

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

для жюри

1 тур

2020–2021

## Оглавление

<b>Девятый класс</b> .....	<b>3</b>
Решение задачи 9-1 (автор: Птицын А.Д.) .....	3
Решение задачи 9-2 (автор: Зарочинцев А.А.).....	5
Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.) .....	7
Решение задачи 9-4 (авторы: Трофимов И.А.).....	12
Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б. К.) .....	16
<b>Десятый класс</b> .....	<b>19</b>
Решение задачи 10-1 (автор: Птицын А.Д.) .....	19
Решение задачи 10-2 (автор: Седов И.А.) .....	23
Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.) .....	26
Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.) .....	31
Решение задачи 10-5 (авторы: Болматенков Д.Н., Седов И.А.) .....	34
<b>Одиннадцатый класс</b> .....	<b>41</b>
Решение задачи 11-1 (авторы: Серяков С.А.) .....	41
Решение задачи 11-2 (автор: Романов А.С.).....	43
Решение задачи 11-3 (автор: Седов И.А.).....	47
Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.) .....	51
Решение задачи 11-5 (автор: Карнаухов Т.М.) .....	54

## Девятый класс

### Решение задачи 9-1 (автор: Птицын А.Д.)

1. Окрашивание пламени в фиолетовый цвет – это свойство атомов калия. А образование белого творожистого осадка при действии нитрата серебра – это качественная реакция на хлорид-анион. Получается, что минерал А содержит хлорид-ионы и катионы калия. Количественный анализ необходим для того, чтобы убедиться, что другие элементы не входят в состав этого минерала.

$$\nu(\text{AgCl}) = \frac{0.222}{107.87 + 35.453} = 0.001549 \text{ моль}$$

Навеску А растворили в 25 мл воды, а для осаждения хлорида серебра использовали только 5 мл этого раствора. Следовательно,

$$\nu(\text{AgCl}) = 5 \cdot \nu(\text{A}) = 0.007745 \text{ моль}$$

Исходя из этого в расчете на 1 атом хлора молярная масса А:

$$M(\text{A}) = \frac{0.578}{0.007745} \approx 74.629 \text{ г/моль}$$

Если вычесть молярную массу атома хлора,  $M(\text{A}) - 35.453 \approx 39.2 \text{ г/моль}$ , остается молярная масса калия.

Значит А – это хлорид калия (KCl). Название минерала – *сильвин*.

2. Окраска природного хлорида калия возникает из-за дефектов в кристаллической решетке.

3. При взаимодействии KCl с концентрированной серной кислотой образуется газообразный HCl и KHSO<sub>4</sub>, который и является твердым остатком реакции. Гидросульфат калия имеет кислую среду и в его растворе магний должен растворяться. Значит в растворе, из которого осаждается X, присутствуют сульфаты калия и магния, которые могут входить в состав X. При умеренном нагревании разложение сульфатов не происходит, они разлагаются при высокой температуре, следовательно, потеря массы связана с отщеплением воды. Предположим, что в состав соединения входит целое число молекул воды, тогда  $\text{X} = \text{X}' \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

$$\omega(H_2O) = \frac{n \cdot M(H_2O)}{M(X') + n \cdot M(H_2O)} = 0.2684$$

$$M(X') = n \cdot \left( \frac{M(H_2O)}{\omega(H_2O)} - M(H_2O) \right) = n \cdot M(H_2O) \cdot \left( \frac{1 - \omega(H_2O)}{\omega(H_2O)} \right) = 49.1 \cdot n$$

Вычислим  $M(X')$  для различных значений  $n$ :

$n$	$M(X')$	$n$	$M(X')$
1	49.1	7	343.7
2	98.2	8	392.8
3	147.3	9	441.9
4	196.4	10	491.0
5	245.5	11	540.2
6	294.6	12	589.3

Как уже отмечалось, в состав  $X'$  могут входить сульфаты магния и калия. Их молярные массы равны  $120.4 \text{ г/моль}$  и  $174.3 \text{ г/моль}$ , соответственно. Ни одно из этих значений не встречается, а их сумма  $294.7 \text{ г/моль}$  близка к значению, полученному для  $n = 6$ .

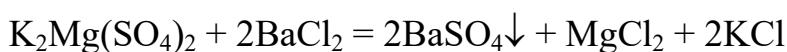
Таким образом,  $X = K_2Mg(SO_4) \cdot 6H_2O$

#### 4. Уравнения реакций:

- 1)  $KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + KNO_3$
- 2)  $KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCl \uparrow$
- 3)  $KHSO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2$

5.  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  это двойной сульфат калия магния, относящийся к семейству солей – шениты или соли Туттона. Соли Туттона – это двойные сульфаты или селенаты содержащие крупные однозарядные катионы ( $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ ) и авиаккомплексы двухзарядных катионов ( $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$  и др.). Наиболее известная из них это соль Мора – двойной сульфат железа(II) аммония  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

#### 6. Расчет массы сульфата бария:



$$v(K_2Mg(SO_4)_2) = v(K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 1.00 / 402.7 = 2.483 \text{ ммоль}$$

$$v(BaSO_4) = 2 \cdot v(K_2Mg(SO_4)_2) = 2 \cdot 2.483 \text{ ммоль} = 4.966 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{BaSO}_4) = 4.966 \text{ ммоль} \cdot 233.39 \text{ г/моль} \approx 1.16 \text{ г}$$

**Система оценивания:**

1.	Состав <b>A</b> – 2 балла Название минерала – 1 балл	3 балла
2.	Объясните причины окраски минерала	2 балла
3.	Расчет состава <b>X</b>	4 балла
4.	Уравнения реакций по 2 балла	6 балла
5.	Пример вещества (оценивается только один пример)	2 балла
6.	Расчет массы сульфата бария	3 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

**Решение задачи 9-2 (автор: Зарочинцев А.А.)**

1. Соединение **F** при растворении в воде даёт две кислоты **C** и **D**. Вычислим концентрацию кислот в полученном растворе. Для этого определим средний объём щелочи, пошедший на титрование:

$$V_{\text{ср}} = \frac{1}{3} (V_1 + V_2 + V_3) = 14.23 \text{ мл}$$

Суммарная концентрация кислот в растворе:

$$C = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{ср}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0.0097 \cdot 14.23}{10} = 0.0138 \text{ моль/л}$$

2. Если предположить, что при гидролизе **F** образуются кислоты **E** и **D** в соотношении 1 : 1, то количество вещества **F** может быть вычислено следующим образом:

$$v_{\text{F}} = \frac{C \cdot 0.1 \text{ л}}{2} = 0.00069 \text{ моль},$$

следовательно

$$M_{\text{A}} = \frac{m_{\text{A}}}{v_{\text{A}}} = \frac{0.1}{0.00069} \approx 145 \text{ г/моль}$$

Соединение **F** (вследствие того, что описанная реакция его образования является реакцией обмена) состоит из катионов **B** и анионов **A**. Равенство мольных долей кислорода в **A** и **F** говорит о том, что в формульных единицах **A** и **F** одинаковое количество атомов кислорода. Чтобы установить точное соотношение атомов в соединениях, составим таблицу:

Соотношение атомов X:O	2:2	2:3	2:4	<b>2:5</b>	<b>2:6</b>	2:7
Мольная доля O	0.5	0.6	0.6667	<b>0.7143</b>	<b>0.75</b>	0.7778
Разница, %		0.10	0.0667	0.0476	<b>0.0357</b>	0.0278

Как видно из таблицы, разность между мольными долями в 0.0357, указанная в условии задачи, достигается при соотношениях атомов 2:5 и 2:6.

Таким образом, в **A** и **F** соотношение атомов 2:6, а в **B** – 2:5, с преобладанием атомов кислорода. Невозможно предположить, что ионный оксид может содержать катионы  $\text{Э}^{5+}$  или  $\text{O}^{2-}$ , значит катионы и анионы имеют сложный состав:  $\text{ЭO}_3^-$ ,  $\text{ЭO}_4^-$  и  $\text{ЭO}_2^+$ . Сочетание этого катиона и анионов может дать и  $\text{Э}_2\text{O}_5 = [\text{ЭO}_2^+][\text{ЭO}_3^-]$ , и  $\text{Э}_2\text{O}_6 = [\text{ЭO}_2^+][\text{ЭO}_4^-]$ .

Для **F** =  $[\text{XO}_2^+][\text{YO}_4^-]$ . известна молярная масса:

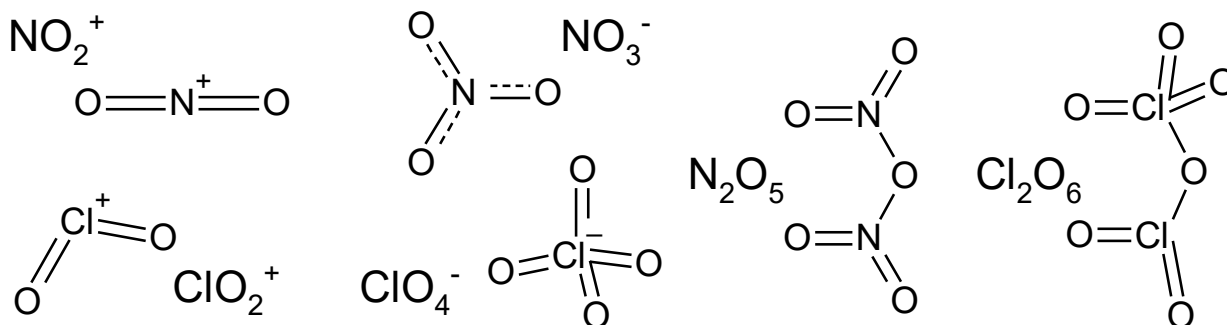
$$M_X + M_Y \approx M_F - 6 * M_O = 49 \text{ г/моль}$$

**B** – ангидрид кислоты **E**, так как при его гидролизе образуется только она, а значит степень окисления элемента в этом соединении +5 и она устойчива к диспропорционированию:  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  формально удовлетворяют данному требованию, однако  $49 - 14 = 35 (\sim \text{Cl})$ , а  $49 - 31 = 18 (\sim \text{F})$ , что позволяет сделать однозначный выбор в пользу **X** = Cl, **Y** = N, **A** =  $[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$ , **B** =  $[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$ , **E** =  $\text{HNO}_3$ , **F** =  $[\text{NO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$ .

При гидролизе  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  образуется раствор 2-х кислот: **C** =  $\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$  и **D** =  $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ .

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
$[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$	$[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$	$\text{HNO}_3$	$[\text{NO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$

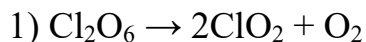
### 3. Структурные формулы:



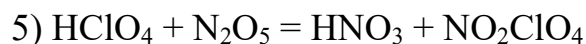
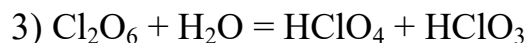
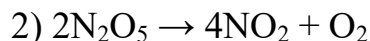
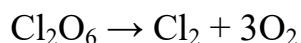
Для определения геометрического строения катионов и анионов можно

воспользоваться методом Гиллеспи (метод отталкивания электронных пар валентной оболочки). Катион  $\text{NO}_2^+$  – линейный, а  $\text{ClO}_2^+$  – угловой, анион  $\text{NO}_3^-$  – плоский,  $\text{ClO}_4^-$  имеет тетраэдрическое строение.

### 3. Уравнения реакций:



или



5. Примеров ионных соединений неметаллов не слишком много, среди соединений хлора – это  $\text{PCl}_5$ , который в твердом виде состоит из тетраэдрических ионов  $\text{PCl}_4^+$  и октаэдрических  $\text{PCl}_6^-$ .

### Система оценивания:

1.	Вычисление концентрации кислоты по результатам титрования	1 балл
2.	Элементы $X=\text{Cl}$ и $Y=\text{N}$ по 0.5 балла Вещества <b>A – F</b> , по 1 баллу (6 баллов)	7 баллов
3.	Структурные формулы ионов и молекул по 1 баллу	6 баллов
4.	Уравнения реакций 1-5 по 1 баллу	5 баллов
5.	Пример соединения	1 балл
<b>ИТОГО 20 баллов</b>		

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

1. Реакции синтеза **X** и **Z** из бинарных веществ **A** и **B** можно записать в виде схем:



Содержание натрия в **Z** больше чем в **X**, значит источником этого элемента является вещество **A**. Пусть 1 моль **A** содержит *a* моль натрия, выразим молярные массы **A** и **B**:

$$\frac{a \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в X})} = M(\text{X}) = M(\text{A}) + M(\text{B})$$

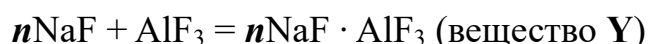
$$126 \cdot a = M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$$\frac{3a \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в } \mathbf{Z})} = M(\mathbf{Z}) = 3M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$$210 \cdot a = M(\mathbf{Z}) = 3M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

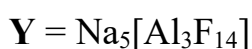
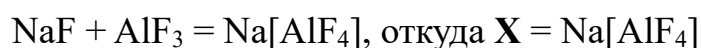
Решая полученную систему уравнений, находим  $M(\mathbf{A}) = 42 \cdot a = 23 \cdot a + Q$ , где  $Q$  – молярная масса аниона соли  $\mathbf{A}$ . Откуда находим при  $a = 1$ ,  $Q = 19$  г/моль – подходит  $F^-$ , следовательно,  $\mathbf{A} = \text{NaF}$ . Из первого уравнения найдем  $M(\mathbf{B}) = 84$  г/моль. Если внимательно прочитать условия синтеза  $\mathbf{Z}$ , то станет ясно что сода в последней реакции служит источником натрия и не влияет на анион соли  $\mathbf{Z}$ , откуда следует вывод что в составе  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  содержится один и тот же анион, совпадающий с анионом кислоты ( $\text{HF} = \mathbf{Ж}$  упомянутая кислота), которой обрабатывали в предпоследней реакции. Пусть  $\mathbf{R}^{b+}$  – катион в веществе  $\mathbf{B}$ , в таком случае  $M(\mathbf{B}) = M(\mathbf{R}) + 19 \cdot b = 84$ , откуда при  $b = 3$ ,  $M(\mathbf{R}) = 27$  г/моль.  $\mathbf{R}$  – это алюминий, значит  $\mathbf{B} = \text{AlF}_3$ . Наличие амфотерного металла подтверждается описанием процедуры извлечения его из руд.

Определим состав  $\mathbf{Y}$ :

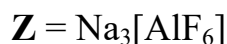
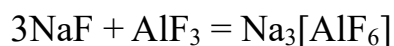


$$\frac{n \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в } \mathbf{Y})} = M(\mathbf{Y}) = nM(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$92.4 \cdot n = M(\mathbf{Y}) = 42n + 84$  откуда найдём  $n = 1.667$  или  $5/3$ . В условии сказано, что вещество  $\mathbf{Y}$  имеет регулярную структуру, поскольку элементы, входящие в его состав, имеют строго определённые координационные числа, поэтому его формулу писать с дробными коэффициентами недопустимо! Уравнения реакций синтеза из расплава:







2. По приведённым выше расчётам  $KO(\mathbf{Y}) = 5/3 = 1.67$ .

Расплав можно представить как смесь переменного состава:  $(KO)$   $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ . В котором массовая доля натрия составит:

$$\omega(\text{Na}) = \frac{KO \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{KO \cdot M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})}$$

$$\omega(\text{Na в смеси 1}) = \frac{5.5 \cdot 22.99 \cdot 100\%}{5.5 \cdot 41.988 + 83.976} = 40.15 \%$$

$$\omega(\text{Na в смеси 2}) = \frac{1.4 \cdot 22.99 \cdot 100\%}{1.4 \cdot 41.988 + 83.976} = 22.55 \%$$

3. При охлаждении расплава следует ожидать образование смеси индивидуальных веществ, ближайших по составу к данному расплаву. Закон сохранения массы в таком случае подразумевает что среднее содержание элементов в смеси будет совпадать с расплавом.

**Смесь 1** имеет большее содержание натрия чем в чистом криолите  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , но меньшее чем в  $\text{NaF}$ , по условию других соединений в этом интервале составов нет, поэтому при её охлаждении образуется смесь  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и  $\text{NaF}$ .

Обозначим через  $x$  мольную долю  $\text{NaF}$ , тогда мольная доля  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  равна  $(1 - x)$ .  $KO$  – равно мольному отношению  $\text{Na} : \text{Al}$ , оно не должно изменяться при кристаллизации, поэтому:

$$KO_1 = \frac{x + 3(1 - x)}{1 - x} = 5.5$$

значит,  $x = 5 / 7$ .

К аналогичному выводу можно прийти, используя следующие соображения.  $KO$  – это мольное отношение  $\text{NaF} : \text{AlF}_3$ , т.е. если в расплаве содержится 1 моль  $\text{AlF}_3$ , то количество  $\text{NaF}$  равно 5.5 моль. Так как из расплава кристаллизуется единственное соединение, содержащее  $\text{AlF}_3$  – это  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , легко рассчитать, что его образуется 1 моль, тогда  $\text{NaF}$  останется 2.5 моль. Таким образом, мольная доля кристаллического  $\text{NaF}$  равна

$$2.5/(1+2.5) = 5 / 7.$$

Массовая доля может быть вычислена следующим образом:

$$\omega(\text{NaF}) = \frac{\frac{5}{7}M(\text{NaF}) \cdot 100\%}{\frac{5}{7}M(\text{NaF}) + \frac{2}{7}M(\text{Na}_3[\text{AlF}_6])} = 33.33\% \quad \omega(\text{Na}_3[\text{AlF}_6]) = 66.67\%$$

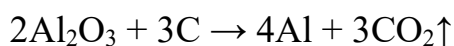
Аналогично **Смесь 2** при охлаждении даст  $\text{Na}[\text{AlF}_4]$  и  $\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]$ . Обозначим через  $x$  мольную долю  $\text{Na}[\text{AlF}_4]$ :

$$KO_1 = \frac{x + 5(1 - x)}{x + 3(1 - x)} = 1.4 \Rightarrow x = \frac{2}{3}$$

$$\omega(\text{Na}[\text{AlF}_4]) = \frac{\frac{2}{3}M(\text{Na}[\text{AlF}_4]) \cdot 100\%}{\frac{2}{3}M(\text{Na}[\text{AlF}_4]) + \frac{1}{3}M(\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}])} = 35.29\%$$

$$\omega(\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]) = 64.71\%$$

**4.** Расплав криолита  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  используют в промышленности для получения алюминия путём электролиза расплава, содержащего  $\text{Al}_2\text{O}_3 = \mathbf{B}$ , графитовая ванна-анод при этом расходуется, т.к. окисляется кислородом, который выделяется на аноде. Материальный баланс электролиза можно было бы представить квази-уравнением:



В действительности угля при производстве алюминия выгорает гораздо больше – в процессе формовки ванны и при окислении  $\text{O}_2$  воздуха в процессе эксплуатации. Это одно из самых «грязных» производств с точки зрения выбросов парниковых газов и ПАУ (полициклических ароматических углеводородов). В мире идёт активное исследование материалов «инертного анода», на которых происходит образование  $\text{O}_2$  вместо  $\text{ПАУ} + \text{CO} + \text{CO}_2$ . К сожалению, в настоящее время известные материалы для «инертных анодов» не удовлетворяют тем или иным требованиям и замены графиту нет, поэтому экологические риски, вызванные технологией производства алюминия, сохраняются высокими.

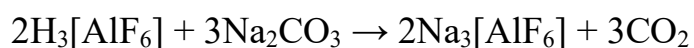
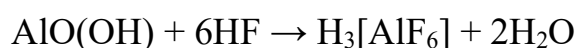
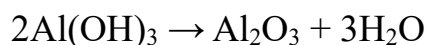
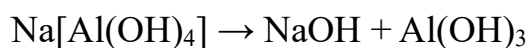
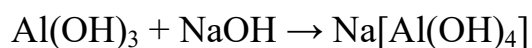
**5.** В описываемом анионе  $[\text{Al}_3\text{F}_{14}]^{5-}$  14 атомов фтора, пусть  $S$  из них имеют координационное число 2 (т.е. соединены сразу с двумя атомами

алюминия), тогда имеют только один атом алюминия в ближайшем окружении (14 -  $S$ ) атомов фтора. Поскольку любая химическая связь внутри полиядерного аниона соединяет металл с неметаллом (нет связей между одинаково заряженными ионами), то общее число связей, образованных как атомами алюминия, так и атомами фтора одинаково.

$N(\text{Al}) \cdot KЧ(\text{Al}) = 3 \cdot 6 = 2 \cdot S + 1 \cdot (14 - S)$ , откуда получим  $S = 4$ . Значит, 4 атома фтора являются мостиками. Предполагают, что в промышленном расплаве, содержащем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кислород  $\text{O}^{2-}$  входит в состав мостиков полиядерных анионов.

6. Схему извлечения глинозёма  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из руд удобнее расшифровывать с продукта взаимодействия со щелочным раствором, это будет гидроксокомплекс алюминия  $E = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  (вариант  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  также засчитывать). При нагревании раствора  $E$  в осадок выпадает соединение алюминия, разлагающееся при более высокой температуре с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , следовательно соединение не может содержать натрия, который остался бы при прокаливании в виде  $\text{NaAlO}_2$  и уместнее всего принять что этот осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Поскольку продукт  $E$  является единственным в реакции минералов со щёлочью, можно предположить что  $\Gamma$  (с меньшей молярной массой) и  $D$  имеющие одинаковый качественный состав являются гидратированными формами оксида алюминия  $\Gamma = \text{AlO}(\text{OH})$ ,  $D = \text{Al}(\text{OH})_3$ .

**Уравнения реакций** (не оцениваются):



<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Ж</b>	<b>З</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlO}(\text{OH})$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ либо $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	$\text{HF}$	$\text{H}_3[\text{AlF}_6]$

7. Чтобы понять почему  $\text{AlO}(\text{OH})$  менее активен в реакции с  $\text{NaOH}$  следует учесть, что в  $\text{AlO}(\text{OH})$  атомы алюминия соединены прочными кислородными мостиками ( $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Al}^{3+}$ ), в то время как в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  мостиковую функцию выполняет атом кислорода гидроксид-иона ( $\text{Al}^{3+}-\text{OH}^- - \text{Al}^{3+}$ ).

Для разрушения оксо-мостиков требуется более концентрированный раствор щёлочи. Интересно отметить, что осадки гидроксидов металлов «стареют» со временем утрачивая химическую активность вследствие образования оксо-мостиков вместо гидроксо-мостиков.

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Вещества <b>X, Y</b> и <b>Z</b> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>2</b>	Расчет $KO(Y)$ – 1 балл Расчет доли <b>Na</b> в <i>смесях 1 и 2</i> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>3</b>	Продукты охлаждения <i>смесей 1 и 2</i> по 1 баллу <i>Оценивается только пара веществ</i> Расчет массовых долей веществ после кристаллизации для <i>смесей 1 и 2</i> по 1 баллу	<b>4 балла</b>
<b>4</b>	Указание на получение алюминия	<b>1 балл</b>
<b>5</b>	Вычисление числа мостиковых атомов фтора	<b>1 балл</b>
<b>6</b>	Вещества <b>В, Г, Д, Е, Ж, З</b> по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
<b>7</b>	Указание на мостиковый атом кислорода вместо мостиковой гидроксо-группы как причину инертности	<b>2 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 9-4 (авторы: Трофимов И.А.)**

1. По описанию простых веществ можно заключить, что они представляют собой активные металлы, покрывающиеся на воздухе кислородными соединениями. Скорее всего, речь идёт про щелочные металлы, для которых характерно образование широкого спектра кислородных соединений – оксиды, пероксиды, супероксиды и озониды. Последние на воздухе не образуются, поэтому рассматривать их далее не будем. Щелочноземельные металлы рассматривать не будем, поскольку

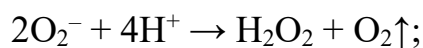
основными продуктами окисления на воздухе являются оксиды, которые при реакции с кислотами не приводят к выделению газов, поддерживающих горение.

Вспомним, какие продукты могут образоваться на поверхности щелочных металлов на воздухе и рассмотрим качественные признаки их реакций с кислотами.

Металл	Продукт окисления	Продукты разложения кислотой
Li	Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> N	Li <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> , (H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> )/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
K, Rb, Cs	MO <sub>2</sub>	M <sup>+</sup> , (H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) + O <sub>2</sub>

По описанию опытов с окисленными кусочками **X** заметно упоминание о появлении резкого запаха. Это указывает на выделение аммиака, который образуется при гидролизе продуктов окисления **X**. Это возможно только для лития, значит, **X** – **литий**.

Выделение газа, воспламеняющего тлеющую лучину, указывает на образование кислорода. Диспропорционирование ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sub>2</sub><sup>2-</sup> можно написать как до перекиси (и кислорода), так и до воды и кислорода. По описанию конечных растворов можно понять, что они способны окислить иодид-ионы до иода. Значит, реакции идут с образованием перекиси, а не воды:



Таким образом, **Z<sub>0</sub>** – пероксид. Единственный щелочной металл, образующий на воздухе пероксид – натрий. Значит, **Z** – **натрий** и **Z<sub>0</sub>** – **пероксид натрия Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**.

Осталось всего три металла (K, Rb, Cs), и все они образуют супероксиды. В соответствии со стехиометрией реакции взаимодействия супероксида с соляной кислотой (**p-ция 5**), они реагируют в соотношении 1:1:

$\nu(\text{HCl}) = \nu(\text{Y}_0) = 25.00 \cdot 10^{-3} \cdot 1.000 - 11.00 \cdot 0.994 \cdot 10^{-3} \approx 0.0141$  моль  
произведём расчёт молярной массы **Y<sub>0</sub>**:

$$M(Y_0) = \frac{m(Y_0)}{\nu(Y_0)} = \frac{1.00 \text{ г}}{0.0141 \text{ моль}} \approx 70.9 \text{ г/моль.}$$

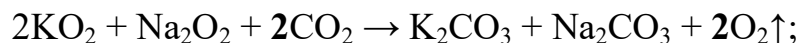
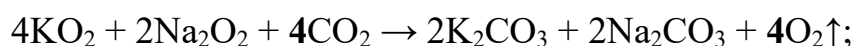
Следовательно,  $Y_0$  – супероксид калия  $KO_2$ , тогда  $Y$  – калий.

Шифр	X	Y	Z	X <sub>1</sub>	X <sub>0</sub>	Y <sub>0</sub>	Z <sub>0</sub>
Вещество	Li	K	Na	Li <sub>3</sub> N	Li <sub>2</sub> O	KO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

## 2. Уравнения реакций:

- 1)  $2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2\uparrow$ ;
- 2)  $Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$ ;
- 3)  $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$ ;
- 4)  $Na_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O_2$ ;
- 5)  $2KO_2 + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$ ;
- 6)  $H_2O_2 + 2KI + 2HCl \rightarrow 2KCl + 2H_2O + I_2\downarrow$   
или  $H_2O_2 + 3KI + 2HCl \rightarrow 2KCl + 2H_2O + KI_3$ ;
- 7)  $2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$ ;
- 8)  $4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow$ ;

3. Из уравнений реакций 7 и 8 видно, что пероксид натрия при поглощении 2 молей  $CO_2$  выделяет 1 моль  $O_2$ , а супероксид калия при поглощении 2 молей  $CO_2$  выделяет 3 моль  $O_2$ . Если суммировать реакции 7 и 8 получится искомое соотношение  $CO_2$  и кислорода:



Ясно, что для равенства количества вещества поглощённого  $CO_2$  количеству вещества выделившегося кислорода, необходимо смешать  $KO_2$  и  $Na_2O_2$  в мольном соотношении 2 : 1. Расчёт массовой доли проще всего произвести по смеси, содержащей по 1 моль пероксида натрия:

$$\omega(Na_2O_2) = \frac{M(Na_2O_2)}{M(Na_2O_2) + 2 \cdot M(KO_2)} = 35.45 \%, \quad \omega(KO_2) = 64.55 \%.$$

4. Согласно условиям задачи, в минуту  $21 - 16 = 5 \%$  воздуха превращается из кислорода в углекислый газ. При указанных условиях молярный объём идеального газа:

$$V_M = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8.314 \cdot 298}{101325} \approx 24.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 24.5 \text{ л}$$

Человек выдыхает углекислого газа:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \cdot V}{V_M} = \frac{0.05 \cdot 7 \text{ л/мин}}{24.5 \text{ л/моль}} = 14.3 \text{ ммоль/мин.}$$

В смеси содержится по:

$$\nu(\text{KO}_2) = \frac{\omega(\text{KO}_2) \cdot m}{M(\text{KO}_2)} = 4.54 \text{ моль}, \quad \nu(\text{Na}_2\text{O}_2) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{O}_2) \cdot m}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} = 2.27 \text{ моль.}$$

Всего в реакцию могут вступить:

$$\nu_{\text{макс}}(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{KO}_2)}{2} + \nu(\text{Na}_2\text{O}_2) = 4.54 \text{ моль.}$$

Такое количество  $\text{CO}_2$  полностью израсходует кассету для регенерации.

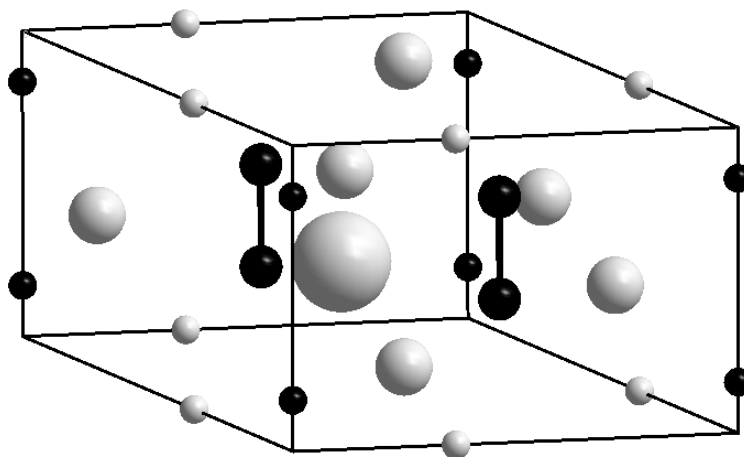
Значит, срок службы такой кассеты равен:

$$t = \frac{4.54 \text{ моль}}{0.0143 \text{ ммоль/мин}} = 317 \text{ мин} \approx 5.3 \text{ ч.}$$

5. Определим для приведенных элементарных ячеек соотношение черных и белых шариков. Атомы в вершинах ячейки принадлежат на  $1/8$ , атомы на ребрах – на  $1/4$ , атомы на гранях на  $1/2$ , а атомы, расположенные внутри ячейки, принадлежат ей полностью. Причем принадлежность атома определяется положением его центра.

		вершина	ребро	грань	объём	Итого	<b>Ч : Б</b>
<b>A</b>	<b>ч</b>	$8 \cdot 1/8$		$6 \cdot 1/2$		4	<b>1 : 2</b>
	<b>б</b>				8	8	
<b>B</b>	<b>ч</b>		$8 \cdot 1/4$	$8 \cdot 1/2$	2	8	<b>2 : 1</b>
	<b>б</b>		$12 \cdot 1/4$	0	1	4	
<b>C</b>	<b>ч</b>	$8 \cdot 1/8$				1	<b>1 : 3</b>
	<b>б</b>		$4 \cdot 1/4$	$4 \cdot 1/2$		3	
<b>D</b>	<b>ч</b>		$8 \cdot 1/4$		4	6	<b>1 : 1</b>
	<b>б</b>		$8 \cdot 1/4$	$6 \cdot 1/2$	1	6	

Для наглядности на общем виде ячейки вещества **D** относительный размер атомов отражает степень их принадлежности к ячейке:



Глядя на соотношение атомов в соединениях легко определить  $C = Li_3N$ ;  
 $D = Na_2O_2$ .

В  $Li_2O$  и  $KO_2$  соотношение элементов 2:1 и 1:2. Т.к. в условии ничего не говорится про окраску, она не может служить основанием для выбора соединений. Наличие в структуре **B** связей между черными шариками однозначно указывает на  $KO_2$ , в структуре, которого присутствуют супероксид-анионы. Таким образом,  $A = Li_2O$ ,  $B = KO_2$ .

**Система оценивания:**

1.	Элементы X – Z, по 1 баллу. Вещества $X_1$ , $X_0$ , $Y_0$ , $Z_0$ – по 0.5 балла Подтверждение состава $Y_0$ – 1 балл	6 баллов
2.	Уравнения реакций 1 – 8 – по 1 баллу	8 баллов
3.	Расчёт массовых долей $Y_0$ и $Z_0$	1 балл
4.	Расчёт срока службы: скорость выработки $CO_2$ – 1 балл максимальное количество поглощённого $CO_2$ – 1 балл расчёт времени – 1 балл <i>Если верный расчёт произведён без промежуточных вычислений, выставляется полный балл</i>	3 балла
5.	Соотнесение структур A – D по 0.5 балла <i>ответ должен быть обоснован</i>	2 балла
		<b>ИТОГО: 20 баллов</b>

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

1. Масса урана в залежи O-1:  $m_{U,O-1} = 0.6 \cdot 9000 = 5400$  тонн

Общая масса залежи O-1:  $m_{O-1} = m_{U,O-1} / 0.00205 = 5400 : 0.00205 = 2.634 \cdot 10^6$  тонн =  $2.634 \cdot 10^9$  кг



Объем залежи:  $V_{O-1} = m_{O-1} / \rho = 2.634 \cdot 10^9 : 2900 = 9.083 \cdot 10^5 \text{ м}^3$

Глубина залежи равна отношению объема к ширине и протяженности:

$$c = V/(ab) = 9.083 \cdot 10^5 : (70 \cdot 450) = \mathbf{29 \text{ м.}}$$

2. Выразим исходя из определения векового равновесия количество  $i$ -го изотопа через период полураспада и содержание урана-235.

$$\frac{n_i}{n_{235\text{U}}} = \frac{\tau_i}{\tau_{235\text{U}}} \Rightarrow n_i = \frac{\tau_i n_{235\text{U}}}{\tau_{235\text{U}}}$$

То есть количество данного изотопа прямо пропорционально его периоду полураспада. Тогда меньше всего будет изотопа с наименьшим периодом полураспада, то есть  $^{215}\text{Po}$ . Рассчитаем его массу.

Количество моль изотопов урана в месторождении:

$$n_{\text{U}} = m_{\text{U}} : M_{\text{U}} = 9 \cdot 10^9 \text{ г} : 238 \text{ г/моль} = 3.78 \cdot 10^7 \text{ моль}$$

$$n_{235\text{U}} = 0.0072 \cdot n_{\text{U}} = 0.0072 \cdot 3.78 \cdot 10^7 = 2.72 \cdot 10^5 \text{ моль}$$

$$n_{\text{Po}} = \frac{\tau_{\text{Po}} n_{235\text{U}}}{\tau_{235\text{U}}} = \frac{1.78 \cdot 10^{-3} \cdot 2.72 \cdot 10^5}{7.04 \cdot 10^8 \cdot 365.25 \cdot 24 \cdot 3600} = 2.18 \cdot 10^{-14} \text{ моль}$$

$$m_{\text{Po}} = 215 \cdot 2.18 \cdot 10^{-14} = \mathbf{4.7 \cdot 10^{-12} \text{ г}}$$

Таким образом, во всем месторождении около **4.7 пикограммов (!)** полония-215.

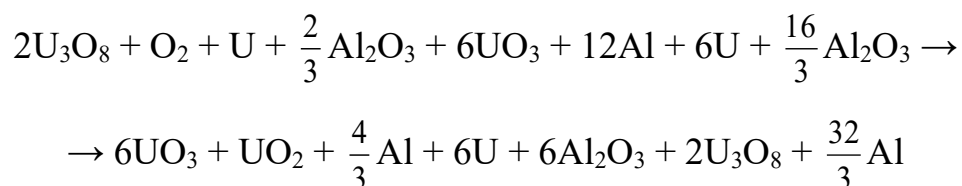
3. Найдем энтальпию реакции  $\text{U} + \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_2$ . Для получения этого уравнения реакции комбинированием имеющихся 4-х реакций необходимо взять реакцию, обратную четвертой, т. к. только в ней фигурирует  $\text{O}_2$  (с коэффициентом 1, но в правой части).

Кроме того, необходимо взять реакцию, обратную третьей, с коэффициентом 1/3, т. к. только в ней фигурирует  $\text{UO}_2$ , но с коэффициентом 3 и в левой части.

Вторую реакцию надо взять с коэффициентом 6, т. к. в ее левой части фигурирует  $1\text{UO}_3$ , который фигурирует с коэффициентом 6 в правой части после использования реакции 4.

Реакцию, обратную первой, необходимо домножить на 2/3, т. к. коэффициент перед  $\text{U}_3\text{O}_8$  должен быть 3, а в реакции 1 он равен 2.

Проверим эти соображения непосредственным сложением реакций с соответствующими коэффициентами:



После сокращения:  $\text{U} + \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_2$ .

Итак,  $\Delta_f H(\text{UO}_2) = -\Delta H_4 - \frac{1}{3} \Delta H_3 + 6 \Delta H_2 - \frac{2}{3} \Delta H_1 = -1085 \text{ кДж/моль}$ .

Энтальпия реакции  $\text{UO}_2 + 4\text{HF}_{(г)} \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{UF}_4) + 2 \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta_f H(\text{UO}_2) - 4 \Delta_f H(\text{HF}_{(г)}) \approx -169 \text{ кДж/моль}$$

4. Молярная масса  $\text{UF}_6$ , полученного из природных источников, равна 352 г/моль, тогда средняя молярная масса смеси  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  равна

$$M_{\text{ср}} = (1 - 0.0019) \cdot 352 = 351.33 \text{ г/моль}$$

Если мольная доля  $^{235}\text{UF}_6$  с молярной массой 349 г/моль равна  $x$ , то мольная доля  $^{238}\text{UF}_6$  с молярной массой 352 г/моль равна  $1 - x$ .

$$349x + 352(1 - x) = 351.33$$

$$x = 0.222 \approx 22 \%$$

Отметим, что такая высокая степень обогащения не используется в реакторах АЭС, но используется в некоторых исследовательских реакторах.

**Система оценивания:**

1	Расчет массы урана, массы залежи, объема залежи и глубины залежи – по 1 баллу	4 балла
2	Вывод о $^{215}\text{Po}$ с объяснением – 2 балла Расчет количества урана-235, количества полония-215, массы полония-215 – по 1 баллу	5 баллов
3	Вывод формулы для энтальпии образования и расчет значения энтальпии образования – по 2 балла Выражение для энтальпии реакции и расчет энтальпии реакции – по 2 балла	8 баллов
4	Расчет средней молярной массы – 1 балл Расчет содержания $^{235}\text{UF}_6$ – 2 балла	3 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (автор: Птицын А.Д.)

1. Для определения молярных концентраций достаточно поделить количество вещества на объём раствора:

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V, \text{ л}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V, \text{ л}}$$
$$\frac{53.451 / 286.138}{0.1} = 1.868 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Аналогично

$$c(\text{MgCl}_2) = \frac{39.873 / 203.301}{0.1} = 1.961 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

2. При разложении X выделяются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Определим их количества:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 (\text{Па}) \cdot 97.4 (\text{мл})}{8.314 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right) \cdot 293 (\text{К})} : 1000 \approx 4 \text{ ммоль}$$

Для расчета в системе СИ *мл* необходимо перевести в  $\text{м}^3$ , т.е. разделить на  $10^6$ , тогда ответ будет в *моль*.

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.090}{18.015} \cdot 1000 \approx 5 \text{ ммоль}$$

Если предположить, что в осадок выпал карбонат магния, то твердый остаток прокаливания – это оксид магния, вычислим его массу:

$$m(\text{MgO}) = 0.468 - 0.090 - 4 \cdot 10^{-3} \cdot 44.009 = 0.202 \text{ г}$$

$$\nu(\text{MgO}) = \frac{0.202}{40.304} \cdot 1000 \approx 5 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{MgO}) : \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 4 : 5$$

X – это основной карбонат магния состава  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Повторим те же вычисления для Y:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 (\text{Па}) \cdot 64.3 (\text{мл})}{8.314 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right) \cdot 293 (\text{К})} : 1000 \approx 2.64 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.143}{18.015} \cdot 1000 \approx 7.94 \text{ ммоль}$$

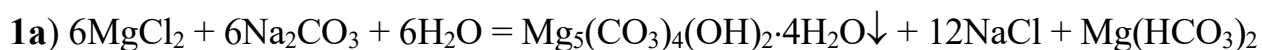
$$m(\text{MgO}) = 0.365 - 0.143 - 2.64 \cdot 10^{-3} \cdot 44.009 = 0.106 \text{ г}$$

$$\nu(\text{MgO}) = \frac{0.106}{40.304} \cdot 1000 \approx 2.63 \text{ ммоль}$$

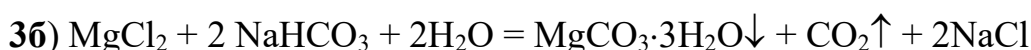
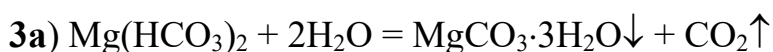
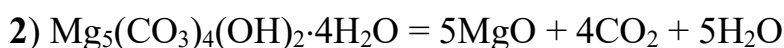
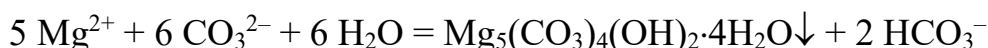
$$\nu(\text{MgO}) : \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 2.63 : 2.64 : 7.94 \approx 1 : 1 : 3$$

Y - это карбонат магния состава  $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

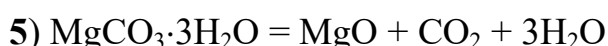
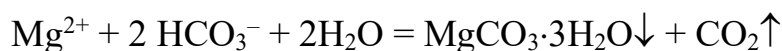
### 3. Уравнения реакций:



В сокращенной ионной форме уравнения реакции записываются одинаково:



В сокращенной ионной форме уравнения реакции записываются одинаково:



4. Для определения массовых долей вычислим массы исходных растворов:

$$m(p\text{-ра } \text{Na}_2\text{CO}_3) = V \cdot \rho = 118.7 \text{ г} \qquad m(p\text{-ра } \text{MgCl}_2) = 114.1 \text{ г}$$

Согласно расчетам в п.1 в недостатке находится карбонат натрия.

Из уравнения р-ции 1 видно, что  $\nu(\text{X}) = \frac{1}{6} \cdot \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 31.13 \text{ ммоль}$

$$m(\text{X}) = 31.13 \cdot 10^{-3} \cdot 467.631 \approx 14.6 \text{ г}$$

Таким образом, масса раствора:

$$m(p\text{-ра}) = 118.7 + 114.1 - 14.6 \approx 218.2 \text{ г}$$

При нагревании раствора гидрокарбонат-ион разлагается, при этом раствор насыщается углекислым газом, благодаря чему подавляется гидролиз

катиона магния и выделяется средний карбонат магния. Количество осадка  $Y$  определяется гидрокарбонат-ионом в растворе:

$$\nu(\text{HCO}_3^-) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{3} = \frac{0.1868}{3} = 0.0623 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{HCO}_3^-)}{2} = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{6} = 0.0311 \text{ моль}$$

$$m(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0.0311 \cdot 138.358 \approx 4.30 \text{ г}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0311 \cdot 44.009 = 1.37 \text{ г}$$

Масса раствора после кипячения:

$$m(\text{р-ра}) = 218.2 - 4.30 - 1.37 \approx 212.5 \text{ г}$$

При определении массовых долей веществ в растворе необходимо понимать, что соли в растворе полностью диссоциируют. Рассмотрим два варианта.

*В соответствии с уравнениями 1а и 3а:*

В-во в растворе над X	Кол-во в-ва, моль		m, г	$\omega$ , %
	Было	Стало		
MgCl <sub>2</sub>	0.1961	0.0093	0.885	0.41
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>0.1868</b>	0		
NaCl	0	0.3736	21.834	10.01
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0.0311	4.551	2.09

В-во в растворе над Y	Кол-во в-ва, моль		m, г	$\omega$ , %
	Было	Стало		
MgCl <sub>2</sub>	0.0093	0.0093	0.885	0.42
NaCl	0.3736	0.3736	21.834	10.27
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0311	0	0	

В растворе над осадком гидрокарбоната магния присутствуют MgCl<sub>2</sub>, NaCl и Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, их массовые доли равны 0.41%, 10.1% и 2.09%, соответственно.

В растворе после нагревания и выделения осадка карбоната магния присутствуют только MgCl<sub>2</sub>, NaCl, из-за уменьшения массы раствора их массовые доли увеличились 0.42% и 10.27%, соответственно.

*В соответствии с уравнениями 1б и 3б:*

В-во в растворе над X	Кол-во в-ва, МОЛЬ		m, г	ω, %
	Было	Стало		
MgCl <sub>2</sub>	0.1961	0.0404	3.846	1.76
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>0.1868</b>	0		
NaCl	0	0.3113	18.193	8.34
NaHCO <sub>3</sub>	0	0.0623	5.234	2.40

В-во в растворе над Y	Кол-во в-ва, МОЛЬ		m, г	ω, %
	Было	Стало		
MgCl <sub>2</sub>	0.0404	0.0093	0.885	0.42
NaCl	0.3113	0.3736	21.834	10.27
NaHCO <sub>3</sub>	0.0623	0	0	

В растворе над осадком гидрокарбоната магния присутствуют MgCl<sub>2</sub>, NaCl и NaHCO<sub>3</sub>, их массовые доли равны 1.76%, 8.34% и 2.40%, соответственно.

В растворе после нагревания и выделения осадка карбоната магния присутствуют только MgCl<sub>2</sub>, NaCl, их массовые доли 0.42% и 10.27%, соответственно.

5. Как видно в сокращенной ионной форме реакции 1 взаимодействие между карбонатом натрия и катионами магния протекает в соотношении 6 : 5, в опыте Пятачка в растворе после выделения осадка остались катионы магния, при кипячении гидрокарбонат-ионы разлагаются:



и из-за повышения концентрации карбонат-ионов образуется осадок карбоната магния.

В опыте Винни-Пуха, судя по наблюдениям, магний полностью перешел в осадок, об этом говорит БОльшая масса осадка, чем у Пятачка и отсутствие осадка после нагревания фильтрата. Т.е. в опыте Винни-Пуха в избытке был не хлорид магния, а карбонат.

Следует отметить, что магний образует также гидрокарбонат Mg(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, который представляет собой продукт более глубокого гидролиза катионов магния и при большом избытке карбоната натрия следует ожидать его образование наряду с Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

**Система оценивания:**

1.	Расчет молярных концентраций по 1 баллу	2 балла
2.	Расчет состава X и Y по 2 балла	4 баллов
3.	Уравнения реакций 1 - 6 по 1 баллу <i>оба варианта (а и б) оцениваются полным баллом</i> Сокращенные ионные уравнения по 1 баллу	8 баллов
4.	Расчет концентраций в растворе по 2 балла	4 балла
5.	Указание на избыток карбоната натрия	2 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

**Решение задачи 10-2 (автор: Седов И.А.)**

1. Рассчитаем отношения масс веществ C, H, A, F, S и  $\bar{S}$ . Воспользовавшись тем, что в реакциях 5 и 6 присутствуют вещества  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  и  $C\bar{S}H_2$ , а стехиометрические коэффициенты перед ними одинаковые, массу  $C\bar{S}H_2$  в реакции 5 можно рассчитать из пропорции:

$$m(C\bar{S}H_2) = \frac{4.645}{2.583} 1.063 = 1.912 \text{ г,}$$

масса H, участвующего в реакции 5:

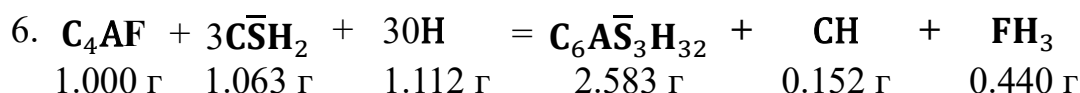
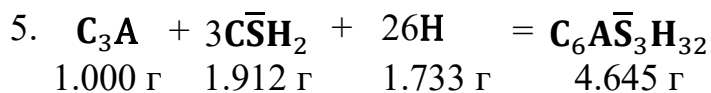
$$m(26H) = 4.645 - 1.000 - 1.912 = 1.733 \text{ г.}$$

Масса H, участвующего в реакции 6:

$$m(30H) = \frac{30}{26} \frac{2.583}{4.645} 1.733 = 1.112 \text{ г,}$$

масса CH, участвующего в реакции 6:

$$m(CH) = (1 + 1.063 + 1.112) - (2.583 + 0.440) = 0.152 \text{ г.}$$



Используя рассчитанные массы можно найти отношения молярных масс веществ, например:

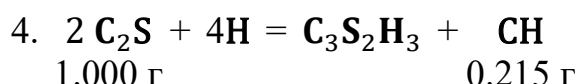
$$\frac{M(C) + M(H)}{30 M(H)} = \frac{m(CH)}{m(30H)} = \frac{0.152}{1.112} \Rightarrow M(C) = 3.10 M(H)$$

$$\frac{M(\text{F}) + 3 M(\text{H})}{30 M(\text{H})} = \frac{m(\text{FH}_3)}{m(30\text{H})} = \frac{0.440}{1.112} \Rightarrow M(\text{F}) = 8.87 M(\text{H})$$

$$\frac{3 M(\text{C}) + M(\text{A})}{26 M(\text{H})} = \frac{m(\text{C}_3\text{A})}{m(26\text{H})} = \frac{1.000}{1.733} \Rightarrow M(\text{A}) = 5.70 M(\text{H})$$

$$\frac{M(\text{C}) + 3 M(\bar{\text{S}}) + 6M(\text{H})}{30 M(\text{H})} = \frac{m(3\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2)}{m(30\text{H})} = \frac{1.063}{1.112} \Rightarrow M(\bar{\text{S}}) = 4.46 M(\text{H})$$

Аналогично для реакции



$$\frac{2(2 M(\text{C}) + M(\text{S}))}{M(\text{C}) + M(\text{H})} = \frac{4 \cdot 3.10 M(\text{H}) + 2 M(\text{S})}{3.10 M(\text{H}) + M(\text{H})} = \frac{m(\text{C}_2\text{S})}{m(\text{CH})} = \frac{1.000}{0.215} \Rightarrow$$

$$M(\text{S}) = 3.335 M(\text{H})$$

Возможность других веществ соединяться аж с 32 молекулами **H** и низкая молярная масса (остальные вещества в несколько раз превосходят) заставляет в первую очередь проверить гипотезу о том, что **H** – вода, а общий элемент всех веществ – кислород. Тогда молярные массы **C**, **F**, **A**, **S** и  $\bar{\text{S}}$  с округлением до целых равны 56, 160, 103, 60, 80 г/моль, соответственно. Вычитая из полученных значений массу 1-го, 2-х и 3-х атомов кислорода на формульную единицу получим:

	M, г/моль	– O	– 2 O	– 3 O	Оксид
<b>C</b>	56	40( <b>Ca</b> )	24	8	CaO
<b>F</b>	160	144	128	112 ( <b>2Fe</b> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>A</b>	103	87	71	55 ( <b>2Al</b> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>S</b>	60	44	28( <b>Si</b> )	12	SiO <sub>2</sub>
$\bar{\text{S}}$	80	64	48	32( <b>S</b> )	SO <sub>3</sub>

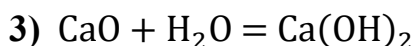
Тогда для формулы приведенные в условии можно записать в более привычном виде:

<b>CS</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>FH<sub>3</sub></b>	<b>CH</b>
CaO·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub>	3CaO·2SiO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	CaO·H <sub>2</sub> O
CaSiO <sub>3</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>

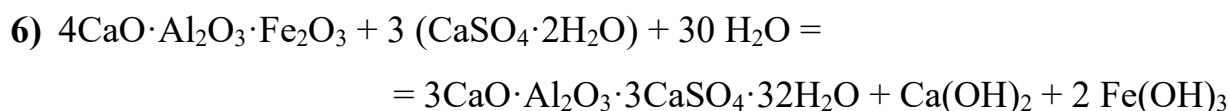
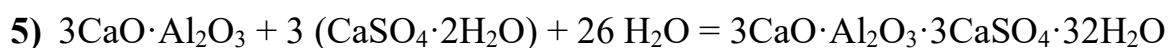


$\bar{S}H$	$C\bar{S}H_2$	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	$C_4AF$
$SO_3 \cdot H_2O$	$CaO \cdot 3SO_3 \cdot 2H_2O$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
$H_2SO_4$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	$Ca_6Al_2Fe_2O_{12}$

2. В привычной записи уравнения реакций 1 – 3 выглядят следующим образом:



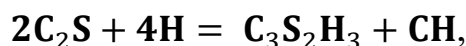
Реакции 4 – 6, протекающие при затвердевании строительных смесей, в привычной форме записи выглядят очень громоздко, потому специалисты и используют сокращения:



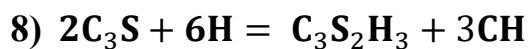
3. Очевидно, что  $C_3AH_6$  – это единственный продукт реакции 7:



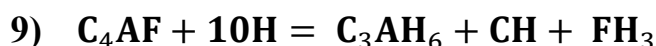
Реакция 8 представляет собой взаимодействие с водой обогащенного кальцием силиката. В условии задачи есть аналогичная реакция:



отсюда уравнение:



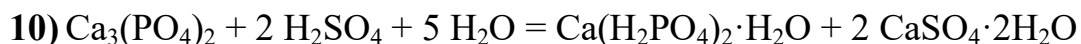
При взаимодействии с водой смешанного оксида алюминия, кальция и железа образуется смесь гидроксидов, при этом щелочной гидроксид кальция вступит в реакцию с амфотерным гидроксидом алюминия. Продукт этого взаимодействия  $C_3AH_6$  известен нам из первой реакции.



4. Обратим внимание, что символы представляют собой первую букву элемента, образующего оксид  $S = SiO_2$ , а в случае  $SO_3$  используется символ  $\bar{S}$ .

$P$  – это ангидрид трехосновной кислоты, оксид фосфора, тогда уравнение

**10** можно записать в следующем виде:



Продукт приведенной реакции – это смесь 2-х веществ гипса и дигидрофосфата кальция, эта смесь используется в качестве удобрения и называется «*двойной суперфосфат*».

**5.** Правильный ответ – химия **цемента** (засчитываются также ответы химия бетона, химия стройматериалов, химия вяжущих веществ и др. по смыслу).

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Подтвержденные расчетами формулы оксидов <b>C, H, A, F, S</b> и $\bar{S}$ по 2 балла	<b>12 баллов</b>
<b>2.</b>	Уравнения реакций <b>1 – 3</b> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>3.</b>	Уравнения реакций <b>7 – 9</b> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>4.</b>	Уравнение реакции <b>10</b> – 1 балл Название – 0.5 балла	<b>1.5 балла</b>
<b>5.</b>	Верный ответ	<b>0.5 балла</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

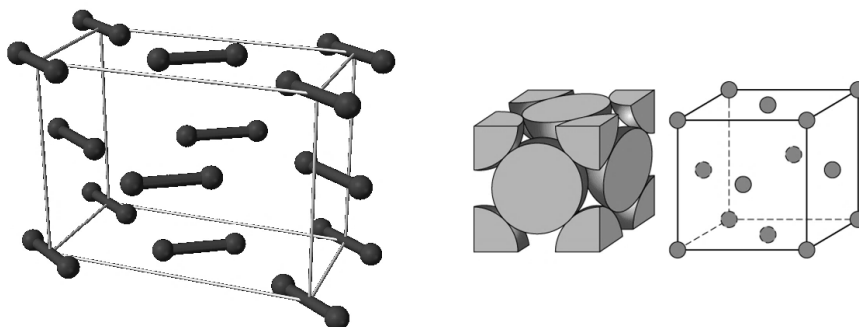
**Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.)**

**1.** По описанию первого случая получения простого вещества **X** можно сделать вывод, что это галоген – бром или иод. Бром был получен Баларом (1826) при пропускании хлора через растворы бромидов, а иод был ранее получен Куртуа (1811) именно путём реакции рассола золы водорослей с горячей серной кислотой. Однако попробуем определить **X** именно по его свойствам.

Пары обоих веществ интенсивно окрашены, так что по этому признаку вещества различить нельзя. Однозначно сделать вывод о иоде можно по тому, что соль  $\text{KXO}_3$  (получающаяся при растворении  $\text{X}_2$  в щёлочи) не будет окисляться хлором до  $\text{XO}_4^-$  в предположении, что **X** – это бром (перброматы синтезируются значительно труднее, чем периодаты, и пропускания хлора недостаточно для окисления). Дополнительную уверенность придаёт тот факт, что кислота  $\text{C}_n$ , судя по описанию, содержащая **X** в высшей степени окисления, не является сильной одноосновной – это характерно лишь

для иодной кислоты  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , в то время как хлорная и бромная таковыми являются.

Для полной уверенности произведём расчёт молярной массы  $X$  с использованием данных о кристаллической решётке простого вещества. На первый взгляд решётка выглядит достаточно сложно, однако расчёт можно упростить, если рассматривать решётку не «поатомно», а по димерам, выделенным на приведённом в условии рисунке, что позволит рассматривать её как аналог гранецентрированной решётки.



Тогда мы имеем 8 димеров, принадлежащих к ячейке на  $1/8$  (расположены в вершинах) и 6 димеров, принадлежащих к ячейке на  $1/2$  (расположены на гранях). Значит, имеем 4 формульных единицы (димера), принадлежащих к одной элементарной ячейке. Если строго произвести расчёт «поатомно», получим, что на одну элементарную ячейку приходится 8 атомов. Вне зависимости от способа расчета число формульных единиц на одну элементарную ячейку  $Z = 4$ .

Произведём расчёт молярной массы:

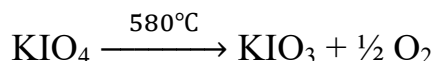
$$M = \rho V_M = \rho N_A \frac{abc}{Z} =$$

$$= 4.95 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{7.27 \cdot 4.79 \cdot 9.79 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3}{4} \approx 254 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Так как такая масса приходится на 2 атома, то для нахождения массы элемента разделим молярную массу простого вещества пополам. Получившаяся масса в 127 г/моль отвечает **иоду**, что окончательно подтверждает первоначальную гипотезу.

2. Тогда при растворении иода в щёлочи образуются иодид калия **A** и иодат калия **B**. Пропускание хлора через раствор иодата калия приводит к выпадению малорастворимого метапериодата калия **C**.

При нагревании периодата калия он разлагается до иодата:

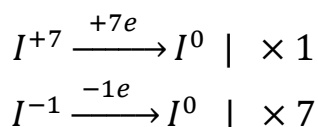


Потеря массы связана с кислородом, таким образом,

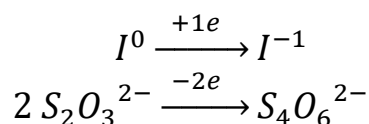
$$M(\text{C}) = \frac{15.999}{0.0696} \approx 229.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что в точности соответствует  $\text{KIO}_4$ .

При взаимодействии иодата калия с хлором иод может только окисляться, таким образом в соединении **D** степень окисления иода +7. При взаимодействии с избытком иодид ионов в кислой среде протекает реакция сопропорционирования:



При окислении тиосульфата иодом протекает процесс:



Таким образом, для обесцвечивания раствора потребуется в 8 раз больше тиосульфат-ионов, чем исходно было взято периодата.

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 34.0 \cdot 0.1 = 3.4 \text{ ммоль}$$

$$v(\text{D}) = 3.4/8 = 0.425 \text{ ммоль}$$

Молярная масса **D** в расчете на один атом иода:

$$M(\text{D}) = \frac{0.125}{0.425} \cdot 1000 \approx 294 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

В состав соединения кроме иода могут входить кислород водород и натрий  $\text{Na}_x\text{H}_y\text{IO}_z$

Электронейтральность соединения накладывает ограничение:  
 $x + y + 7 = 2 \cdot z,$

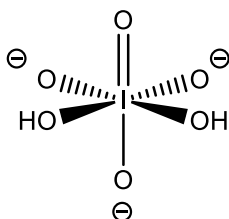
$$M(\text{D}) \approx 23x + y + 127 + 16z = 294$$

$$23x + 2z - x - 7 + 127 + 16z = 22x + 18z + 120 = 294$$

$$x = (174 - 18z)/22$$

z	4	5	6	7	8
x	4.636	3.818	3	2.182	1.364

Целое значение  $x$  достигается только для  $z = 6$ , следовательно, **D** – это **дигидроортопериодат натрия  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$** . Ион имеет следующую структуру:



По описанию поведения соли **E** можно предположить, что это – сульфат, поскольку он даёт нерастворимый в кислотах и щелочах осадок с нитратом бария. Так как **E** принадлежит к сульфатам, и его раствор имеет зелёный цвет, имеет смысл предположить, что это сульфат никеля. Молярная масса **E**, в предположении, что металл двухвалентный:

$$M(\text{E}) = M(\text{BaSO}_4) \frac{m(\text{E})}{m(\text{BaSO}_4)} = 233.4 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot \frac{1.200 \text{ г}}{0.997 \text{ г}} = 280.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Отличие от молярной массы сульфата никеля составляет 126.17 г/моль, что соответствует массе семи молекул воды. Значит, **E** – **гептагидрат сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** .

Определим состав **F**. Вещество растворяют в кислоте и восстанавливают сернистым газом, затем к части раствора добавляют избыток нитрата серебра. Логично предположить, что выпадает осадок  $\text{AgI}$ . Масса этого осадка позволяет определить содержание иода в веществе **F**:

$$\nu(\text{AgI}) = \frac{0.103}{234.773} \cdot 1000 \approx 0.439 \text{ ммоль}$$

В 0.415 г **F** содержится в 2 раза больше иода, т.к. иодид серебра осаждали из половины раствора.

Диметилглиоксим ( $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_8$ ) реагирует с никелем 2:1, в силу того что катион никеля двухзарядный, для соблюдения электронейтральности необходимо отщепление протона от каждой молекулы диметилглиоксима,

таким образом, осадку можно приписать следующий состав:  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2$ .

$$\nu(\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2) = \frac{0.127}{288.933} \cdot 1000 \approx 0.440 \text{ ммоль}$$

Т.е. в веществе **F** иод и никель содержатся в мольном отношении 1 : 1.

Вычислим молярную массу **F** в расчете на 1 атом иода:

$$M(\mathbf{F}) = \frac{0.284}{0.439 \cdot 2} \cdot 1000 \approx 323.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Предположим, что соотношение иода и кислорода в анионе не изменяется, тогда состав может быть представлен в виде  $\text{Na}_x\text{NiO}_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

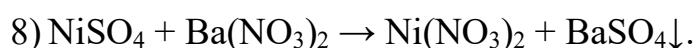
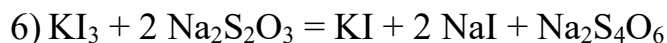
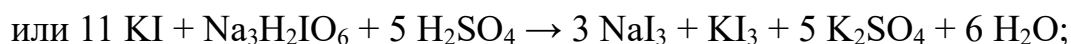
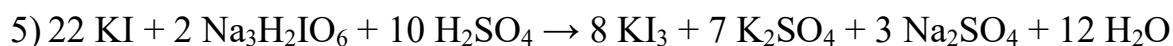
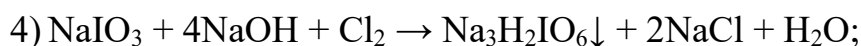
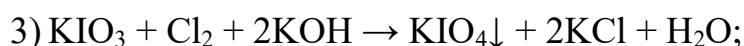
$$M(\mathbf{F}) - M(\text{NiIO}_6) = 323.5 - 281.6 = 41.9$$

Если из полученного числа вычесть массу катиона Na, то останется  $\approx 9$ , что соответствует половине молекулы воды.

**F – семигидрат периодатоникелата(IV) натрия  $\text{NaNiO}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>.**

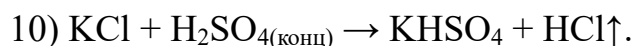
Шифр	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>X</b>
Вещество	KI	KIO <sub>3</sub>	KIO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> H <sub>2</sub> IO <sub>6</sub>	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NaNiO <sub>6</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	I

**3. Уравнения реакций 1 – 8:**



<sup>1</sup> Currie, D. B., Levason, W., Oldroyd, R. D., & Weller, M. T. (1994). *Synthesis, spectroscopic and structural studies of alkali metal–nickel periodates  $\text{MNiO}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  or  $\text{NH}_4$ )*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., (9), 1483–1487.

4. В отличие от иодид-иона, хлорид и бромид более слабые восстановители. Как следствие, бромиды восстанавливают концентрированную серную кислоту лишь до сернистого газа, а хлориды вообще не вступают в окислительно-восстановительные реакции:



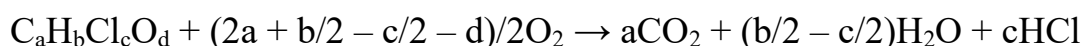
**Система оценивания:**

1.	Расчёт по данным кристаллической решётки – 0.5 балла Элемент X – 0.5 балла	1 балл
2.	Формулы веществ А, В – по 1 баллу Подтвержденные расчетом составы С – F по 1.5 балла Структурная формула аниона – 1 балл	9 баллов
3.	Уравнения реакций 1 – 8 – по 1 баллу	8 баллов
4.	Уравнения реакций 9 и 10 – по 1 баллу	2 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

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

1. Определим молекулярную формулу А по данным о сжигании его навески.

Вначале запишем уравнение реакции в общем виде:



$$v(\text{CO}_2) = \frac{8.96 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.4 \text{ моль} \rightarrow v(\text{C}) = v(\text{CO}_2) = 0.4 \text{ моль};$$

$$v(\text{HCl}) = \frac{4.48 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.2 \text{ моль} \rightarrow v(\text{Cl}) = v(\text{HCl}) = 0.2 \text{ моль}.$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{5.4 \text{ мл} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.3 \text{ моль} \rightarrow v(\text{H}) = 2v(\text{H}_2\text{O}) + v(\text{HCl}) = 0.8 \text{ моль};$$

Проверим наличие кислорода в соединении:

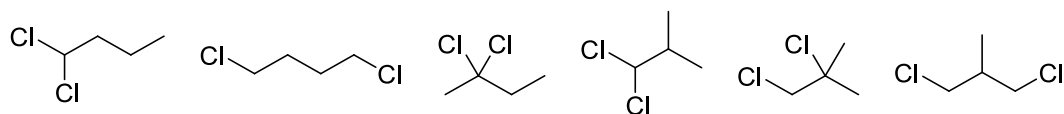
$$m = v(\text{C}) \cdot M(\text{C}) + v(\text{H}) \cdot M(\text{H}) + v(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl}) = \\ = 4.8 + 0.8 + 7.1 = 12.7 \text{ г} = m_{\text{навески}}$$

Находим, что в состав вещества А не входят атомы кислорода.

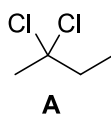
Итак, в состав вещества А входят  $\text{C} : \text{H} : \text{Cl} = 4 : 8 : 2 = 2 : 4 : 1$ .

Простейшей формуле  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_n$  соответствует единственное соединение с брутто-формулой  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ . Отсутствие оптических изомеров говорит о том,

что вещество **A** может представлять собой 1,1-дихлорбутан, 1,4-дихлорбутан, 2,2-дихлорбутан, 2-метил-1,1-дихлорпропан, 2-метил-1,2-дихлорпропан или 2-метил-1,3-дихлорпропан.



2. Из приведённых выше соединений три типа атомов водорода в соотношении 3 : 3 : 2 содержит лишь 2,2-дихлорбутан. Значит, это и есть соединение **A**.



3. В среде спиртового раствора щёлочи галогеналканы отщепляют молекулы галогеноводородов с образованием ненасыщенных углеводородов. Судя по способности **B** давать осадок серого цвета с аммиачным раствором гидроксида серебра, это терминальный алкин; единственный терминальный алкин, который может образоваться в этих условиях – бутин-1. Значит, **B** – это бутин-1.

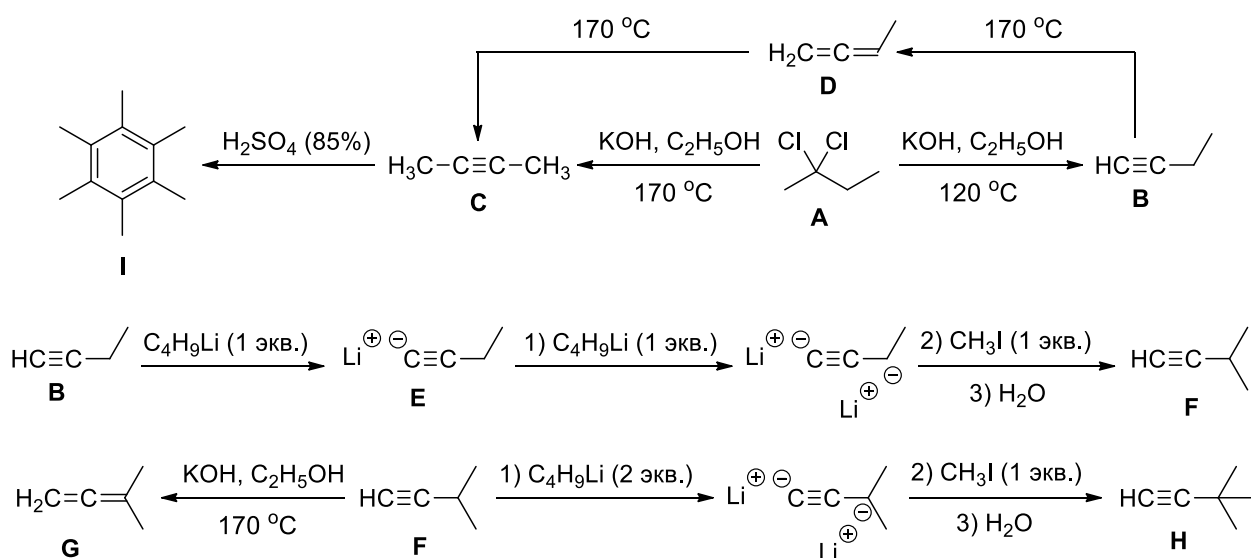
Вещество **C** неизвестного строения изомерно бутину-1 и не реагирует с аммиачным раствором гидроксида серебра, при этом оно относится к тому же классу соединений, что и **B**, то есть является алкином. Тогда **C** – это бутин-2, единственный алкин, изомерный бутину-1. При его встряхивании с концентрированной серной кислотой образуется не поддающееся гидрированию при стандартных условиях вещество **I**, которое при этом содержит столько же углерода по массе, что и бутин-2. С учётом того, что для алкинов характерны реакции тримеризации с образованием производных бензола, логично предположить, что **I** – это гексаметилбензол.

Бутиллитий – сильное основание, значит, реакции с ним должны приводить к отщеплению протонов. Депротонирование бутина-1 **B** сначала происходит по терминальному атому водорода с образованием бутинида лития **E**. Второй эквивалент бутиллития депротонирует бутинид-анион по пропаргильному положению, в результате чего образуется дианион,



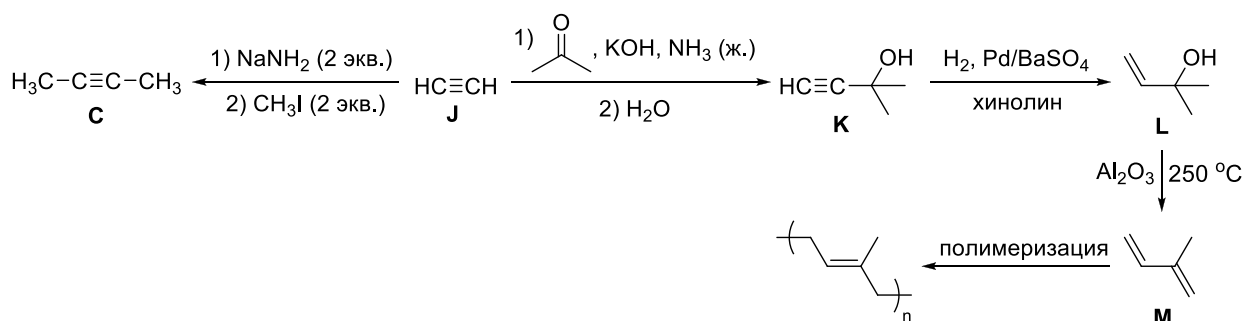
который далее метилируется одним эквивалентом метилиодида по более реакционноспособному пропаргильному положению. После нейтрализации образуется 3-метилбутин-1 **F**. Аналогичным методом из **F** можно получить *трет*-бутилацетилен **H**.

Образование промежуточного соединения в реакции «сдвига» тройной связи можно объяснить тем, что миграция кратных связей происходит поочерёдно – сначала интернальной становится одна  $\pi$ -связь, и лишь затем – вторая. Значит, **D** – бутadiен-1,2 и **G** – 3-метилбутadiен-1,2. Действительно, в жёстких условиях терминальные алкины также депротонируются по пропаргильному положению, при этом из-за большей термодинамической устойчивости происходит «сдвиг» тройной связи через промежуточно образующийся кумулированный диен.

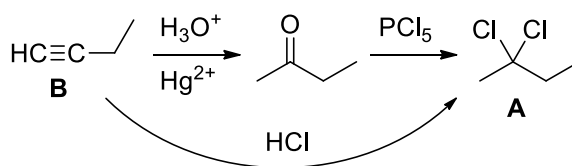


Вторая часть цепочки стартует с вещества **J**. Согласно схеме, из **J** можно получить бутин-2 путём депротонирования, а затем добавления двух эквивалентов метилиодида. Отсюда можно заключить, что исходное соединение **J** – ацетилен. Ацетилен далее вступает в реакцию Фаворского с ацетоном. Гидроксид калия в жидком аммиаке является сильным основанием, приводящим к депротонированию ацетилена по одному из положений и образованию ацетиленид-иона, который затем нуклеофильно присоединяется к атому углерода в карбонильной группе ацетона с образованием 2-метилбутин-3-ола-2 **K**. В полученном соединении **K** при его

восстановлении водородом на отравленном катализаторе (Pd/BaSO<sub>4</sub>, хинолин) тройная связь восстанавливается до двойной с образованием вещества **L**. На последней стадии происходит дегидратация при нагревании на оксиде алюминия, что приводит к образованию изопрена **M**, из которого получают каучук.



Наиболее простой (хотя и не очень селективный) метод превращения вещества **B** в **A** – реакция бутина-1 с избытком HCl. Вещество **A** также можно получить из бутина-1 в две стадии: сначала получив бутанон-2 по реакции Кучерова, а потом его взаимодействием с пентахлоридом фосфора.

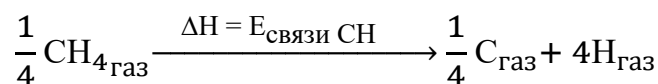


### Система оценивания:

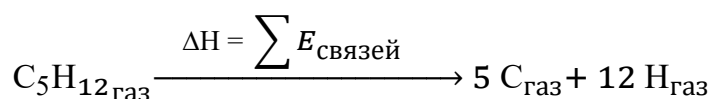
1.	Расчёт молекулярной формулы <b>A</b> по данным сжигания	2 балла
	Изображение шести возможных структурных формул – по 0.5 балла каждая	3 балла
2.	Выбор верной структурной формулы	1 балл
3.	Структурные формулы веществ <b>B</b> – <b>M</b> – по 1 баллу	12 баллов
	Структурная формула полимера	1 балл
	Метод получения <b>A</b>	1 балл
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

### Решение задачи 10-5 (авторы: Болматенков Д.Н., Седов И.А.)

1) Для двухатомной молекулы энергия связи – это энергия необходимая для разрыва связей в 1 моль вещества. Для многоатомных молекул, например, для молекулы метана, в которой все связи С–Н одинаковы, энергия связи – это энергия разрыва 1 моль связей с образованием газообразных атомов:

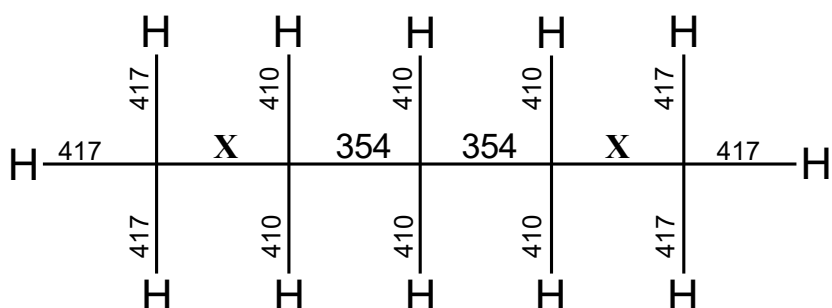


В молекулах, содержащих различные связи, сумма энергий связи – это энтальпия реакции разрыва всех связей в 1 моль газообразного вещества:



Для всех изомеров правая часть этого уравнения одинакова, а значит разница в энтальпиях образования различных изомеров – это разница в сумме энергий всех связей в молекулах.

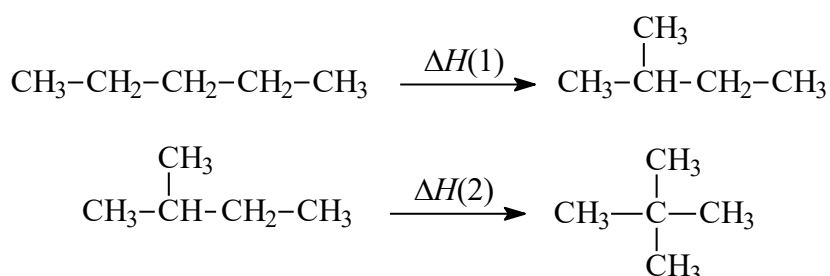
Для н-пентана изобразим энергии всех связей на схеме:



Для н-пентана, изопентана и неопентана запишем число различных связей в виде таблицы:

Число связей / Тип связей	н-пентан	изопентан	неопентан	Энергия связи, кДж/моль
RCH <sub>2</sub> -H	6	9	12	417
RR'CH-H	6	2		410
RR'R''C-H		1		400
RCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2	1		X
RCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> R	2			354
RR'CH-CH <sub>3</sub>		2		Y
RR'CH-CH <sub>2</sub> R		1		357
RR'R''C-CH <sub>3</sub>			4	341.5

Запишем реакции изомеризации:



Энтальпии этих реакций, согласно следствию из закона Гесса, равны разности энтальпий образования продукта и реагента, а, как ранее было определено, эта разность равна разнице в сумме энергий связей в молекулах.

К аналогичному выводу можно прийти, если представить изомеризацию как последовательный разрыв всех связей в исходной молекуле и образование новых:

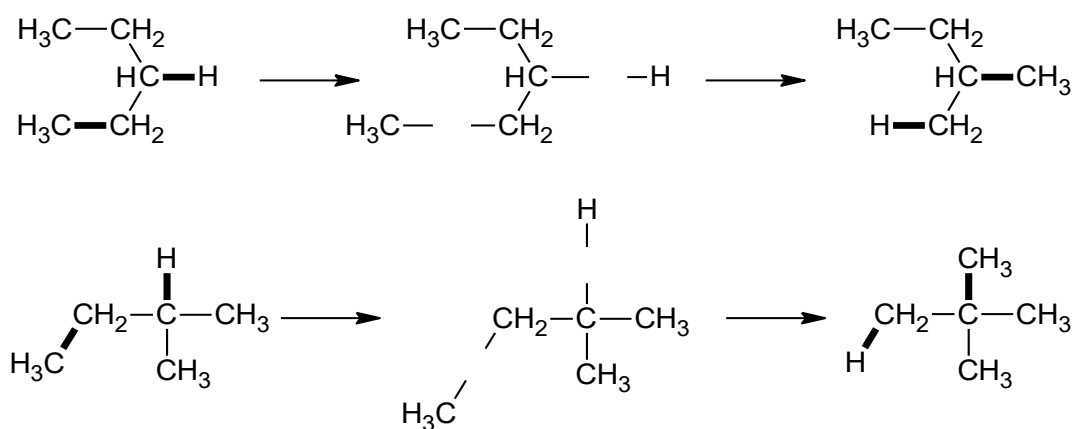
$$\begin{aligned}\Delta H(1) &= (6 \cdot 417 + 6 \cdot 410 + 2X + 2 \cdot 354) - (9 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + X + 2Y + 357) = \\ &= -3 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 354 - 400 - 357 + X - 2Y = \\ &= \underline{340 + X - 2Y} = -7 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H(2) &= (9 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + X + 2Y + 357) - (12 \cdot 417 + 4 \cdot 341.5) = \\ &= -3 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 357 - 4 \cdot 341.5 + X + 2Y = \\ &= \underline{-1040 + X + 2Y} = -15 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Система имеет следующее решение:  $X = 339$  кДж/моль,  $Y = 343$  кДж/моль.

Решать эту задачу можно также, используя следующие соображения.

При изомеризации разрываются не все связи, а лишь часть из них:



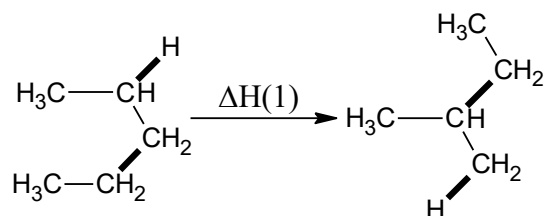
Затронутые связи изображены более толстыми линиями. Тогда энтальпию реакции изомеризации можно представить, как разрыв одной связи С – С и одной связи С – Н и образование 2-х новых связей:

$$\Delta H(1) = 410 - 417 + X - Y = -7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H(2) = 400 - 417 + X - 341.5 = -15 \text{ кДж/моль}$$

Система имеет следующее решение:  $X = Y = 343.5$  кДж/моль.

Возможен и другой вариант первой реакции:

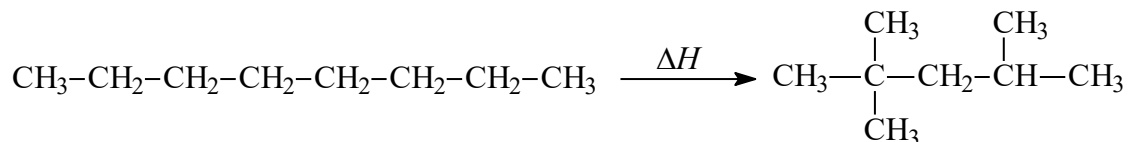


Тогда  $\Delta H(1) = 410 - 417 + 354 - 357 = -10 \neq -7$  кДж/моль, это не позволит нам определить значение  $Y$ , а также свидетельствует об ограниченности использованного подхода.

Таким образом, используя два различных подхода к решению задачи, мы можем получить несколько отличающиеся значения энергий связи.

**При проверке следует считать верными оба варианта решения.**

2) Аналогично для реакции изомеризации н-октана:



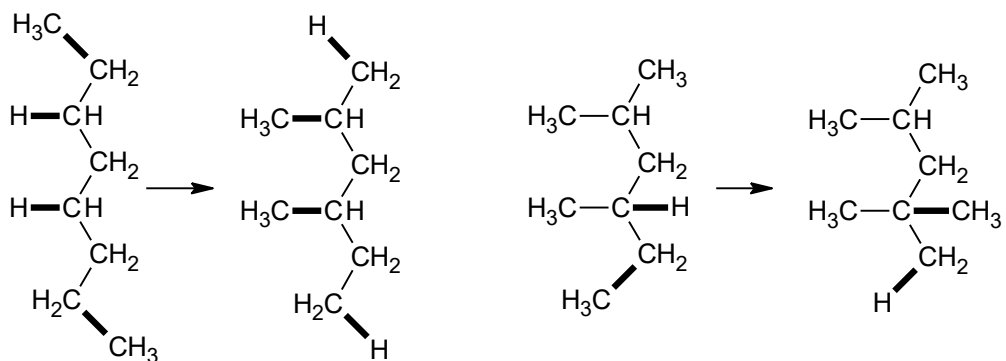
Выразим энтальпию реакции через энергии связей:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= (6 \cdot 417 + 12 \cdot 410 + 2 \cdot 339 + 5 \cdot 354) - \\
 &\quad - (15 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 3 \cdot 341.5 + 352.5 + 357 + 2 \cdot 343) = \\
 &\quad = 9870 - 9895 = \underline{-25 \text{ кДж/моль}}
 \end{aligned}$$

Замечание: при  $X = 340.5$  кДж/моль и  $Y = 344$  кДж/моль:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= (6 \cdot 417 + 12 \cdot 410 + 2 \cdot 340.5 + 5 \cdot 354) - \\
 &\quad - (15 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 3 \cdot 341.5 + 352.5 + 357 + 2 \cdot 344) = \underline{-24 \text{ кДж/моль}}
 \end{aligned}$$

При использовании иного подхода можно заметить, что в ходе этой реакции образуются и разрываются те же связи, что и при одновременном протекании реакции изомеризации н-пентана в неопентан и изомеризации н-пентана в изопентан:

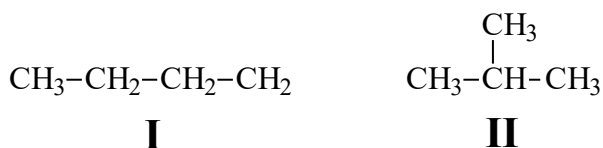


Изменение энтальпии равно  $2 \cdot \Delta H(1) + \Delta H(2) = -29$  кДж/моль.

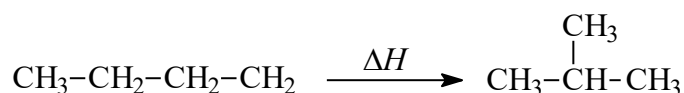
Эта величина не зависит от значений X и Y.

**При проверке следует считать верными оба варианта решения.**

3) Направление смещения равновесия будет определяться знаком изменения энтальпии реакции. Можно оценить (или рассчитать, см. ниже), что превращение бутана в изобутан является экзотермической реакцией. В этом случае доля изобутана будет уменьшаться с ростом температуры. Итак, I – бутан, II – изобутан (2-метилпропан).



4) Запишем реакцию и рассчитаем изменение энтальпии, используя энергии всех связей в молекулах:

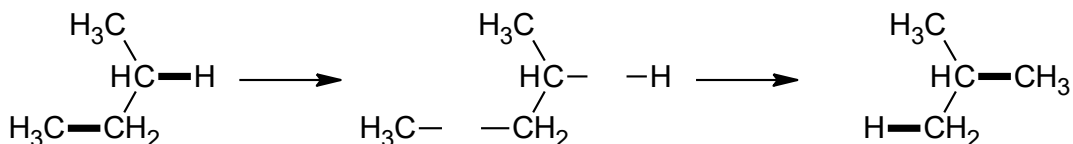


$$\begin{aligned}
 \Delta H &= (6 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 339 + 354) - (9 \cdot 417 + 400 + 3 \cdot 343) = 5174 - 5182 = \\
 &= -8 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

Замечание: При X = 340.5 кДж/моль и Y = 344 кДж/моль, ответ такой же:

$$\Delta H = (6 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 340.5 + 354) - (9 \cdot 417 + 400 + 3 \cdot 344) = -8 \text{ кДж/моль}$$

При ином подходе, в этой реакции разрываются и образуются связи тех же типов, что и при изомеризации n-пентана в изопентан:



поэтому энтальпия реакции – такая же:  $\Delta H = -7$  кДж/моль.

Поскольку при  $T = 245^\circ\text{C} = 518$  К равновесное содержание изомеров в смеси одинаково, то есть  $n(\text{I}) : n(\text{II}) = 1 : 1$ , константа равновесия реакции изомеризации равна 1:

$$K = \frac{n(\text{II})}{n(\text{I})} = 1.$$

*Для реакций изомеризации в константу равновесия можно подставлять вместо парциальных давлений реагентов и продуктов их количества вещества.*

Следовательно, при данной температуре  $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = 0$ .

Отсюда находим  $\Delta S^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 518 \Delta S^\circ = 0;$$

Так как ранее, в зависимости от способа решения, могли получаться различные значения энтальпии реакции, приведем все допустимые варианты:

$\Delta H^\circ$ , Дж/моль	-7000	-8000
$\Delta S^\circ$ , Дж/(моль·К)	-13.5	-15.4

**5)** По условию количества изомеров **I** и **II** в состоянии равновесия при температуре  $T$  относятся как  $n(\text{I}) : n(\text{II}) = 2 : 1$ . Тогда константа равновесия равна

$$K = \frac{n(\text{II})}{n(\text{I})} = \frac{1}{2} = 0.5.$$

Температуру  $T$  находим из уравнения:

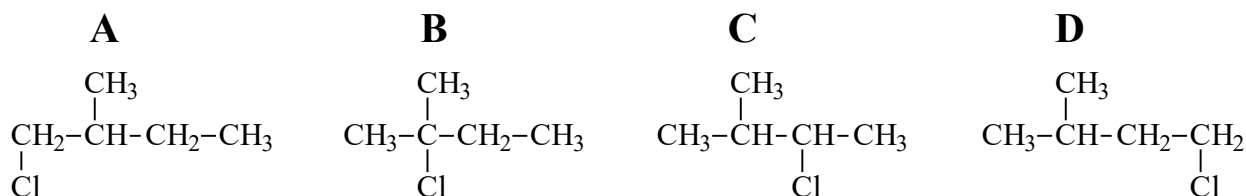
$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K}$$

Как и в пункте **4**, приведем правильные ответы для различных вариантов предыдущих вычислений:

$\Delta H^\circ$ , Дж/моль	-7000	-8000
$T$ , К	905	830
$T$ , °C	632	557

б) В случае хлорирования 2-метилбутана возможно образование четырёх моноклорпроизводных:



Тогда молярное соотношение изомеров равно:

$$\begin{aligned} n_A : n_B : n_C : n_D &= \\ &= 6 \cdot e^{-\frac{417000}{8.314 \cdot 573}} : 1 \cdot e^{-\frac{400000}{8.314 \cdot 573}} : 2 \cdot e^{-\frac{410000}{8.314 \cdot 573}} : 3 \cdot e^{-\frac{417000}{8.314 \cdot 573}} = \\ &= 2 : 11.8 : 2.9 : 1. \end{aligned}$$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Верные значения X и Y по 2 балла	<b>4 балла</b>
<b>2</b>	Уравнение реакции – 1 балл	<b>3 балла</b>
	Верное значение энтальпии – 2 балла	
	Присутствует схема расчёта, но значение найдено неверно – 1 балл	
<b>3</b>	Структуры изомеров I и II по 0.5 балла	<b>1 балл</b>
<b>4</b>	Верное значение $\Delta H$	<b>2 балла</b>
	Верное значение $\Delta S$	<b>3 балла</b>
<b>5</b>	Верное значение T	<b>2 балла</b>
<b>6</b>	За каждую верную структуру по 0.25 балла	<b>1 балл</b>
	Верный расчёт соотношения изомеров – 4 балла	<b>4 балла</b>
	Верный расчёт без выделения A и D как различных изомеров – 2 балла	
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

Выбранная в начале задачи стратегия не должна меняться по ходу решения (учет всех связей или учет только разрываемых и образуемых связей). При этом обе стратегии при верной реализации оцениваются максимальным числом баллов. При последовательных вычислениях оценивается ход решения, ошибка на одном из этапов не должна автоматически «обнулять» все последующие верные действия участника олимпиады.



## Одиннадцатый класс

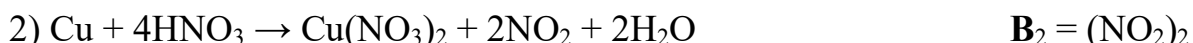
### Решение задачи 11-1 (авторы: Серяков С.А.)

1. Фиолетовые пары указывают что димерным продуктом реакции служит йод I<sub>2</sub>:

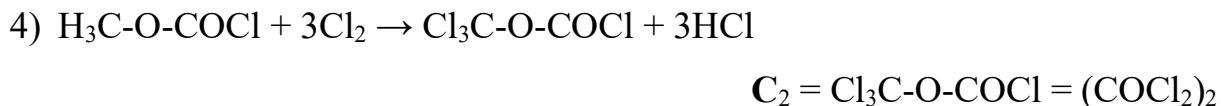


Реакция  $2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$  также является верной.

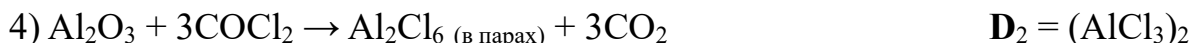
Концентрированная HNO<sub>3</sub> восстанавливается до NO<sub>2</sub>, существующему в равновесии с димером ( $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ):



Способность хлора замещать атомы водорода широко известна, что позволяет определить состав C<sub>2</sub>:



C<sub>2</sub> в литературе называют «дифосген», из-за легкости отщепления «мономера» при нагревании, следовательно вещество C = COCl<sub>2</sub> – фосген, использующийся для получения сверхчистого AlCl<sub>3</sub>:



Обработка боргидрида натрия фторидом бора – лабораторный способ получения диборана:



Уксусная кислота, образующаяся при вытеснении из солей, существует в виде димеров, стабилизированных водородными связями:

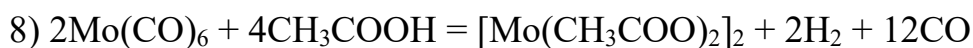


По данным условия продукт отличается по составу от уксусной кислоты только отсутствием воды, подозрения с уксусного ангидрида снимает молярная масса мономера, указывающая на кетен ( $42=60-18$ ), который димеризуется в результате [2+2] циклоприсоединения



При взаимодействии карбонила молибдена с уксусной кислотой степень окисления металла в продукте определяют по четверной связи между атомами

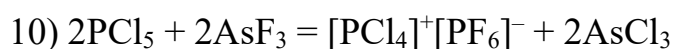
металла. Она реализуется лишь при наличии у молибдена четырёх из шести электронов, следовательно, его степень окисления +2:



При хлорировании фосфора образуется  $\text{PCl}_5$ , имеющий в твердом состоянии ионное строение:

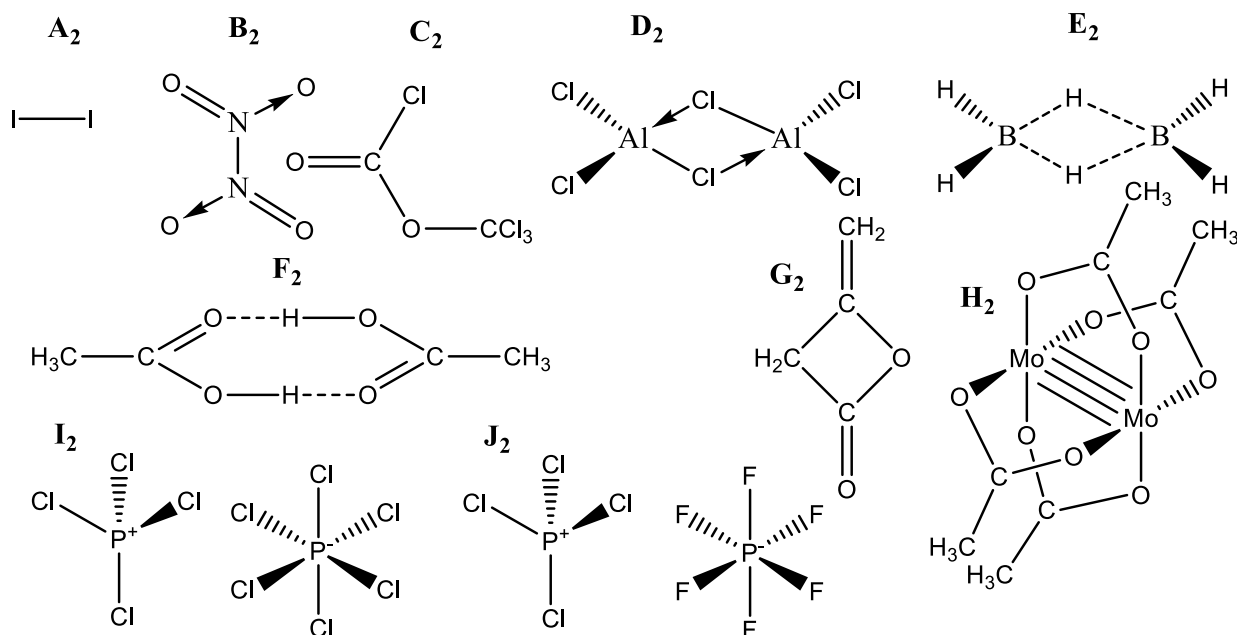


При частичном замещении атомов хлора на фтор, образуется соль, не содержащая смешанных ионов:



На оценку работы не повлияет, если в качестве продуктов реакций 2,4,5,6,7,9 будут представлены соответствующие мономеры.

## 2. Структурные формулы соединений:



### Система оценивания:

1.	За каждую реакцию по 1 баллу	10 баллов
2.	За каждую структурную формулу по 1 баллу	10 баллов
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

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

1. Для определения элемента **В** удобно воспользоваться результатами гравиметрического анализа для вещества **F**, которое представляет собой высший хлорид. После полного гидролиза и прокаливания образуется оксид **H**. Формулы этих соединений могут быть записаны в виде  $\text{ЭCl}_n$  и  $\text{ЭO}_{n/2}$ . В такой записи  $M(\text{H})/M(\text{F}) = 0.617$ .

$$\frac{M(\text{H})}{M(\text{F})} = \frac{M(\text{Э}) + M(\text{O}) \cdot n/2}{M(\text{Э}) + M(\text{Cl}) \cdot n} = 0.617$$

Выражая  $M(\text{Э})$  получаем:

$$M(\text{Э}) = \frac{0.617 \cdot M(\text{Cl}) - M(\text{O})/2}{1 - 0.617} \cdot n = \frac{0.617 \cdot 35.453 - \frac{15.999}{2}}{0.383} \cdot n = 36.23n$$

Вычислим  $M(\text{Э})$  для различных  $n$ :

$n$	1	2	3	4	5	6
$M(\text{Э})$	36.23	72.5	108.7	144.9	181.1	217.4
		Ge	Ag	Nd	<b>Ta</b>	

Согласно условию,  $n$  – это высшая степень окисления, реализуемая в хлориде. Германий, серебро и неодим, не соответствуют этому условию, поэтому единственный разумный ответ: **В** – это тантал.

Для определения элемента **A** воспользуемся данными о **C** и **D**. Известно, что **D** – это твёрдый раствор  $(\text{A}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$ , а **C** – это смешанный оксид, содержащий натрий, который может быть представлен в виде  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{A}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$ . При этом доля оксида  $(\text{A}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$  составляет 0.478:

$$\frac{M(\text{D})}{M(\text{C})} = \frac{2 \cdot (0.9 M(\text{A}) + 0.1 M(\text{Ta})) + 5M(\text{O})}{n \cdot M(\text{Na}_2\text{O}) + 2 \cdot (0.9 M(\text{A}) + 0.1 M(\text{Ta})) + 5M(\text{O})} = 0.478$$

Выразим  $M(\text{A})$ :

$$M(\text{A}) = \frac{0.478n \cdot M(\text{Na}_2\text{O})}{1.8(1 - 0.478)} - \frac{0.2M(\text{Ta}) + 5M(\text{O})}{1.8}$$

$$M(\text{A}) = \frac{0.478n \cdot 61.979}{1.8(1 - 0.478)} - \frac{0.2 \cdot 180.95 + 5 \cdot 15.999}{1.8} = 31.53n - 64.55$$

$n$	1	2	3	4	5	6
$M(\text{Э})$	-33	-1.48	30.0	61.6	93.1	124.6
					<b>Nb</b>	

Таким образом, **A** – это ниобий, **C** – это  $\text{Na}_5(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_5$ ; **D** -  $(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$ .

Для ряда веществ, например **E**, приведены данные гравиметрии в расчете на 1.000 г вещества. Т.к. нам теперь известно вещество **H**, мы можем определить количество вещества Ta в анализируемом веществе:

$$v(\text{Ta}) = 2 \cdot v(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 2 \cdot \frac{0.563}{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)}$$

Молярная масс **E** в расчете на 1 атом тантала может быть определена из данных гравиметрии:

$$M(\text{E}) = \frac{1.000}{v(\text{Ta}_2\text{O}_5)} = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)}{2 \cdot 0.563} = \frac{441.895}{2 \cdot 0.563} \approx 392 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Так как это соединение кристаллизуется из концентрированного раствора HF в присутствии катионов калия, следует предположить, что в его состав кроме тантала входят K и F. В этом случае состав можно представить в виде  $n\text{KF} \cdot \text{TaF}_5$ . Перебором определяем, что **E** =  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ .

2. Как указано в условии в состав руды входят соединения железа и марганца. В щелочной среде эти элементы могут окисляться, однако и феррат и манганат растворимы, поэтому в осадке могут находиться только гидроксид железа(III), оксогидроксид марганца (III), оксид марганца(IV) и оксо-гидроксиды в промежуточных степенях окисления. При взаимодействии соляной кислоты с оксидами марганца выделяется хлор, например:



3. Как указано в условии задачи соединения Nb и Ta часто изоструктурные, однако из раствора плавиковой кислоты кристаллизуется  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , не содержащий ниобия, это может быть связано с различием в строение анионов, присутствующих в растворе. И действительно, фторидные комплексы ниобия в водном растворе гидролизуются и ниобий присутствует в виде аниона  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ .

4. Изоструктурность соединений Nb и Ta вызвана близкими радиусами

этих металлов, следовательно плотности металлов должны относиться как их молярные массы:

$$\frac{M(\text{Ta})}{M(\text{Nb})} = \frac{\rho(\text{Ta})}{\rho(\text{Nb})} \Rightarrow \rho(\text{Ta}) = \frac{M(\text{Ta})}{M(\text{Nb})} \rho(\text{Nb}) \approx 16.7 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

5. Ранее для определения Ta, мы уже выяснили, что  $\mathbf{F} = \text{TaCl}_5$ .

Для подтверждения можно провести обратную процедуру:

$$\frac{M(\mathbf{H})}{M(\mathbf{F})} = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)/2}{M(\text{TaCl}_5)} = \frac{441.895/2}{358.215} \approx 0.617,$$

что совпадает с данными гравиметрического анализа.

Аналогичным образом рассчитаем молярные массы  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{J}$ , причем, следует учитывать, что в их структуру  $\mathbf{I}$  входит кластер  $\text{Ta}_6$ , вопрос о структуре аниона, предполагает ионное строение этого вещества. Согласно условиям синтеза в его состав могут входить атомы натрия.

$$M(\mathbf{I}) = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)/2}{0.730} \cdot 6 = \frac{441.895}{0.730} \cdot 3 \approx 1816 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Рассчитаем число атомов хлора. Для начала определим среднее число связей, которое приходится на один атом хлора:

$$\frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{2}{3} = \frac{5}{3}$$

Теперь вычислим количество связей атомов Ta с атомами хлора. В кластере  $\text{Ta}_6$  каждый атом связан с 4 другими, т.к. общее число ближайших соседей равно 9, то 5 приходится на атомы хлора. Атомов Ta 6, а значит общее число связей = 30. А количество атомов хлора =  $30 : \frac{5}{3} = 18$ . Таким образом, в состав  $\mathbf{I}$  входит фрагмент  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ . Вычтем его молярную массу из рассчитанной  $M(\mathbf{I}) - M(\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}) \approx 1816 - 1724 = 92 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Остаток соответствует 4 атомам натрия, а значит состав  $\mathbf{I} = \text{Na}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ .

Кластеры  $M_6X_n$  достаточно устойчивы, поэтому можно предполагать, что этот фрагмент сохранится и в  $\mathbf{J}$ , тогда его молярная масса:

$$M(\mathbf{J}) = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)/2}{0.768} \cdot 6 = \frac{441.895}{0.768} \cdot 3 \approx 1726 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Предположим, что фрагмент  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}$  сохранится, вычтем массу этого

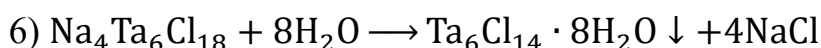
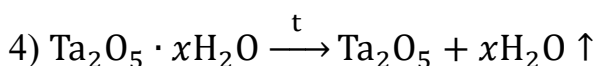
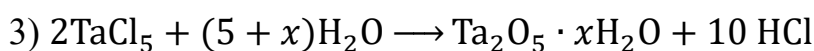
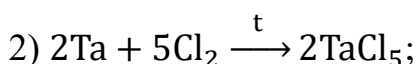
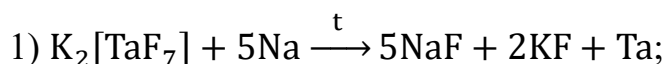
фрагмента из  $M(\mathbf{J}) - 1511 = 215 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . В массу остатка может входить четное число дополнительных атомов хлора (масса хлора  $\sim 35.5$ ), молекулы воды, т.к. вещество кристаллизуется из водного раствора и катионы натрия, т.е.

$$215 = (35.5 \cdot 2) \cdot x + 18 \cdot y + 23 \cdot z$$

Причем,  $x \leq 3$ , что открывает возможности для перебора.

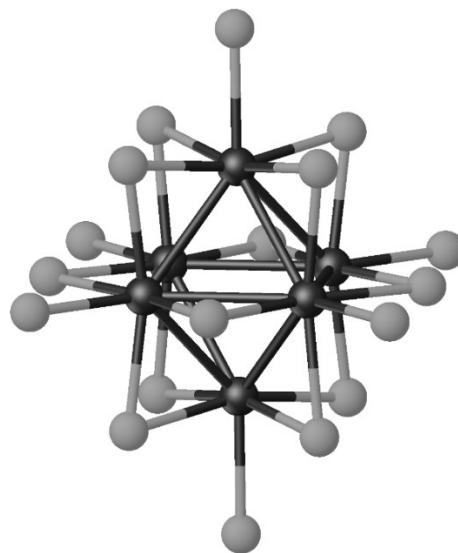
Равенство выполняется при  $x = 1$ ,  $y = 8$ ,  $z = 0$ , т.е. состав соединения  $\mathbf{J} = \text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}^2$ .

### 6. Уравнения реакций:



7. Структура аниона была описана в пункте 5 при определении его состава. 6 атомов Ta находятся в вершине октаэдра, 12 атомов хлора расположены над рёбрами этого октаэдра соединя атомы Ta, а ещё 6 атомов хлора соединены с атомами Ta, как изображено на рисунке.

8. Тантал – сын Зевса и царь Сипила, которого боги низвергли в царство Аида, где Танатл испытывает «танталовы муки», а Ниоба – его дочь. Оба являются персонажами греческой мифологии.



<sup>2</sup> F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Metal Cluster Halide Complexes. I. Efficient Synthesis of Hydrated Hexanuclear Niobium and Tantalum Cluster Halides  $M_6X_{14} \cdot 8H_2O$*  // *Inorganic Chemistry*, 1974, Vol. 13, No. 7, p.1699

**Система оценивания:**

1.	Элементы <b>A</b> и <b>B</b> по 1 баллу	2 балла
	Вещества <b>C, D, E</b> по 1 баллу	3 балла
2.	Указание на оксид марганца – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
3.	Указание на различное строение ионов, содержащих Nb и Ta в растворе.	1 балл
4.	Расчет плотности Ta	1 балл
5.	Вещества <b>F, I, J</b> по 1 баллу	3 балла
6.	Уравнения реакций <b>1 – 6</b> по 1 баллу	6 баллов
7.	Структура аниона $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ <i>Полным баллом оценивается верное описание и/или изображение</i>	1 балл
8.	Указание, что Ниоба – дочь Тантала	1 балл
		<b>ИТОГО: 20 баллов</b>

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

1. Реакция этиленоксида с аммиаком приводит к образованию моноэтаноламина  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Следовательно, соединение **A** – нитрат моноэтаноламмония  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ , в котором массовая доля углерода действительно равна  $2 \cdot 12 / 124 \cdot 100\% = 19.4\%$ .

Чтобы установить формулу **B**, необходимо найти его молярную массу, пользуясь данными об элементарной ячейке его кристаллов. Для расчёта объёма прямого параллелепипеда необходимо умножить его высоту  $a$  на площадь параллелограмма-основания, равную  $b \cdot c \cdot \sin \alpha$ , где  $b$  и  $c$  – длины рёбер параллелограмма, а  $\alpha$  – угол между ними. Отсюда  $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha$ . Согласно рисунку, в элементарной ячейке кристаллов **B** 8 одинаковых пар молекулярных фрагментов (имеющих вид уголка и трёхконечной звезды). Молекулярная масса каждой пары должна составлять

$$M_{\text{B}} = \frac{V \rho N_A}{8} = \frac{abc \cdot \sin \alpha \cdot \rho N_A}{8} =$$
$$= \frac{9.9 \cdot 11.53 \cdot 9.97 \cdot 10^{-30} \cdot \sin 112.7^\circ \cdot 1.367 \cdot 10^6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{8} = 108 \text{ г/моль}$$

Отнесение **B** к той же группе соединений, что и **A**, а также сходный элементный состав этих веществ дают возможность предположить, что трёхконечная звезда на рисунке соответствует нитрат-аниону. Тогда катион

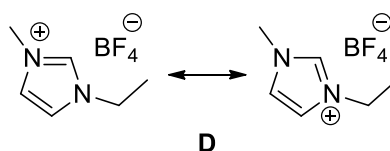
с уголковой структурой должен иметь молярную массу  $108 - 62 = 46$  г/моль. Её чётная величина означает, что в составе катиона есть атом азота, тогда остальные атомы имеют общую массу 32 г/моль. Это соответствует катиону с брутто-формулой  $C_2H_8N^+$ . Возможны два варианта – этиламмоний  $C_2H_5NH_3^+$  и диметиламмоний  $(CH_3)_2NH_2^+$ , из которых только первый имеет два неэквивалентных атома углерода. Таким образом, **В** – нитрат этиламмония  $C_2H_5NH_3^+NO_3^-$ .

Для соединения **D** можно рассчитать молекулярную массу аналогичным образом. Элементарная ячейка содержит четыре пары фрагментов (ионов). Молекулярная масса каждой пары равна

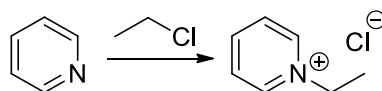
$$M_D = \frac{abc \cdot \sin\alpha \cdot \rho N_A}{4} =$$

$$= \frac{8.65 \cdot 9.29 \cdot 13.22 \cdot 10^{-30} \cdot \sin 121.4^\circ \cdot 1.45 \cdot 10^6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{4} = 198 \text{ г/моль}$$

Исходя из рисунка и сведений о том, что в **D** алкильные заместители находятся при атомах азота имидазольного цикла, логично предположить, что катион представляет собой метилэтилимидазолий. Его молярная масса 111 г/моль, откуда получаем молярную массу аниона 87 г/моль. Поскольку этот анион имеет тетраэдрическую структуру, логично предположить, что в вершинах тетраэдра находятся 4 одинаковых атома. Низкое значение молярной массы аниона означает, что этими атомами могут быть только элементы второго периода – фтор или кислород. В случае фтора центральный атом имеет атомную массу  $87 - 4 \cdot 19 = 11$  г/моль, т.е. это бор. В случае кислорода ничего разумного не получается. Таким образом, **D** - тетрафтороборат 1-этил-3-метилимидазолия:



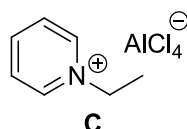
При действии хлорэтана на пиридин образуется хлорид этилпиридиния:



Он может взаимодействовать с хлоридами металлов, проявляющими

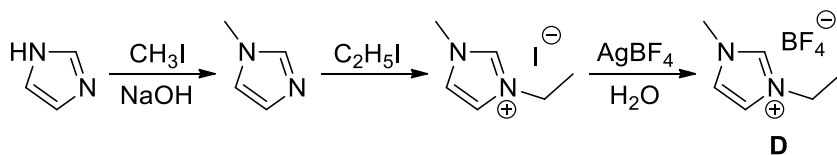


свойства кислот Льюиса, образуя соли состава  $C_5H_5NC_2H_5^+XCl_n^-$ . Определим металл по приведённым данным: массовая доля металла в соединении С составляет  $\omega_X = M_X / (108.16 + M_X + 35.45 \cdot n) = 0.0974$ , откуда  $M_X = 0.0974 \cdot (108.16 + 35.45 \cdot n) / (1 - 0.0974) = 3.825 \cdot n + 11.67$ . Перебирая различные  $n$ , приходим к единственному осмысленному варианту при  $n = 4$ : X – Al. Значит, С – тетрахлоороалюминат 1-этилпиридиния:



Группа соединений, о которых идёт речь – ионные жидкости. Это соединения ионной структуры, жидкие при комнатной или чуть более высокой температуре (обратите внимание на приведённые в условии температуры плавления!). Обычно считается, что ионная жидкость должна иметь температуру плавления ниже  $100^\circ C$ . Они обладают многими необычными и потенциально полезными свойствами как растворители для химических и электрохимических процессов: способностью растворять и органические, и неорганические соединения, низкой летучестью, высокой термической устойчивостью, высокой электропроводностью.

2. Для получения **D** из имидазола необходимо провести две стадии алкилирования, после чего заместить противоион на тетрафтороборат:



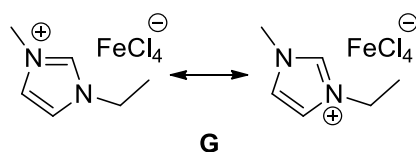
3. Следует полагать, что вещество **E** – соль, при этом она состоит всего из двух элементов, причём наиболее вероятно, что элемент с очень малой массовой долей – водород. Предположим, что **E** имеет формулу  $Y_kH_l$ . Тогда  $0.933 = (M_Y \cdot k) / (M_Y \cdot k + 1.01 \cdot l)$ , откуда можно рассчитать молярную массу элемента Y:  $M_Y = 0.942 \cdot (l/k) / (1 - 0.933)$ . Перебирая различные значения  $l$  и  $k$ , получаем азот в качестве единственного разумного варианта (при  $l = k$ ). Тогда вещество **E** может являться азидом аммония  $NH_4^+N_3^-$  или азидом гидразония  $N_2H_5^+N_3^-$  (в обоих этих соединениях атомы H и N находятся в эквимольном соотношении). Однако только азид гидразония получается

при взаимодействии двух жидкостей  $N_2H_4$  и  $HN_3$  (аммиак – газ при комнатной температуре). Таким образом,  $E - N_2H_5^+N_3^-$ .

Два простых вещества, окрашенных в красный цвет – вероятно, бром и фосфор, а выше уже установлено, что металл  $X$  – алюминий. По известному соотношению масс реагентов можно определить мольное соотношение элементов в  $F$ . Логично, что самую большую массу имеет бром, как наиболее тяжёлый из трёх элементов, тогда  $n_P : n_{Br} : n_{Al} = (1/31) : (28.4/80) : (1.74/27) = 0.032 : 0.355 : 0.064 = 1 : 11 : 2$ . Значит, брутто-формула  $F - PAl_2Br_{11}$ , структурная формула  $[PBr_4]^+[Al_2Br_7]^-$ .

Это редкие примеры ионных жидкостей, в которых как катион, так и анион – неорганические.

4. В изоструктурном  $D$  соединении 4 атома хлора могут находиться в анионе вместо атомов фтора, а катион, вероятнее всего, остаётся тем же. Тогда 45.9% хлора по массе соответствует молярной массе  $4 \cdot 35.5 / 0.459 = 309.4$ . За вычетом молярной массы катиона и атомов хлора остается  $309.4 - 111 - 4 \cdot 35.5 = 56.4$ , что примерно соответствует железу. Значит,  $G$  - тетрахлороферрат 1-этил-3-метилимидазолия:



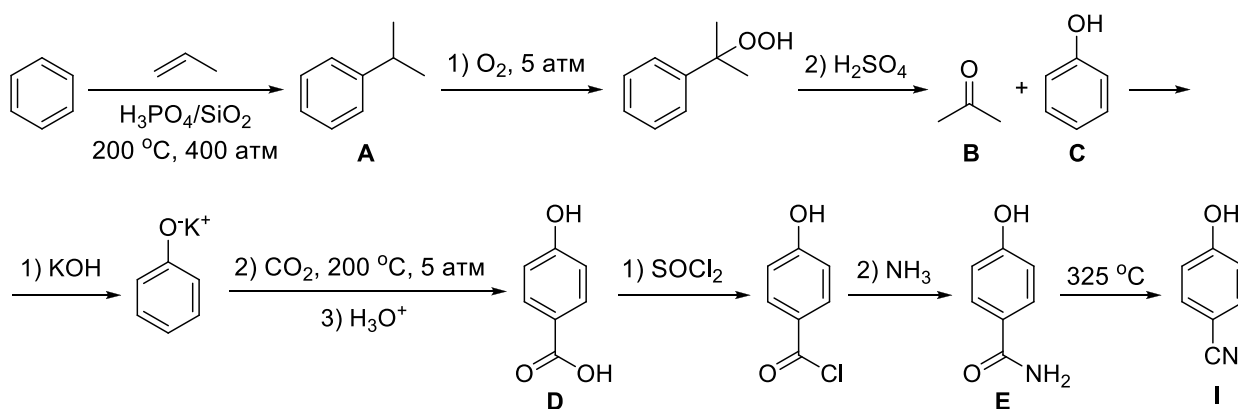
Эта ионная жидкость необычна тем, что притягивается магнитом из-за наличия парамагнитного аниона  $[FeCl_4]^-$ .

**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы $A - D$ – по 2 балла (1 балл, если верна только брутто-формула или нет подтверждения расчётом) Металл $X$ – 1 балл Любое указание на соли с низкой температурой плавления – 1 балл	<b>10 баллов</b>
2.	Метод синтеза	<b>2 балла</b>
3.	Формулы $E$ и $F$ – по 2 балла (1 балл, если верна только брутто-формула) Указание неорганической природы – 1 балл	<b>5 баллов</b>
4.	Структурная формула $G$ – 2 балла Указание на магнитные свойства – 1 балл	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

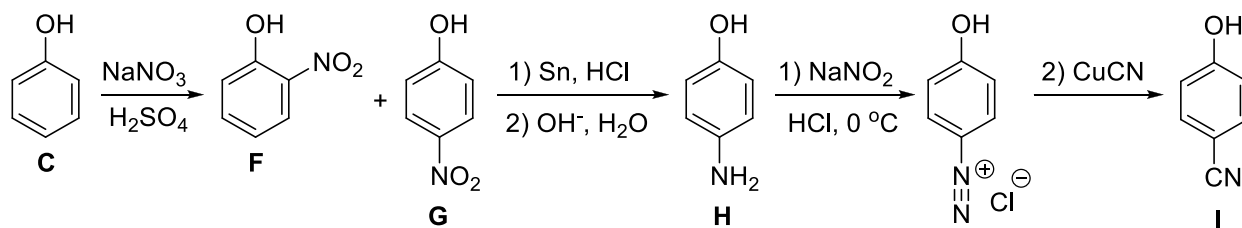
### Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

На первой стадии происходит алкилирование бензола пропиленом в присутствии кислоты с образованием кумола **A**. Далее кумол подвергается окислению в гидроперекись, которая затем при действии серной кислоты перегруппировывается с образованием ацетона **B** и фенола **C**. Соотнесение продуктов проведено исходя из данных о повышенной летучести **B**. Далее фенол **C** под действием щёлочи превращается в фенолят калия, который затем под давлением реагирует с углекислым газом с образованием после подкисления *n*-гидроксibenзойной кислоты **D**. Об образовании *para*-продукта говорит отсутствие внутримолекулярных водородных связей в **D**, которые бы присутствовали в *ortho*-изомере. Далее последовательным действием тионилхлорида и аммиака кислоту **D** превращают в соответствующий амид **E**. Сравнивая брутто-формулу амида **E** и **I**, можно заметить, что при нагревании произошло удаление воды, а значит, произошла дегидратация амидной группы до нитрила **I**.



Во второй схеме синтеза **I** сначала получают два вещества **F** и **G**, которые различаются наличием водородной связи. Так как нитрование может пройти как в *ortho*-, так и в *para*-положения, можно понять, что вещество имеющее внутримолекулярную водородную связь – это 2-нитрофенол **F**, таким образом **G** – 4-нитрофенол. Далее при действии олова в соляной кислоте происходит восстановление нитрогруппы, и образуется 4-аминофенол **H**. При действии на **H** азотистой кислоты при охлаждении происходит образование соли диазония, в которой диазогруппа при действии галогенидов

и псевдогалогенидов меди (к коим относится и цианид) достаточно легко замещается, при этом образуется нитрил **I**.



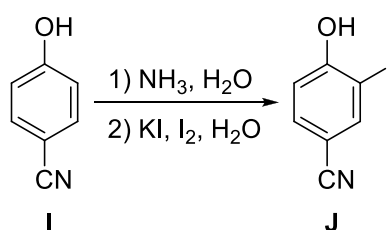
Далее установим вещество **J**. Логично предположить, что число атомов углерода в **I** и **J** совпадает. Тогда можно сказать, что из одного эквивалента **I** образуется один эквивалент **J**. Найдём количества веществ реагентов:

Вещество	$M_r$ , г/моль	$m$ , г	$\nu$ , ммоль	Мольное соотношение
$C_7H_5NO$	119.12	10.0	83.9	1.00
KI	166.01	68.3	411.4	4.90
$I_2$	253.82	21.3	83.9	1.00

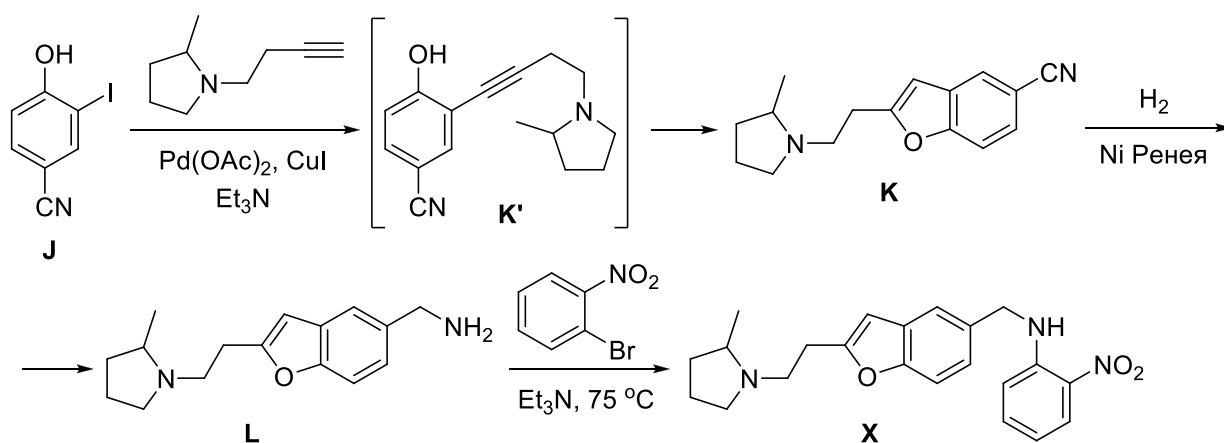
Видим, что расчёт следует произвести или по иоду, или по  $C_7H_5NO$ . Остановимся на последнем. Так как выход реакции 69%, то при количественном выходе всего должно было образоваться  $(14.2/0.69) = 20.6$  г вещества **J**. Тогда его молярная масса равна

$$M_r(\mathbf{J}) = \frac{20.6 \text{ г}}{0.0839 \text{ моль}} = 245.5 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса исходного соединения равна 119.12 г/моль, видим, что всего молярная масса возросла на  $\sim 126$  г/моль. Это соответствует замене одного атома водорода на атом иода. Отсюда получаем, что брутто-формула **J** –  $C_7H_4INO$ . Судя по брутто-формуле, происходит иодирование ароматического кольца. При этом замещение скорее всего идёт по электрофильному механизму, а значит, замещение протекает согласно электронным эффектам заместителей в *орто*-положение к гидроксильной группе. Таким образом получаем структурную формулу **J**.



Брутто-формула **К** отличается от суммы брутто-формул **Ж** и реагирующего с ним производного пирролидина на молекулу **Н**. Исходя из этого, логично предположить протекание реакции кросс-сочетания с образованием продукта **К'**. О таком протекании реакции можно догадаться даже не зная о реакциях кросс-сочетания, поскольку любые альтернативные варианты являются совсем нереалистичными. Однако соединение **К'** содержит только два цикла в своей структуре. Можно заметить, что внутримолекулярное присоединение ОН-группы фенола по связи  $C\equiv C$  приведёт к замыканию пятичленного цикла и формированию бензофуранового фрагмента, присутствующего в структуре **Х**. Более того, данный фрагмент не может сформироваться ни на одной из последующих стадий, так как при гидрировании кратные связи в неароматических системах бы полностью восстановились. Таким образом, **К** представляет собой производное бензофурана, образующееся в результате последовательных реакций кросс-сочетания и циклизации. Гидрирование на никеле Ренея на следующей стадии приводит к восстановлению цианогруппы до аминогруппы. Наконец, на последней стадии происходит нуклеофильное замещение брома в *o*-бромнитробензоле с образованием конечного продукта **Х**.



2. Из неорганической химии можно вспомнить, что из смеси иода с аммиаком выпадает осадок известного нитрида трииода – чувствительного взрывчатого вещества, опасность которого тем выше, чем более оно сухое. Поэтому, начини Н. сушить осадок, не посоветовавшись с преподавателем,

всё могло бы кончиться взрывом в лаборатории. Обычно иодистый азот кристаллизуется в виде аммиаката. Определим состав кристаллизовавшегося **Z**, принимая за *n* и *m* количества атомов азота и водорода в формуле:

$$M_r(\mathbf{Z}) = \frac{14.01n \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{0.06805} = \frac{1.01m \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{0.00736}$$

$$\frac{m}{n} = \frac{14.01 \cdot 0.00736}{1.01 \cdot 0.06805} = 1.5.$$

Принимая формулу за  $\text{NI}_3 \cdot x\text{NH}_3$ , видим, что единственный возможный вариант – это моноаммиакат. Значит, в осадок выпал **Z** –  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ . Уравнение реакции его образования:



***Литература:***

- 1) А. М. Kiefer, К. М. Bucholtz, D. R. Goode, J. D. Hugdahl, В. G. Trogden, *J. Chem. Educ.*, **2012**, 89, 685–686.
- 2) М. Sun, С. Zhao, G. A. Gfesser, С. Thiffault, T. R. Miller, К. Marsh, J. Wetter, М. Curtis, R. Faghiih, T. A. Esbenshade, А. А. Hancock, М. Cowart, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 6482–6490.

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Структурные формулы веществ <b>A – C</b> – по 1 баллу Структурные формулы веществ <b>D – L</b> – по 1.5 балла Структурная формула вещества <b>X</b> – по 0.5 балла за строение каждого заместителя ( $\text{R}^1$ и $\text{R}^2$ )	<b>17.5 баллов</b>
<b>2.</b>	Формула вещества <b>Z</b> – 1 балл Опасности сушки <b>Z</b> – 0.5 балла Уравнение реакции образования <b>Z</b> – 1 балл	<b>2.5 балла</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

**Решение задачи 11-5 (автор: Карнаухов Т.М.)**

1. Комнатная температура близка к 300 К, т. е. к левому краю графика. Поскольку десятичный логарифм константы равновесия убывает с ростом температуры, то убывает и сама константа, т. е. равновесие смещается в сторону исходных веществ – оксида магния и хлора. Согласно принципу

Ле Шателье, это свидетельствует о том, что реакция является экзотермической, и  $\Delta H^\circ < 0$ . Поскольку в ходе реакции уменьшается количество газов (1 моль  $\text{Cl}_2$  и 0.5 моль  $\text{O}_2$ ), то  $\Delta S^\circ < 0$ . Так как логарифм константы равновесия при этой температуре – положительная величина, то  $K_p > 1$  и  $\Delta G^\circ < 0$ .

Несмотря на очень большое значение константы равновесия при комнатной температуре, реакция не протекает по кинетическим причинам – сложности разрыва связи в молекуле  $\text{Cl}_2$  и очень высокой энергии кристаллической решётки  $\text{MgO}$ .

2. Рассчитаем начальные давления хлора и кислорода. Средняя молярная масса смеси составляет  $25.75 \cdot 2 = 51.5$  г/моль. Обозначим за  $x$  мольную долю кислорода, тогда мольная доля хлора =  $1 - x$ .

$$51.5 = 32x + 71 \cdot (1-x)$$

откуда  $x = 0.5$ . Общее начальное давление составляет 1 бар, поэтому парциальные давления кислорода и хлора до реакции одинаковы и равны 0.5 бар.

По графику находим, что при температуре  $402^\circ\text{C} = 675\text{ K}$   $\lg K_p = 0.3$ , т.е.  $K_p = 10^{0.3} = 2$ . Запишем выражение для константы равновесия через равновесные давления:

$$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{Cl}_2}} = 2.$$

При начальных давлениях по 0.5 бар  $\frac{p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{0.5^{0.5}}{0.5} = 1.4 < K_p$ , поэтому пойдёт

прямая реакция.

Реакция протекает в условиях  $V, T = \text{const}$  (закрытый сосуд постоянного объёма), поэтому  $p \sim \nu$  и расчёт по уравнению реакции можно вести в давлениях. Пусть к моменту равновесия прореагировало  $x$  бар хлора, тогда образовалось  $0.5x$  бар кислорода. Подставим равновесные давления  $p_{\text{O}_2} = (0.5 + 0.5x)$  бар и  $p_{\text{Cl}_2} = (0.5 - x)$  бар в константу равновесия:

$$K_p = \frac{(0.5 + 0.5x)^{0.5}}{0.5 - x} = 2.$$

Возведя уравнение в квадрат и решив квадратное уравнение, находим  $x = 0.125$  (другой корень квадратного уравнения  $x = 1$  не имеет химического смысла). Давлению  $0.125$  бар соответствует количество вещества  $\nu(\text{Cl}_2) = (0.125 \cdot 100) \cdot 2.0 / (8.314 \cdot 675) = 4.45 \cdot 10^{-3}$  моль. Однако, столько хлора прореагировать не может, поскольку  $\nu(\text{MgO}) = 0.10 / 40 = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль. Таким образом, оксида магния недостаточно для установления равновесия в газовой фазе, и реакция будет протекать до тех пор, пока  $\text{MgO}$  не израсходуется полностью.

После окончания реакции:

$$m(\text{MgO}) = 0,$$

$$m(\text{MgCl}_2) = 0.10 + 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 95 = 0.34 \text{ г},$$

$$p(\text{Cl}_2) = 0.5 \cdot 10^2 - \frac{2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 675}{2} = 43 \text{ кПа} = 0.43 \text{ бар}.$$

$$p(\text{O}_2) = 0.5 \cdot 10^5 + \frac{1}{2} \cdot \frac{2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 675}{2} = 53.5 \text{ кПа} = 0.535 \text{ бар}.$$

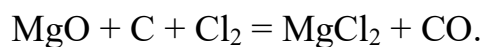
**3.** При равных количествах газов и общем давлении  $1$  бар парциальные давления  $\text{O}_2$  и  $\text{Cl}_2$  составляют по  $0.5$  бар, а константа равновесия равна

$$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{0.5^{0.5}}{0.5} = 1.4, \quad \text{тогда} \quad \lg K_p = 0.15. \quad \text{По графику находим,}$$

что соответствующая температура примерно равна  $710 \text{ К}$  ( $437 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**4.** При очень высоких температурах хлорид магния возгоняется, что значительно увеличивает энтропию реакции и способствует её протеканию в прямом направлении.

**5.** Для понижения температуры реакции хлорирование надо проводить в восстановительной атмосфере, например, с углем:





**Система оценивания:**

<b>1</b>	Знак каждой функции с объяснением – по 1 баллу, без объяснения – по 0.5 балла.	3 балла
	Любое разумное объяснение – 1 балл	1 балл
	<b>Всего за п. 1</b>	<b>4 балла</b>
<b>2</b>	Начальные давления $O_2$ и $Cl_2$	1 балл
	Значение константы равновесия	1 балл
	Вывод о протекании прямой реакции	1 балл
	Расчет равновесного давления $Cl_2$	2 балла
	Вывод о протекании реакции до конца	1 балл
	Расчет состава после необратимой реакции – по 1 баллу за каждое вещество	4 балла
	<b>Всего за п. 2</b>	<b>10 баллов</b>
<b>3</b>	Расчет константы равновесия	1 балл
	Расчет температуры	1 балл
	<b>Всего за п. 3</b>	<b>2 балла</b>
<b>4</b>	Любое разумное объяснение	<b>2 балла</b>
<b>5</b>	Идея восстановительной атмосферы	1 балл
	Уравнение реакции	1 балл
	<b>Всего за п. 5</b>	<b>2 балла</b>
		<b>ИТОГО: 20 баллов</b>