

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ РЕШЕНИЙ
ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
(для жюри)

2017–2018

Оглавление

Девятый класс.....	3
<i>Задача 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.).....</i>	<i>3</i>
<i>Задача 9-2 (автор: Кузнецов Д.В.).....</i>	<i>5</i>
<i>Задача 9-3 (автор: Долженко В.Д.).....</i>	<i>9</i>
<i>Задача 9-4 (автор: Пошихонов И.С.).....</i>	<i>12</i>
<i>Задача 9-5 (автор: Ерёмин В.В.).....</i>	<i>14</i>
<i>Задача 9-6 (автор: Каргов С.И.).....</i>	<i>16</i>
Десятый класс.....	19
<i>Задача 10-1 (авторы: Ильин М.А., Ельцов И.В.).....</i>	<i>19</i>
<i>Задача 10-2 (автор: Трофимов И.А.).....</i>	<i>21</i>
<i>Задача 10-3 (авторы: Кузнецов Д.В., Долженко В.Д.).....</i>	<i>24</i>
<i>Задача 10-4 (авторы: Романов А.С., Сальников О.Г.).....</i>	<i>28</i>
<i>Задача 10-5 (авторы: Каргов С.И., Ерёмин В.В.).....</i>	<i>30</i>
<i>Задача 10-6 (автор: Курамышин Б.К.).....</i>	<i>32</i>
Одиннадцатый класс.....	35
<i>Задача 11-1 (автор: Курамышин Б.К.).....</i>	<i>35</i>
<i>Задача 11-2 (автор: Швед А.М.).....</i>	<i>37</i>
<i>Задача 11-3 (автор: Трофимов И.А.).....</i>	<i>41</i>
<i>Задача 11-4 (автор: Плодохин А.Ю.).....</i>	<i>43</i>
<i>Задача 11-5 (автор: Ерёмин В.В.).....</i>	<i>45</i>
<i>Задача 11-6 (автор: Курамышин Б.К.).....</i>	<i>47</i>

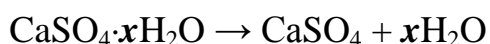
Девятый класс

В задании теоретического тура входит 6 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются, то есть за теоретический тур можно получить максимум 100 баллов.

Задача 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

Из описания свойств (бесцветные вещества и растворы, образование осадка нерастворимого в кислотах сульфата), названия известь и окраски пламени следует, что венская известь содержит кальций. Прокаленный продукт является оксидом или смесью оксидов. Зная, что при действии на соли кальция растворами сульфатов в осадок выделяется сульфат кальция, можно предположить, что вещество **Y** – это гидрат (судя по потере массы при нагревании) сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Его гидратный состав можно установить по потере массы при нагревании:



$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 2.093/18 = 0.1163 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 10 / (136 + 18x) = 0.1163 / x, \text{ откуда } x = 2.$$

Природу катиона в **Y** можно также установить перебором, используя данные о потере массы сульфата. Состав нерастворимого сульфата имеет формулу $\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Тогда молярная масса выпавшего кристаллогидрата $M_{\text{к.г.}}$ = $M_{\text{M}} + 96 \text{ г/моль} + x \cdot 18 \text{ г/моль}$. Следовательно

$$\frac{10\text{г}}{2.093\text{г}} = \frac{M_{\text{M}} + 96 + 18x}{18x}$$

выразим молярную массу металла

$$M_{\text{M}} = \frac{18x \cdot 10\text{г}}{2.093\text{г}} - 96 - 18x = 68x - 96$$

x	1	2	3	4	5
M _M	-28	40 Ca	108 Ag	176	244 Pu

Только CaSO₄·2H₂O удовлетворяет условию задачи, т.к. двухвалентные серебро и плутоний в описанных условиях образоваться не могут, соответственно, Y = CaSO₄·2H₂O.

Тогда, $\nu(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 934.8/172 = 5.435$ моль. Предполагая, что минерал относится к классу карбонатов (об этом свидетельствует значительная потеря массы при прокаливании, а также то, что продукт прокаливании бурно реагирует с водой), можно рассчитать условное содержание в нем карбоната кальция:

$$m(\text{CaCO}_3) = 5.435 \cdot 100 = 543.5 \text{ г.}$$

Таким образом, минерал содержит $1000 - 543.5 = 456.5$ г еще «чего-то». Данное количество карбоната кальция даст при прокаливании такое же количество оксида:

$$\nu(\text{CaO}) = \nu(\text{CaCO}_3) \Rightarrow m(\text{CaO}) = 5.435 \cdot 56 = 304.4 \text{ г}$$

А при гашении водой такое же количество гидроксида:

$$\nu(\text{CaO}) = \nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) \Rightarrow m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5.435 \cdot 74 = 402.2 \text{ г}$$

Таким образом, венская известь кроме CaO содержит $521.7 - 304.36 = 217.3$ г, вероятно оксида, который не реагирует с водой, т.к. белый кристаллический продукт помимо гашеной извести содержит $619.5 - 402.2 = 217.3$ г другого вещества.

Предположим, что в состав минерала X, наряду с карбонатом кальция входит карбонат другого металла. Тогда из 456.5 г карбоната металла образуется 217.3 г оксида.

$$\nu(\text{CO}_2) = (456.5 - 217.3) / 44 = 5.436 \text{ моль}$$

Тогда $M(\text{MCO}_3 \text{ или } \text{M}_2\text{CO}_3) = 456.5/5.436 = 84 \text{ г/моль}$, что соответствует MgCO₃.

Значит формула минерала X - CaCO₃·MgCO₃ – это **доломит**,

Y - CaSO₄·2H₂O – **гипс**.

Венская известь содержит CaO и MgO, найдем её состав:

$$m(\text{CaO}) = 304.4 \text{ г}$$

$$m(\text{MgO}) = 217.3 \text{ г}$$

Состав венской извести:

$$\omega\%(\text{CaO}) = 58.3\%; \omega\%(\text{MgO}) = 41.7\%$$

Уравнение реакции с соляной кислотой:



$$\nu(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3) = 1/184 = 5.435 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{HCl}) = 4 \cdot \nu(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3) = 21.74 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{HCl}) = 21.74 \cdot 36.5 = 0.7935 \text{ г}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = 0.7935/0.2 = 3.968 \text{ г}$$

$$V(\text{HCl}) = 3.968/1.1 = 3.61 \text{ мл}$$

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Установление правильного состава венской извести | 4 балла |
| 2. Определение формул X и Y по 4 балла,
тривиальные названия X и Y по 2 балла | 12 баллов |
| 3. Уравнение реакции минерала X с соляной кислотой – 1 балл,
Расчет минимального объема раствора HCl – 3 балла | 4 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Задача 9-2 (автор: Кузнецов Д.В.)

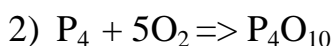
1. Уголь используют в промышленности в качестве восстановителя. В реакции также участвуют оксид кремния и фосфат кальция. Гипотетически элементом **X** могут быть кальций, фосфор и кремний. Однако кальций не может вступать в указанных условиях в реакцию диспропорционирования (**р-ция 4**). Указание, что соль **Д** является сильным восстановителем, образование **Л** в недостатке хлора указывает на устойчивость соединений в промежуточных степенях окисления (с.о.), что не характерно для кремния. Таким образом, элемент **X** – это фосфор.

Для фосфора известно несколько аллотропных модификаций устойчивых при невысоких давлениях: белый фосфор, который имеет молекулярное строение, а также красный и черный, имеющие полимерное строение.

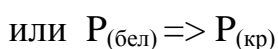
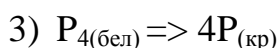
В условиях реакции восстановления углем образуется пары фосфора и из паров осаждаются молекулярный белый фосфор P_4 :



В избытке кислорода фосфор сгорает до высшего оксида:



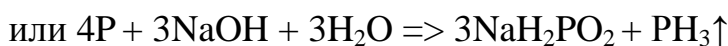
При нагревании белый фосфор переходит в красный, имеющий полимерное строение:



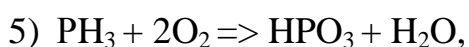
Взаимодействие с водой приводит к диспропорционированию. Из 0.25 г фосфора образуется 45.2 мл фосфина.

$$v(P) = 0.25 / 31 = 0.00807 \text{ моль}; v(PH_3) = 0.0452 / 22.4 = 0.00202 \text{ моль.}$$

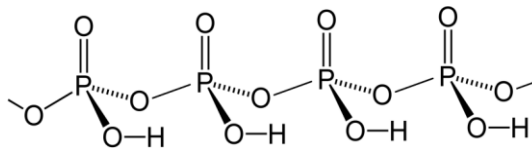
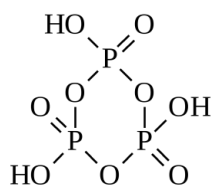
Т.е. из 4 моль фосфора образуется 1 моль фосфина, с.о. фосфора в фосфине «-3», значит в соли Д фосфор находится в с.о. «+1». Соль Д - гипофосфит натрия, её состав можно установить по доле воды в кристаллогидрате (см. ниже):



При горении фосфина фосфор окисляется до высшей с.о. «+5», которой соответствует образующаяся при недостатке воды метафосфорная кислота:



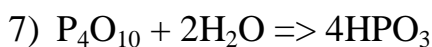
Метафосфорная кислота имеет циклическое или полимерное строение:



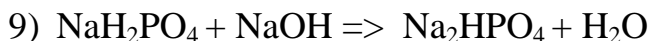
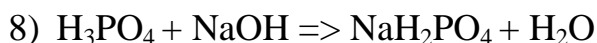
она способна реагировать с избытком воды. Для протекания реакции гидролиза требуется кислая среда, т.к. ионы H^+ катализируют этот процесс:



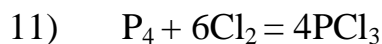
При гидролизе P_4O_{10} на воздухе образуется метафосфорная кислота:



Реакция нейтрализации фосфорной кислоты протекает в соответствии с основностью в три ступени:



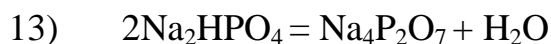
Для фосфора известно два хлорида PCl_5 и PCl_3 . В недостатке хлора происходит окисление фосфора только до степени окисления +3:

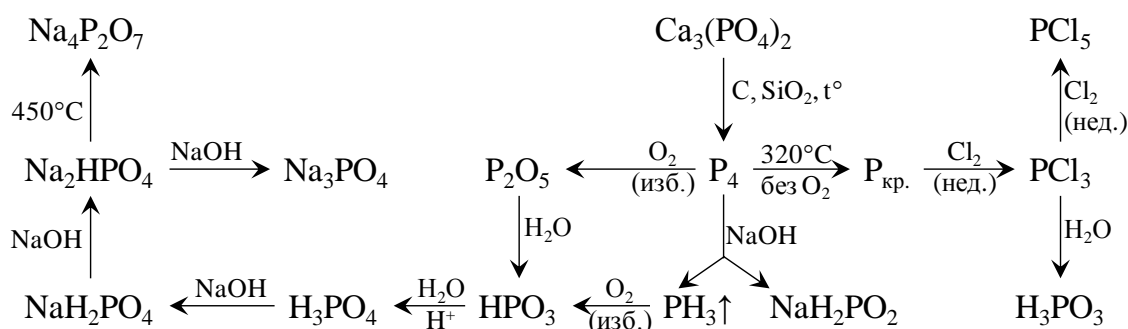


Хлорид фосфора (III) легко гидролизуется водой:



В соли **И** фосфор находится в высшей степени окисления, следовательно диспропорционирование невозможно, а высокая температура в условиях пиролиза необходима для удаления воды:





2. Если соль Д определена верно, состав кристаллогидрата выводится легко:

$$M(\text{NaH}_2\text{PO}_2) = 88 \text{ г/моль. } 18 / (88 + 18x) = 0.1698 ,$$

$$\text{откуда } x = 1 \Rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

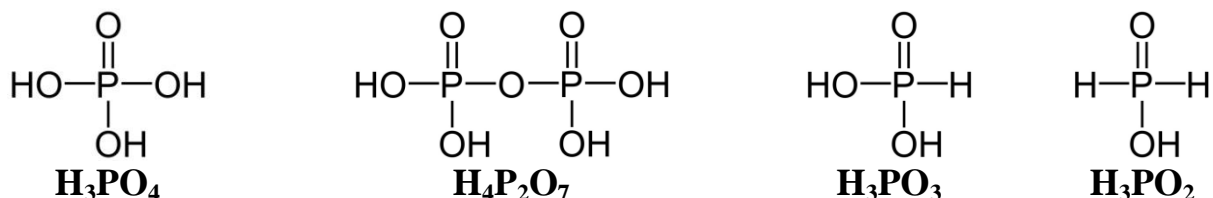
В противном случае данные о потере массы можно использовать для определения состава Д, предположив, что в состав кристаллогидрата входит x молекул воды можно вычислить его молярную массу:

$$M(\text{Д} \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot x / 0.1698$$

x	$M(\text{Д} \cdot x\text{H}_2\text{O})$, г/моль	$M(\text{Д})$, г/моль
1	106	88
2	212	176

В состав Д должны входить фосфор и натрий, также могут входить кислород и водород. После вычитания массы кислорода натрия и фосфора из 88 г/моль: $88 - 16 - 31 - 23 = 18$, что соответствует ещё одному атому кислорода и двум атомам водорода, таким образом, получаем состав NaH_2PO_2 .

3. Структурные формулы кислот:



Основность кислоты в данном случае определяется не просто количеством атомов водорода в формуле, а числом атомов водорода способных к диссоциации в водном растворе. Таковыми являются атомы Н связанные с электроотрицательным кислородом. Электроотрицательность фосфора значительно меньше, чем кислорода, связь Н-Р менее полярна, чем Н-О, а

значит атомы водорода связанные с фосфором не способны принимать участие в диссоциации. Основность кислот по порядку: 3, 4, 2, 1

Система оценивания:

1.	Элемент X	1 балл
	Вещества А – Н по 0.5 балла	6.5 балла
	Уравнения реакций по 0.5 балла	6.5 балла
2.	Состав кристаллогидрата	1 балл
3.	Структурные формулы кислот по 0.5 балла	2 балла
	Основность кислот по 0.5 балла	2 балла
	Обоснование основности	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Задача 9-3 (автор: Долженко В.Д.)

1. Из рисунка видно, что радиус атома X равен $\frac{1}{4}$ диагонали грани куба:

$$r(X) = \frac{1}{4} a\sqrt{2} = \frac{\sqrt{2}}{4} 4.0781 \text{ \AA} = 1.442 \text{ \AA}$$

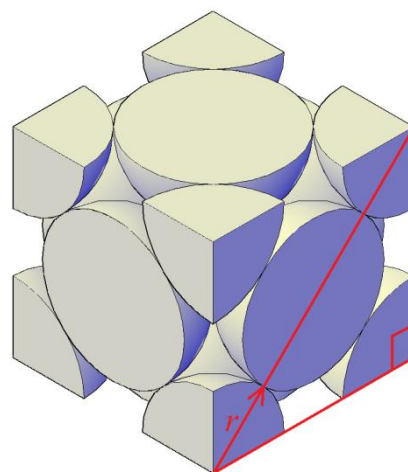
Атомы, расположенные в вершинах куба (8шт) принадлежат одновременно 8 ячейкам. А атомы, расположенные в центре граней (6 шт) только двум. Значит данной ячейке принадлежит:

$$\frac{1}{8} \cdot 8 \text{ шт} + \frac{1}{2} \cdot 6 \text{ шт} = 4 \text{ шт}$$

Масса одного атома равна $\frac{M_X}{N_A}$, где N_A – число Авагадро, а M_X – молярная масса X. Тогда масса элементарной ячейки $m = 4 \frac{M_X}{N_A}$, т.к. в ней содержится 4 атома, а её объём $V = a^3$. Плотность вещества:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M_X}{N_A a^3} = \frac{4M_X}{6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} \cdot (4.0781 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3} = 0.09797 M_X = 19.30 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$M_X = \frac{19.30}{0.09797} = 197.0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$



Т.е. металл **X** – это **золото**. Кроме того, золото подходит под описание данное в условии: «желтый благородный металл».

2. Аналогично предыдущему, согласно рисунку в элементарной ячейке содержится один черный атом и $\frac{1}{8} \cdot 8 \text{ шт} = 1 \text{ шт}$ белых атомов, значит атомы **X** и **Y** содержатся в **Z** в соотношении 1 : 1. Плотность вещества:

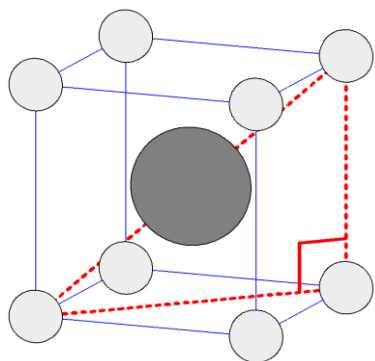
$$\rho = \frac{M_Z}{N_A a^3} = \frac{M_Z}{6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} \cdot (4.262 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3} = 0.02146 M_Z = 7.08 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$M_Z = \frac{7.08}{0.02146} = 329.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_Y = 329.9 - 197.0 = 132.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Т.е. металл **Y** – это **цезий**, а соединение **Z** – это **CsAu**. Кроме того, цезий подходит под описание данное в условии: «легкоплавкий активный металл золотистого цвета».

3. Т.к. в состав соединения входит самый активный металл, т.е. элемент, атом которого легче всего отдает электроны, логично предположить, что в соединении присутствуют катионы цезия и анионы золота, а т.к. у цезия единственный валентный электрон: $\text{Cs}^+ \text{Au}^-$, значит по аналогии с хлоридом натрия это соединение должно называться **аурид цезия**.



Расстояние между атомами Cs и Au равно $\frac{1}{2}$ большой диагонали куба (на рисунке атомы для наглядности уменьшены):

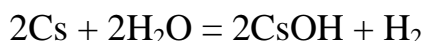
$$r(\text{CsAu}) = \frac{1}{2} a \sqrt{3} = \frac{\sqrt{3}}{2} 4.262 \text{ \AA} = 3.691 \text{ \AA}$$

радиус аниона больше радиуса незаряженного атома, а радиус катиона меньше, поэтому можно утверждать, что

$$r(\text{Au}^-) > 1.442 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Cs}^+) < (3.691\text{\AA} - 1.442\text{\AA}) = 2.249\text{\AA}$$

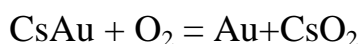
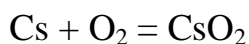
4. Цезий активный металл и реагирует с водой с выделением водорода:



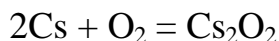
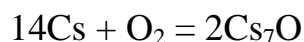
В CsAu цезий восстановительные свойства проявлять не может, но золото в нехарактерной для него степени окисления -1 будет выступать в качестве восстановителя:



Золото с кислородом не реагирует, а цезий и аурид цезия должны легко окисляться избытком кислорода:



В качестве третьей реакции можно записать взаимодействие цезия с недостатком кислорода, с образованием субоксида или пероксида:



Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Расчет радиуса X – 1 балл | 4 балла |
| Определение числа атомов в ячейке – 1 балл | |
| Расчет молярной массы X – 1 балл | |
| Определение X по описанию – 1 балл | |
| 2. Определение мольного отношения X:Y – 1 балл | 3 балла |
| Расчет молярной массы Y – 1 балл | |
| Определение Y по описанию – 1 балл | |
| 3. Определение степеней окисления с обоснованием – 2 балла | 3 балла |
| Идея, что катионы меньше атомов, а анионы больше – 1 балл | |
| 4. Уравнения реакций Cs и CsAu с водой по 2 балла | 10 баллов |
| Уравнения реакций Cs и CsAu с кислородом по 2 балла | |
| <i>Оцениваются 5 реакций, при наличии абсурдных реакций и верных, сначала оцениваются неверные</i> | |

ИТОГО 20 баллов

Задача 9-4 (автор: Пошехонов И.С.)

Пусть формула минерала **A** – $\text{Э}_x\text{O}_y$. По условию $\omega(\text{O}) = 30.0\%$, т.е. на неизвестный элемент приходится $\omega(\text{Э}) = 100 - 30 = 70\%$. Тогда соотношение числа атомов будет следующим:

$$x : y = \frac{70}{M(\text{Э})} : \frac{30}{M(\text{O})} = \frac{70}{M(\text{Э})} : 1.875 = \frac{37.33}{M(\text{Э})} : 1 = \frac{112}{M(\text{Э})} : 3$$

Отношение $\frac{112}{M(\text{Э})}$ должно быть натуральным числом, тогда $M(\text{Э}) = 112 / n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$

n	1	2	3	4
M(Э)	112	56	37.33	28

Химическому смыслу удовлетворяет единственный вариант $n = 2$, $M(\text{Э}) = 56$ г/моль, т.е. неизвестный элемент – железо, минерал **A** – гематит Fe_2O_3 .

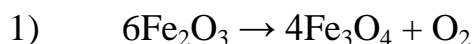
При нагревании оксида железа (III) может происходить только его разложение с выделением единственного газообразного вещества – кислорода, за счет чего увеличивается давление в системе. Объемом твердого вещества по сравнению с объемом воздуха можно пренебречь, поэтому $V_{\text{воздуха}} = V_{\text{сосуда}} = 1$ л. Поскольку давление увеличилось на 5.6 % (в 1.056 раза) по сравнению с первоначальным, то объем выделившегося кислорода $V(\text{O}_2) = 1.056 - 1 = 0.056$ л. Его количество и масса соответственно:

$$v(\text{O}_2) = \frac{0.056}{22.4} = 0.025 \text{ моль}; \quad m(\text{O}_2) = 0.025 \cdot 32 = 0.08 \text{ г}$$

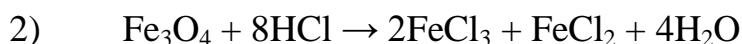
Масса кислорода в исходном Fe_2O_3 $m(\text{O}) = 0.3 \cdot 2.4 = 0.72$ г. Следовательно, выделился не весь кислород, а вещество **B** представляет собой другой оксид железа, в котором $m(\text{Fe}) = 0.7 \cdot 2.4 = 1.68$ г; $m(\text{O}) = 0.72 - 0.08 = 0.64$ г. Пусть формула вещества **B** – Fe_xO_y , тогда:

$$x : y = \frac{1.68}{56} : \frac{0.64}{16} = 0.03 : 0.04 = 3 : 4$$

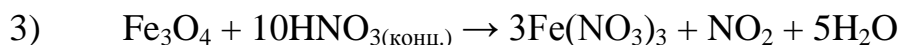
Таким образом, вещество **B** представляет собой смешанный оксид железа Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$):



Соляная кислота – не окислитель, при взаимодействии со смешанным оксидом будет давать смесь солей двух- и трехвалентного железа:



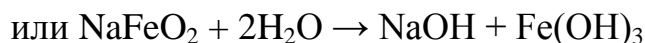
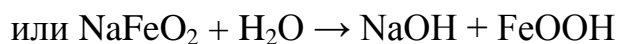
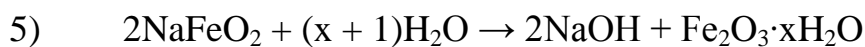
Концентрированная азотная кислота – сильный окислитель, следовательно, она будет переводить все железо в трехвалентное состояние:



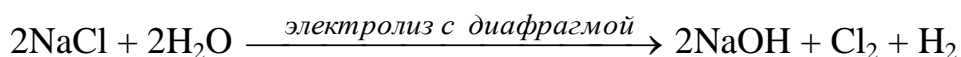
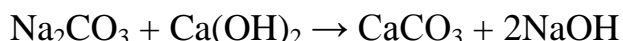
Сплавление гематита с кальцинированной содой (карбонат натрия) приводит к образованию феррита натрия и углекислого газа:



далее феррит натрия гидролизуется водой:



Эта последовательность реакций положена в основу ферритного способа производства гидроксида натрия **NaOH** (соединение **С**). **Одно из преимуществ** данного метода заключается в том, что осадок гидратированного оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ после отделения его из раствора, можно вновь использовать в процессе сплавления. Таким образом, не требуется дополнительный расход гематита. Существуют альтернативные способы получения гидроксида натрия, например, **известковый** и **электрохимический**:



При расчете максимально возможной массы гидроксида натрия, которую можно получить по ферритному способу следует использовать массу соды, т.к. уже было обозначено выше оксид железа (III) может быть регенерирован и использован повторно:

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 88 / 106 = 0.83 \text{ моль}$$

$$v(\text{NaOH}) = 0.83 \cdot 2 = 1.66 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = 1.66 \cdot 40 = 66.4 \text{ г}$$

Система оценивания:

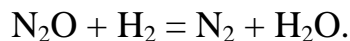
1.	Формула минерала A и его название по 1 баллу	2 балла
2.	Формула соединения B – 1 балл Расчет - 1 балл	2 балла
3.	Уравнения реакций 1 – 5 по 2 балла	10 баллов
4.	Преимущество ферритного способа – 1 балл Известковый и электрохимический способы – по 1 баллу	3 балла
5.	Формула соединения C	1 балл
6.	Расчет максимальной массы C с обоснованием	2 балла
ИТОГО:		20 баллов

Задача 9-5 (автор: Ерёмин В.В.)

1. Начнем с анализа продуктов. В состав воздуха входят в заметных количествах пять веществ – N_2 , O_2 , Ar , H_2O и CO_2 . Из них только H_2O имеет молярную массу меньше, чем $11.5 \cdot 2 = 23$ г/моль. Следовательно, один из продуктов – H_2O (газ при температуре $200^\circ C$).

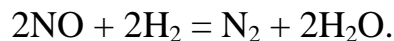
Молярная масса второй смеси – 16 г/моль. Легче – только H_2 и He , поэтому одно из веществ **B** или **B** – это H_2 . Вещество **B** входит в состав двух самых легких смесей, поэтому можно предположить, что **B** – H_2 .

Стехиометрическое соотношение в каждой реакции неизвестно. Предположим, что в первой реакции оно – простейшее, 1 : 1, тогда $M(A) + M(B) = 23 \cdot 2 = 46$ г/моль, откуда $M(A) = 44$ г/моль, это – CO_2 или N_2O . Но CO_2 в реакциях с водородом не дает двух веществ, входящих в состав воздуха, поэтому **A** – N_2O . В реакции количество молей не меняется:



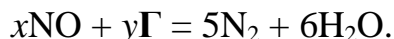
Продукты, входящие в состав воздуха, – азот и вода.

В реакции **B** + **B** образуется смесь N_2 и H_2O , имеющая среднюю молярную массу $10.67 \cdot 2 = 21.34$ г/моль. Этой молярной массе соответствует молярное соотношение $N_2 : H_2O = 1 : 2$. Отсюда находим уравнение реакции:

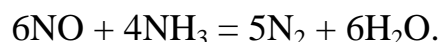


Вещество **В** – NO. Проверяем относительную плотность исходной смеси:
 $D_{H_2}(NO, H_2) = (0.5 \cdot 30 + 0.5 \cdot 2) / 2 = 8$, всё верно.

Рассмотрим реакцию **В** + **Г**. $M_{cp}(N_2, H_2O) = 11.27 \cdot 2 = 22.54$ г/моль. Мольное соотношение $N_2 : H_2O = (22.54 - 18) : (28 - 22.54) = 5 : 6$.



Если **Г** не содержит кислорода, то $x = 6$, тогда в **Г** на $10 - 6 = 4$ атома N приходится 12 атомов H, следовательно **Г** – NH₃. Уравнение реакции:

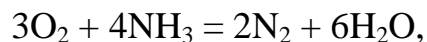


Проверяем относительную плотность исходной смеси: $D_{H_2}(NO, NH_3) = (0.6 \cdot 30 + 0.4 \cdot 17) / 2 = 12.4$, все верно.

Итак, **А** – N₂O, **Б** – H₂, **В** – NO, **Г** – NH₃.

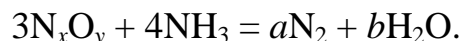
Примечание: Возможны и другие рассуждения, которые приводят к правильному ответу, поскольку в таблице имеется достаточно данных. Главное, чтобы ответ был подтверждён расчётами.

2. В соотношении 3 : 4 с аммиаком реагирует кислород:



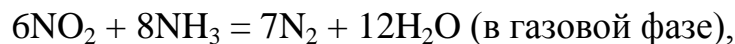
однако в водном растворе эти газы не образуют две соли.

Пусть вещество **Е** содержит кислород и азот:



Из материального баланса по водороду следует $b = 6$, следовательно $3y = 6$, $y = 2$. Вещество **Е** – NO₂.

Уравнения реакций:



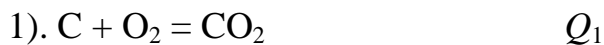
Система оценивания

1. Каждое из 4-х веществ и каждое из 3-х уравнений – по 2 балла. Если расчётов нет, то за вещества – 0 баллов, за реакции всё равно по 2 балла. **14 баллов**
2. Вещество **Е** – 2 балла, 2 уравнения реакций – по 2 балла. **6 баллов**

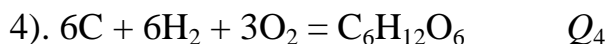
ИТОГО: 20 баллов

Задача 9-6 (автор: Каргов С.И.)

1. Нужно измерить теплоты сгорания углерода, водорода и глюкозы:



Реакция образования глюкозы



получается комбинацией этих трёх реакций:

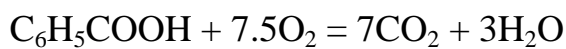
$$(4) = 6 \cdot (1) + 6 \cdot (2) - (3).$$

Соответственно, теплота образования глюкозы будет равна

$$Q_4 = 6 \cdot Q_1 + 6 \cdot Q_2 - Q_3.$$

2.

а). Уравнение сгорания бензойной кислоты:



или



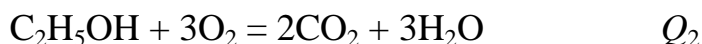
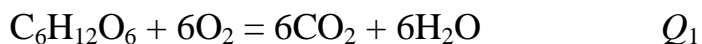
Количество бензойной кислоты:

$$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{0.976 \text{ г}}{122 \text{ г/моль}} = 0.008 \text{ моль.}$$

Теплоёмкость калориметра:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{0.008 \text{ моль} \cdot 3230 \text{ кДж/моль}}{3.69 \text{ К}} = 7.00 \text{ кДж/К.}$$

б). Уравнения сгорания глюкозы и этанола:



Количество глюкозы:

$$v_1 = \frac{1.35 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} = 0.0075 \text{ моль.}$$

Теплота сгорания глюкозы:

$$Q_1 = \frac{C \cdot \Delta T_1}{\nu_1} = \frac{7.00 \text{ кДж/К} \cdot 3.00 \text{ К}}{0.0075 \text{ моль}} = 2800 \text{ кДж/моль.}$$

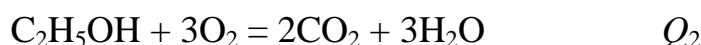
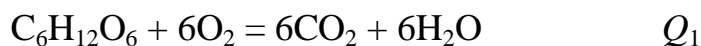
Количество этанола:

$$\nu_2 = \frac{0.644 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 0.014 \text{ моль.}$$

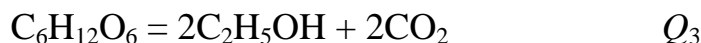
Теплота сгорания этанола:

$$Q_2 = \frac{C \cdot \Delta T_2}{\nu_2} = \frac{7.00 \text{ кДж/К} \cdot 2.74 \text{ К}}{0.014 \text{ моль}} = 1370 \text{ кДж/моль.}$$

в). Комбинацией реакций сгорания глюкозы и этанола



реакцию спиртового брожения глюкозы



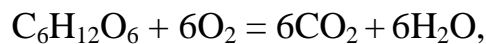
получаем следующим образом:

$$(3) = (1) - 2 \cdot (2).$$

Соответственно, тепловой эффект этой реакции будет равен

$$Q_3 = Q_1 - 2 \cdot Q_2 = 2800 - 2 \cdot 1370 = 60 \text{ кДж/моль.}$$

3. Реакция, описывающая процесс фотосинтеза, представляет собой реакцию, обратную реакции сгорания глюкозы:



поэтому её тепловой эффект будет равен тепловому эффекту реакции сгорания глюкозы с обратным знаком:

$$Q(\text{фотосинтеза}) = -Q(\text{сгорания глюкозы}) = -2800 \text{ кДж/моль.}$$

Система оценивания

1. Выбор реакций для измерения – **2 балла** **4 балла**
Выражение искомого теплового эффекта через тепловые эффекты этих реакций – **2 балла**
2. а). Уравнение сгорания бензойной кислоты – **1 балл** **14 баллов**
Количество бензойной кислоты – **1 балл**
Теплоёмкость калориметра – **2 балла**
б). Уравнения сгорания глюкозы и этанола – по **1 баллу**
Количества глюкозы и этанола – по **1 баллу**
Теплоты сгорания глюкозы и этанола – по **1 баллу**
в). Выражение Q_3 через Q_1 и Q_2 – **2 балла**
Численное значение Q_3 – **2 балла**.
3. Идея о том, что $Q(\text{фотосинтеза}) = -Q(\text{сгорания глюкозы})$ **2 балла**
– **1 балл**
Численное значение, взятое из расчета в п. 2 – **1 балл** (даже если оно неверно рассчитано в п. 2)

ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

В задание теоретического тура входит 6 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются, то есть за теоретический тур можно получить максимум 100 баллов.

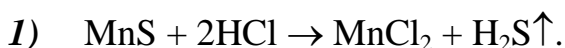
Задача 10-1 (авторы: Ильин М.А., Ельцов И.В.)

1-2. Можно предположить, что газ **В**, имеющий запах тухлых яиц – сероводород. Тогда, поскольку этот газ выделяется при взаимодействии **А** с раствором соляной кислоты, вероятно бинарное соединение **А** сульфид металла **М**. Обозначим формулу **А** в виде MS_x , а атомную массу металла **М** – m а.е.м. Тогда:

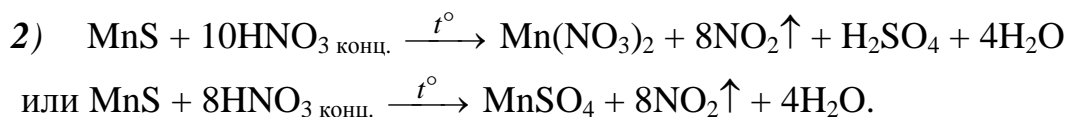
$$\omega(\text{M}) = \frac{m}{m + 32.07n} = 0.6315 \Rightarrow m = 0.6315m + 20.25n \Rightarrow \\ 0.3685m = 20.25n \Rightarrow m = 54.95n.$$

Перебирая целочисленные значения n , приходим к единственному разумному варианту при $n = 1$: **М** - Mn, а **А** – MnS.

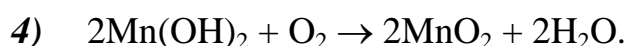
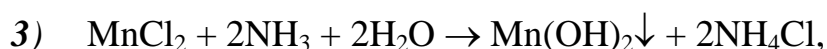
При взаимодействии MnS с раствором соляной кислоты образуется практически бесцветный раствор MnCl_2 (**Б**) и выделяется H_2S (**В**):



Если MnS обработать концентрированной азотной кислотой при нагревании будет наблюдаться выделение бурого газа NO_2 (**Г**):

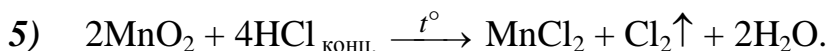


При добавлении водного раствора аммиака к раствору MnCl_2 образуется студнеобразный светло-розовый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (**Д**), который на воздухе постепенно превращается в MnO_2 (**Е**):

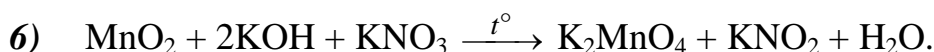


(вначале при окислении образуется $MnO(OH)$, который затем превращается в оксид MnO_2)

При взаимодействии MnO_2 с концентрированной соляной кислотой при нагревании выделяется желто-зеленый газ Cl_2 (Ж):



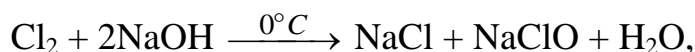
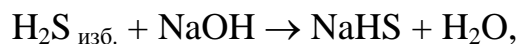
Если твердый MnO_2 сплавить с гидроксидом калия в присутствии нитрата калия (так называемая щелочная окислительная плавка) образуется K_2MnO_4 (З), водный раствор которого имеет зеленую окраску:



Манганаты устойчивы только в сильнощелочных растворах, при разбавлении водой они диспропорционируют с образованием MnO_2 и растворов перманганатов, т.е. И – $KMnO_4$:



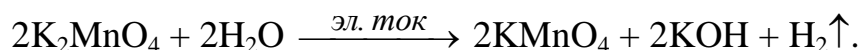
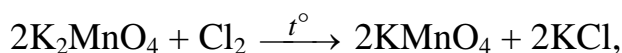
3. При взаимодействии сероводорода, диоксида азота и хлора с растворами щелочей в зависимости от условий проведения реакций (соотношение реагентов и температура) возможно протекание следующих реакций:



4. Уравнение реакции термического разложения твердого перманганата калия:



5. Уравнения реакций, соответствующих описанным способам получения $KMnO_4$:



Система оценивания:

- | | |
|--|---------------------|
| 1. Состав соединения А (с расчетами)
(без расчетов ответ оценивается 0,5 балла) | 1 балл |
| 2. Формулы соединений Б – И по 0.5 балла
Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу | 4 балла
7 баллов |
| 3. Уравнения пяти возможных реакций по 1 баллу | 5 баллов |
| 4. Уравнение реакции термоллиза | 1 балл |
| 5. Два уравнения реакций получения KMnO_4 по 1 баллу | 2 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 10-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Поскольку дано, что С – двухосновная кислота, запишем, что

$$C_C V_C = \frac{1}{2} C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$$

$$C_C = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{2 V_C} = \frac{0,0700 \text{M} \cdot 0,0197 \text{л}}{2 \cdot 0,02 \text{л}} = 0,0345 \text{M}.$$

Теперь рассчитаем молярную массу:

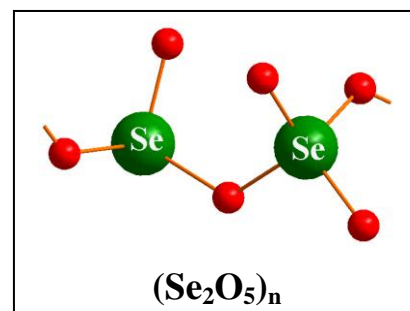
$$M_r = 1 \text{г} \cdot \frac{1 \text{л}}{0,2 \text{л}} \cdot \frac{1}{0,0345 \text{M}} = 145 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Так как кислота двухосновная, молярная масса аниона составляет 143 г/моль. Запишем состав аниона как ЭO_x^{2-} , тогда для различных x :

x	$M(\text{Э})$
2	111
3	95 (Mo)
4	79 (Se)
5	63 (Cu)

Медь не подходит, т.к. для неё степень окисления +8 невозможна. С образуется при окислении перекисью водорода, что также исключает возможность образования Mo^{IV} . Лучше всего подходит Se, значит С – это

H_2SeO_4 . При обработке **C** оксидом фосфора (V), сильным обезвоживающим реагентом, образуется ангидрид селеновой кислоты **F** = SeO_3 .



В реакции **B** → **G** потеря массы составляет 14.42%, если предположить, что **B** и **G** это оксиды,

то потеря массы связана с кислородом, т.е. молярная масса **B** равна $\frac{16 \text{ г/моль}}{0.1442} = 110.96 \text{ г/моль}$, что соответствует составу SeO_2 , тогда **G** – это SeO , а **E** – H_2SeO_3 .

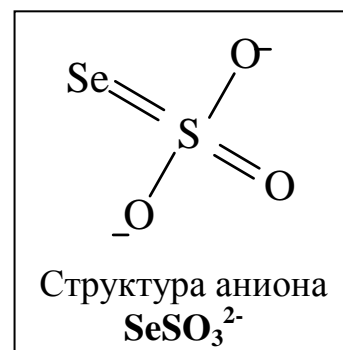
Вычислим молярные отношения, в которых реагируют SeO_2 и SeO_3 :

$$\frac{1 \text{ г}}{110.96 \text{ г/моль}} : \frac{1.144 \text{ г}}{126.96 \text{ г/моль}} = 1 : 1$$

Таким образом, **H** – это $\text{SeO}_2 + \text{SeO}_3 = \text{Se}_2\text{O}_5$. Строение Se_2O_5 изображено на рисунке¹.

Определим состав **D**. В исходных веществах содержатся элементы H, O, Se и Au. Если в формулу **D** входит 1 атом золота, то $M(\text{D}) = \frac{196.966}{0.4981} = 395.43 \text{ г/моль}$, следовательно, число атомов селена равно $\frac{395.43 \cdot 0.2995}{78.96} = 1.5$, значит, состав **D** может быть выражен формулой $\text{Au}_2\text{H}_x\text{Se}_3\text{O}_y$.

Т.к. на формульную единицу приходится 2 атома золота $M(\text{D}) = 790.86 \text{ г/моль}$. Из них на селен и золото приходится: $196.966 \cdot 2 + 78.96 \cdot 3 = 630.82 \text{ г/моль}$, т.е. на остальные элементы приходится $790.86 \text{ г/моль} - 630.82 \text{ г/моль} = 160.05 \text{ г/моль}$, что соответствует 10 атомам кислорода, поэтому **D** – $\text{Au}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ или $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2\text{SeO}_4^2$.



¹ Žák, Z. // Z. anorg. allg. Chem., (1980) Bd. 460, pp. 81–85, doi:10.1002/zaac.19804600108

² M.S. Wickleder, O. Büchner, C. Wickleder, Sh. Sheik, G. Brunklaus, H. Eckert // Inorg. Chem., (2004) V.43, Pp. 5860-5864, doi: 10.1021/ic049270z

Вещество **I** состоит из четырех элементов, судя по исходным веществам – это Na, S, Se и O, причем молярная масса $M(I) = 78.96 / 0.3852 = 204.98$, что соответствует формуле Na_2SeSO_3 .

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Se	SeO_2	H_2SeO_4	$\text{Au}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ или $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2\text{SeO}_4$	H_2SeO_3	SeO_3	SeO	Se_2O_5	Na_2SeSO_3

2. Уравнения реакций:

- 1) $2\text{Se} + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{SeO}_2$;
- 2) $2\text{SeO}_2 \rightarrow 2\text{SeO} + \text{O}_2\uparrow$;
- 3) $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$;
- 4) $\text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$;
- 5) $2\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{Se} \rightarrow 3\text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4$;
- 7) $2\text{Au} + 4\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{Au}_2\text{Se}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 8) $2\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow 2\text{SeO}_3 + 4\text{HPO}_3$;
- 9) $4\text{SeO}_3 \rightarrow 2\text{Se}_2\text{O}_5 + \text{O}_2\uparrow$;
- 10) $\text{SeO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2\uparrow$;
- 11) $\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4$
- 12) $\text{Se} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SeSO}_3$

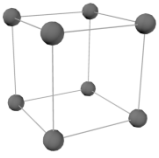
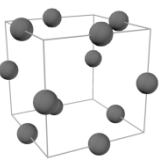
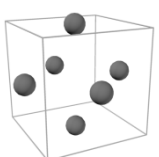
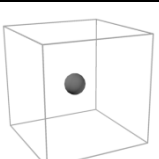
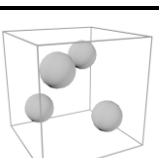
Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Элемент X – 0.5 балла | 8 баллов |
| Вещества A – I по 0.5 балла | |
| Расчет состава B, C, D, G, H, I по 0.5 балла | |
| <u>Структуры веществ не оцениваются</u> | |
| 2. Уравнения реакций [1-12] по 1 баллу | 12 баллов |
| | <u>ИТОГО:</u> 20 баллов |

Задача 10-3 (авторы: Кузнецов Д.В., Долженко В.Д.)

Металл **Y** трехвалентный, из состава минерала $X_3Y_2Si_6O_{18}$ следует, что **X** – двухвалентный.

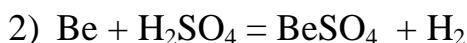
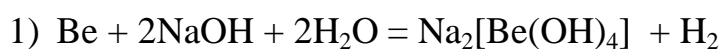
Это также можно заключить из состава карбида **X** в соответствии со структурой, изображенной на рисунке. Действительно в элементарной ячейке присутствует 4 типа атомов **X**, которые расположены а) в вершинах куба; б) в центре рёбер куба; в) в центре граней куба; г) в центре куба. Все они в различной степени принадлежат данной ячейке, так атом, расположенный в центре куба полностью принадлежит данной ячейке, атомы, расположенные на гранях принадлежат двум, на ребрах – четырём, а в вершинах – восьми ячейкам одновременно. При этом атомы углерода находятся внутри ячейки, а значит, принадлежат только ей.

Расположение в ячейке	Описание	Кол-во	Доля в ячейке	Принадлежит ячейке
	В вершинах	8	1/8	1
	В центрах рёбер	12	1/4	3
	В центрах граней	6	1/2	3
	В центре	1	1	1
	Внутри	4	1	4

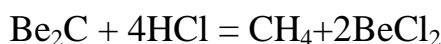
Таким образом, на ячейку приходится $(1+3+3+1=8)$ атомов **X** и 4 атома углерода, что соответствует формуле $\mathbf{X}_2\mathbf{C}$.

Диагональное сходство наиболее характерно для элементов начала первого и второго периода. Валентность **Y** равна трем, а **X** – двум, что соответствует **X** = Be (бериллий), **Y** = Al (алюминий), проявляющим амфотерные свойства.

1. Уравнения реакций Be с H_2SO_4 и NaOH:



2. Уравнения реакций карбида Be с раствором HCl:



3. Первое название – «глиций» от греческого γλυκύς гликос — сладкий, названия вещества *глицерин* и растения *глициния* происходят от того же корня.

4. Минерал $\mathbf{X}_3\mathbf{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ называется бериллом, а драгоценные камни – это изумруд, аквамарин, гелиодор, воробьевит.

5. Белый осадок, образующийся при добавлении аммиака к растворам солей бериллия – это $\text{Be}(\text{OH})_2$ (вещество **A**). **C** образуется при взаимодействии гидроксида бериллия с KHCO_3 , значит, он может содержать в своем составе следующие элементы: C, O, K, Be, H.

Вещество **C** при 120°C , вероятно, теряет воду. При нагревании до 500°C происходит выделение CO_2 (газ **F**), т.к. получают данное вещество по реакции с гидрокарбонатом калия.

Рассчитаем молярную массу вещества **E**.

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{48.6 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 2.17 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Если $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\mathbf{E})$, то $M(\mathbf{E}) = \frac{0.3 \text{ г}}{2.17 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 138.25 \text{ г/моль}$, что соответствует K_2CO_3 .

Масса H_2O составляет 16.32%, при составе $\mathbf{C} = \mathbf{B} \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

$$M(C) = \frac{x \cdot 18^2 / \text{моль}}{0.1632} = x \cdot$$

$$110.294^2 / \text{моль}.$$

Масса выделившегося при нагревании до 500°C CO₂ составляет 17.08%, предполагая, что на формульную единицу выделяется n молекул CO₂,

$$M(C) = \frac{n \cdot 44^2 / \text{моль}}{0.1708} = n \cdot 257.611^2 / \text{моль}$$

$$x \cdot 110.294 = n \cdot 257.611$$

$$\frac{x}{n} = \frac{257.611}{110.294} = 2.33 = \frac{7}{3}$$

Тогда $M(C) = 7 \cdot 110.294 = 772 \text{ г/моль}$, причем при разложении 1 моль C, образуется смесь D и K₂CO₃ массой 514 г. Доля K₂CO₃ составляет 80.56%, следовательно,

$$m(D) = 514 \cdot (1 - 0.8056) = 99.92 \text{ г}$$

При разложении соединений бериллия образуется оксид состава BeO.

Таким образом, на 1 моль C приходится $\frac{99.92 \text{ г}}{25 \text{ г/моль}} \approx 4$ моль BeO,

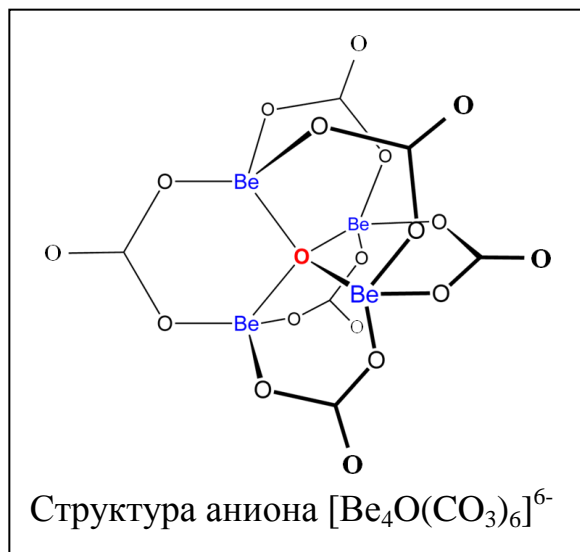
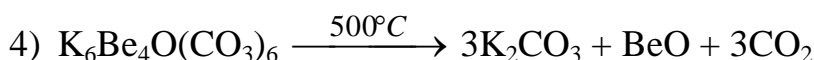
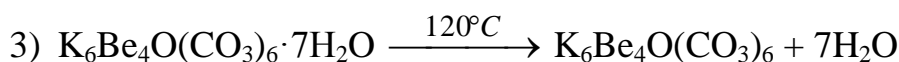
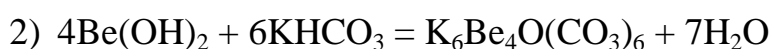
$\frac{0.8056 \cdot 514 \text{ г/моль}}{138.2 \text{ г/моль}} \approx 3$ моль K₂CO₃ и как ранее было установлено 3 моль CO₂ и

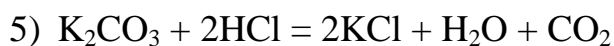
7 моль H₂O.

Состав C может быть выражен следующей формулой: K₆Be₄O(CO₃)₆·7H₂O.

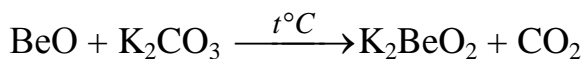
А	В	С	D	E	F
Be(OH) ₂	K ₆ Be ₄ O(CO ₃) ₆	K ₆ Be ₄ O(CO ₃) ₆ ·7H ₂ O	BeO	K ₂ CO ₃	CO ₂

Уравнения реакций:

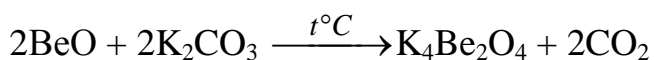




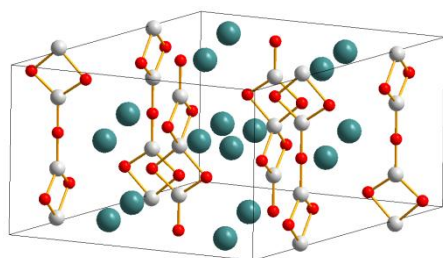
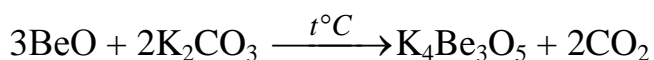
В силу амфотерности бериллия при взаимодействии с карбонатом калия образуется бериллат калия:



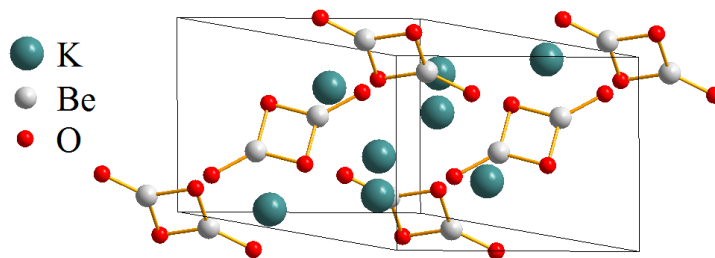
или



или



Структура $\text{K}_4\text{Be}_3\text{O}_5$ ³



Структура $\text{K}_4\text{Be}_2\text{O}_4$ ⁴

Система оценивания:

1	Металлы X и Y по 1 баллу	2 балла
2	Уравнения реакций X с H_2SO_4 и NaOH по 1 баллу	2 балла
3	Уравнение реакции Be_2C с HCl, если состав карбида указан неверно – 0 баллов	1 балл
4	Историческое название бериллия	1 балл
5	Любое верное название драгоценного камня	1 балл
6	Состав веществ А - F по 0.5 балла	3 балла
6	Расчет состава B, C, D, E по 1 баллу	4 балла
7	Уравнения реакций 1 - 5 по 1 баллу	5 баллов
8	Реакция между D и E	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

³ Schuldt, D. and Hoppe, R. *Ein neues Oxoberyllat: $\text{K}_4[\text{Be}_3\text{O}_5]$* // Z. anorg. allg. Chem., (1990) Bd. 591, S. 199–208. doi:10.1002/zaac.19905910124

⁴ Kastner P., Hoppe R.: *Das erste Oxoberyllat mit Inselstruktur: $\text{K}_4[\text{Be}_2\text{O}_4]$* // Naturwissenschaften (1974) Bd. 61, S. 79. doi: 10.1007/BF00596202

Задача 10-4 (авторы: Романов А.С., Сальников О.Г.)

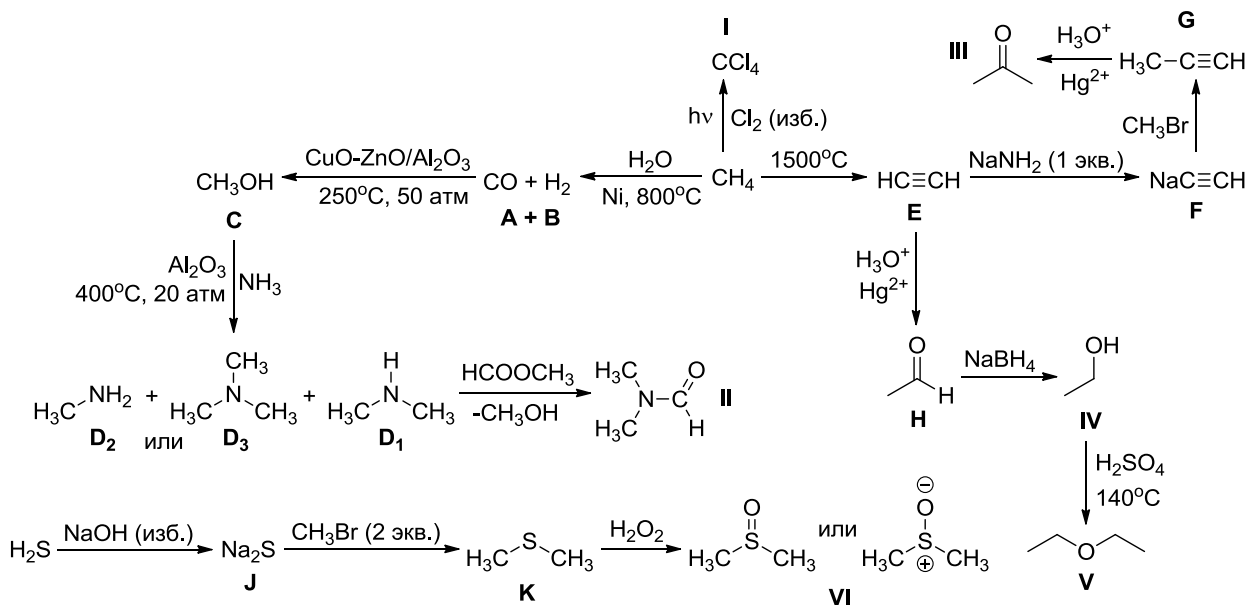
1-2. Получение растворителя **I** – это хлорирование метана при облучении. По содержанию углерода можно рассчитать молярную массу $M(\mathbf{I}) = 12/0,078 = 153,8$ г/моль, что соответствует $\mathbf{I} = \text{CCl}_4$.

Первая реакция в синтезе растворителя **II** представляет собой промышленный процесс получения синтез-газа – смеси CO и H_2 (вещества **A** и **B**; засчитываются оба возможных варианта $\mathbf{A} = \text{CO}$, $\mathbf{B} = \text{H}_2$ и $\mathbf{A} = \text{H}_2$, $\mathbf{B} = \text{CO}$). Далее при пропускании синтез-газа над оксидным катализатором $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ образуется метанол **C**, являющийся одним из основных продуктов, получаемых из синтез-газа. Судя по брутто-формуле **II**, вещество **D₁** должно содержать в своей структуре один атом азота. Тогда его молярная масса $M(\mathbf{D}_1) = 14/0,311 = 45$ г/моль. На остальные возможные элементы, кроме азота, приходится $45 - 14 = 31$ г/моль. Тогда возможные варианты брутто-формулы **D₁** – CH_3NO или $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, возможные структурные формулы – $\text{CH}_3\text{-N=O}$, $\text{NH}_2\text{-CH=O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ или $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Из приведённых вариантов только диметиламин можно получить при взаимодействии метанола с аммиаком. Таким образом, $\mathbf{D}_1 = (\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Логично предположить, что другими продуктами этой реакции могут быть метиламин CH_3NH_2 и триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (вещества **D₂** и **D₃**; засчитываются оба возможных варианта $\mathbf{D}_2 = \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\mathbf{D}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{N}$ и $\mathbf{D}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\mathbf{D}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2$), так как алкилирование аммиака крайне сложно провести селективно с образованием диметиламина. Наконец, при взаимодействии диметиламина с метиловым эфиром муравьиной кислоты получают широко используемый в органическом синтезе растворитель **II** – *N,N*-диметилформамид.

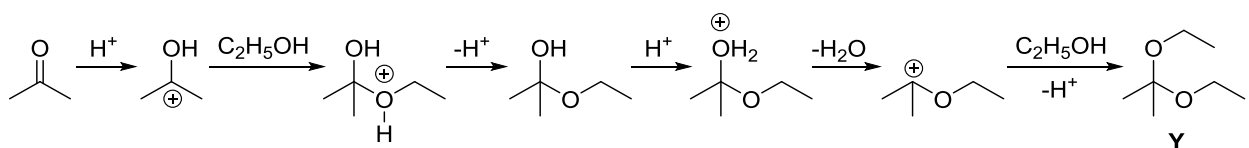
Схема синтеза растворителей **III–V** начинается с получения ацетилена ($\mathbf{E} = \text{C}_2\text{H}_2$) высокотемпературным пиролизом метана. Для синтеза растворителя **III** далее получают монозамещённую соль ацетилена **F** действием одного эквивалента амида натрия NaNH_2 , которую затем алкилируют метилбромидом. Полученный при этом пропин **G** вводят в реакцию Кучерова (гидратация

алкинов в кислой среде в присутствии солей ртути(II)), что приводит к образованию ацетона **III**. Гидратация ацетилена **E** по Кучерову позволяет получить ацетальдегид **H**. Далее **H** восстанавливают до этилового спирта **IV** с помощью боргидрида натрия. Нагревание **IV** с серной кислотой приводит к образованию диэтилового эфира **V** (другие возможные продукты взаимодействия этанола с серной кислотой не используются в качестве растворителей).

Для получения растворителя **VI** сероводород вводят в реакцию с избытком щёлочи, что приводит к образованию сульфида натрия **J** = Na₂S. При его взаимодействии с двумя эквивалентами метилбромида образуется диметилсульфид **K**, который далее окисляют пероксидом водорода до диметилсульфоксида **VI** (структуру продукта можно установить исходя из заданной в условии брутто-формулы).



3. Из представленных в задаче растворителей **I–VI** в присутствии кислотного катализатора реагировать между собой могут только этанол и ацетон с образованием соответствующего кетала **Y**:



Система оценивания:

- 1-2 По 1 баллу за каждое верно определенное вещество **18 баллов**
(в случае органических веществ – в виде структурных формул) 18 в-в × 1 балл
- 3 Правильный выбор пары растворителей – 1 балл. **2 балла**
Структурная формула продукта – 1 балл

ИТОГО: 20 баллов

Задача 10-5 (авторы: Каргов С.И., Ерёмин В.В.)

1. Количество CS_2 в растворе равно

$$\nu(\text{CS}_2) = \frac{68.4}{76} = 0.90 \text{ моль.}$$

По закону Рауля мольная доля CS_2 в растворе равна

$$x = \frac{P}{P^*} = \frac{345.6}{360} = 0.960,$$

С другой стороны, мольная доля CS_2 в растворе по определению равна

$$x(\text{CS}_2) = \frac{\nu(\text{CS}_2)}{\nu(\text{CS}_2) + \nu(\text{в-ва})},$$

или

$$0.960 = \frac{0.90}{0.90 + \nu(\text{в-ва})},$$

откуда $\nu(\text{в-ва}) = 0.0375$ моль. Молярная масса простого вещества:
 $M = 9.60 / 0.0375 = 256$ г/моль. Такой молярной массе соответствует **сера S_8** .

2. а). Обозначим давление пара чистого первого вещества P_1 , а второго – P_2 . Тогда, применяя закон Рауля к двум растворам, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} 714.8 = 0.2P_1 + 0.8P_2 \\ 1191.2 = 0.8P_1 + 0.2P_2 \end{cases}.$$

$P_1 = 1350$ Торр, $P_2 = 556$ Торр.

б). Возьмём x моль первого вещества и $(1-x)$ моль – второго. Чтобы раствор закипел, давление паров над ним должно быть равно атмосферному:

$$xP_1 + (1-x)P_2 = P_{\text{атм}},$$

$$1350x + 556(1-x) = 760,$$

откуда $x = 0.257$. Мольное соотношение веществ: $0.257 : (1 - 0.257) = 1 :$

2.89.

3. а). Глюкоза – вещество нелетучее, давления пара над раствором не создаёт. Если бы 20 % было мольной долей глюкозы, то мольная доля воды составила бы 80 % и давление над раствором было бы равно $17.54 \cdot 0.8 = 14.03$ Торр, что не соответствует условию. Следовательно, 20 % – **массовая доля** глюкозы.

б). Рассчитаем мольные доли хлорида натрия и воды в 5%-м растворе соли. Для этого возьмем 100 г раствора:

$$x(\text{NaCl}) = \frac{v(\text{NaCl})}{v(\text{NaCl}) + v(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{5}{58.5}}{\frac{5}{58.5} + \frac{95}{18}} = 0.016,$$

откуда $x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0.016 = 0.984$. Ожидаемое давление над раствором: $0.984 \cdot 17.54 = 17.26$ Торр. Экспериментальное значение меньше, следовательно мольная доля нелетучих частиц в растворе больше, чем 0.016. Это приводит к мысли об электролитической диссоциации NaCl:



Измеряя давление пара, можно определить число нелетучих частиц в растворе и определить степень диссоциации соли. Конкретный расчёт в этой задаче не требуется.

Система оценивания

1. Расчёт количества CS_2 – 1 балл **6 баллов**
Расчёт мольной доли CS_2 по закону Рауля – 1 балл
Расчёт количества простого вещества – 1 балл
Расчёт молярной массы простого вещества – 1 балл
Определение формулы вещества – 2 балла
2. а). Составление системы уравнений – 2 балла **8 баллов**
Нахождение давлений – 2 балла
б). Запись закона Рауля – 2 балла
Расчёт мольной доли – 1 балл
Расчёт отношения молей – 1 балл
3. а). Идея о том, что глюкоза не даёт пара – 1 балл **6 баллов**
Определение массовой доли с обоснованием – 2 балла
(ответ без обоснования – 0 баллов)
б). Расчёт ожидаемого давления и идея диссоциации – 2 балла
Указание на возможность определить степень диссоциации – 1 балл

ИТОГО: 20 баллов

Задача 10-6 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Найдём моляльность растворов A_1 и B_1 :

$$m(A_1) = \frac{\Delta T(A_1)}{K_f} = \frac{0,310}{1,86} = 0,167 \text{ моль на кг растворителя}$$

$$m(B_1) = \frac{\Delta T(B_1)}{K_f} = \frac{0,244}{1,86} = 0,131 \text{ моль на кг растворителя}$$

Значит, в 100 г воды (или в 0,1 кг) были растворены порции A_1 и B_1 , количество вещества в которых равно:

$$n(A_1) = 0,167 \cdot 0,1 = 0,0167 \text{ моль}$$

$$n(B_1) = 0,131 \cdot 0,1 = 0,0131 \text{ моль}$$

Найдём молярные массы A_1 и B_1 , исходя из того, что массы взятых веществ были равны 1 г:

$$M(A_1) = \frac{1 \text{ г}}{0,0167 \text{ моль}} = 60 \text{ г/моль}$$

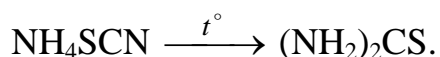
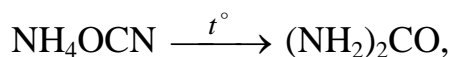
$$M(\text{Б}_1) = \frac{1 \text{ г}}{0,0131 \text{ моль}} = 76 \text{ г/моль}$$

2. Из небольшой молярной массы (60 г/моль и 76 г/моль на 8 атомов) видно, что вещества не содержат тяжёлых элементов. Кроме того, поскольку А_1 и Б_1 образовались при нагревании солей, но в воде при этом не диссоциируют, то вероятно, что А_1 и Б_1 состоят только из атомов неметаллов. Тогда соли А_2 и Б_2 – соли аммония, иначе они бы содержали атомы металла, которые перешли бы и в А_1 и Б_1 . Тогда в А_1 и Б_1 должны содержаться азот и водород, поскольку массы твёрдых фаз в ходе превращений не изменяются.

Разность молярных масс А_1 и Б_1 составляет 16 г/моль, и при этом вещества отличаются лишь одним атомом. Такой разности молярных масс могут соответствовать две пары элементов: С и Si, О и S.

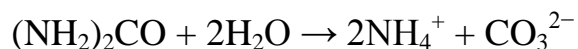
После перебора веществ с подходящими молярными массами и качественным составом, получим: А_1 – это мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и Б_1 – это тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

3. Мочевина, как известно, может быть получена нагреванием цианата аммония, а тиомочевина – аналогично, из тиоцианата аммония:



Значит, А_2 – это NH_4OCN , Б_2 – NH_4SCN .

4. Мочевина в воде медленно гидролизуеться согласно уравнению:



В ходе гидролиза увеличивается число растворенных частиц, а значит суммарная моляльность раствора возрастает. Поэтому понижение температуры плавления раствора мочевины со временем будет увеличиваться. Значит, меньшую температуру плавления имеет раствор, приготовленный за несколько дней до эксперимента.

5. Соль NH_4OCN имеет такую же молярную массу, как и мочевина, но, в отличие от последней, диссоциирует в растворе на 2 иона. Следовательно, моляльность раствора 1 г NH_4OCN в 100 г воды в 2 раза больше моляльности

раствора 1 г мочевины в 100 г воды. Поэтому понижение температуры плавления для раствора NH_4OCN в 2 раза больше, чем для раствора мочевины, то есть для такого раствора $\Delta T = 2 \cdot 0,310 \text{ К} = 0,620 \text{ К}$. Если температура плавления чистой воды равна $0 \text{ }^\circ\text{C}$, то температура плавления раствора цианата аммония равна $-0,620 \text{ }^\circ\text{C}$.

Система оценивания:

- | | | |
|----|---|----------------------------------|
| 1. | Молярность растворов A_1 и B_1 – по 1 баллу
Количества A_1 и B_1 в растворе – по 1 баллу
Молярные массы веществ A_1 и B_1 – по 1 баллу. | 6 баллов |
| 2. | Формулы веществ A_1 и B_1 – по 2 балла | 4 балла |
| 3. | Формулы солей A_2 и B_2 – по 2 балла | 4 балла |
| 4. | Верное объяснение (увеличение числа частиц из-за гидролиза)
Выбор раствора с меньшей температурой плавления | 2 балла
2 балла |
| 5. | Температура плавления раствора цианата аммония | 2 балла |
| | ИТОГО: | 20 баллов |

Одиннадцатый класс

В задание теоретического тура входит 6 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются, то есть за теоретический тур можно получить максимум 100 баллов.

Задача 11-1 (автор: Курашкин Б.К.)

1. В реакцию 12 вступило 3.000 г кристаллогидрата хлорида магния и 10.539 г X. Поскольку массовая доля воды в кристаллогидрате известна и равна 53.15%, то масса хлорида магния, полученная в реакции 12, равна $m(\text{MgCl}_2) = (1 - 0.5315) \cdot 3.000 = 1.4055$ г. По закону сохранения массы, масса газовой смеси в сумме с массой хлорида магния будет равна сумме масс реагентов до реакции. Значит, масса газовой смеси равна $m = 3.000 + 10.539 - 1.4055 = 12.1335$ г.

Зная массу смеси и объем смеси, осталось рассчитать плотность:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{12.1335}{5.953} = 2.038 \text{ г/л}$$

2. Определим среднюю молярную массу смеси: $M = \rho V_m = 2.038 \cdot 22.4 = 45.66$ г/моль.

Если смесь состоит из **B** и HCl в соотношении 1:2, то мольная доля **B** равна 0.333, а HCl – 0.667. Тогда можно выразить среднюю молярную массу смеси через молярные массы **B** и HCl.

$$45.66 = M(\mathbf{B}) \cdot 0.333 + 36.45 \cdot 0.667$$

Решением этого уравнения является $M(\mathbf{B}) = 64.1$ г/моль. Поскольку в задаче сказано, что **B** – оксид, то **B** – это **SO₂**.

3. Сначала определим формулу кристаллогидрата хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в котором массовая доля воды равна 53.15%:

$$\frac{18n}{18n + 24.3 + 2 \cdot 35.45} = 0.5315$$

Решением этого уравнения является $n = 6$. Значит, формула кристаллогидрата: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Далее найдем количество SO_2 , образовавшегося в реакции 12:

$$n = 0.333 \cdot 5.953 : 22.4 = 0.0885 \text{ моль}$$

Это количество равно количеству оксохлорида **X** (если в молекуле **X** 1 атом серы). Тогда молярная масса **X** равна:

$$M(\text{X}) = 10.539 : 0.0885 = 119.1 \text{ г/моль}$$

Значит, **X** – это SOCl_2 ($M = 32 + 16 + 2 \cdot 35.5 = 119$ г/моль).

Определим состав хлорида **Г** исходя из масс осадков с нитратом серебра. Поскольку первоначально полученный осадок имеет белую окраску, а осадок жёлтого цвета, выпавший при добавлении щелочи – это хлорид и фосфат серебра, соответственно. Значит, **Г** – один из хлоридов фосфора. Определим соотношение количества хлора и фосфора по массам хлорида и фосфата серебра:

$$n(\text{Cl}):n(\text{P}) = n(\text{AgCl}):n(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{3.442}{143.3} : \frac{2.010}{418.6} = 5:1$$

Тогда **Г** – это PCl_5 .

При каталитическом окислении SO_2 (**В**) кислородом получается **А** (**р-ция 4**). Значит, **А** – это SO_3 .

Б – хлорид серы, содержащий 31.14% серы. Определим его формулу:

$$n(\text{Cl}):n(\text{S}) = \frac{100 - 31.14}{35.45} : \frac{31.14}{32.07} = 2:1$$

Как видим, формула **Б** – SCl_2 .

Про вещество **Д** известно, что это оксохлорид, получающийся наряду с SOCl_2 при реакции SO_2 с PCl_5 (реакция 2). Значит, **Д** – это POCl_3 . Кроме того, он получается при реакции PCl_5 с **Е** – высшим оксидом фосфора (**р-ция 3**). Тогда **Е** – это P_2O_5 (или P_4O_{10}).

ИТАК:

Буква	Х	А	Б	В	Г	Д	Е
Формула	SOCl ₂	SO ₃	SCl ₂	SO ₂	PCl ₅	POCl ₃	P ₂ O ₅ (или P ₄ O ₁₀)

4. Уравнения описанных в задаче реакций:

- 1) $\text{SCl}_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{SOCl}_2$
- 2) $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$
- 3) $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{PCl}_5 \rightarrow 5\text{POCl}_3$
- 4) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$
- 5) $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$
- 6) $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$
- 7) $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- 8) $\text{AgCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AgCl}_2]$

После осаждения хлорида серебра в растворе присутствует азотная кислота, поэтому часть щелочи будет израсходована на её нейтрализацию:

- 9) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + 3\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3$
- 12) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 6\text{SO}_2\uparrow + 12\text{HCl}\uparrow$

Система оценивания:

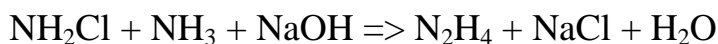
- | | |
|---|----------|
| 1. Расчет плотности смеси | 2 балла |
| Значение молярной массы В – 1 балл, состав В – 1 балл | 2 балла |
| 2. Расчет состава кристаллогидрата, Б, Г по 1 баллу | 2 балла |
| Формулы веществ А, Б, Г, Д, Е, Х, гидрата по 1 баллу | 7 баллов |
| 3. 12 уравнений реакций по 0.5 балла. | 6 баллов |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 11-2 (автор: Швед А.М.)

1. Прийти к правильному решению данной задачи можно несколькими способами: основываясь на свойствах зашифрованных веществ, данных об их применении или условиях их получения. Например, известно, что

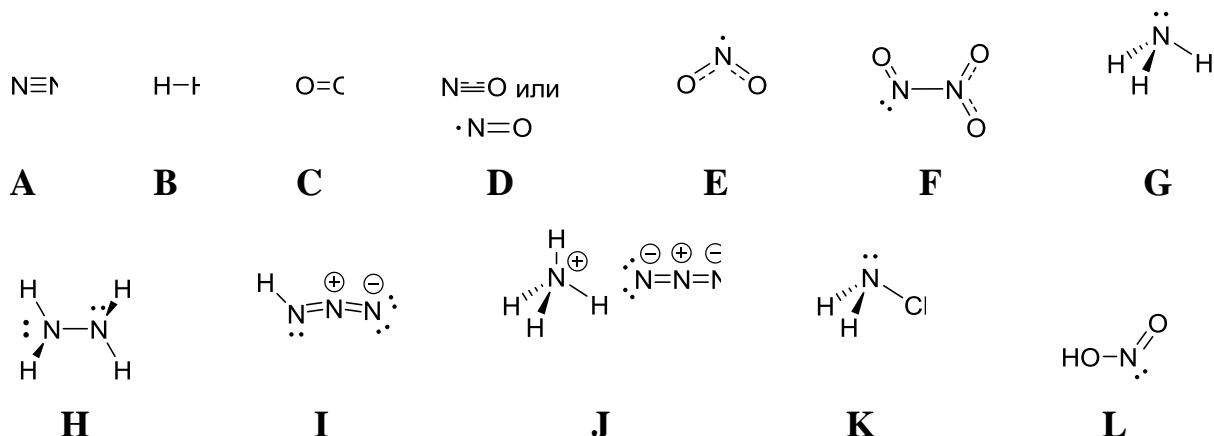
при н.у. простыми веществами-газами без цвета и запаха являются H_2 , O_2 , N_2 и все благородные газы. Последние, очевидно, не удовлетворяют условиям задачи, так как являются по большей части инертными, поэтому можно утверждать, что речь в задаче идёт о соединениях водорода, кислорода и азота. Между собой они напрямую могут образовать H_2O , NH_3 и NO . При повышенной температуре и давлении на железном катализаторе получают аммиак, являющийся бесцветным газом с резким запахом (его производство в мире составляет более 150 млн тонн в год), а с помощью электрического разряда можно получить оксид азота (II), который на воздухе достаточно быстро окисляется до оксида азота (IV), который имеет бурую окраску. Охлаждение смеси NO и NO_2 приводит к получению другого оксида азота – N_2O_3 – жидкости синего цвета, растворяющейся в воде с образованием азотистой кислоты, что и обеспечивает окрашивание индикаторной бумаги в красный цвет. Таким образом, **X** – это азот (N), **Y** – водород (H), **Z** – кислород (O), а **A**, **B** и **C** – N_2 , H_2 и O_2 соответственно, **D** – оксид азота (II) (NO), **E** – оксид азота (IV) (NO_2), **F** – оксид азота (III) (N_2O_3), **L** – азотистая кислота (HNO_2), а **G** – аммиак (NH_3).

При окислении аммиака водным раствором гипохлорита натрия на первой стадии образуется хлорамин NH_2Cl – соединение **K**, состав которого можно получить, написав реакцию между аммиаком и гипохлоритом натрия в соотношении 1:1. Далее хлорамин в щелочной среде реагирует с избытком аммиака при этом образуется гидразин N_2H_4 (**H**), который является компонентом ракетного топлива:

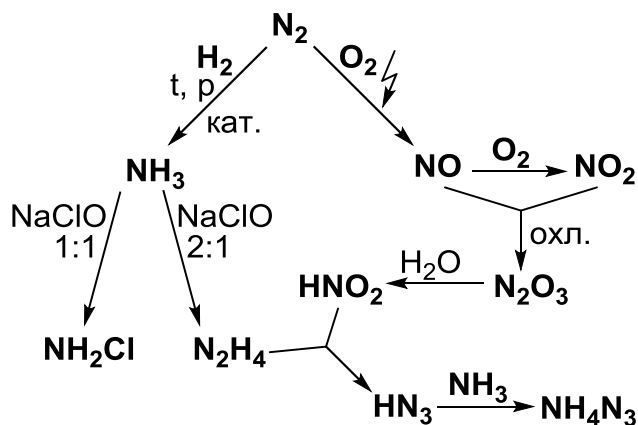


Взаимодействие N_2H_4 и HNO_2 – один из способов получения азотистоводородной кислоты, HN_3 (**I**), которая при реакции с аммиаком даёт азид аммония, NH_4N_3 (**J**).

Структурные формулы зашифрованных веществ приведены в таблице:



2. Решённая схема выглядит следующим образом:



Уравнения реакций, приведённых на схеме:

- 1) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ (электрический разряд)
- 2) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 3) $\text{NO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{охл.}} \text{N}_2\text{O}_3$
- 4) $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{охл.}} 2\text{HNO}_2$
- 5) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{p, t, \text{кат.}} 2\text{NH}_3$
- 6) $\text{NH}_3 + \text{NaClO} \xrightarrow{\text{охл.}} \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$
- 7) $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{HNO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{HN}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{N}_3$

3. Значения валентных углов можно оценить, используя, например, представление о гибридизации. Так, в катионе **J** (NH_4^+) атом азота имеет sp^3 -гибридизацию и, соответственно, валентный угол – 109.5° .

В анионе **Ж** (N_3^-) центральный атом азота является *sp*-гибридизованным, то есть валентный угол здесь равен 180° .

4. Длины связей в **NO** (**Д**) и **NO₂** (**Е**) можно сравнить исходя из кратности связей в данных соединениях: для **NO** она равняется 2.5 (по правилу октета для кислорода, кратность равна 2), а для **NO₂** – 1.5, то есть длина связи в **NO** должна быть короче, чем в **NO₂**. Экспериментальные данные подтверждают данное утверждение: 115 пм для **NO** против 120 пм для **NO₂**.

5. В условиях протекания реакции между кислородом и азотом молекула **NO₂** существовать не может, разлагается.

При реакции 2 моль **NO** с 1 моль **O₂** образуется 2 моль **NO₂**, то есть наибольший вклад в значение энергии Гиббса при высоких температурах вносит изменение энтропии, которое в данном случае является отрицательным. Таким образом, при повышении температуры энергия Гиббса увеличивается и, соответственно, равновесие смещается в сторону исходных продуктов.

6. **NO** (**Д**) и **NO₂** (**Е**) представляют собой радикальные частицы, которые могут димеризоваться при охлаждении с образованием **N₂O₂** и **N₂O₄** соответственно:



Система оценивания:

1. Структурные формулы веществ А – Л по 0.5 балла	6 баллов
2. Уравнения реакций по 1 баллу	9 баллов
3. Валентные углы в катионе и анионе Ж с обоснованием	1 балл
4. Различие в кратности связи в NO и NO₂ – 0.5 балла Верный вывод о соотношении длин связей – 0.5 балла	1 балл
5. Указание, что молекула NO₂ в условиях реакции кислорода с азотом неустойчива	1 балл
6. Указание на то, что NO и NO₂ радикалы по 0.5 балла Уравнения реакций димеризации по 0.5 балла	1 балл 1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

Задача 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Вначале рассчитаем молярную массу газа **X**. В расчёте на один атом углерода молярная масса равна: $M_r(\mathbf{X}) = 12/0.4615 = 26$ г/моль. Поскольку вещество **X** бинарное, оставшиеся $26 - 12 = 14$ г/моль соответствуют либо одному атому азота, либо двум атомам лития, либо семи атомам дейтерия. Последнее невозможно; карбид лития состава Li_2C газом не является. Значит, остаётся азот. Поскольку вещество **CN** не может существовать в виде электронейтральной частицы, это $(\text{CN})_2$, дициан; структурная формула $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. Известно, что при кислотном гидролизе нитрилов образуются карбоновые кислоты; в данном же случае образуется щавелевая кислота **I** ($\text{HO}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$). Действительно, если содержание углерода в **X** равно 46,15%, а в **I** на 19,48% меньше, то есть 26,67%, но число атомов углерода такое же, то молекулярная масса **I** равна 90 г/моль. Это масса щавелевой кислоты. Дополнительной подсказкой является указание, что **I** содержится в щавеле.

Несолеобразующий оксид **A**, также содержащий углерод – это явно оксид углерода(II), структурная формула $\text{C}\equiv\text{O}$ (одна из связей образована по донорно-акцепторному механизму). Получение **B** – известная реакция получения формиата натрия, $\text{HC}(\text{O})\text{ONa}$. Поскольку следующая стадия представляет собой дегидрирование, а **C** не содержит водорода, логично предположить, что **C** – оксалат натрия, $\text{NaO}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{ONa}$. При подкислении **C** получаем щавелевую кислоту.

Приступим ко второй цепочке превращений. Сначала получим **II** из уксусной кислоты. При обработке уксусной кислоты бромом в присутствии красного фосфора образуется бромуксусная кислота **F** по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского. Также возможно образование бромангирида данной кислоты, однако указание на то, что в молекуле содержится лишь один атом брома, отменяет данное предположение. При обработке щёлочью соединение **F** превращается в калиевую соль, а последующее действие цианидом калия позволяет заместить атом брома на нитрильную группу с образованием калиевой соли цианоуксусной кислоты **G**. Как уже упоминалось в решении, при

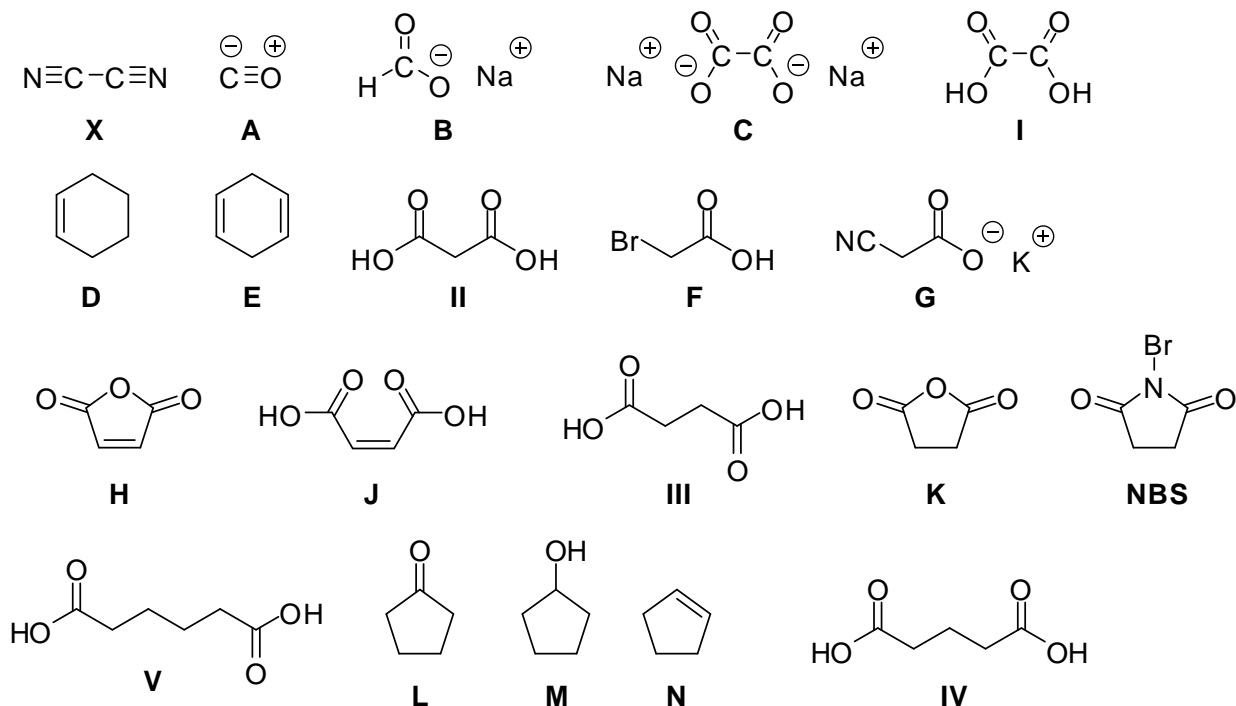
гидролизе нитрильных групп образуются карбоновые кислоты; на следующей стадии происходит именно этот процесс с образованием малоновой кислоты **II**. Определить строение вещества **E** позволяет тот факт, что при его окислении образуется единственное органическое вещество **II**. Тогда его молекулы должны содержать $3n$ атомов углерода. Поскольку **E** получают из бензола, логично предположить, что и **E** содержит шесть атомов углерода. Единственное такое циклическое вещество – гексадиен-1,4, который и является соединением **E**.

Примечание. На данном этапе можно заметить, что и **I**, и **II** представляют собой дикарбоновые кислоты. Продолжив данную тенденцию, можно предположить, что последующие соединения **III–V** являются их гомологами.

При каталитическом окислении бензола кислородом в присутствии оксида ванадия(V) образуется малеиновый ангидрид **H**, который при обработке водой превращается в малеиновую кислоту **J**. Гидрирование молекулы **J** на катализаторе Pd/C проходит только по связи C=C (карбоксильная группа гидрируется только в жёстких условиях) с образованием **III** – янтарной кислоты. При обработке **III** оксидом фосфора(V) происходит внутримолекулярная дегидратация и образуется янтарный ангидрид **K**, из которого далее сначала получают сукцинимид при действии аммиака, на что указывает наличие цикла в молекуле **NBS**, а затем – сам **NBS**, *N*-бромсукцинимид.

Моноциклическое вещество C_6H_{10} при дегидрировании образует бензол. Логично предположить, что цикл, содержащийся в **D**, является шестичленным. Тогда с уверенностью можно утверждать, что **D** представляет собой циклогексен. Также, поскольку **V** является единственным продуктом окисления **D** и содержит то же число атомов углерода, то **V** – адипиновая кислота. При получении **L** сначала образуется адипинат кальция, который при нагревании превращается в циклопентанон **L** с отщеплением $CaCO_3$. При обработке боргидридом натрия происходит восстановление **L** до циклопентанола **M**. При кипячении **M** в концентрированной кислоте происходит его дегидратация с

образованием циклопентена **N**. Наконец, при окислении **N** перманганатом калия образуется глутаровая кислота **IV**.



2. **I** – щавелевая кислота; **II** – малоновая кислота; **III** – янтарная кислота; **IV** – глутаровая кислота; **V** – адипиновая кислота.

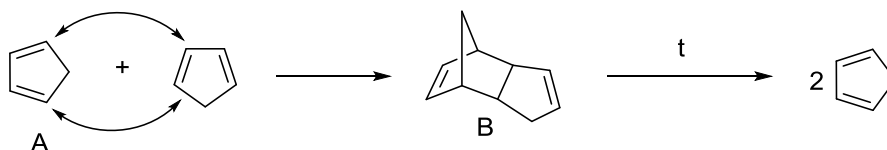
Система оценивания:

- | | | |
|---------------|--|------------------|
| 1 | 20 Структурных формул, по 0.75 балла за каждую | 15 баллов |
| 2 | Пять тривиальных названий – по 1 баллу за каждое | 5 баллов |
| ИТОГО: | | 20 баллов |

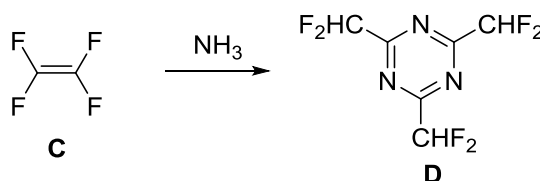
Задача 11-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

1. Поскольку углеводород **A** содержит 9.1% водорода по массе, то можно установить его брутто-формулу: $\frac{9.1}{1} : \frac{90.9}{12} = 9.1 : 7.575 = 1.20 : 1 = 6 : 5$, откуда следует, что брутто-формула вещества **A** – C_5H_6 . Бициклическое соединение **B** – димер **A** и содержит в своей структуре шестичленный цикл. Следовательно, **A** – циклическое соединение с кратными связями. Это позволяет определить, что **A** – пятичленный цикл с двумя двойными связями – циклопентадиен, а **B** образуется по реакции [4+2] циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера).

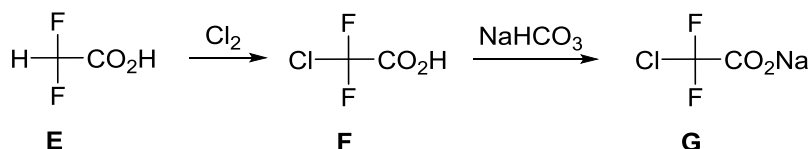
Тогда,



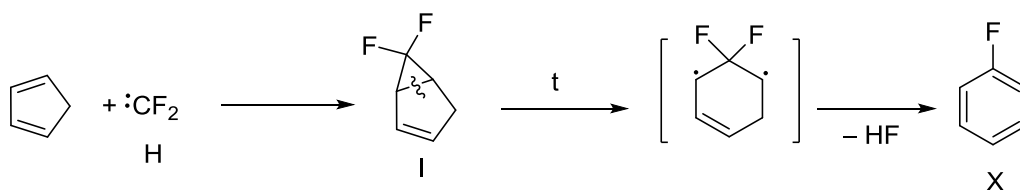
Перейдем к расшифровке схемы синтеза **X**. Молярная масса газа **C** $M(C) = 3.45 \times 29 = 100$ г/моль. Соединение **D** содержит какой-то галоген; поскольку реагенты не содержат атомов галогена, можно сделать вывод, что он присутствует в **C**. Указанной молекулярной массе удовлетворяет только тетрафторэтилен, $F_2C=CF_2$. Тогда из приведенного соотношения элементов брутто-формула **D** – $(C_2HNF_2)_n$. Поскольку в образовании **D** участвуют три молекулы **C**, молекулярная формула **D** – $C_6H_3F_6N_3$. Такая формула и высокая симметрия **D** (два типа атомов углерода, один тип атомов водорода, азота и фтора) позволяют предположить, что **D** содержит шестичленный цикл, в котором чередуются атомы азота и углерода. Структурная формула **D**:



Гидролиз **D** с последующим подкислением приводит к дифторуксусной кислоте, что однозначно следует из значения молекулярной массы **E**. Действительно, при гидролизе связь C–C разорваться не может, то есть **E** содержит как минимум два атома углерода, один из которых связан с двумя атомами фтора. Оставшиеся 34 а.е.м. могут соответствовать только двум атомам кислорода и двум атомам водорода. Нужно отметить, что вывод формулы **E**, вообще говоря, не требует определения структуры **D**. Хлорирование дифторуксусной кислоты возможно только по свободному α -положению, следовательно **F** – дифторхлоруксусная кислота. Её взаимодействие с бикарбонатом натрия даёт натриевую соль **G**.



Вероятно, соединение **Н** содержит два атома фтора, как и его предшественник **Г**. Тогда $M(\mathbf{H}) = 38/0.76 = 50$ г/моль, что соответствует CF_2 . Аналогично $M(\mathbf{I}) = 38/0.327 = 116$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2$ – продукту присоединения дифторкарбена к двойной связи циклопентадиена с образованием трёхчленного цикла. Дальнейшее нагревание **И** приводит к отщеплению HF с образованием фторбензола **Х**, что можно подтвердить по массовому содержанию фтора.



Система оценивания:

- 1-2** По 2 балла за каждое верно определенное вещество **20 баллов**
(в виде структурных формул) 10 в-в \times 2 балла

ИТОГО: 20 баллов

Задача 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)

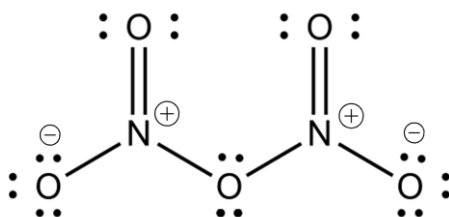
1. Формулу можно вывести методом эквивалентов или используя общую формулу $\text{Э}_2\text{O}_n$.

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{2M(\text{Э}) + 16n} = 0.7407,$$

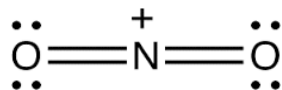
откуда $M(\text{Э}) = 2.8n$. При $n = 5$, $M(\text{Э}) = 14$, формула **Х** – N_2O_5 .

Большее, чем в N_2O_5 , содержание кислорода по массе имеют следующие бинарные вещества: H_2O_2 (94.12 % O), H_2O (88.89 % O).

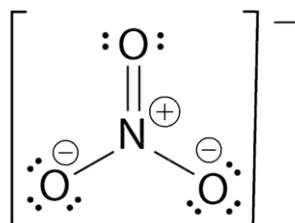
2. Для молекулярного N_2O_5 принимается любая резонансная структура с четырехвалентными азотами, например:



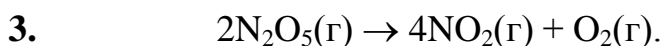
В твердом состоянии N_2O_5 состоит из ионов NO_2^+ и NO_3^- . Структурные формулы:



(линейная форма),



(плоская форма, правильный треугольник). Для нитрат-иона принимается любая резонансная структура или единая усреднённая структура. Указывать неспаренные электроны в задании не требуется.



4. Если 5 % распадается за 1 минуту, то это вовсе не значит, что 50 % распадется за 10 минут, так как проценты каждый раз берутся от все меньшего количества вещества.

Подставив в уравнение 1-го порядка $n(t) = 0.95n_0$, $t = 1$ мин, находим:

$$k_{318} = \frac{\ln(1/0.95)}{1 \text{ мин}} = 0.0513 \text{ мин}^{-1},$$

период полураспада:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0513 \text{ мин}^{-1}} = \mathbf{13.5 \text{ мин}}.$$

При температуре 328 К:

$$k_{328} = \frac{\ln(1/0.85)}{1 \text{ мин}} = 0.163 \text{ мин}^{-1}.$$

Подставив обе константы скорости в уравнение Аррениуса, находим:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{328}}{k_{318}} = \frac{8.314 \cdot 318 \cdot 328}{10} \ln \frac{0.163}{0.0513} = 100000 \text{ Дж/моль} = \mathbf{100 \text{ кДж/моль}}.$$

5. В хлороформе энергия активации – такая же, как и в газовой фазе, 100 кДж/моль.

Чтобы период полураспада увеличился в 2 раза, константа скорости должна уменьшиться в 2 раза: $k_T / k_{318} = 0.5$.

Из уравнения Аррениуса следует:

$$\ln \frac{k_T}{k_{318}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{318} - \frac{1}{T} \right).$$

Подставляя отношение констант и $E_a = 10^5$ Дж/моль, находим $T = 312$ К.

Система оценивания.

- | | |
|--|----------|
| 1. Формула X с выводом – 2 балла
(без расчета – 0 баллов).
Вода или перекись водорода – 2 балла
(без расчетов – 0 баллов). | 4 балла |
| 2. Структура каждой частицы – по 1 баллу,
геометрия – по 1 баллу. | 5 баллов |
| 3. Уравнение разложения – 2 балла. | 2 балла |
| 4. Период полураспада – 3 балла,
энергия активации – 3 балла. | 6 баллов |
| 5. Правильная температура – 3 балла. | 3 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 11-6 (автор: Курамиин Б.К.)

1. а) В 1 л воды содержится вода массой 1000 г, или $1000/18 = 55.56$ моль воды. Значит, концентрация молекул воды в чистой воде равна 55.56 моль/л.

б) Масса 1 л 20%-ного раствора NaCl составляет

$$m = V\rho = 1000 \cdot 1.148 = 1148 \text{ г}$$

Масса воды составляет 80% от массы раствора, значит,

$$m(H_2O) = 1148 \cdot 0.8 = 918.4 \text{ г}$$

Тогда концентрация воды в растворе равна

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m(H_2O)}{V \cdot M(H_2O)} = \frac{918.4}{1 \cdot 18} = 51.02 \text{ моль/л}$$

2. Константа автопротолиза воды с ростом температуры увеличивается, то есть с ростом температуры равновесие сдвигается вправо. Согласно принципу

Ле-Шателье, это возможно только для эндотермических реакций. Значит, $\Delta H > 0$.

3. Запишем выражение для K_w при двух температурах:

$$-\ln(K) = \frac{\Delta H}{RT} - \text{const} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (1)$$
$$\Delta H = \frac{\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) RT_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

Подставив значения $K_1 = 1.00 \cdot 10^{-14}$, $T_1 = 298$ К, $K_2 = 1.26 \cdot 10^{-13}$, $T_2 = 333$ К, получим значение $\Delta H = 59.7$ кДж/моль.

4. В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, то есть $[\text{H}^+]^2 = K_w$. Значит, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = 3.55 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Водородный показатель раствора равен

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) = 6.45$$

Однако среда в растворе остается **нейтральной** (несмотря на то, что $\text{pH} < 7$), поскольку главное условие, определяющее среду раствора – это соотношение концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, которые в данном случае равны.

5. Как было сказано в п. 4, в чистой воде $[\text{H}^+]^2 = K_w$. Значит, если pH чистой воды составляет 6.30, то константа автопротолиза воды будет равна

$$K_3 = (10^{-6.30})^2 = 2.51 \cdot 10^{-13}$$

Используем соотношение (1) для неизвестной температуры T_3 и температуры $T_1 = 298$ К, для которой известно значение $K_1 = 1.00 \cdot 10^{-14}$.

$$\ln\left(\frac{K_3}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right) \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} = \frac{R}{\Delta H} \ln\left(\frac{K_3}{K_1}\right)$$
$$T_3 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H} \ln\left(\frac{K_3}{K_1}\right)\right)^{-1} = 344 \text{ К}$$

6. а) при реакции гидроксида бария с серной кислотой идут два параллельных процесса: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ и реакция нейтрализации $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Тепловой эффект реакции нейтрализации здесь и далее можно считать известным, так как он противоположен тепловому эффекту диссоциации воды. Но тепловой эффект реакции образования осадка сульфата бария из данных задачи неизвестен, а потому количество теплоты, которое

выделится при реакции 100 г 10 % раствора гидроксида бария с 100 г 10 % раствором серной кислоты определить **невозможно**.

б) в этом случае идет только один процесс ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Выделившуюся теплоту в этой реакции определить **можно**. Тепловой эффект этой реакции равен $Q_r = 59.7$ кДж/моль.

Рассчитаем количества гидроксида калия и соляной кислоты:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{OH}^-) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{w(\text{KOH})m}{M(\text{KOH})} = 0.125 \text{ моль}$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{H}^+) = c(\text{HCl})V = 0.140 \text{ моль}$$

Как видим, гидроксид-ионы в этой реакции в недостатке. Значит, количество выделившейся теплоты необходимо рассчитывать по гидроксид-ионам.

$$Q = n(\text{OH}^-) \cdot Q_r = 7.46 \text{ кДж}$$

Система оценивания

- | | | |
|----|--|----------|
| 1. | а) 1 балл, б) 1 балл | 2 балла |
| 2. | Знак энтальпии диссоциации – 1 балл
Объяснение – 1 балл | 2 балла |
| 3. | Значение энтальпии диссоциации – 3 балла
Если произведен неверный расчет,
но выведена верная формула – 1.5 балла | 3 балла |
| 4. | Значение рН воды – 1 балл
Среда в растворе – 1 балл | 2 балла |
| 5. | Расчет K_w при искомой температуре – 1 балл
Значение температуры – 2 балла | 3 балла |
| 6. | а) невозможность расчета с объяснением – 4 балла (без объяснения – 0 баллов)
б) расчет теплоты – 4 балла | 8 баллов |

ИТОГО: **20 баллов**