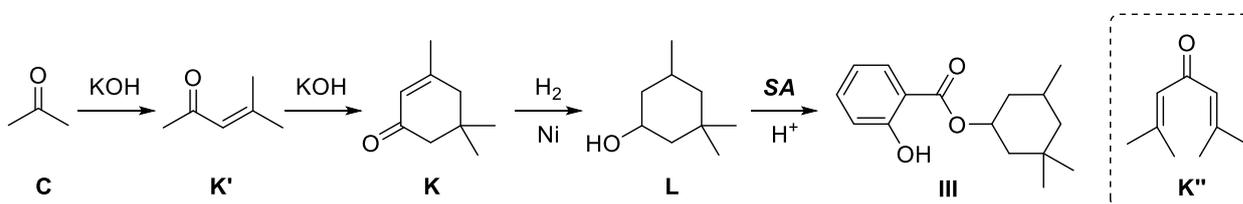
2. Итак, мы установили, что **X** – 2-этоксиэтанол. Чтобы этильная группа была связана только с одним атомом кислорода из двух, в качестве исходного вещества нужно взять окись этилена (**Y**), эпоксидный цикл которой раскрывается под действием этанола в кислой среде. Этиленгликоль в качестве вещества **Y** не подойдет, поскольку две группы –ОН в нем имеют одинаковую реакционную способность, и в условиях проведения данной реакции из него невозможно селективно получить **X**, как этого требует условие задачи.



3. Во второй цепочке на стадии превращения **A** в **H** происходит электрофильное алкилирование толуола в ароматическое кольцо с введением *трет*-бутильной группы. Затем продукт **H** подвергается окислению в жестких условиях до карбоновой кислоты без затрагивания *трет*-бутильного заместителя с последующей этерификацией карбоксильной группы и получением сложного эфира **J**. Приведенная формула **J** подтверждает эти рассуждения. Под действием этилата натрия **J** вступает в перекрестную конденсацию Кляйзена с кетоном **G**, давая авобензон **II**.



Рассмотрим последнюю схему. Судя по условиям реакции получения **К**, на первой стадии происходит альдольно-кетоновая конденсация ацетона (**С**). Тогда на второй стадии может происходить восстановление либо карбонильной группы, либо сопряженной двойной связи, либо сразу обеих функциональных групп. Количество атомов кислорода в брутто-формуле **Л**, показывает нам, что гидроксильная группа в **К** остаться не может, то есть **К** – продукт именно кетоновой, а не альдольной конденсации. Далее, наличие девяти атомов углерода в **Л** показывает, что произошла конденсация трех молекул ацетона. После первого процесса конденсации получится окись мезитила **К'**. Поскольку **К** имеет циклическое строение, то форон **К''** не может являться соединением **К** по условию. Следовательно, **К'** реагирует с еще одной молекулой ацетона как метиленовой компонентой (реакция Михаэля), а промежуточный продукт далее претерпевает внутримолекулярную альдольно-кетоновую конденсацию, давая изофорон **К**. Число атомов водорода в **Л** показывает, что при образовании этого соединения произошло восстановление как связи C=C, так и связи C=O изофорона. На последней стадии происходит реакция этерификации салициловой кислоты спиртом **Л** с образованием гомосалата (**III**).



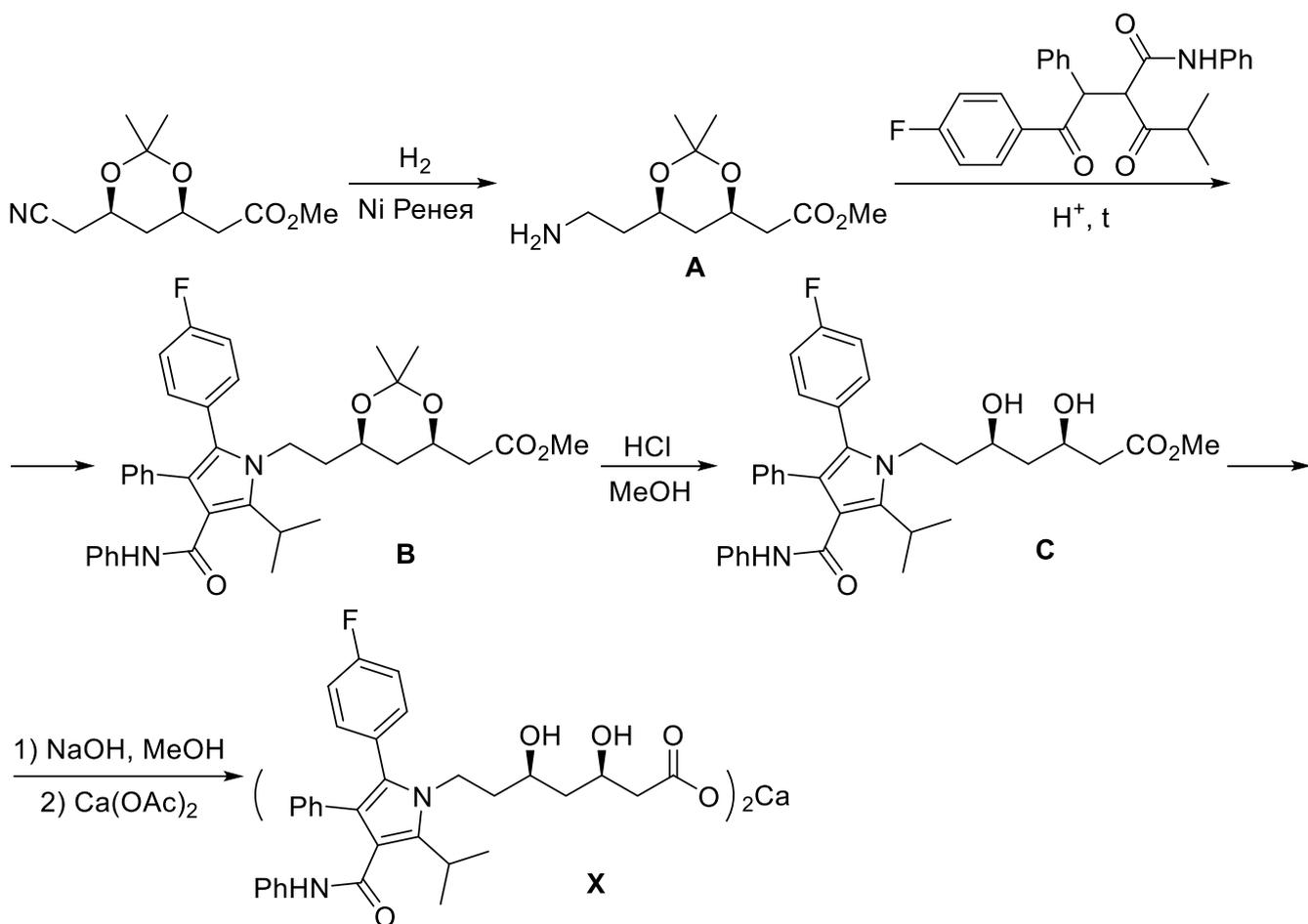
Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1 Структурные формулы соединений А–F – по 1.5 | 9 баллов |
| 2 Структурные формулы соединений Х и У – по 1.5 балла | 3 балла |
| 3 Структурные формулы соединений Ж–Л , II и III – по 2 балла, структурные формулы соединений G и H – по 1.5 балла | 13 баллов |

ИТОГО: 25 баллов

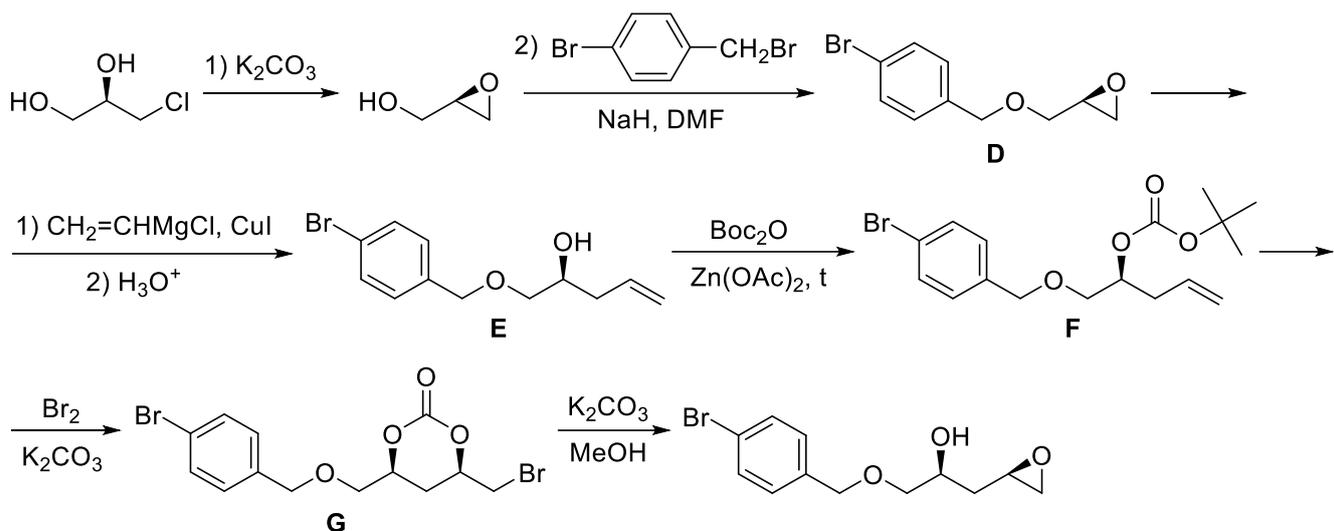
Решение задачи 2 (автор: Сальников О.Г.)

1. На первой стадии синтеза аторвастатина происходит восстановление цианогруппы в аминотетильный фрагмент. Образующееся при этом соединение **A** вводят в реакцию с веществом довольно сложного строения в кислой среде при нагревании. Известно, что в структуре аторвастатина присутствует четыре ароматических цикла, один из которых содержит гетероатом. В структуре реагента, используемого на второй стадии синтеза, присутствует три бензольных кольца, а также две карбонильные группы, каждая из которых может взаимодействовать с аминогруппой из **A**. Логично предположить, что гетероцикл образовался именно на второй стадии синтеза. Единственный возможный вариант – это конденсация 1,4-дикетона с аминогруппой соединения **A**, приводящая к образованию пиррольного цикла (реакция Пааля–Кнорра). При действии на **B** HCl в метаноле происходит гидролиз 1,3-диоксанового цикла, при этом амидная группа не затрагивается (об этом можно догадаться, поскольку содержащееся в ней бензольное кольцо должно входить в состав аторвастатина). Со сложноэфирной группой в этих условиях не может ничего произойти, поскольку она содержит остаток метанола, а гидролиз проводился именно в метаноле. На следующей стадии при действии щёлочи происходит гидролиз сложного эфира, а взаимодействие образующегося карбоксилат-иона с Ca^{2+} приводит к образованию кальциевой соли аторвастатина **X**.

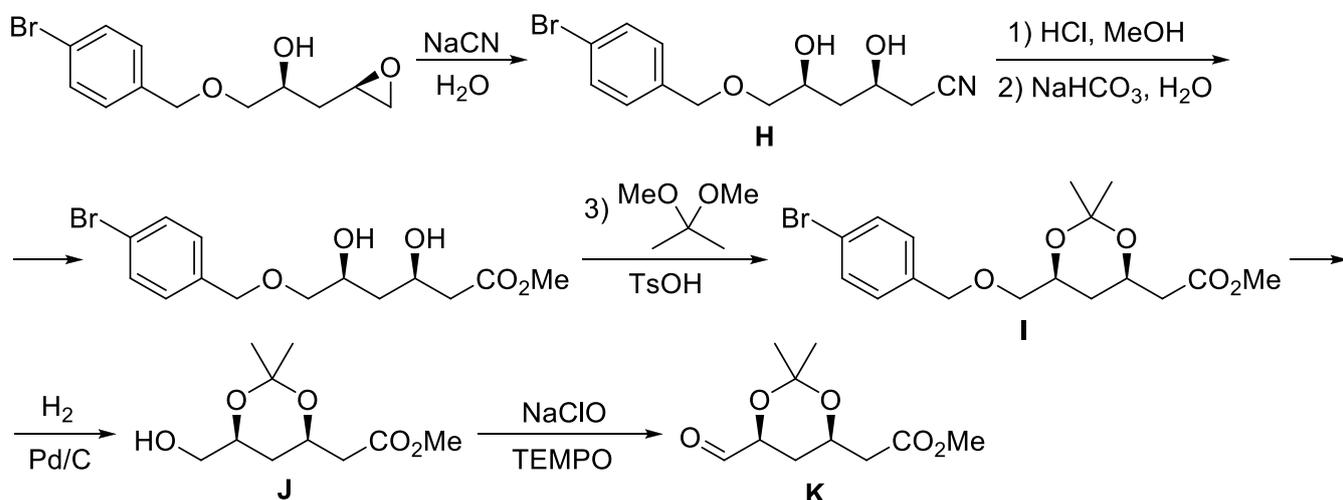


2. На первой стадии при действии карбоната калия на хлоргидрин глицерина образуется эпоксид по реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения, который далее алкилируют *para*-бензилбромидом по гидроксигруппе. Затем эпоксидный цикл соединения **D** раскрывается винилмагнийхлоридом в присутствии иодида меди(I) с образованием спирта **E**, который далее защищают *tert*-бутоксикарбонильной группой. Образующееся при этом соединение **F** реагирует с бромом в присутствии карбоната калия. Брутто-формула **F** – $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Br}$, брутто-формула продукта **G** – $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2$, что формально соответствует замене *tert*-бутильной группы на бром. Логично предположить, что бром может вступать в реакцию электрофильного присоединения к связи $\text{C}=\text{C}$, а образующийся при этом катион бромония далее будет раскрываться не бромид-ионом, а атомом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ с последующим отщеплением *tert*-бутильного катиона и образованием лактона **G**. Далее при действии карбоната калия в метаноле происходит сольволиз лактона с последующим внутримолекулярным замещением с образованием

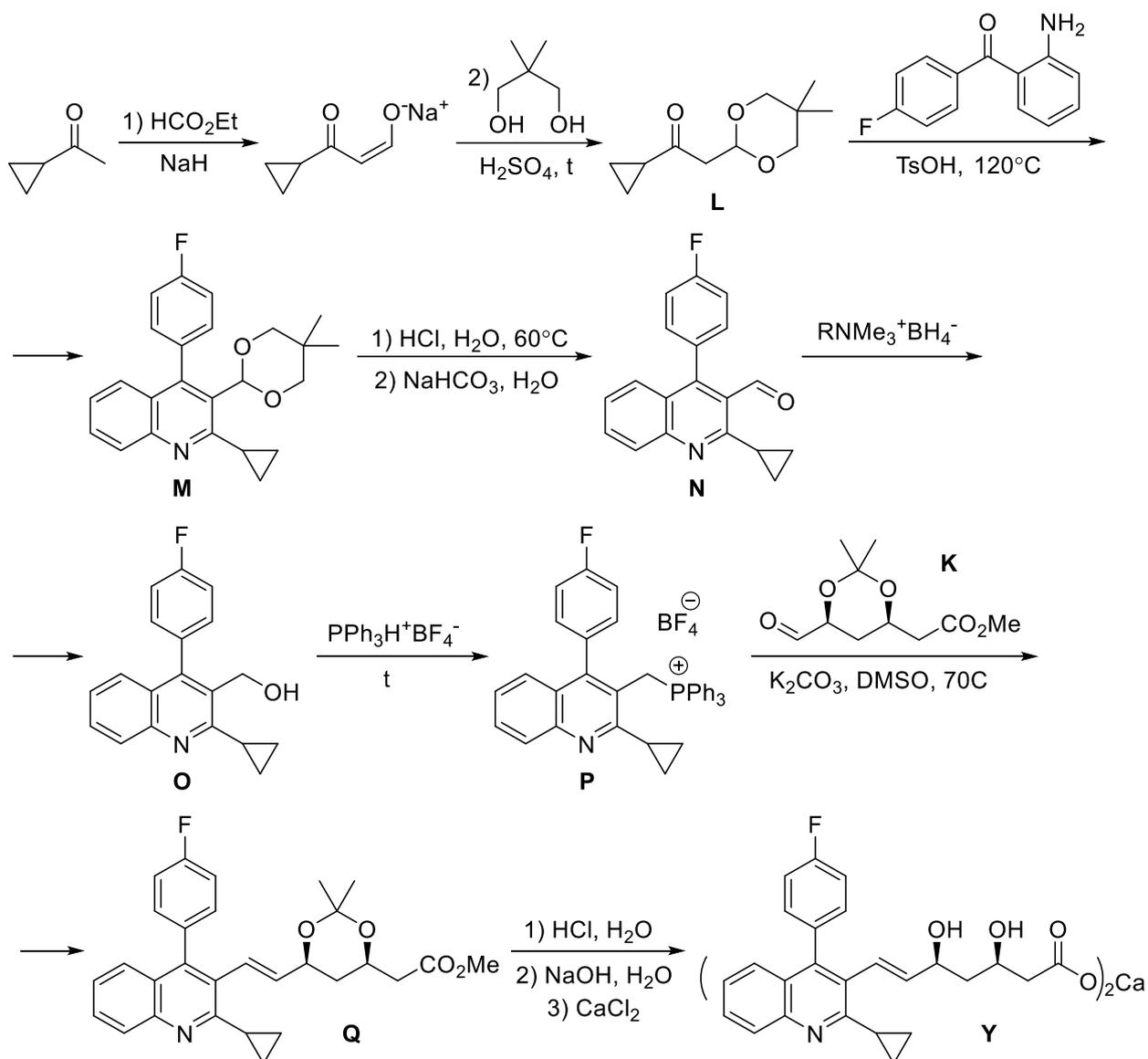
эпоксида, аналогично первой стадии синтеза.



На следующей стадии эпoxide раскрывается цианидом натрия с образованием нитрила **Н**, который далее вводят в реакцию с метанолом в кислой среде с последующим гидролизом водным раствором гидрокарбоната натрия. Брутто-формула соединения **И** указывает на то, что гидролиз нитрила идёт до сложного эфира, а не до карбоновой кислоты. Последующее взаимодействие с 2,2-диметоксипропаном в кислой среде приводит к получению циклического кетала **И**. Гидрогенолиз на палладиевом катализаторе позволяет снять защитную *para*-бромбензильную группу. Образующийся при этом спирт **Ж** окисляют системой NaClO/TEMPO до альдегида **К** (вариант окисления до карбоновой кислоты не подходит, так как далее соединение **К** вступает в реакцию Виттига с **Р**).



Вторая часть схемы начинается с реакции метилциклопропилкетона с этилформиатом в присутствии сильного основания гидрида натрия. Логично предположить, что основание отщепляет протон из α -положения к кетогруппе, а образующийся анион далее атакует сложноэфирную группу этилформиата по механизму конденсации Кляйзена. Судя по структуре конечного продукта синтеза **Y**, депротонированию подвергается метильная группа кетона. На следующей стадии происходит образование циклического ацетала **L** по альдегидной группе, которая более активна в реакциях нуклеофильного присоединения, чем кетогруппа. Дальнейшее взаимодействие с 2-амино-4'-фторбензофеноном в кислой среде при нагревании, вероятно, является конденсацией с образованием хинолинового фрагмента, присутствующего в **Y**. Шестичленный гетероцикл замыкается в результате двух реакций: а) кротоновой конденсации между карбонильной группой бензофенона и метиленовой группой **L** и б) реакции образования имина между карбонильной группой **L** и аминогруппой бензофенона. Кислотный гидролиз на следующей стадии, очевидно, приводит к расщеплению ацетала. Образующийся при этом альдегид **N** далее восстанавливается борогидридом до спирта **O**, который при взаимодействии с тетрафтороборатом трифенилфосфония даёт фосфониевую соль **P**. На завершающих стадиях синтеза питавастатина вещества **K** и **P** вступают между собой в реакцию Виттига в присутствии карбоната калия. Далее в образующемся при этом соединении **Q** проводят гидролиз кетала и сложноэфирной группы, а затем действием хлорида кальция получают конечный продукт – питавастатин **Y**.



Система оценивания:

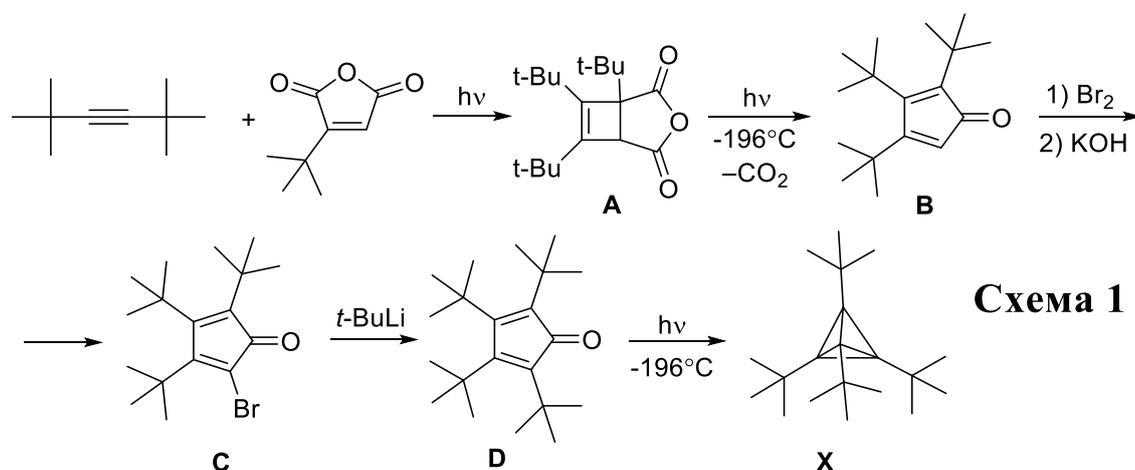
- | | |
|---|----------------|
| 1. Структурные формулы А–С и Х – по 1 баллу | 4 балла |
| 3. Структурные формулы D–Q – по 1.5 балла | 21 балл |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи 3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Среди представленных Платоновых тел вершины, к которым сходятся менее четырёх рёбер, содержат лишь тетраэдр, гексаэдр (куб) и додекаэдр. Именно они и могут иметь аналоги в виде веществ с аналогичным углеродным каркасом.

2. Начнём со схемы получения X. Соединение А – продукт [2+2]-циклоприсоединения. Очевидно, что в реакции участвуют тройная связь алкина

и двойная связь углерод–углерод замещенного малеинового ангидрида. Таким образом, **A** – бициклическое производное янтарного ангидрида. При облучении **A** происходит выделение CO_2 и образуется продукт **B**, содержащий пятичленный цикл. С учетом отщепления CO_2 для **B** возможна единственная структура трис(*трет*-бутил)циклопентадиенона. Обработка **B** бромом дает дибромид; последующее добавление щёлочи приводит к отщеплению HBr с образованием 2,3,4-трис(*трет*-бутил)-5-бромциклопентадиенона (**C**). Данный вывод подтверждается тем, что, согласно условию, в соединении **C** имеются три типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 : 1. Далее происходит замещение брома на *трет*-бутильную группу с образованием **D**, о чём можно догадаться по приведенному в условии факту о наличии в его структуре двух типов атомов водорода в соотношении 1 : 1. Поскольку необходимо прийти к тому, чтобы углеродный скелет **X** имел строение, аналогичное одному из Платоновых тел, единственный вариант протекания последней стадии – отщепление от **D** молекулы CO , который, как известно, легче воздуха, с изомеризацией углеродного скелета в тетра(*трет*-бутил)тетраэдран **X**.



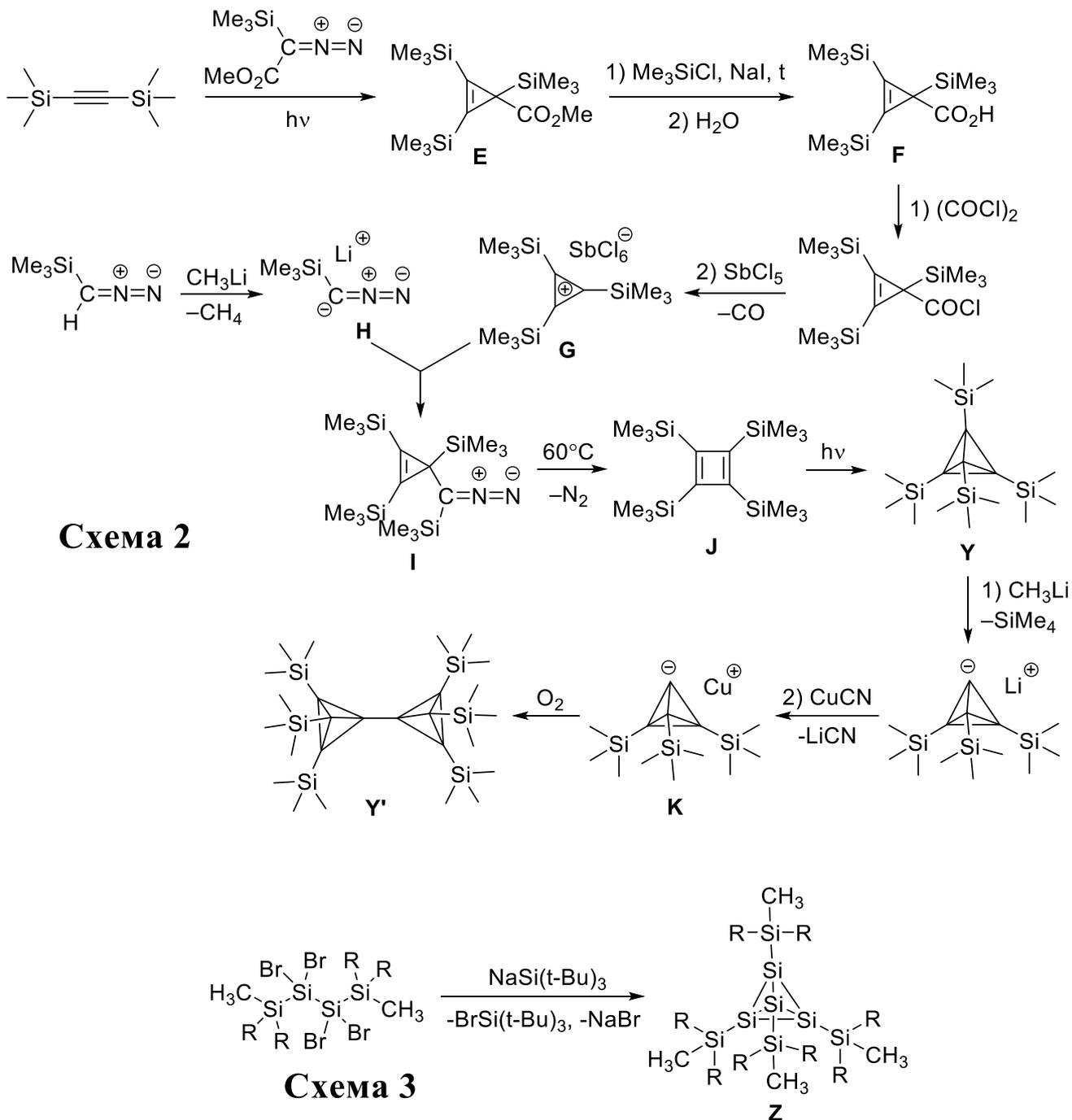
3. При облучении замещённый диазометан отщепляет молекулу азота и превращается в карбен, который вступает в реакцию [2+1]-циклоприсоединения с алкином. Чтобы соединение **G** было солью высокосимметричного катиона, в ходе превращения **E** в **G** должна отщепляться сложноэфирная группа (либо другая группа, в которую превратится сложный эфир). Из молекулярной формулы следует, что **F** является карбоновой кислотой, которая в реакции с оксалилхлоридом образует хлорангидрид. При действии пентахлорида сурьмы хлорангидрид превращается в неустойчивый ацильный катион, который

распадается с отщеплением молекулы CO до высокосимметричного ароматического циклопропенильного катиона (соединение **G** является его солью с противоионом $[\text{SbCl}_6]^-$).

Теперь установим структуру соединения **H**. Поскольку метиллитий – сильное основание, то при его действии от (триметилсилил)диазометана будет отщепляться самый кислый протон, а именно тот, который находится при атоме углерода, связанном с азотом. Полученный таким образом анион присоединяется к катиону **G** с образованием соединения **I**. При его нагревании выделяется азот и образуется нестабильный карбен. Логичным выглядело бы внутримолекулярное [2+1]-циклоприсоединение карбена к связи C=C с образованием скелета тетраэдрана, однако по условию тетраэдраном должно быть соединение **Y**. Воспользуемся данными спектроскопии ^{13}C ЯМР. Совпадающие для **J** и **Y** сигналы при 0–0.1 м.д., вероятно, принадлежат атомам углерода триметилсилильных групп. Тогда сигнал при –20.5 м. д. в спектре **Y** соответствует атомам углерода тетраэдрического каркаса. Поскольку для **J** второй сигнал наблюдается совершенно в другой области спектра (при 171.6 м. д.), можно сделать вывод, что молекула **J** имеет принципиально иной углеродный скелет, но также характеризуется высокой степенью симметрии. Единственный возможный вариант структуры **J** – тетракис(триметилсилил)цикло-бута-1,3-диен, который образуется из карбена в результате внедрения по связи C–C. Фотоизомеризация этого соединения приводит к тетракис(триметилсилил)-тетраэдру **Y**. Стандартом химических сдвигов для спектроскопии ^1H ЯМР является тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Очевидно, при обработке метиллитием происходит отщепление одной из триметилсилильных групп с образованием литийорганического производного, которое при дальнейшей обработке цианидом меди(I) превращается в соль **K**. По брутто-формулам **K** и **Y'** видно, что **Y'** представляет собой димер радикала, соответствующего аниону соли **K**, что позволяет установить его структуру.

Наконец, рассмотрим синтез **Z** (Схема 3). Судя по материальному балансу, в реакции получения **Z** отщепляется одна или две молекулы Br_2 . С учётом наличия в структуре **Z** тетраэдрического каркаса можно догадаться, что две молекулы исходного реагента «сшили» по местам связей кремний–бром с

образованием тетраэдра из атомов кремния.



Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Три фигуры: тетраэдр, куб и додекаэдр – по 1 баллу | 3 балла |
| 2. Структурные формулы А–D и X – по 1,5 балла | 7,5 баллов |
| 3. Структурные формулы Е–K, Y, Y' – по 1,5 балла | 14,5 баллов |
| Структурная формула Z – 1 балл | |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)

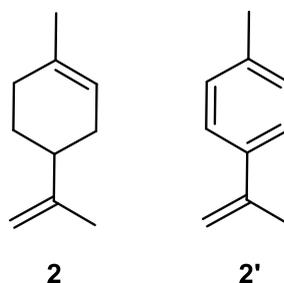
1. Каждый сигнал ЯМР-спектра каждого вещества соответствует атомам определенного типа. В случае протонного спектра нам известно число протонов (атомов водорода) каждого типа, для спектров ^{13}C и ^{17}O число сигналов дает лишь возможность дать нижнюю оценку числа атомов углерода или кислорода в молекуле. Для решения задачи также полезно знать, что в протонном спектре сигналы в виде дублетов обычно проявляются тогда, когда через две или три связи от атома водорода находится ровно один атом водорода другого типа, в виде триплета – когда таких атомов водорода два и сами они относятся к одному и тому же типу. При большем количестве соседних атомов водорода или наличии разных типов “соседей” сигналы становятся более сложными (в данной задаче они обозначены как мультиплеты). Если же через 2–3 связи нет ни одного атома водорода, то наблюдается, как правило, синглет. Значения химических сдвигов (в м. д.) тем выше, чем большими электроноакцепторными свойствами обладают соседние атомы и группы. Ароматические протоны дают сигналы с большими химсдвигами, чем алифатические.

Молекула вещества **1**, исходя из приведенных данных, содержит не менее 3 атомов углерода, 6 атомов водорода и 1 атома кислорода. До молярной массы в 90 г/моль не хватает еще 32 г/моль. Можно предположить, что это два кислорода (но тогда все кислороды должны быть идентичны) или сера. При этом наличие трех атомов водорода, дающих триплетный сигнал, двух атомов водорода с мультиплетным сигналом и одного с еще одним триплетным сигналом в протонном ЯМР-спектре свидетельствует о наличии группировки $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}$. Действительно, в таком случае водороды CH_3 - и CH - групп имеют по два идентичных «соседа», а метиленовой – 4 неидентичных.

Такая группа присутствует в S-оксиде пропантиала, удовлетворяющем требованиям об элементном составе: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH=S=O}$. Он выделяется при разрезании луковиц и является лакриматором, существует в виде двух геометрических изомеров.

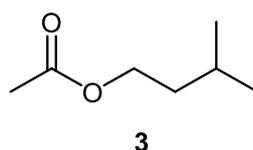
Аналогичным образом устанавливаем, что брутто-формула вещества **2**

$C_{10}H_{16}$. Исходя из молярной массы, брутто-формула **2'** – $C_{10}H_{12}$. В ЯМР-спектре вещества **2'** проявляются сигналы 4 ароматических протонов, относящихся к 2 различным типам, что говорит о пара-замещении в бензольном кольце. Присутствуют две метильных группы, соединенных с атомами углерода без водородов (т.к. сигналы метильных групп не расщеплены), а также два атома водорода при двойной связи $C=C$ вне ароматического кольца. Эти сведения дают возможность сделать вывод, что заместители в бензольном кольце – метил и 1-метилэтенил. Чтобы установить, какие 2 двойные связи образовались в ходе дегидрирования **2**, необходимо заметить, что в ЯМР-спектре **2** оба метила тоже синглеты, поэтому двойные связи рядом с метильными группами существовали и до дегидрирования. Структурные формулы **2** и **2'**:



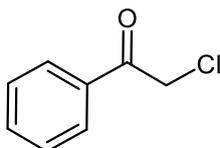
Вещество **2** – лимонен – компонент эфирных масел цитрусовых.

Соединение **3** содержит не менее 6 углеродов, 14 водородов и 2 кислорода, при этом до массы молекулярного иона остается еще 12 г/моль, т. е. еще один углерод. Исходя из сигналов в ЯМР-спектре, в структуре **3** должен присутствовать фрагмент $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, который, судя по высокому значению химсдвига триплетного сигнала, связан с атомом кислорода. Кроме этого, в молекуле есть группа CH_3 . Тогда **3** – изоамилацетат, используемый как грушевый ароматизатор:

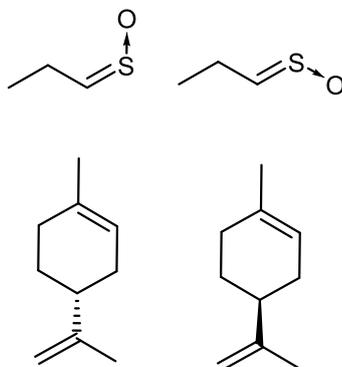


Соединение **4** содержит 5 ароматических протонов и должно представлять собой монозамещенный бензол. Тогда в ^{13}C ЯМР-спектре бензольное кольцо дает 4 сигнала и еще не менее 2 атомов углерода принадлежат заместителю, который также содержит 2 протона, проявляющихся в 1H -спектре и не менее 1

атома кислорода. Молярная масса всех перечисленных атомов ($C_6H_5 + C_2H_2O$) 119 г/моль, а на оставшиеся атомы приходится, в соответствии с массой молекулярного иона, 37 или 35 г/моль, что свидетельствует о присутствии хлора. Так протоны заместителя не расщеплены, то его структура $COCH_2Cl$ либо CH_2COCl . Здесь можно заметить, что хлорангидрид легко гидролизуется и не может присутствовать в крови. (Однако мы будем засчитывать оба варианта). Вещество **4** – хлорацетофенон – сильный лакриматор с запахом черемухи.



2. Как известно, стереоизомеры – это соединения с одинаковым строением, то есть с одним и тем же порядком соединения атомов, но отличающиеся расположением атомов в пространстве. Таким образом, и геометрические изомеры и энантиомеры подходят под определение стереоизомеров. Вещество **1** существует в виде двух геометрических изомеров (син- и анти-формы), а вещество **2** в виде двух энантиомеров. У других соединений стереоизомеров нет.



3. Это соотношение приблизительно равно отношению распространенностей природных изотопов хлора с относительными атомными массами 37 и 35, т. е. 1 : 3. (Что приводит к атомной массе природного хлора 35,5).

4. Расстояние между сигналами в Гц равно произведению рабочей частоты спектрометра на разность химсдвигов. Это приводит к значению частоты в $1230/(4,1-2,05) \cdot 10^6 = 600$ МГц, если речь идет о первых двух сигналах, и к значениям выше 1 ГГц, если это были другие сигналы. Однако спектрометров со столь высокой частотой не существует, поэтому правильный ответ 600 МГц.

5. Чиполлино, принц Лимон, профессор Груша, доктор Черемуха.
(Принимаются и другие отвечающие логике задачи варианты).

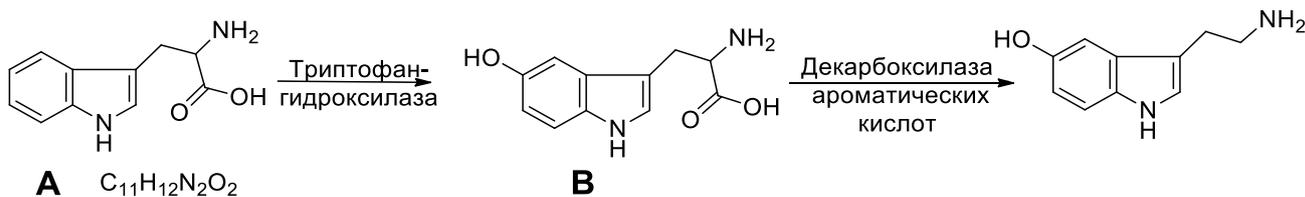
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. За каждую структуру по 4 балла,
<i>если верна только брутто-формула, то по 1,5б</i> | 20 баллов |
| 2. За каждую пару изомеров по 1 баллу. | 2 балла |
| 3. Верное соотношение интенсивностей сигналов | 1 балл |
| 4. Определение рабочей частоты спектрометра | 1 балл |
| 5. Имена героев по 0.25 балла | 1 балл |

ИТОГО: 25 баллов

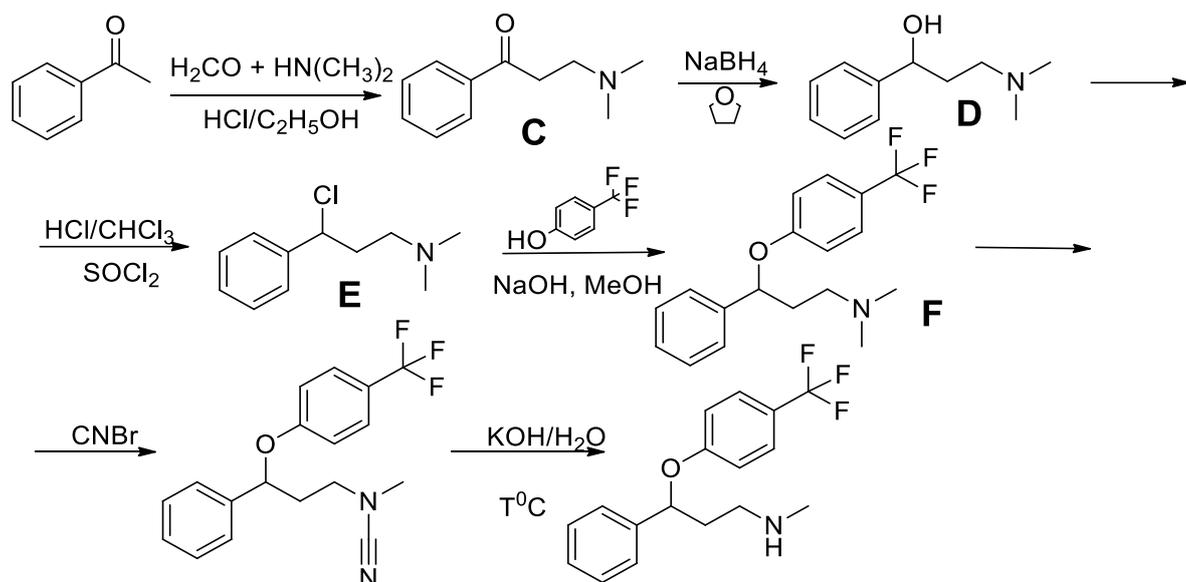
Решение задачи 2 (автор: Дихтяр Ю.Ю., Бачева А.В.)

1. Сам вид серотонина определенно напоминает триптофан. А лишние сомнения развеивает название одного из ферментов – декарбоксилаза ароматических кислот.

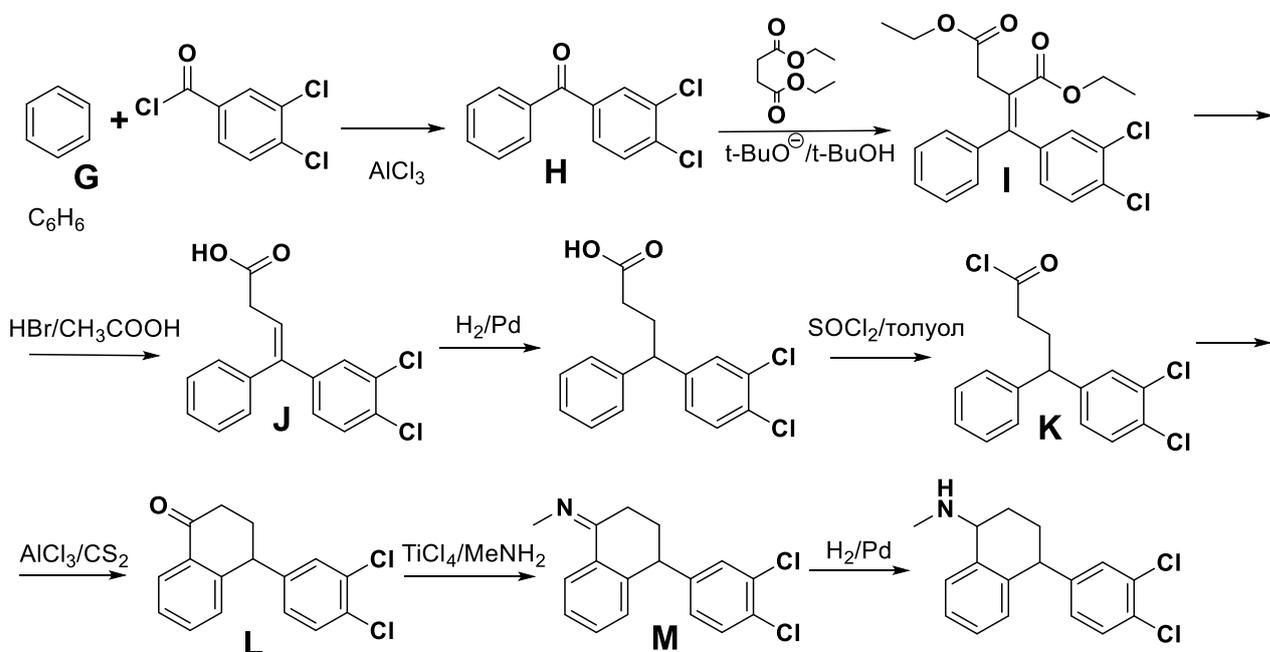


2. Расчет очень прост: если содержание триптофана в шоколаде 0,21 %, то 2 г триптофана содержится в $100 \times 2 / 0,21 = 952,38$ г (с трудом можно себе представить, что человек в день может съесть почти килограмм шоколада!). Значит, школьник получит $952,38 \times 5,46 = 5200$ ккал, что составляет 173,3 % суточной нормы.

3. Первая стадия представляет собой конденсацию Манниха. Далее следует восстановление кето-группы. Затем, замена гидроксильной группы на хлор. После – нуклеофильная реакция присоединения нужной группировки. Потом, замена метила в аминогруппе на циано-группу и дальнейшая замена на водород.

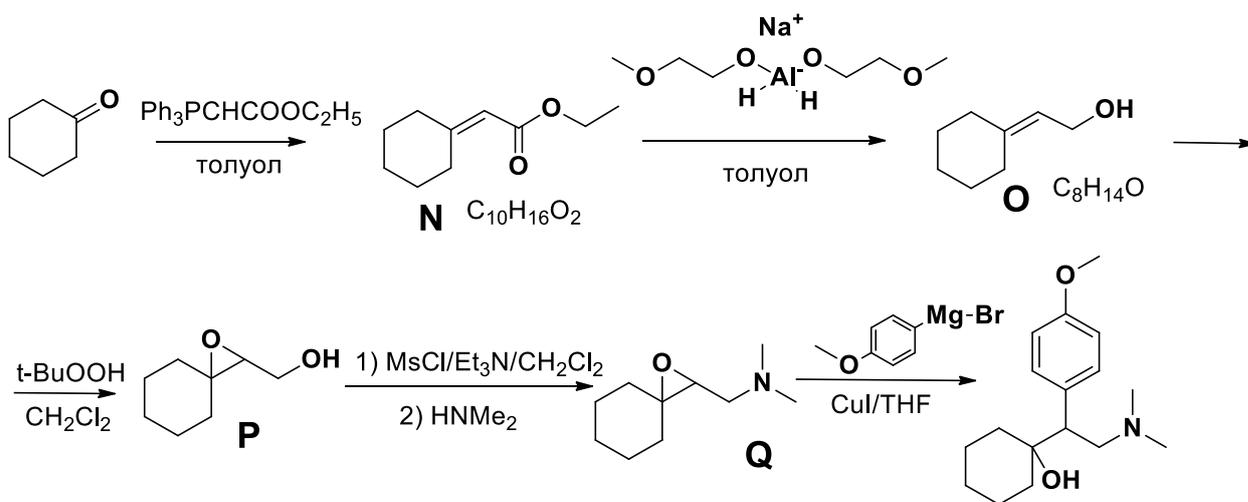


4. Вещество с формулой C_6H_6 сразу же наводит на мысль о бензоле. Первая стадия представляет собой типичное ацилирование. Далее – конденсация с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты с последующим удалением одной карбоксиэтильной группы и немедленным гидролизом сложного эфира в кислой среде. После восстановления следует замена гидроксила на хлор и внутримолекулярное ацилирование. Далее постадийно, через образование основания Шиффа кето-группу превращают в метиламино-группу.



5. Первая стадия цепочки превращений представляет собой модифицированную реакцию Виттига. Далее следует селективное восстановление сложноэфирной группы без затрагивания двойной связи, что

понятно из брутто-формул. Пероксо-органические кислоты в синтезе используются для создания оксиранов. Далее следует метилирование гидроксильной группы для того, чтобы она стала хорошо уходящей группой в реакции нуклеофильного замещения и чтобы она же стала более предпочтительным местом атаки для нуклеофила. Далее следует раскрытие оксиранового кольца при помощи реактива Гриньяра. Направление реакции подсказывается стерическими факторами – такой объемистый реактив Гриньяра к кольцу бы не присоединился.



Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. 2 вещества по 1 баллу | 2 балла |
| 2. Расчет доли суточной нормы | 1.5 балла |
| 3. 4 вещества по 1.5 балла | 6 баллов |
| 4. Бензол – 0.5 балла,
остальные 6 веществ по 1.5 балла | 9.5 балла |
| 5. 4 вещества по 1.5 балла | 6 баллов |
| <u>ИТОГО:</u> | 25 баллов |

Физическая химия

Решение задачи 1 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Из первой реакции видно, что **A** – это SO_3 . Тогда вторая реакция – это реакция разложения SO_3 на 2 вещества в соотношении 2 : 1. Эти вещества – сернистый газ и кислород. Итого имеем: **A** – это SO_3 , **B** – SO_2 , **C** – O_2 .

2. Выражения для констант равновесия реакций (1) и (2):

$$K_1 = p_{\text{SO}_3}, \quad K_2 = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2}.$$

3. Из выражения для константы равновесия первой реакции получаем напрямую давление SO_3 .

$$p_{\text{SO}_3} = K_1.$$

Тогда выражение для константы равновесия второй реакции примет вид:

$$K_2 = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{K_1^2}.$$

Найти выражения для давлений кислорода и сернистого газа нам поможет стехиометрия реакции (2), в которой SO_2 образуется в 2 раза больше, чем O_2 . Значит, $p_{\text{SO}_2} = 2p_{\text{O}_2}$.

$$K_2 = \frac{(2p_{\text{O}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{K_1^2} = \frac{4p_{\text{O}_2}^3}{K_1^2}.$$

$$p_{\text{O}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_1^2 K_2}{4}}.$$

$$p_{\text{SO}_2} = 2 \sqrt[3]{\frac{K_1^2 K_2}{4}} = \sqrt[3]{2K_1^2 K_2}.$$

4. Поскольку обе реакции имеют одинаковые по знаку тепловые эффекты, достаточно определить знак теплового эффекта любой из реакций.

Большинство реакций окисления с участием кислорода протекают с выделением теплоты. Тогда реакция, обратная реакции (2) (то есть $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$) – экзотермическая. Значит реакция (2), так же, как и реакция (1), – эндотермическая.

а) Давления газов зависят, как было выяснено в п. 3, только от констант

равновесия реакций (1) и (2). Поскольку константа равновесия не изменяется при постоянной температуре, то давления всех газов останутся **постоянными**.

б) По принципу Ле Шателье, при увеличении температуры равновесие в реакциях смещается в сторону поглощения теплоты, то есть в эндотермических реакциях (1) и (2) оно смещается вправо. Значит, давления SO_3 , SO_2 и O_2 **увеличиваются**.

5. Аргон не участвует в химических процессах, его давление изменяется лишь за счёт нагревания сосуда. Найдём начальное давление аргона в кПа и давление аргона при температуре 1050 К.

$$p_{\text{Ar}}(273 \text{ К}) = \frac{100}{760} \cdot 101.325 = 13.33 \text{ кПа.}$$

$$p_{\text{Ar}}(1050 \text{ К}) = \frac{1050}{273} \cdot 13.33 = 51.28 \text{ кПа.}$$

Найдём суммарное давление SO_3 , SO_2 и O_2 как разность общего давления и давления аргона. Далее по уравнению Менделеева–Клапейрона найдём количество газов:

$$p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} = 108.59 - 51.28 = 57.31 \text{ кПа} = 57310 \text{ Па.}$$

$$n_{\text{SO}_3} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} = \frac{57310 \cdot 0.001}{8.314 \cdot 1050} = 6.565 \cdot 10^{-3} \text{ моль (а).}$$

С другой стороны, суммарная убыль массы твёрдой фазы равна суммарной массе SO_3 , SO_2 и O_2 , которую можно выразить через количества этих газов.

$$80n_{\text{SO}_3} + 64n_{\text{SO}_2} + 32n_{\text{O}_2} = 0,3869 \text{ г (б).}$$

Также вновь учтём стехиометрию реакции (2).

$$n_{\text{SO}_2} = 2n_{\text{O}_2} \text{ (в).}$$

Уравнения (а)–(в) образуют систему из трёх уравнений с тремя неизвестными. Ее решением являются значения:

$$n_{\text{SO}_3} = 1.379 \cdot 10^{-3} \text{ моль, } n_{\text{SO}_2} = 3.458 \cdot 10^{-3} \text{ моль, } n_{\text{O}_2} = 1.729 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

По уравнению Менделеева–Клапейрона найдём давления газов:

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}RT}{V} = 12.04 \text{ кПа, } p_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}RT}{V} = 30.19 \text{ кПа, } p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}RT}{V} = 15.10 \text{ кПа.}$$

Константы равновесия находим из давлений, выраженных в барах.

$$K_1 = p_{\text{SO}_3} = 0.1204, K_2 = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{0.3019^2 \cdot 0.151}{0.1204^2} = 0.949.$$

6. Соотношение количеств газов равно отношению их давлений.

$$\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}} = 5 = \frac{\sqrt[3]{2K_1^2 K_2}}{K_1} = \sqrt[3]{2 \frac{K_2}{K_1}} = \sqrt[3]{2 \frac{K_2}{K_1}}.$$

$$\frac{K_2}{K_1} = 5^3 : 2 = 62.5 = e^{\frac{\Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ}{RT}}.$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S_1^\circ - \Delta_r S_2^\circ}{R}$$

$$\ln \frac{K_{2,1050\text{K}}}{K_{1,1050\text{K}}} - \ln \frac{K_{2,T}}{K_{1,T}} = \frac{\Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ}{R} \left(\frac{1}{1050} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{0.949}{0.1204} - \ln 62.5 = \frac{27000}{8.314} \left(\frac{1}{1050} - \frac{1}{T} \right)$$

Решением этого уравнения является $T = 629 \text{ К}$.

7. При температуре порядка 1400 К начинается разложение оксида меди:



8. В ходе этой реакции выделяется кислород. Значит, давление O_2 будет увеличиваться. По принципу Ле Шателье, при увеличении давления кислорода равновесие в реакции (2) сместится влево. Значит, давление SO_2 уменьшится, а давление SO_3 увеличится.

Система оценивания:

- | | | |
|----|---|------------------|
| 1. | Формулы веществ А, В, С – по 0.5 балла | 1.5 балла |
| 2. | Выражения для K_1, K_2 – по 1 баллу | 2 балла |
| 3. | Выражения для давлений SO_3, SO_2 и O_2 – по 1 баллу | 3 балла |
| 4. | Верный ответ в п. а) и б) – по 2 балла | 4 балла |
| 5. | Составление системы уравнений – 2 балла | 7 баллов |
| | Расчет давлений SO_3, SO_2 и O_2 – по 1 баллу | |
| | Расчет констант равновесия – по 1 баллу | |
| 6. | Расчёт температуры – 3 балла | 3 балла |
| 7. | Уравнение реакции разложения CuO | 1.5 балла |
| 8. | Верное предсказание изменения давлений SO_3, SO_2 и O_2 – по 1 баллу | 3 балла |
| | ИТОГО: | 25 баллов |

Решение задачи 2 (автор: Курамшин Б.К.)

1. В первом опыте в присутствии избытка СО кинетика реакции определяется только порядком по хлору, так как $[\text{CO}] \approx \text{const}$. Поскольку период полупревращения не зависит от начальной концентрации только для реакций первого порядка, то порядок по хлору $p(\text{Cl}_2) = 1$.

Запишем скорость реакции в виде $r = k[\text{Cl}_2][\text{CO}]^n$. Во втором опыте в присутствии избытка хлора скорость процесса определяется только $[\text{CO}]$. Из экспериментальных данных видно, что убывание концентрации СО идет нелинейно, следовательно, порядок по СО не равен нулю.

Проверим, равен ли порядок единице. Найдем из формулы $\ln \frac{c_0}{c} = k_{eff}t$ эффективную константу скорости, равную $k_{eff} = k[\text{Cl}_2]$, по данным для различных моментов времени.

$[\text{CO}], \text{ ммоль/л}$	5.00	4.06	3.31	2.69
$t, \text{ с}$	0	120	240	360
$k_{eff} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \text{ с}^{-1}$	–	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$

Как видим, зависимость $[\text{CO}](t)$ хорошо удовлетворяет первому порядку по СО, $p(\text{CO}) = 1$. Среднее значение константы скорости, вычисленное из таблицы, составляет $k_{eff} = 1.73 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (статистическая обработка линеаризованной зависимости $\ln[\text{CO}](t)$ даёт значение $k_{eff} = 1.72 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, верными считаются все значения в диапазоне $1.72 \cdot 10^{-3} - 1.74 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

Это значение соответствует эффективной константе скорости, включающей концентрацию хлора:

$$k_{eff} = k[\text{Cl}_2] = 1.73 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad k = \frac{1.73 \cdot 10^{-3}}{1.50} = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

2. Механизм А. Для $[\text{Cl}]$ используем квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}]^2}, \quad \Rightarrow [\text{Cl}] = \sqrt{K[\text{Cl}_2]}$$

К концентрации $[\text{COCl}]$ применим квазистационарное приближение. Эта частица образуется только в реакции (2), а расходуется только в реакции (3),

значит $r_2 = r_3$.

Скорость образования фосгена равна скорости реакции (3). Из квазистационарного приближения по COCl следует, что скорость образования фосгена равна

$$r_{\text{COCl}_2} = r_3 = r_2 = k_2[\text{CO}][\text{Cl}] = k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Механизм Б. Из квазиравновесного приближения для реакции (1): $[\text{Cl}] = \sqrt{K[\text{Cl}_2]}$

Запишем квазистационарное приближения для COCl :

$$\begin{aligned} r_2 &= r_{-2} + r_3 + r_4 + r_5 \\ k_2[\text{Cl}][\text{CO}] &= [\text{COCl}] \cdot (k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}](k_4 + k_5)) \\ [\text{COCl}] &= \frac{k_2[\text{CO}][\text{Cl}]}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \\ &= \frac{k_2K[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \end{aligned}$$

Скорость образования фосгена равна: $r_{\text{COCl}_2} = r_3 + r_4 = [\text{COCl}](k_3[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}]k_4)$

$$\begin{aligned} r_{\text{COCl}_2} &= \frac{k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}(k_3[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}]k_4)}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \\ r_{\text{COCl}_2} &= \frac{k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2](k_3[\text{Cl}_2]^{1/2} + k_4\sqrt{K})}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \end{aligned}$$

Порядок реакции по CO довольно очевиден: $p(\text{CO}) = 1$ (**0.25 балла**).

Порядок по хлору может принимать значения от 0.5 (при $k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$, $k_3 \gg k_{-2}$) до 1.5 (при $k_{-2} \gg k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$). То есть **$0.5 < p(\text{Cl}_2) < 1.5$ (0.75 балла, всего 2.5 балла за п. 3).**

3. Из выражения $r_{\text{COCl}_2} = k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}$ видно, что $p(\text{CO}) = 1$, $p(\text{Cl}_2) = 0.5$.

4. Порядок реакции по CO $p(\text{CO}) = 1$. Порядок по хлору может принимать значения от 0.5 (при $k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$, $k_3 \gg k_{-2}$) до 1.5 (при $k_{-2} \gg k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$). То есть **$0.5 < p(\text{Cl}_2) < 1.5$.**

5. Для соответствия экспериментальным данным необходимо такое соотношение констант, чтобы порядки по СО и по хлору были равны 1.

$$r_{\text{COCl}_2} = \frac{k_2 \sqrt{K} [\text{CO}] [\text{Cl}_2] (k_3 [\text{Cl}_2]^{1/2} + k_4 \sqrt{K})}{k_{-2} + k_3 [\text{Cl}_2] + \sqrt{K} [\text{Cl}_2]^{1/2} (k_4 + k_5)} \quad (1)$$

Для СО это выполняется в любом случае. Ситуация с хлором требует более подробного анализа. Рассмотрим два случая:

1) Если $k_3 \gg k_4 K^{1/2}$, то в числителе кинетического уравнения остается произведение постоянной величины на $[\text{CO}][\text{Cl}]^{3/2}$, то есть знаменатель должен быть пропорционален $[\text{Cl}]^{1/2}$. Это выполняется только тогда, когда k_{-2} и k_3 очень малы по сравнению с $K^{1/2}(k_4 + k_5)$. В итоге получаем первый вариант:

$$\begin{cases} k_3 \gg k_4 \sqrt{K} (*) \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \gg k_{-2} \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \gg k_3 (**) \end{cases}$$

В этом случае выражение для скорости образования (1) перейдет в следующее.

$$r_{\text{COCl}_2} = \frac{k_2 \sqrt{K} [\text{CO}] [\text{Cl}_2] \cdot k_3 [\text{Cl}_2]^{1/2}}{\sqrt{K} [\text{Cl}_2]^{1/2} (k_4 + k_5)} = \frac{k_2 k_3}{k_4 + k_5} [\text{CO}] [\text{Cl}_2] = k_{eff} [\text{CO}] [\text{Cl}_2]$$

$$k_{eff} = \frac{k_2 k_3}{k_4 + k_5} \quad (2)$$

Заметим, что комбинация условий (*) и (**) дает условие $k_5 \gg k_4$, а потому на самом деле это выражение упрощается еще более.

$$k_{eff} = \frac{k_2 k_3}{k_5} \quad (3)$$

Верными считаются оба выражения (2) и (3) с соответствующим обоснованием.

2) Если $k_3 \ll k_4 K^{1/2}$, то в числителе кинетического уравнения произведение постоянной величины на $[\text{Cl}_2][\text{CO}]$, то есть знаменатель должен быть постоянной величиной. Это возможно только в том случае, если k_{-2} очень велика по сравнению с другими слагаемыми знаменателя. В итоге получаем второй вариант:

$$\begin{cases} k_3 \ll k_4\sqrt{K} \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \ll k_{-2} \\ k_3 \ll k_{-2} \end{cases}$$

В этом случае выражение для скорости образования (1) перейдет в следующее.

$$r_{\text{COCl}_2} = \frac{k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2] \cdot k_4\sqrt{K}}{k_{-2}} = \frac{k_2k_4K}{k_{-2}} [\text{CO}][\text{Cl}_2] = k_{eff}[\text{CO}][\text{Cl}_2]$$

$$k_{eff} = \frac{k_2k_4K}{k_{-2}}$$

6. Если k_4 и k_5 имеют близкие значения, то невозможно одновременное выполнение условий (*) и (**), так как их комбинация дает $K^{1/2}(k_4 + k_5) \gg k_4K^{1/2}$, что эквивалентно условию $k_5 \gg k_4$, на что уже было указано в п. 5. Значит, первая система условий не выполняется.

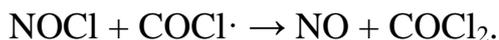
В случае же второго варианта такого противоречия не возникает. Значит, на самом деле реализуются соотношения:

$$\begin{cases} k_3 \ll k_4\sqrt{K} \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \ll k_{-2} \\ k_3 \ll k_{-2} \end{cases}$$

7. Кислород является ингибитором радикальных цепных процессов, так как реагирует с радикалами с образованием более инертных пероксо-радикалов $\text{ROO}\cdot$.

Пероксид бензоила наоборот за счёт диссоциации на радикалы $\text{PhCOO}\cdot$ ускоряет радикальные процессы, вводя в реакционную смесь большее количество радикалов и ускоряя инициацию цепи (стадия 1).

Хлорид нитрозила будет ускорять процесс за счёт реакции с $\text{COCl}\cdot$:



Итак, ускорять реакцию будут **пероксид бензоила и хлорид нитрозила.**

Система оценивания:

1.	Порядок по CO и Cl ₂ – по 1 баллу Константа скорости – 1 балл	3 балла
2.	Выражение для скорости образования COCl ₂ по механизму А – 2 балла Выражение для скорости образования COCl ₂ по механизму Б – 3 балла	5 баллов
3.	Порядок по CO и Cl ₂ для механизма А – по 1 баллу	2 балла
4.	Порядок по CO – 1 балл Нижняя и верхняя границы возможных значений порядка по Cl ₂ – по 1.5 балла	4 балла
5.	2 варианта соотношений между константами скорости – по 2 балла 2 выражения для константы эффективности – по 1.5 балла	7 баллов
6.	Выбор набора условий с обоснованием – 2 балла	2 балла
7.	Выбор пероксида бензоила и хлорида нитрозила с обоснованием – по 1 баллу Выбор кислорода – минус 1 балл (Суммарно не меньше 0 баллов)	2 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Зима А.М.)

1. Как известно из справочных данных, в насыщенном при 40 °С растворе CuSO₄ должно содержаться **28.5 г соли на каждые 100 г воды, или 28.5 г соли на 128.5 г раствора. По условию необходимо приготовить 50 мл насыщенного раствора, что соответствует его массе $50 \text{ мл} \cdot 1.2 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 60 \text{ г}$.**

Тогда для приготовления раствора потребуется $\frac{60 \text{ г} \cdot 28.5 \text{ г}}{128.5 \text{ г}} = 13.3 \text{ г CuSO}_4$,

или $13.3 \text{ г} \cdot \frac{249.5}{159.5} = 20.8 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. В стакане Лизы происходило испарение воды с поверхности в атмосферу воздуха. Увеличение массы кристалла произошло за счет концентрирования раствора при уменьшении его объема. Количество испарившейся воды можно рассчитать как произведение площади поверхности жидкости S на высоту

столбика испарившейся воды $h_{\text{исп}}$ из приведенной в условии формулы. Подставляя давление насыщенных паров воды при температуре 25 °С в формулу для испарения воды, получим $h_{\text{исп}} = 391.8 \cdot (1 - 0.8) \cdot 0.0313 \cdot 3 = 7.36$ мм. Тогда объем испарившейся воды будет равен $V_{\text{исп}} = S \cdot h_{\text{исп}} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h_{\text{исп}} = \frac{3.14 \cdot 4.7^2}{4} \cdot 0.736 = 12.8$ см³, а количество вещества $\nu_{\text{исп.}} = \frac{12.8 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/мл}}{18 \text{ г/моль}} = 0.71$ моль. Тогда в оставшейся воде сможет раствориться следующее количество сульфата меди $m = (17/249.5 - x) \cdot 159.5 = \frac{(50/18 + 5 \cdot 17/249.5 - 0.71 - 5x) \cdot 18 \cdot 22.3}{100} = \frac{(3.12 - 0.71 - 5x) \cdot 18 \cdot 22.3}{100}$, где x – количество вещества кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Решая уравнение, получим, что $x = 0.0086$ моль. Значит, масса кристалла составит $0.0086 \cdot 249.5 = 2.1$ г. Поскольку масса образующегося кристалла невелика относительно массы исходного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, можно провести расчет и приближенно. Исходя из растворимости CuSO_4 , его в растворе будет находиться $m = \frac{(3.12 - 0.71) \cdot 18 \cdot 22.3}{100} = 9.67$ г, значит, масса кристалла составит $17 - 9.67 \cdot \frac{249.5}{159.5} = 1.9$ г. Масса кристалла получилась немного меньше, чем рассчитанная предыдущим способом, поскольку приближенное решение не учитывает уменьшение количеств веществ воды и CuSO_4 , затраченные на выпадение кристалла.

В сухом боксе равновесное состояние системы будет достигнуто, когда давление пара воды над раствором будет равно его равновесному значению при этой температуре. Равновесное давление паров воды над раствором соли описывается выражением $p = p^0 \cdot \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}} + 2\nu_{\text{CuSO}_4}}$. С другой стороны, давление паров воды можно найти как $p = \frac{\nu_{\text{исп.}} \cdot RT}{V}$. Тогда, комбинируя выражения, получим $p^0 \cdot \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \nu_{\text{исп.}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \nu_{\text{исп.}} + 2\nu_{\text{CuSO}_4}} = \frac{\nu_{\text{исп.}} \cdot RT}{V}$. Подставим значения в формулу $0.0313 \cdot \frac{3.12 - \nu_{\text{исп.}}}{3.12 - \nu_{\text{исп.}} + 2 \cdot 0.0681} = \frac{\nu_{\text{исп.}} \cdot 0.082 \cdot 298}{400}$. Решая квадратное уравнение, получим, что испарилось $\nu_{\text{исп.}} = 0.49$ моль. Аналогично нахождению массы кристалла Лизы, подставим в приведенные выше формулы 0.49 моль испарившейся воды вместо

0.71 моль и по обеим формулам (для точного и приближенного расчетов) получим массу кристалла Антона 0.5 г.

3. Логично предположить, что Антон понадеялся на более быстрое испарение воды из стакана в сухом боксе, чем в открытой атмосфере. Испарение в сухую, не содержащую воды, атмосферу происходило бы быстрее за счет большей разницы между насыщенным (0.0313 атм) давлением паров воды и текущим значением (0). Для атмосферы кабинета химии эта разность меньше (0.0313 атм – 0.8 · 0.0313 атм). Однако Антон не учел, что бокс представляет собой замкнутую систему и после установления равновесия испарение прекратится. По условию задачи, влажность в кабинете химии задана как постоянная величина. Это значит, что равновесное значение давления паров воды в помещении, значительно превышающем объем бокса, за указанный промежуток времени установиться не может. Поэтому кристалл Антона вырос мельче, чем у Лизы.

4. Одним из факторов, способствующих растворению кристалла Антона, является понижение значения pH раствора. В кислой среде произойдет смещение равновесия $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ в сторону образования гидросульфат-анионов по принципу Ле Шателье, поэтому концентрация сульфат-анионов в растворе станет меньше. При этом концентрация Cu^{2+} сильно не изменится, поскольку равновесие $\text{Cu}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$ при понижении pH будет смещаться вправо. Тогда раствор перестанет быть насыщенным относительно сульфат-анионов, ионное произведение $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ станет меньше, чем значение для насыщенного раствора, и кристалл растворится.

В качестве еще одного фактора, влияющего на уменьшение ионного произведения $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, можно учесть реакции комплексообразования Cu^{2+} с хлорид-анионом, которые приведут к уменьшению концентрации Cu^{2+} в растворе.

Если бы Антон использовал серную кислоту, то помимо понижения pH раствора, он внес бы в стакан дополнительное количество сульфат-анионов. Равновесная концентрация сульфат-анионов с учетом смещения равновесия все

равно будет определяться как доля от исходного количества сульфат-анионов в растворе (суммы количеств из имеющейся в растворе соли и внесенной кислоты). А поскольку исходное количество сульфат-анионов стало больше, то может возникнуть ситуация, когда равновесная концентрация сульфат-анионов окажется достаточной для выполнения условия осаждения кристалла CuSO_4 . Значит, кристалл Антона полностью не растворится, т. е. «спасти» кристалл было возможно.

5. Из условия ясно, что испарение и конденсация воды будет проходить с поверхности обоих растворов до тех пор, пока давление паров воды во внешнем стакане и над каждым из растворов не станет равно давлению его насыщенного пара при этой температуре. Поскольку воздушное пространство над растворами единое и изолированное от атмосферы, то имеющаяся в системе вода перераспределится между растворами таким образом, чтобы для обоих растворов давление насыщенных паров над ними совпадало. Из этого следует, что мольная доля воды в обоих растворах должна быть одинаковой. Тогда запишем это утверждение в виде формулы и преобразуем его $\frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^1}{v_{\text{H}_2\text{O}}^1 + 2 \cdot v_{\text{соль}1}} =$

$$\frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}{v_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2 \cdot v_{\text{соль}2}} \text{ или } \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^1 + 2 \cdot v_{\text{соль}1}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^1} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2 \cdot v_{\text{соль}2}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \text{ откуда } \frac{v_{\text{соль}1}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^1} = \frac{v_{\text{соль}2}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Поскольку соли нелетучи и их содержание в стаканах не меняется, то количество воды в стаканах в процессе достижения равновесия будет увеличиваться пропорционально количеству соли в каждом стакане. Таким образом, вся содержащаяся в системе вода перераспределится между стаканами с CuSO_4 и

$$\text{RbCl в соотношении } \frac{v_{\text{RbCl}}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^{250} + v_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{10 \cdot 94}{121 \cdot 100}}{\frac{10}{18} + v_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{18 \cdot 22.3}{100 \cdot 159.5}, \text{ откуда } v_{\text{H}_2\text{O}} = 2.53 \text{ моль}$$

– количество воды, испарившейся из внутреннего стакана. Тогда в оставшейся воде сможет раствориться следующее количество сульфата меди $m = (0.0681 - x) \cdot 159.5 = \frac{(3.12 - 2.53 - 5x) \cdot 18 \cdot 22.3}{100}$, где x – количество вещества кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Решая уравнение, получим, что $x = 0.0610$ моль. Значит, масса кристалла составит $0.0610 \cdot 249.5 = 15.2$ г.

6. Для того, чтобы Антону опередить Лизу, ее кристалл должен весить

меньше, чем 15.2 г. Подставляя значения в формулу по аналогии с пунктом 2, найдем время, за которое кристаллы ребят сравняются по массе $t = \frac{4 \cdot m_{\text{исп}}}{\pi d^2 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 391.8 \cdot (1-a) \cdot p^0} = \frac{4 \cdot 2.53 \cdot 18 \cdot 10}{3.14 \cdot 4.7^2 \cdot 391.8 \cdot (1-0.8) \cdot 0.0313} = 10.7$ дней. Значит, равновесие в системе Антона должно установиться меньше, чем за $10.7 - 3 - 1 = 6.7$ дней, или, округляя до целого значения, меньше, чем за 6 дней.

Система оценивания

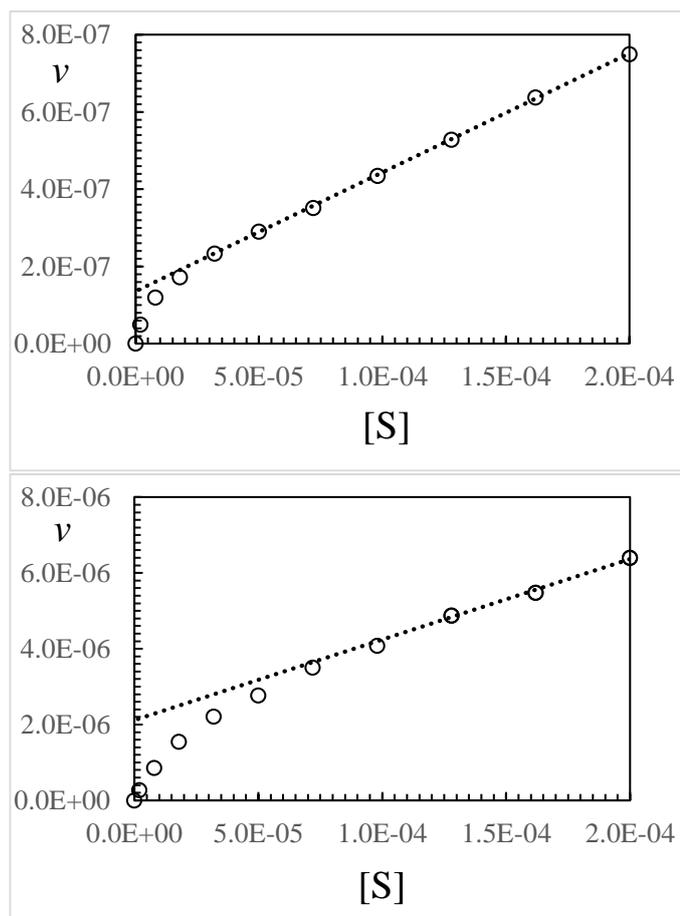
- | | |
|---|---------|
| 1. Масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для затравки | 2 балла |
| 2. Выражение для нахождения количества вещества воды в сухом боксе | 2 балла |
| Количества вещества испарившейся воды у Лизы и Антона | 4 балла |
| Масса кристалла Лизы (точный или приближенный расчет) | 2 балла |
| Масса кристалла Антона | 2 балла |
| 3. Объяснение, почему Антон надеялся на кристалл большего размера | 1 балл |
| Неучтенный Антоном замкнутый объем бокса | 1 балл |
| 4. Фактор, способствующий растворению кристалла | 1 балл |
| Объяснение влияния выбранного фактора | 2 балла |
| Указание возможности «спасти» кристалл с обоснованием | 2 балла |
| 5. Количество вещества испарившейся из внутреннего стакана воды | 2 балла |
| Масса кристалла | 2 балла |
| 6. Время установления равновесия (приближенное 6 или точное 6.7 дней) | 2 балла |
| <i>(округление в большую сторону до 7 дней 1 балл)</i> | |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (автор: Седов И.А.)

1. Гидроортофосфат-анион HPO_4^{2-} .

2. Поскольку пирофосфат способен гидролизаться и без участия фермента, то общая скорость гидролиза равна сумме скоростей ферментативного и неферментативного гидролиза. Для последнего следует предположить первый порядок по пирофосфату: $v_{\text{nonenz}} = k[S]$, что далее будет подтверждено. Тогда общая скорость $v = \frac{k_{\text{cat}}[E]_0[S]}{K_M + [S]} + k[S]$. При $[S] \gg K_M$ $v \approx k_{\text{cat}}[E]_0 + k[S]$, поэтому график зависимости скорости от концентрации субстрата при ее высоких значениях должен переходить в прямую с угловым коэффициентом k и свободным членом $k_{\text{cat}}[E]_0$. Строя графики по приведенным данным, убеждаемся, что так и происходит:



Это также доказывает, что порядок неферментативного гидролиза действительно первый, иначе бы при высоких концентрациях кривая оставалась нелинейной.

По 2–3 точкам, соответствующим максимальным концентрациям, определяем уравнение вышеупомянутой прямой. При 25 °С $k = 3.08 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{cat}[E]_0 = 1.35 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{cat} = 205 \text{ с}^{-1}$, при 45 °С $k = 2.12 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_{cat}[E]_0 = 2.13 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{cat} = 3230 \text{ с}^{-1}$.

3. При использовании уравнения Аррениуса $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, откуда

$$E_a = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad \text{При использовании уравнения Эйринга}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}, \quad \text{откуда } \Delta H^\ddagger = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \ln \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}.$$

4. Нужно использовать координаты $\ln \frac{k}{T}$ против $1/T$.

5. Используя вышеприведенное уравнение, можно рассчитать, что для ферментативного процесса $\Delta H^\ddagger = 8,314 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318} \right) \ln \frac{3230 \cdot 298}{205 \cdot 318} = 106000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

а в случае гидролиза без участия фермента

$$\Delta H^\ddagger = 8,314 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318} \right) \ln \frac{2,12 \cdot 10^{-2} \cdot 298}{3,08 \cdot 10^{-3} \cdot 318} = 73400 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{kh}{k_B T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} = 155 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \quad \text{для ферментативного и } -47$$

$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для неферментативного процесса. $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger = 59800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $87300 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Катализатор снижает энергию Гиббса активации за счет повышения энтропии активации, энтальпия активации также повышается (что невыгодно), но энтропийный выигрыш гораздо больше. Таким образом, ферментативный катализ в данном случае имеет чисто энтропийную природу.

6. Верный ответ г). Катализатор влияет только на термодинамические функции активации, термодинамические функции гидролиза не меняются.

Система оценивания:

1.	За верный ответ – 2 балла , за другое протонированное состояние ортофосфат-иона – 1 балл	2 балла
2.	За верное выражение для общей скорости – 3 балла , за верный способ определения – 2 балла , за верные значения констант по – по 1 баллу	9 баллов
3.	За верные формулы по – по 2 балла	4 балла
4.	За верный ответ – 2 балла	2 балла
5.	За каждое верное значение термодинамической функции по 1 баллу , за верный вывод – 1 балл	7 баллов
6.	За верный выбор – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решения экспериментального тура

Девятый класс

(Авторы: Попова Н.Р., Ивахнов А.Д., Хабаров Ю.Г.)

Ответы на теоретические вопросы

1. *Общая жесткость* определяется суммарным содержанием эквивалентов ионов кальция и магния в воде.

Под *карбонатной жесткостью* воды понимается количество эквивалентов ионов кальция и магния, связанных с гидрокарбонат-ионами.

Некарбонатная жесткость воды определяется как разность значений общей и карбонатной жесткости.

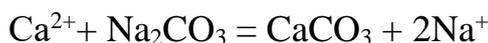
2. $\text{Общая жесткость} = 2 \cdot (\text{C}(\text{Ca}^{2+}) + \text{C}(\text{Mg}^{2+})) = 6.04 \text{ ммоль/л}$;
 $\text{карбонатная жесткость} = \text{C}(\text{HCO}_3^-) = 2.10 \text{ ммоль/л}$; $\text{некарбонатная жесткость} = \text{общая жесткость} - \text{карбонатная жесткость} = 3.94 \text{ ммоль/л}$. Вода Северной Двины является жесткой.

3. Определение содержания кальция на фоне магния проводят в присутствии NaOH, так как в этих условиях образуется плохо растворимый $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который в связи с этим не участвует в реакциях с индикатором и трилоном Б, что позволяет определить содержание ионов Ca^{2+} в присутствии ионов Mg^{2+} .

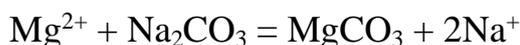
4. Присутствие коэффициента «2» в формуле для вычисления общей жесткости и коэффициента «1/2» в формуле для вычисления содержания ионов магния объясняется тем, что жесткость принято выражать в моль/л эквивалентов ионов кальция и магния, концентрация которых в 2 раза больше содержания самих ионов (это можно понять хотя бы из приведенных в условии молярных масс эквивалентов; при заданной массе каждого элемента количество его эквивалента, имеющего в 2 раза меньшую молярную массу, будет в 2 раза больше количества самого элемента).

5. Найдем массу каждого элемента, содержащуюся в 10 л воды. Она равна 600 мг (0.6 г) для кальция и 300 мг (0.3 г) для магния. Запишем уравнения взаимодействия солей этих элементов с карбонатом натрия и по

пропорции найдем требуемую массу Na_2CO_3 для устранения ионов кальция (X_1) и магния (X_2):



$$X_1 = \frac{m_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Ca}}} = \frac{0.6 \cdot 106}{40} = 1.59 \text{ г}$$



$$X_2 = \frac{m_{\text{Mg}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Mg}}} = \frac{0.3 \cdot 106}{24.3} = 1.31 \text{ г}$$

$$X = X_1 + X_2 = 2.90 \text{ г}$$

Система оценивания

Экспериментальная работа участника оценивается, исходя из относительной погрешности ($\Delta x/x_{\text{ист}}$, %) определения общей жесткости, концентраций кальция и магния в выданном растворе, где $x_{\text{ист}}$ – истинное значение жесткости, истинная концентрация кальция, истинная концентрация магния в выданном растворе; Δx – разница между величиной, полученной участником, и истинным значением.

$\Delta x/x_{\text{ист}}$, %	Баллы		
	Значение жесткости	Содержание кальция	Содержание магния
≤ 5	20	20	20
5-7	18	18	18
7-10	16	16	16
10-15	14	14	14
15-30	12	12	12
>30	10	10	10

Баллы за ответы на вопросы:

1. Определение каждого вида жесткости – по 1 баллу	3
2. Расчет каждого вида жесткости – по 1 баллу Ответ на вопрос о жесткости Северной Двины – 1 балл	4
3. Указание на образование гидроксида магния	4
4. Объяснение присутствия коэффициентов «2» и «1/2»	4
5. Расчет массы соды	5
Максимальная сумма баллов	80

Десятый класс

(Авторы: Попова Н.Р., Ивахнов А.Д., Хабаров Ю.Г.)

Расчётные формулы:

$$X_{\text{акт Cl}} = V \cdot 0.00355 \cdot 1000 \text{ г/л,}$$

где V - объем 0.1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование, мл;
0.00355 — масса активного хлора, соответствующая 1 мл 0.1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

$$X_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{V \cdot 0.0031 \cdot 1000}{5} \text{ г/л,}$$

где V - объем 0.1 н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

0.0031 — масса Na_2O , соответствующая 1 мл 0.1 н раствора соляной кислоты, г;

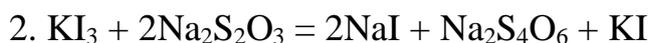
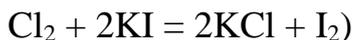
5 – объем аликвоты, мл.

Ответы на теоретические вопросы

1. Титрование относится к окислительно-восстановительному.



(допускается указание I_2 вместо KI_3 , а также написание упрощенного уравнения:



(допускается указание I_2 вместо KI_3)

2. Уравнения полной электролитической диссоциации компонентов щелочного раствора гипохлорита натрия:



3. Содержание гидроксида натрия при содержании Na_2O 3.1 г/л соответствует концентрации гидроксида натрия 1 моль/л согласно реакции



Будучи сильным основанием, гидроксид натрия диссоциирует нацело и

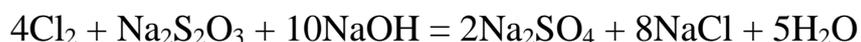
концентрация гидроксид-иона составит 0.1 моль/л, $pOH = 1$, а $pH = 14 - pOH = 13$.

4. Изменение цвета кислотно-основного индикатора (фенолфталеин) при изменении pH обусловлено смещением равновесия диссоциации индикатора.

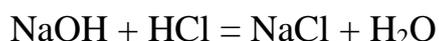
Крахмал является индикатором, специфически реагирующим с йодом. При взаимодействии крахмала с йодом окраска обусловлена смещением равновесия в сторону образования комплекса крахмала с йодом.

5. Уравнения химических реакций протекающих при определении общей щёлочности в щелочном растворе гипохлорита натрия.

При определении общей щёлочности в щелочном растворе гипохлорита натрия при нейтрализации хлора протекают следующие процессы:



При титровании щелочи протекает следующий процесс:



6. Титрование при определении содержания щелочности раствора гипохлорита относится к кислотно-основному.

Система оценивания.

Теоретические вопросы

1.	Ответ на вопрос о типе титрования – 1 балл Уравнения реакций – 2 реакции по 1 баллу	3 балла
2.	Уравнения электролитической диссоциации – по 1.5 балла	3 балла
3.	Расчет pH	3 балла
4.	Обоснования изменения цвета индикаторов – по 1.5 балла	3 балла
5.	Любая из двух реакций с тиосульфатом – 2 балла Реакция нейтрализации – 1 балл	3 балла
6.	Указание вида титрования при определении щелочности	3 балла
	ИТОГО:	18 баллов

неполный ответ оценивается в 2 раза меньшим числом баллов

Экспериментальная работа

Оценка выполнения определения активного хлора и общей щелочности на основании относительной погрешности (по сравнению с истинным значением) определения $\Delta X/X_{\text{ист}}$, согласно таблице:

$\Delta X/X_{\text{ист}}$, %	Балл	$\Delta X/X_{\text{ист}}$, %	Балл
0 – 2	30	0 – 2	30
2.1 – 5	25	2.1 – 5	25
5.1 – 10	20	5.1 – 10	20
10.1 – 15	15	10.1 – 15	15
более 15	10	более 15	10

+ 2 балла за отсутствие нарушений ТБ

Максимальные баллы

Теоретические вопросы	18
Экспериментальная работа	62
ИТОГО:	80

Одиннадцатый класс

(Авторы: Попова Н.Р., Ивахнов А.Д., Хабаров Ю.Г.)

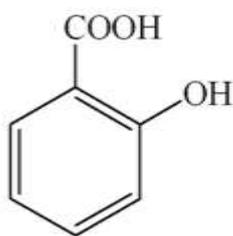
Расчет содержания салициловой кислоты в препарате

Массовая доля (процентное содержание) салициловой кислоты в препарате ($S_{ск}$, %) вычисляют по результату определения концентрации салициловой кислоты ($C_{ск}$, мг/л) и известной общей концентрации салициловой кислоты и аспирина ($C_{общ}$, мг/л) в анализируемом растворе:

$$S_{ск} = C_{ск} / C_{общ} \cdot 100 \%$$

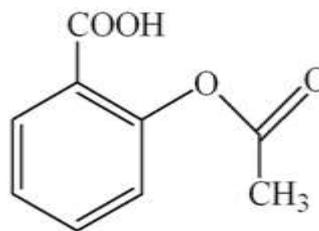
Ответы на теоретические вопросы

1. Салициловая кислота и аспирин являются ароматическими соединениями и карбоновыми кислотами. Салициловая кислота относится к фенольным соединениям (класс гидроксibenзойных кислот), а аспирин – сложным эфирам.



салициловая кислота,
o-гидроксibenзойная
кислота

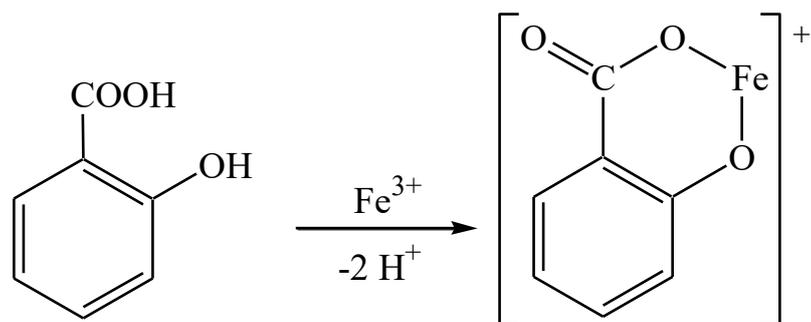
ароматическое соединение
карбоновая кислота
гидроксикислота



аспирин,
ацетилсалициловая кислота,
2-ацетоксibenзойная кислота

ароматическое соединение
карбоновая кислота
сложный эфир

2. Изменение окраски при добавлении раствора соли железа(III) связано с тем, что салициловая кислота образует с катионом железа(III) окрашенные хелатные комплексы с участием карбоксильной и фенольной гидроксильной групп. Аспирин таких окрашенных продуктов не образует, так как не содержит свободной гидроксигруппы.



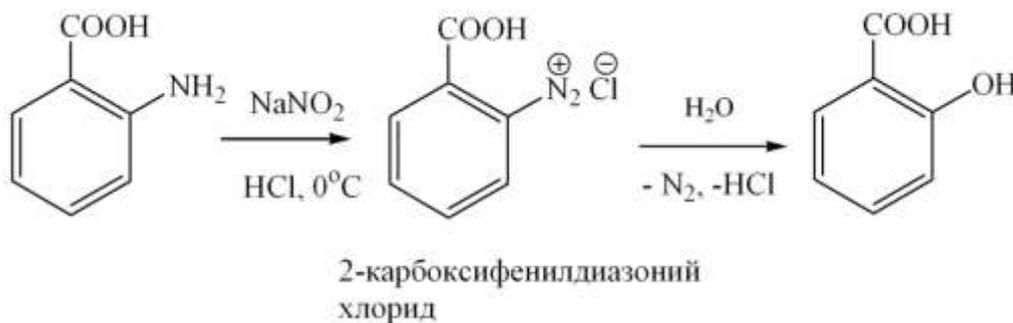
Состав окрашенных комплексов в зависимости от условий может быть 1:1; 1:2; 1:3.

3. Салициловую кислоту можно синтезировать различными способами:

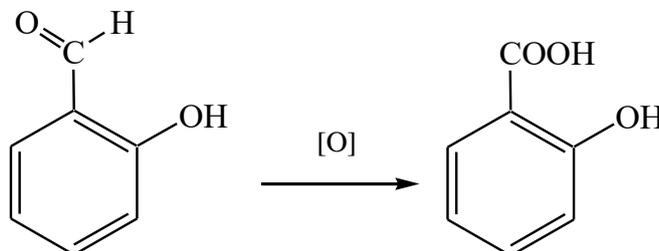
- карбоксилированием фенолята натрия



- диазотированием *o*-аминобензойной кислоты



- окисление салицилового альдегида слабыми окислителями



Система оценивания:**Экспериментальная работа**

Диапазон расхождений экспериментальных результатов от заданного значения массовой доли салициловой кислоты в препарате (в %)	БАЛЛЫ
± 5	55
± 7	50
± 9	45
± 11	40
± 13	35
± 15	30
± 17	25
± 19	20
± 21	18
± 23	16
± 25	14
± 27	12
> 27	10

Баллы за оформление	5
Баллы за навыки работы	2
Баллы за ответы на теоретические вопросы	
1. Структурные формулы – по 2 балла	6
Любое правильное отнесение к классу соединений – по 1 балла	
2. Уравнение реакции – 4 балла	6
Объяснение возможности использования данной реакции для определения салициловой кислоты в присутствии аспирина – 2 балла	
3. Уравнения реакций получения салициловой кислоты – по 2 балла	6
	ИТОГО: 80