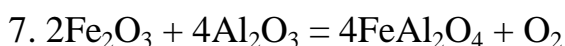
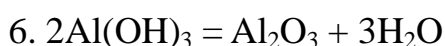
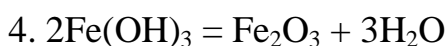
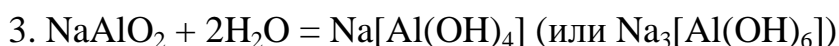
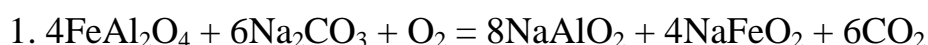


Девятый класс

Решение задачи 9-1 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)

Вещества Б и Д, образующиеся при прокаливании судя по цвету (красный и белый) и получению при прокаливании, представляют собой оксиды, а предшествующие им осадки (А и Г) – гидроксиды. Бурый осадок, образовавшийся при гидролизе продукта окислительного сплавления может быть гидроксидом железа (III), который при нагревании образует красный оксид железа (III). В таком случае, так как минерал X образуется при нагревании смеси двух оксидов, то он содержит только три элемента, один из которых – железо, а другой – кислород. Масса суммы оксидов $0,46 + 0,59 = 1,05$ г больше массы навески минерала. Это можно объяснить тем, что прокалывание велось на воздухе, а в минерале содержалось железо (II), которое при этом окислилось до железа (III). Проверим, наше предположение, рассчитав количество FeO эквивалентное $0,46$ г Fe_2O_3 . Оно равно $(0,46/160) \cdot 2 \cdot 72 = 0,41$ г. Сумма $0,41 + 0,59 = 1,0$ г соответствует массе исходного минерала. Таким образом, он содержит $0,00575$ моль железа, что соответствует молярной массе 174 на один моль железа. Таким образом, молярная масса второго оксида равна $174 - 72 = 102$ г/моль, что соответствует оксиду алюминия Al_2O_3 и минералу $FeAl_2O_4$.



Минерал X – $FeAl_2O_4$ (герцинит),

А – $Fe(OH)_3$, Б – Fe_2O_3 , Г – $Al(OH)_3$, Д – Al_2O_3 .

Система оценивания:

| | |
|--|-----------|
| Вывод о том, что минерал содержит элемент железо | 2 балла |
| Вывод о том, что минерал содержит алюминий | 2 балла |
| Формула минерала | 1 балл |
| Уравнения реакций анализа минерала 7(1–6, 8) штук по 2 балла | 14 баллов |
| Реакция (№7) образования минерала при спекании оксидов | 1 балл |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение задачи 9-2 (С.А. Серяков)

1. Физические свойства веществ **A** и **D** указывают на их молекулярное строение. Судя по способу получения **D** окислением **A** (описанному в условии) молекулы вещества **D** отличается от **A** только тем, что содержат на один или несколько атомов кислорода больше. Возможность протекания реакции окисления как реакции соединения допускается большей массой **D**, по сравнению с **A**. Такое предположение позволяет оценить количество каждого из веществ (n), поскольку для экспериментов были использованы одинаковые навески **X**.

$$n = \frac{m(D) - m(A)}{16k} = \frac{1,8516 - 1,7484}{16k} = \frac{0,00645}{k} \text{ моль}, \text{ где } k - \text{ число атомов}$$

кислорода в **D**. Для определения атомной массы элемента **Z**, вычислим разность масс навесок **A** и **B** и поделим полученную разность на количество n (см. выше). Если содержание элемента в описываемых веществах **Z** целочисленное, то полученное значение будет кратно атомной массе элемента **Z**. Аналогично можно поступить с разностью масс навесок **C** и **B** (**C** и **A**):

| вещества | $m(C) - m(B)$ | $m(C) - m(A)$ | $m(B) - m(A)$ |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| Δm , г | 1,0323 | 2,0645 | 1,0322 |
| $M(Z)$, г/моль | $160k$ | $320k$ | $160k$ |

Среди молярных масс элементов, целочисленными делителями полученных значений являются кислород (16), сера (32), медь (64), кальций (40) и бром (80). Судя по свойствам описываемых соединений, характерным для веществ молекулярного строения, медь и кальций следует исключить из рассмотрения. В

условии также имеется прямое указание на то, что **X** либо **Z** не являются кислородом.

Выбор серы в качестве элемента **Z** настораживает своей стехиометрией: выходит, что вещество **A** (уже серосодержащее) имеет на 10 атомов серы меньше, чем **C**, значит **A** способно присоединить еще 10 атомов серы (либо эквивалентное количество другого окислителя)! При этом экспериментаторы рассчитывали получить **D** окислением **A** кислородом, тогда $k = 10$ и молярные массы в расчетах становятся «астрономическими». Сера исключим из рассмотрения.

Остановим выбор на броме ($Z = Br_2$). Вычислим молярную массу **A**, и определим возможное значение молярной массы **X** (или величину ей кратную).

$$M(A) = \frac{m(A)}{n} = \frac{1,7484 \cdot k}{0,00645} = 271k \text{ г/моль. В таком случае молярная масса } M(X) =$$

$$271k - 80d:$$

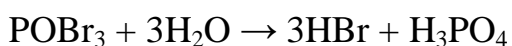
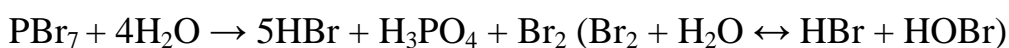
| $(k = 1)$ | $d = 1$ | $d = 2$ | $d = 3$ | $d = 4$ |
|------------------------|---------|---------|-----------|---------|
| $M(X), \text{ г/моль}$ | 191 | 111 | 31 | < 0 |

При $k > 1$ значения молярных масс слишком высоки. Следовательно, **X** = P (или P₄) веществом **A** является PBr₃; используя значения, полученные в предыдущей таблице, находим, что вещества **B** и **C** содержат на 2 и 4 атома брома больше, чем **A**, соответственно, а вещество **D** содержит больше на один атом кислорода чем **A**. Откуда **B** = PBr₅, **C** = PBr₇, **D** = POBr₃.

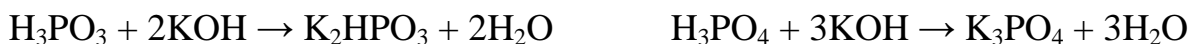
2. Вещество **B** состоит из ионов: катион PBr₄⁺ имеет тетраэдрическое строение (атомы брома в вершинах тетраэдра, атом фосфора в центре), анион Br⁻ (анион PBr₆⁻ не существует, в отличие от PCl₆⁻). Вещество **C** состоит из ионов: катион PBr₄⁺, анион Br₃⁻ имеет линейное строение.

3. Исходная навеска фосфора: $m = M \cdot n = 31 \cdot 0,00645 = 0,2 \text{ г}$.

Уравнения реакций взаимодействия с водой:



Уравнения реакций взаимодействия со щелочью образующихся смесей:



Таким образом для нейтрализации 1 моль каждого из веществ потребуется количество KOH (a моль): **A** – 5 моль, **B** – 8 моль, **C** – 10 моль, **D** – 6 моль.

Вычислим необходимые объемы:

$$V = \frac{1000 \cdot 0,1n \cdot a}{c} = \frac{1000 \cdot 0,000645 \cdot a}{0,2} = 3,225 \cdot a \text{ мл, откуда}$$

$$V(\mathbf{A}) = 3,225 \cdot 5 = 16,1 \text{ мл}; \quad V(\mathbf{B}) = 3,225 \cdot 8 = 25,8 \text{ мл};$$

$$V(\mathbf{C}) = 3,225 \cdot 10 = 32,3 \text{ мл}; \quad V(\mathbf{D}) = 3,225 \cdot 6 = 19,4 \text{ мл.}$$

Система оценивания:

1. Верное и аргументированное определение веществ **X, Z, A–D** 6 баллов
по 1 баллу

2. Верное описание структур катиона и аниона в **B** и **C** 2 балла
по 1 баллу

3. Расчет навески **X** 3 балла

Верная запись 8 уравнений по 0,75 балла за каждое 6 баллов

Верное вычисление объема KOH для каждого из веществ **A–D**, 3 балла
по 0,75 балла

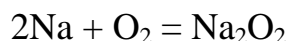
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-3 (А.И. Жиров)

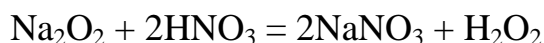
1. Вещество, содержащееся в растворе 1, обладает как восстановительными (в реакции с перманганатом калия), так и окислительными свойствами (в реакции с иодидом калия). При добавлении каталитических количеств диоксида марганца (IV) происходит диспропорционирование продуктов гидролиза вещества **X** с выделением газа. Можно полагать, что газ – простое вещество, которое образуется и при взаимодействии с раствором

перманганата калия. Количество газообразного продукта составляет $287 : (22,4 \cdot 1000) = 0,0128$ моль. Количество электронов, приходящихся на процесс окисления иодид-ионов составляет $25,6 : 1000 = 0,0256$ моль. Это соответствует одноэлектронному процессу окисления иодид-ионов, предполагая двухатомность газообразного продукта. Тогда **X** – ионный пероксид, газ – кислород, продукт гидролиза – пероксид водорода. Определим второй компонент **X**. Молярная масса **X** равна $1 : 0,0128 = 78$ (г/моль). Масса, приходящаяся на однозарядный катион, составляет $78 - 32 = 46$. что соответствует удвоенной атомной массе натрия ($46 : 2 = 23$). Таким образом, **X** – пероксид натрия, который при гидролизе дает пероксид водорода.

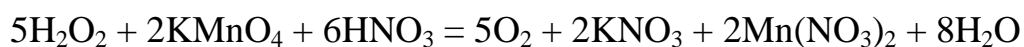
2. Получение **X**:



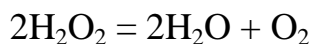
Реакция образования раствора 1:



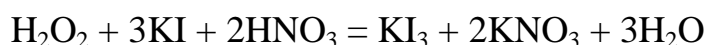
Взаимодействие с раствором перманганата калия:



Каталитическое разложение пероксида водорода:



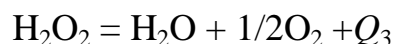
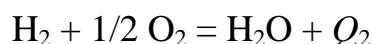
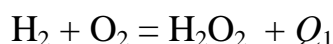
Взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия в кислой среде:



«Обесцвечивание» иода (полиииодида) тиосульфатом:



3. Теплота образования соответствует тепловому эффекту образования моль данного вещества из простых веществ:



Тепловой эффект $Q_1 = Q_2 - Q_3$.

$Q_3 = 27,3 \cdot 11 \cdot 4,18 : 0,0128 = 98071$ (Дж/моль), или 98 кДж/моль

Тогда теплота образования H_2O_2 составляет $285,8 - 98 = 187,8$ (кДж/моль)

Система оценивания:

| | |
|---|-----------|
| вывод о наличии в X кислорода – 2 балла | 5 баллов |
| определение натрия – 1 балл | |
| формула вещества X – 2 балла | |
| уравнения реакций по 2 балла за каждое | 12 баллов |
| расчет теплоты образования | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

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

1. Вещество Г, полученное при взаимодействии газов А и Б используется в качестве удобрения, то есть содержит хотя бы один из макроэлементов (N, P, K). Из соединений этих элементов, используемых в качестве составляющих удобрений, под действием щелочи может быть получен только аммиак. Таким образом, Б – аммиак. Газ А – углекислый газ, так как иные газы, выделяемые при действии кислот (H_2S , SO_2) не используются для получения удобрений. Полученные газы взаимодействуют друг с другом в мольном соотношении 1 : 2, что соответствует образованию мочевины (Г):



В состав исходного порошка входит вещество, выделяющее под действием соляной кислоты углекислый газ. По-видимому, это карбонат двухзарядного катиона. По окраске пламени можно предположить, что это катион кальция. Количество вещества углекислого газа равно количеству вещества карбоната.

$$n(CO_2) = n(CaCO_3) = 0,0446 \text{ моль}$$

$$m(CaCO_3) = 0,0446 \cdot 100 = 4,46 \text{ г.}$$

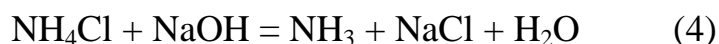
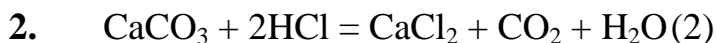
Тогда второе вещество присутствует в смеси, его масса равна $8,92 - 4,46 = 4,46$ г. Количество этого вещества эквивалентно двухкратному количеству углекислого газа: $n(NH_3) = 2n(CO_2) = V/V_m = 0,0892$ моль. Предполагая, что в состав этого вещества входит 1 атом азота, его $M = 50$ г/моль. Такого соединения азота нет.

Если предположить, что в состав этого вещества входит 2 атома азота, то есть $n(\text{в-ва}) = 0,0446$ моль и $M = 100$ г/моль, что соответствует нитриду

магния Mg_3N_2 .

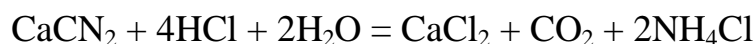
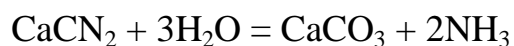
Смесь содержит эквимольные количества карбоната кальция и нитрида магния.

A – CO_2 , **Б** – NH_3 , а **Г** – $(NH_2)_2CO$ – мочевины.



Так же условию задачи удовлетворяет смесь 0,0446 моль цианмида кальция с устойчивым к нагреванию до $500^\circ C$ веществом, играющим роль балласта (например $CaSO_4$)

В таком случае уравнения реакций гидролиза и с соляной кислотой будут иметь вид:



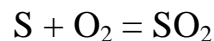
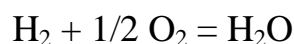
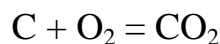
Система оценивания:

| | |
|------------------------------------|-----------|
| Определение газов А и Б по 2 балла | 4 балла |
| Определение состава белого порошка | 4 балла |
| 6 уравнений реакций по 2 балла | 12 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-5 (С.А. Серяков)

1. Уравнения реакций полного сгорания:



Теплота сгорания 1 кг углерода может быть получена при $\omega_C = 100\%$:

$$Q_{\text{сгор}}(C) = 339,3 \cdot 100 = 33930 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг углерода соответствует $n(C) = 1000/12 = 83,3$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(C) = 33930 / 83,3 = 407 \text{ кДж/моль.}$$

При определении теплоты сгорания 1 кг водорода следует принять $\omega_H = 100\%$:

$$Q_{\text{сгор}}(H_2) = 1256 \cdot 100 - 25,2 \cdot 9 \cdot 100 = 102920 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг водорода соответствует $n(H_2) = 1000/2 = 500$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(H_2) = 102920 / 500 = 206 \text{ кДж/моль.}$$

При определении теплоты сгорания 1 кг серы следует принять $\omega_S = 100\%$:

$$Q_{\text{сгор}}(S) = 109 \cdot 100 = 10900 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг серы соответствует $n(S) = 1000/32 = 31,25$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(S) = 10900 / 31,25 = 349 \text{ кДж/моль.}$$

2. В пересчете на простые вещества топливо массой 1000 г содержит ($\omega_C/1,2$) моль С, ($5\omega_H$) моль H_2 , ($\omega_S/3,2$) моль S и ($\omega_O/3,2$) моль O_2 . Согласно уравнениям сгорания углерода, водорода и серы, для сжигания такого количества простых веществ требуется:

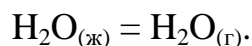
$$n(O_2) = (\omega_C/1,2) + 0,5(5\omega_H) + (\omega_S/3,2) \text{ моль кислорода,}$$

но ($\omega_O/3,2$) моль O_2 уже содержится в топливе (в виде атомов), поэтому объем кислорода, необходимого для полного сжигания топлива, равен:

$$\begin{aligned} V(O_{2,л}) &= 22,4 \cdot ((\omega_C/1,2) + 0,5(5\omega_H) + (\omega_S/3,2) - (\omega_O/3,2)) = \\ &= 18,7\omega_C + 56\omega_H + 7(\omega_S - \omega_O) \end{aligned}$$

3. Последнее слагаемое в формуле Менделеева отвечает за процесс с участием воды, поскольку его величина зависит от массовой доли воды – как содержащейся в топливе (ω_W), так и образующейся при его сжигании ($9\omega_H$).

Поскольку сама вода сгорать не может, а слагаемое входит в выражение с отрицательным знаком, следовательно, оно отвечает процессу испарения воды:



При определении теплоты испарения 1 кг воды следует принять $\omega_{\text{W}} = 100 \%$:

$$Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = -25,2 \cdot 100 = -2520 \text{ кДж/кг}.$$

1 кг воды соответствует $n(\text{H}_2\text{O}) = 1000/18 = 55,6$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2\text{O}) = -2520 / 55,6 = -45,3 \text{ кДж/моль}.$$

4. Наибольший коэффициент в формуле Менделеева – у массовой доли водорода, поэтому наивысшей теплотой сгорания будет обладать топливо, содержащее 100 % водорода, т. е. H_2 .

5. Наивысшую теплоту сгорания будет иметь углеводород, в котором массовая доля водорода – наибольшая, т. е. метан CH_4 (75 % C, 25 % H).

6. Рассчитаем удельные теплоты сгорания топлив:

$$Q_{\text{сгор}}(\text{Газ}) = 339,3 \cdot 75 + (1256 - 25,2 \cdot 9) \cdot 25 = 51200 \text{ кДж/кг} = 51,2 \text{ МДж/кг}.$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{нефть}) = 339,3 \cdot 83 + 1256 \cdot 10,4 - 109 \cdot (0,7 - 2,8) - 25,2 \cdot (9 \cdot 10,4 + 3) = 39018 \text{ кДж/кг} \approx 39 \text{ МДж/кг}$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{уголь}) = 339,3 \cdot 55,2 + 1256 \cdot 3,8 - 109 \cdot (5,8 - 3,2) - 25,2 \cdot (9 \cdot 3,8 + 8) = 22155 \text{ кДж/кг} \approx 22,2 \text{ МДж/кг}.$$

Вычислим отношения цена / $Q_{\text{сгор}}$:

$$\text{газ} = 0,11 \text{ у. е./МДж} \quad \text{нефть} = 0,48 \text{ у. е./МДж} \quad \text{уголь} = 0,20 \text{ у. е./МДж}$$

Наиболее дешевым топливом (по стоимости получаемой теплоты) является природный газ. Основной недостаток его использования – необходимость обеспечения безопасности функционирования специальной инфраструктуры. Нефть является важнейшим сырьём химической промышленности, использование продуктов её переработки в качестве топлива обусловлено спецификой работы двигателей внутреннего сгорания. Уголь существенно уступает газу по экологичности: до 30 % угля не сгорает в печи (зола), а в процессе его сгорания образуются взвеси тяжелых металлов и выделяются другие токсичные вещества.

Система оценивания

- | | |
|--|-----------|
| 1. По 2 балла за вещество (1 уравнение + 1 расчет Q) (если теплота рассчитана не на моль, а на кг, то ставится половина баллов) | 6 баллов |
| 2. По 1 баллу за верный коэффициент перед С, Н, S, О | 4 балла |
| 3. Процесс 1 балл + расчет Q – 2 балла | 3 балла |
| 4. Вывод о водороде | 1 балл |
| 5. Вывод о метане | 1,5 балла |
| 6. вычисление теплоты сгорания каждого топлива по 1 баллу вычисление стоимости по 0,5 балла | 4,5 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (В.Д. Долженко)

Из плотности газа **X9** при н. у. вычисляем его молярную массу: $M = \rho \cdot V_M = 1,2353 \cdot 22,4 = 27,67$ г/моль. Небольшая величина молярной массы, заметное отличие от целого значения и тот факт, что соединение этого элемента окрашивает пламя в зеленый цвет (реакция 5), позволяет предположить, что газ **X9** – это B_2H_6 , а элемент **X** – Бор.

При сгорании диборана образуется оксид бора B_2O_3 (**X6**) (реакция 10), а при восстановлении оксида магнием по условию образуется аморфный бор (**X7**) (реакция 7).

Оксид бора образуется также при разложении **X4** (реакция 6), которое в свою очередь образуется из **X1** при подкислении (реакция 2). Это позволяет предположить, что **X4** – это борная кислота H_3BO_3 . При взаимодействии H_3BO_3 с концентрированным раствором плавиковой кислоты образуется BF_4 (**X5**) (реакция 4), что согласуется с расчетом молярной массы:

$$M(\mathbf{X5}) = M(B) / \omega(B) = 10,811 / 0,1231 = 87,82 \text{ г/моль.}$$

X5 является сильной кислотой и при взаимодействии с содой образует натриевую соль $NaBF_4$ (**X8**) (реакция 8), которая при нагревании с оксидом бора и серной кислотой дает фторид бора BF_3 (**X10**) (реакция 9), $M(\mathbf{X10}) = \rho \cdot V_M = 3,0270 \cdot 22,4 = 67,805$ г/моль. При восстановлении этого соединения гидридом лития в диэтиловом эфире образуется диборан B_2H_6 (реакция 11).

При взаимодействии борной кислоты с метиловым спиртом (реакция 3) почти количественно образуется эфир борной кислоты $B(ONH_3)_3$ (**X3**).

Вещество **X1** – это бура. При разложении буры происходит отщепление всех молекул воды (реакция 1), а массовая доля бора в этом соединении позволяет установить его состав:

$M(\mathbf{X2}) = n \cdot M(B) / \omega(B) = n \cdot 50,307$ г/моль, где n – число атомов бора в формульной единице. При $n = 4$ $M(\mathbf{X2}) = 201,23$ г/моль, что соответствует $Na_2B_4O_7$ (**X2**). Потеря массы составляет $M(\mathbf{X2}) \cdot \omega / (1 - \omega) = 180$ г/моль, что

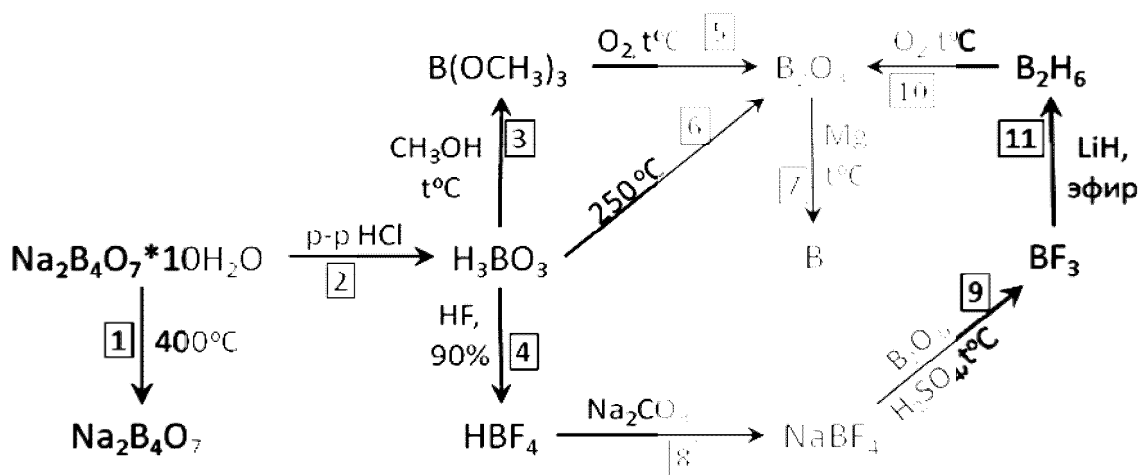
соответствует 10 молекулам воды на формульную единицу: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (X1).

Итак:

| X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | X6 | X7 | X8 | X9 | X10 |
|--|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------|------------------------|------------|-----------------|------------------------|---------------|
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ | H_3BO_3 | HBF_4 | B_2O_3 | B | NaBF_4 | B_2H_6 | BF_3 |

Уравнения реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \Rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} \Rightarrow \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 9\text{O}_2 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 6) $2\text{H}_3\text{BO}_3 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \Rightarrow 2\text{B} + 3\text{MgO}$
- 8) $2\text{HBF}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow 2\text{NaBF}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $6\text{NaBF}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 8\text{BF}_3 + 6\text{NaHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{BF}_3 + 6\text{LiH} \Rightarrow 6\text{LiF} + \text{B}_2\text{H}_6$



Система оценивания:

| | |
|---|------------|
| Уравнения реакций 1–11 по 1,5 балла, | 16,5 балла |
| Расчет молярной массы (X1 , X2 , X5 , X9 и X10) по 0,5 балла | 2,5 балла |
| Название минерала | 1 балл |
| ИТОГО 20 баллов | |

Решение задачи 10-2 (А.В. Задесенец)

1. Окисление аммиака, каталитический дожиг выхлопных газов, каталитический риформинг, органический синтез (гидрирование/дегидрирование, изомеризация, окисление) и др.

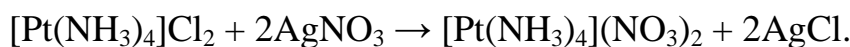
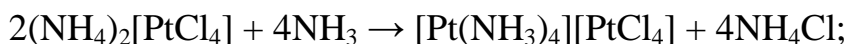
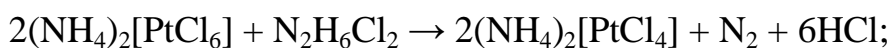
2. Содержание платины в соли **A** составляет 52,30 %. Отсюда можно вычислить молярную массу соли **A**: $M_A = 195,1/0,523 = 373,0$ г/моль. За вычетом массы платины и четырех атомов хлора остается $373 - 195,1 - 4 \cdot 35,45 = 36,1$, что с хорошей точностью соответствует двум ионам аммония. Следовательно, **A** – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$.

Для зеленой соли Магнуса **B** (65,02% Pt) получаем $M_B = 195,1 / 0,6502 = 300,1$ г/моль. За вычетом массы платины остается $300,1 - 195,1 = 105$. Поскольку из условия видно, что координационное число платины (II) равно четырем, несложный перебор показывает, что на один атом платины в комплексе приходится два атома хлора и две молекулы координированного аммиака. Однако, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ является не заряженным, а в условии сказано, что соль состоит из комплексных катионов и комплексных анионов. Следовательно, необходимо удвоить простейшую формулу, объединив нейтральные и отрицательно заряженные лиганды вокруг разных атомов платины. Тогда формула **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

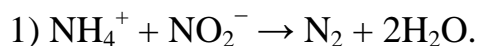
Из способа получения и последующего превращения соли **B** в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ обработкой нитратом серебра следует, что **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Проверка показывает, что наше предположение верно: $195,1/334,1 = 0,5840$.

Итак, **A** – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$, **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

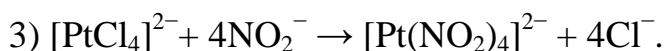
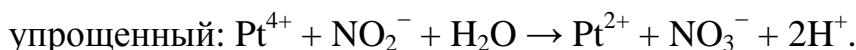
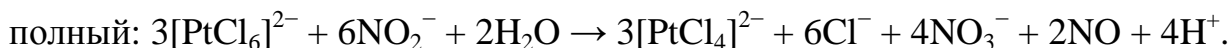
Уравнения реакций:



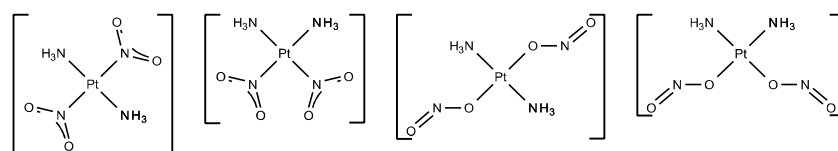
3.



2) Допустимы три варианта представления:



5.



а

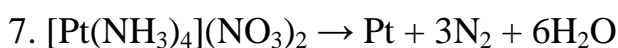
б = Д

в

г

Нитрит-ион может координироваться к ионам переходных металлов как атомом азота (нитрокомплексы), так и атомом кислорода (нитритокомплексы). Второй вариант реализуется гораздо реже, причем это возможно только в кислой среде. Поэтому варианты в) и г) можно отбросить.

Поскольку координированный нитрит-ион обладает значительно более сильным трансвлиянием, чем молекула координированного аммиака, на этом пути получается цис-изомер, т. е. комплекс б).



Система оценивания:

- | | | |
|---|-------------------|----------|
| 1. 2 примера и более | 1 балл | 1 балл |
| 1 пример | – 0,5 балла | |
| 2. Формулы соединений А–В | по 1 баллу | 7 баллов |
| Уравнения схемы 1 | (4 шт) по 1 баллу | |
| 3. Уравнения, иллюстрирующие функции нитрита натрия | | 4 балла |
| (4 шт) | по 1 баллу | |
| 4. Формулы соединений Г и Д | по 1 баллу | 3 балла |
| Уравнение реакции Г → Д | – 1 балл | |
| 5. Структурные формулы а) – г) | по 0,5 баллов | 3 балла |
| Указание на структуру б) | – 1 балл | |
| 6. Уравнение реакции Д → [Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ | | 1 балл |
| 7. Уравнение реакции разложения [Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ | | 1 балл |

ИТОГО: 20 баллов**Решение задачи 10-3 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)**

Твердые бинарные соединения прореагировали с водой без выделения газа. Логично предположить, что это оксиды или галогениды, так как содержат в своем составе один и тот же элемент Z. Остановимся на оксидах.

Пусть их формулы $A^{a+}O_{a/2}$ и $B^{b+}O_{b/2}$ тогда из закона кратных отношений найдем:

$$52/A : 48/16 = 1 : a/2 \text{ или } A = 8,67a \text{ и } 56,36/B : 43,64/16 = 1 : b/2 \text{ или } B = 10,33b$$

| <i>a</i> | A | | цвет | <i>b</i> | B | | цвет |
|----------|-------|------|---------|----------|-------|------|-------|
| 1 | 8,67 | Be ? | | 1 | 10,33 | B ? | |
| 2 | 17,33 | - | | 2 | 20,66 | Ne ? | |
| 3 | 26,00 | - | | 3 | 31,00 | P ! | белый |
| 4 | 34,67 | Cl ? | | 4 | 41,33 | - | |
| 5 | 43,33 | - | | 5 | 51,66 | Cr ? | |
| 6 | 52,00 | Cr ! | красный | 6 | 61,99 | - | |
| 7 | 60,67 | - | | 7 | 72,32 | Ge ? | |

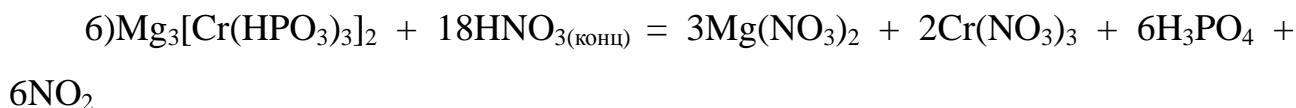
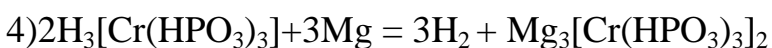
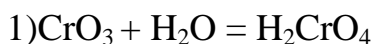
Таким образом получим, что X – это оксид хрома (VI), Y – это оксид фосфора (III),
Z – кислород.

При взаимодействии этих веществ с водой образуются кислоты: хромовая (H_2CrO_4) и фосфористая (H_3PO_3 – двухосновная кислота). При приливании раствора хромовой кислоты к фосфористой кислоте образуется комплексная кислота. Формулу ее аниона можно установить из расчета магниевой соли. Формулу комплексной соли формально можно представить в виде комбинаций оксидов, как это принято в химической технологии: $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\nu(\text{Mg}) : \nu(\text{O}) = 10,98/24 : 43,90/16 = 0,4575 : 2,7438 = 1 : 6$, а соотношение $\nu(\text{P}) : \nu(\text{O}) = 1 : 3$ (из фосфористой кислоты).

Используя массовые доли кислорода и магния найдем соотношение $\nu(\text{Mg}) : \nu(\text{Cr}) : \nu(\text{P}) : \nu(\text{H}) = 3 : 2 : 6 : 6$, или $3\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что соответствует искомой комплексной соли $\text{Mg}_3[\text{Cr}(\text{HPO}_3)_3]_2$.

Исходное предположение о том, что твердые бинарные соединения являлись не оксидами, а галогенидами, не находит подтверждения в расчетах.



Система оценивания:

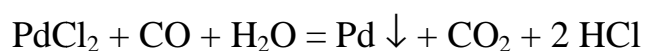
| | |
|---|----------|
| Обоснование элемента Z | 1 балл |
| Определение X и Y по 2 балла | 4 баллов |
| Определение M , N , O по 2 балла | 6 баллов |
| 6 уравнений реакций по 1,5 балла | 9 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

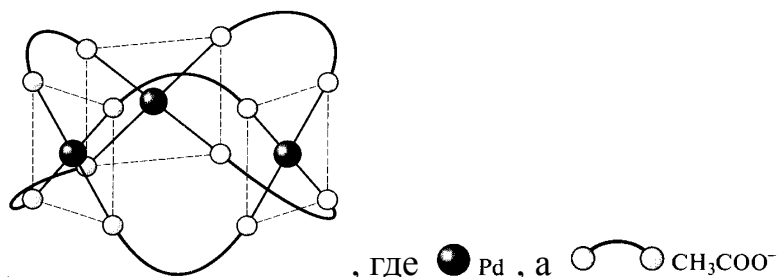
Решение задачи 10-4 (Х.Б. Тухтаев):

1. Можно предположить, что взаимодействие **X** с соляной кислотой представляет собой реакцию обмена, то есть **Y** – хлорид металла. Тогда если металл одновалентный, то молекулярная масса хлорида должна быть равна $35.5/0.40 = 88.75$, а атомная масса металла 53.25 . Для соли состава MCl_2 атомная масса металла равна 106.5 , для MCl_3 – 159.75 , для MCl_4 – 213 . Видно, что единственным возможным решением является палладий (атомная масса 106.4), то есть **Y** – $PdCl_2$. Это согласуется с тем, что соль **X** является катализатором реакций кросс-сочетания, поскольку эти реакции катализируются преимущественно комплексами металлов платиновой группы, в первую очередь палладия. Тогда молекулярная масса соли **X** равна $106.4/0.474 = 224.47 \approx 224.4$. Поскольку мы полагаем, что произошла реакция обмена, то соль **X** имеет формулу $Pd(RCO_2)_2$. Тогда на один анион RCO_2^- приходится 59 а. е. м. Легко можно определить, что это – ацетат-ион, то есть **X** – $Pd(OAc)_2$.

2. Определение окиси углерода основано, очевидно, на восстановлении палладия из его хлорида действием CO . Тогда мы можем написать:



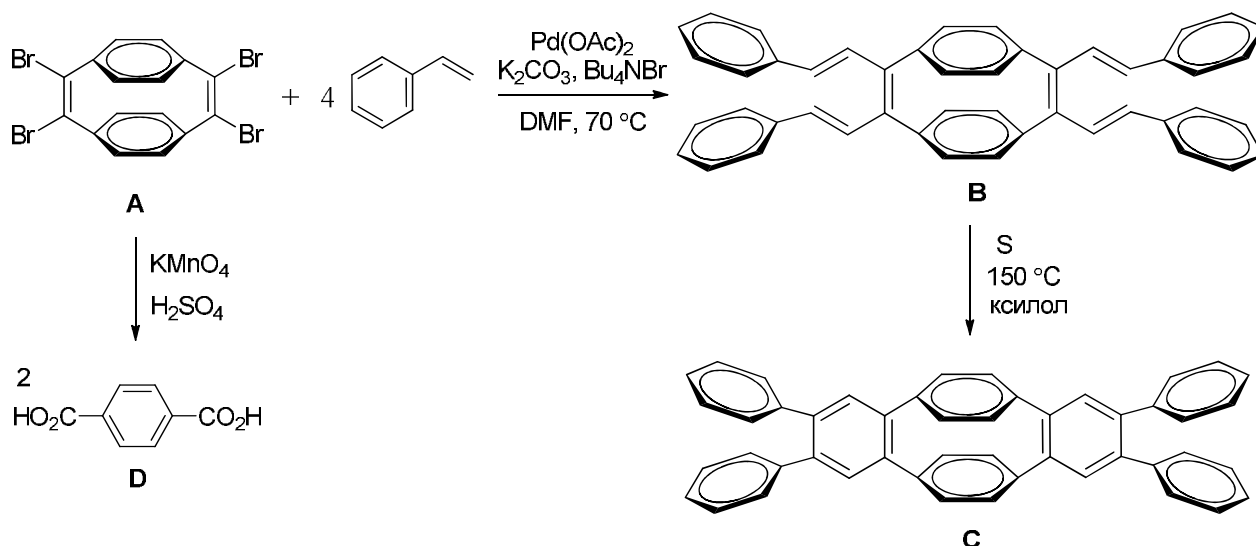
3. Координационное число палладия равно 4. Ион палладия в ацетате имеет квадратно-планарное окружение. Учитывая всё это, структуру $Pd_3(OAc)_6$ можно нарисовать так:



4. По содержанию брома в тетрабромиде **A** рассчитываем его молекулярную массу. $80 \times 4 / 0.615 = 520$. То есть на C и H (**A** – производное углеводорода) остаётся $(520 - 320) = 200$ а. е. м. Количество атомов углерода в **A** кратно четырём. То есть на углерод приходится $(48n)$ а. е. м. Единственно возможная молекулярная формула для **A**: $C_{16}H_8Br_4$.

5. Соединение **A** – производное углеводорода класса циклофанов. Но даже если мы не знаем, что такое циклофаны, можно определить структуру **A** из имеющихся данных. Во-первых, высокая степень ненасыщенности **A** позволяет предположить, что это соединение содержит два бензольных цикла. Поскольку в **A** лишь один тип атомов водорода, то есть все 8 атомов водорода одинаковы, можно сделать вывод, что оба бензольных цикла имеют *para*-замещение, причем эти заместители одинаковы (иначе атомы водорода одного цикла будут отличаться от атомов водорода другого цикла). Но тогда на все 4 заместителя приходится 4 атома углерода и 4 атома брома. Это возможно только в одном случае: каждое из *para*-положений одного бензольного цикла связано с фрагментом CBr, соединённый двойной связью с другим фрагментом CBr из другого цикла. Действительно, в такой молекуле 4 замещенных атома углерода бензольных циклов эквиваленты (первый тип атомов углерода), 4 атома углерода фрагментов BrC=CBr эквивалентны (второй тип атомов углерода) и 8 незамещённых атомов углерода двух бензольных циклов тоже эквивалентны (третий тип атомов углерода). Окисление одной молекулы такого соединения должно приводить к образованию двух молекул терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты, которая действительно содержит два типа атомов водорода в соотношении 2:1. На нейтрализацию 0.008 моль (1.328/166) терефталевой кислоты требуется 0.016 моль КОН. Расчёт показывает, что было использовано именно $17.15 \cdot 1.045 \cdot 0.05 / 56 = 0.016$ моль КОН.

Из условия задачи понятно, что ацетат палладия катализирует взаимодействие между **A** и стиролом по реакции Хека. Это позволяет написать структурную формулу **B**. При нагревании **B** с серой образуется соединение **C**, которое не дает продуктов присоединения при реакции с бромом, а дает исключительно продукты замещения. Это позволяет сделать вывод, что гексатриеновый фрагмент в **C** превратился в еще один бензольный цикл (реакция сопровождается отщеплением водорода, для чего к **B** и добавляли серу). Теперь можно написать все соединения **A–D**.



Система оценивания:

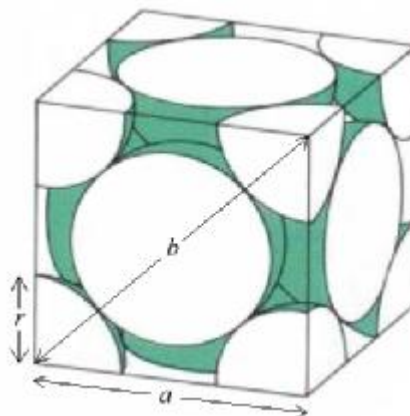
| | |
|---|----------|
| Соли X и Y – по 2 балла | 4 балла |
| Уравнение реакции | 2 балла |
| Пространственное строение тримера X | 3 балла |
| Расчёт молекулярной формулы A | 2 балла |
| Структурные формулы A, B, D – по 2 балла | 9 баллов |
| структурная формула C – 3 балла | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5 (С.И. Каргов)

1. Объём одного моля палладия равен

$$V_{\text{Pd}} = \frac{M}{\rho} = \frac{106.4}{12.02} = 8.852 \text{ см}^3/\text{моль}.$$



Из рисунка видно, что общее число атомов палладия в элементарной ячейке равно

$$6 \cdot \frac{1}{2} \text{ (на гранях куба)} + 8 \cdot \frac{1}{8} \text{ (в вершинах куба)} = 4.$$

Тогда объём элементарной ячейки равен

$$V_{\text{яч}} = \frac{V_{\text{Pd}}}{N_{\text{A}}} \cdot 4 = \frac{8.852}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 4 = 5.88 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Следовательно, длина ребра элементарной ячейки равна

$$a = \sqrt[3]{V_{\text{яч}}} = 3.89 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 389 \text{ пм}.$$

Из рисунка видно, что диагональ грани куба $b = 4r$. По теореме Пифагора

$$b^2 = a^2 + a^2,$$

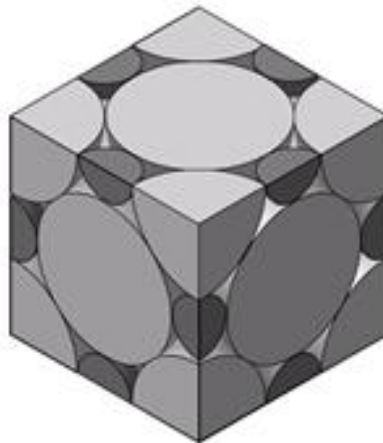
или

$$16r^2 = 2a^2,$$

откуда

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 138 \text{ пм}.$$

2. Самые большие пустоты в кристаллической решётке палладия расположены в центре куба и в серединах его рёбер. (Каждая из этих пустот окружена шестью атомами палладия, занимающими места в вершинах правильного октаэдра, поэтому они называются октаэдрическими пустотами).



Из рисунка видно, что максимальный радиус атома, который может поместиться в эти пустоты, равен

$$r_m = \frac{a - 2r}{2} = \frac{389 - 2 \cdot 138}{2} = 57 \text{ пм}.$$

3. Исходя из размера пустот, можно сделать вывод, что водород находится в кристаллической решётке палладия в виде атомов, поскольку молекулярный водород в пустотах уместиться не может.

4. Общее число октаэдрических пустот в элементарной ячейке палладия равно

$$1 \text{ (в центре куба)} + 12 \cdot \frac{1}{4} \text{ (в серединах рёбер)} = 4.$$

Следовательно, максимальное число атомов водорода, которое может поместиться в элементарной кубической ячейке палладия, равно 4.

5. Из пунктов 1 и 4 следует, что в 1 моль твёрдого палладия теоретически может максимально раствориться 1 моль атомарного водорода, или 0.5 моль молекулярного водорода. Это количество водорода при давлении 1 атм и температуре 25 °С занимает объём

$$V_{\text{H}_2} = \frac{nRT}{p} = \frac{0.5 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.3} = 12.23 \text{ л} = 12230 \text{ см}^3.$$

Тогда

$$\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Pd}}} = \frac{12230}{8.852} = 1380.$$

Следовательно, в одном объёме твёрдого палладия теоретически может максимально раствориться 1380 объёмов газообразного водорода.

6. Между газообразным водородом и водородом, растворённым в палладии, устанавливается равновесие



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{C_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

где C_{H} – концентрация атомарного водорода в металле, p_{H_2} – давление газообразного водорода. Тогда

$$C_{\text{H}}^2 = K \cdot p_{\text{H}_2},$$

откуда

$$C_{\text{H}} = \sqrt{K \cdot p_{\text{H}_2}} = \text{const} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}}.$$

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Число атомов, длина ребра, радиус атома – по 2 балла | 6 баллов |
| 2. Максимальный радиус атома | 2 балла |
| За верный расчёт с неверно найденными значениями из п. 1 ставится полный балл. | |
| 3. Верный ответ – 1 балл, объяснение – 1 балл | 2 балла |
| 4. Максимальное число атомов водорода | 4 балла |
| 5. Мольное соотношение – 1 балл, расчёт объёма – 1 балл | 2 балла |
| За верный расчёт с неверно найденными значениями из пп. 1 и 4 ставится полный балл. | |
| 6. Вывод уравнения зависимости | 4 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (В. В. Апяри)

1) Из условий задачи ясно, что рассматриваемая смесь содержит растворимые и нерастворимые соли угольной кислоты. В число растворимых солей входят карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов, гидрокарбонаты металлов иных групп неустойчивы в твердом виде, а их карбонаты если и существуют, то нерастворимы. Обозначим за x , y и z , соответственно, количества веществ, относящихся к трем типам – гидрокарбонаты, растворимые карбонаты, нерастворимые карбонаты – и содержащихся в 0,1 г исходной смеси.

При титровании с соляной кислотой реагируют только растворимые соединения (нерастворимые компоненты отфильтровываются). При этом, поскольку с использованием метилового оранжевого титрование протекает до угольной кислоты, гидрокарбонаты реагируют с HCl в соотношении 1 : 1, а карбонаты – 1 : 2. Поэтому количество затраченной на титрование HCl может быть представлено как: $x + 2y = c_T V_{T1}$, где c_T – концентрация раствора титранта, V_{T1} – его объем.

Прокаливание при 200 °C приводит к разложению гидрокарбонатов в соответствии с уравнением: $\text{HCO}_3^- \rightarrow 1/2\text{CO}_3^{2-} + 1/2\text{CO}_2\uparrow + 1/2\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Вследствие этого происходит уменьшение массы смеси. Из каждых 0,1 г исходной смеси получается $[0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}]$ грамм новой.

На титрование новой смеси такой массы пойдет $\frac{x}{2} \cdot 2 + 2y$ моль HCl. Но по условию для титрования берут 0,1 г не исходной, а новой (полученной после прокаливании) смеси, поэтому количество титранта будет равно:

$c_T V_{T2} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}}$. Подставив вместо $x + 2y$ произведение

$c_T V_{T1}$, получим уравнение с одной переменной, откуда $x = 0,373$ ммоль. Значение

у найдем из первого уравнения: $y = \frac{c_T V_{T1} - x}{2} = 0,4635$ ммоль.

Мы видим, что гидрокарбонаты и растворимые карбонаты присутствуют в смеси в сравнимых количествах. Кроме того, в ней присутствует нерастворимый компонент. Поскольку известно, что в смеси ровно три индивидуальных соединения, то приходим к выводу, что каждое из них соответствует своему типу из указанных выше, иными словами, смесь содержит один гидрокарбонат, один растворимый карбонат и один нерастворимый карбонат. Растворимые соединения – это соли щелочных металлов. Поскольку известно, что один из металлов, входящих в состав солей, щелочноземельный, то именно ему соответствует нерастворимый карбонат.

Прокаливание при 1400 °С должно приводить к разложению не только гидрокарбоната, но и карбоната щелочноземельного металла до соответствующего оксида: $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2 \uparrow$. В этом случае из каждых 0,1 г исходной смеси будет образовываться $[0,1 - (M(H_2O) + M(CO_2)) \cdot \frac{x}{2} - M(CO_2) \cdot z = 0,0884 - M(CO_2) \cdot z]$ грамм новой.

Руководствуясь теми же соображениями, что и раньше, приходим к уравнению

$$c_T V_{T3} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,0884 - M(CO_2) \cdot z}, \text{ откуда } z = 0,0906 \text{ ммоль.}$$

Для вычисления мольных долей компонентов найдем общее число ммоль: $n = x + y + z = 0,927$ ммоль. Тогда мольные доли компонентов составят: 40 %; 50 % и 10 % для гидрокарбоната щелочного металла, карбоната щелочного металла и карбоната щелочноземельного металла, соответственно.

2) Как мы видели в процессе решения задания 1, при прокаливании навески 0,1 г как при 200 °С, так и при 1400 °С общее число молей кислоты, затраченной на титрование остается равным $x + 2y$. Поэтому на титрование раствора № 4 и № 5 пойдет такой же объем титранта, что и на титрование раствора № 1, то есть 13,0 мл.

Такой ответ можно обосновать и по-другому. При прокаливании навески при 200 °С из системы удаляется CO_2 и H_2O , то есть, по сути, угольная кислота,

которая является также продуктом титрования карбонатов и гидрокарбонатов HCl. Поскольку продукт титрования не должен оказывать влияния на объем затраченного титранта, потеря угольной кислоты не изменит затраченного объема HCl, иными словами, число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований остается тем же. В случае прокаливании при 1400 °C также не удаляется ничего, кроме CO₂ и H₂O, а при растворении в воде в осадок выпадает все тот же карбонат щелочноземельного металла (оксид металла реагирует с водой с образованием гидроксида, который, взаимодействуя с избытком карбонат-ионов, дает карбонат, при этом выделяется эквивалентное количество гидроксид-ионов). Таким образом, в этом случае общее число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований останется тем же и объем затраченного титранта также составит 13,0 мл.

3) При прокаливании 0,1 г смеси гидрокарбоната и карбонатов при 200 °C происходит удаление из системы сопряженной кислоты, в растворе остается только основание (карбонат-ион), поэтому pH такого раствора (№ 4) будет больше. При прокаливании такой же навески при 1400 °C и ее последующем растворении в воде, помимо карбонатов, в растворе будет присутствовать гидроксид щелочноземельного металла, который, прореагировав с их частью, высвободит в два раза большее количество гидроксид-ионов. Гидроксид-ион – сильное основание, поэтому pH такого раствора (№ 5) будет еще выше. Растворы № 2 и № 3 отличаются от растворов № 4 и № 5, соответственно, лишь тем, что в воде растворяют несколько большее количество смеси, поэтому pH раствора № 2 несколько больше pH раствора №4, а pH раствора № 3 несколько больше pH раствора № 5. Итого, имеем следующий ряд по возрастанию pH:

$$\text{№ 1} < \text{№ 4} \approx \text{№ 2} < \text{№ 5} \approx \text{№ 3}$$

Заполним таблицу ответов:

| № вопроса | | Ответы | | |
|-----------|----------------------------------|--|--|----|
| | | 40 | 50 | 10 |
| 1 | Мольные доли компонентов, %: | | | |
| 2 | Объемы титрантов, мл: | Раствор № 4 (200 °С): 13,0 | Раствор № 5 (1400 °С): 13,0 | |
| 3 | Ряд растворов по возрастанию pH: | № 1 < № 4 <≈ № 2 < № 5 <≈ № 3 | | |

Система оценивания

- | | |
|---|----------|
| 1. По 3 балла за каждое значение массовой доли | 9 баллов |
| 2. По 2,5 балла за каждое значение объема титранта | 5 баллов |
| 3. По 1,5 баллу за каждую правильно упорядоченную пару соседних членов ряда | 6 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

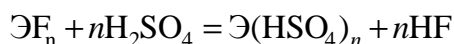
Решение задачи 11-2 (В. В. Дробот)

1. В реакции бинарного соединения А с концентрированной серной кислотой образуется газ В, содержащий элемент Х. Водный раствор газа В проявляет слабые кислотные свойства ($K_d = 6.8 \cdot 10^{-4}$). Значит, элемент Х – неметалл. При действии концентрированной серной кислоты на твердые галогениды и сульфиды металлов выделяются газообразные вещества, водные растворы которых проявляют кислотные свойства. Слабыми кислотами являются растворы сероводорода и фтороводорода. По способу получения простого вещества элемента Х электролизом, можно заключить, что Х – **фтор**.
Простое вещество – F₂, вещество В – фтороводород HF.

Из трех распространенных фторосодержащих минералов (плавиковый шпат, фторапатит, криолит) только плавиковый шпат является бинарным соединением. **Минерал А – плавиковый шпат, CaF₂**

К этому результату можно прийти и используя данные задачи.

Уравнение реакции А с концентрированной серной кислотой



Конечную концентрацию плавиковой кислоты рассчитаем по приведенной в условии формуле

$$C = 10^{\frac{0.5 pK - pH}{0.5}} = 1.47 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Так как выделившийся в результате реакции газ поглотили 1 л воды и затем разбавили полученный раствор в 10 раз, то количество выделившегося фтороводорода составляет $1.47 \cdot 10^{-2}$ моль.

Молярную массу ЭF_n выразим с учетом, что

$$n(\text{ЭF}_n) = \frac{n(\text{HF})}{n}$$

$$M(\text{ЭF}_n) = \frac{m}{n} = \frac{m \cdot n}{n(\text{HF})} = \frac{0.5733n}{0.0147} = 39n$$

При $n = 2$ молярная масса соли $M(\text{ЭF}_n) = 78$ г/моль и Э это кальций.

Минерал А – плавиковый шпат, CaF_2

Уравнение реакции получения В



Оксид кремния (IV) сильно мешает получению кислоты, т. к. протекают реакции



2. В атомной энергетике производные фтора используют для обогащения урана. В быту фторопроизводные применяют в холодильных установках (фреоны), в качестве непригораемых покрытий (тефлон), широко используют зубную пасту с добавками фторидов.

3. По условию Y2 бинарное соединение и содержание фтора в нем составляет 43.77 %. Представим Y2 как ЭF_n . Тогда молярная масса Э может быть рассчитана из соотношения

$$\frac{56.23}{M(\text{Э})} = \frac{43.77}{18.99} n$$

Перебором n находим, что при $n = 5$ $M(\text{Э}) \approx 122$ г/моль. Э – Sb. Y2 = **SbF_5** .

Аналогично найдем формулу бинарного соединения Y3.

$$\frac{49.11}{M(\text{Э})} = \frac{50.89}{18.99}n$$

Перебором n находим, что при $n = 3$ $M(\text{Э}) \approx 54.9$ г/моль. Э – Mn. **Y3 = MnF₃**.

Значит, **Y1** в своем составе помимо фтора, содержит марганец. Представим соединение **Y1** как $\text{Э}_m\text{MnF}_n$

Найдем молярную массу **Y1** по содержанию фтора

$$M(\text{Y1}) = \frac{M(\text{F}) \cdot n}{\nu(\text{F})} = \frac{18.99n}{0.4615} = 41.17n$$

Выразим массу остатка (Э_m):

$$mM(\text{Э}) = M(\text{Y1}) - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 41.17n - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 22.17n - 54.9$$

Перебором n находим, что при $n = 6$ масса остатка $mM(\text{Э}) \approx 78$ г.

При $m = 2$ получаем Э – K. Таким образом, **Y1 = K₂MnF₆**.

Уравнение реакции



K_2MnF_6 – гексафтороманганат (IV) калия

SbF_5 – пентафторид сурьмы

MnF_3 – трифторид марганца

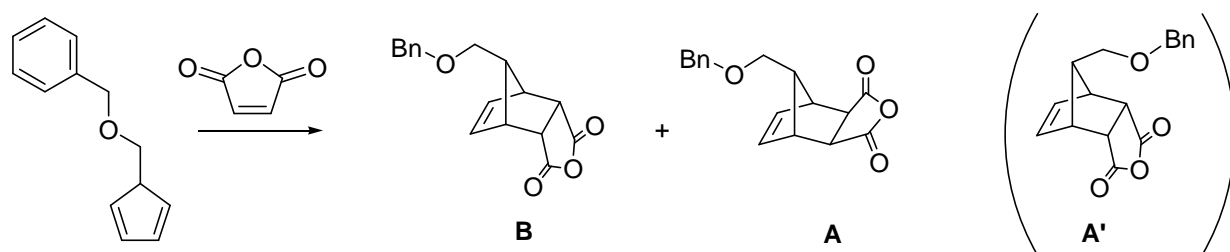
Система оценивания:

| | |
|--|-----------|
| Установление элемента | 2 балла |
| Формула простого вещества | 1 балл |
| Состав минерала А и простого вещества В по 2 балла | 4 балла |
| Уравнение реакции 1 | 2 балла |
| Реакции 2 и 3 по 1 баллу | 2 балла |
| Примеры использования: 2 примера по 1 баллу | 2 балла |
| Состав Y1, Y2, Y3 по 1.5 балла | 4.5 балла |
| Название Y1, Y2, Y3 по 0.5 балла | 1.5 балла |
| Уравнение реакции 4 | 1 балл |

ИТОГО: 20 баллов

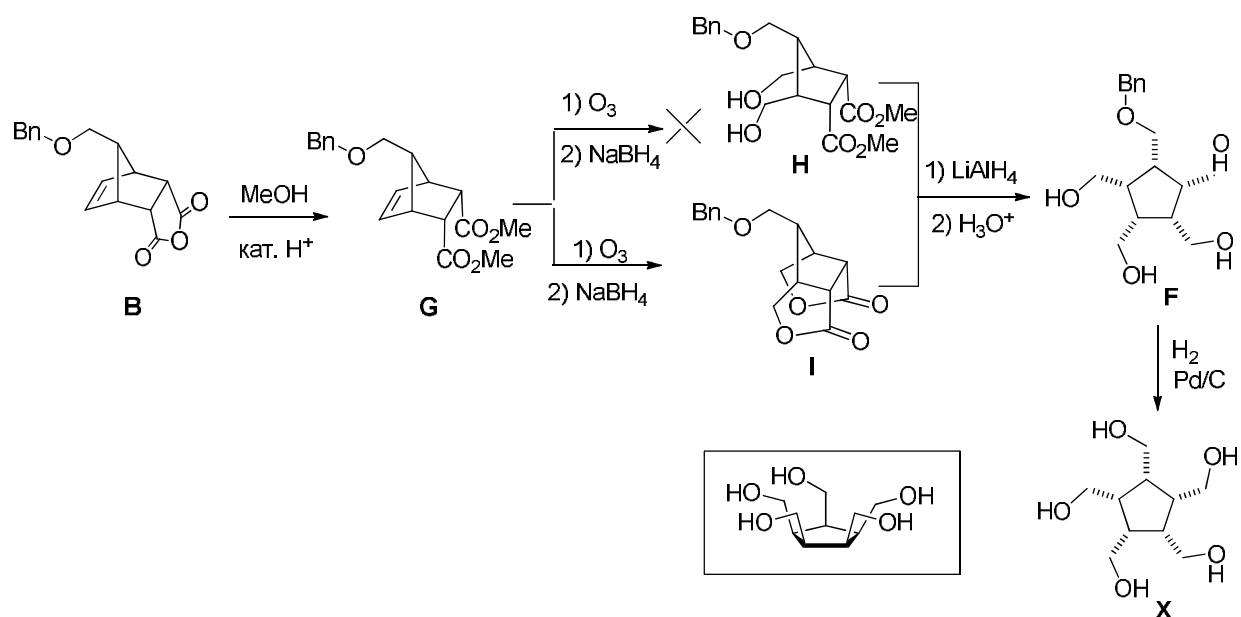
Решение задачи 11-3 (И. В. Трушков):

Первая стадия – реакция Дильса–Альдера. В данном случае можно написать 4 изомера продукта: бензилоксиметильный фрагмент направлен в сторону подходящего малеинового ангидрида (*син*-) или в противоположную сторону (*анти*-); фрагмент малеинового ангидрида имеет *экзо*- или *эндо*-ориентацию. Выбор основного изомера может быть сделан либо на знании правил реакции Дильса–Альдера, либо на основании симметрии продукта **X** (см. далее). Известно, что реакция производных циклопентадиена с типичными диенофилами дает преимущественно *эндо*-аддукт. Даже с точки зрения логики можно догадаться, что при образовании продукта диенофил подходит так, чтобы объемный бензилоксиметильный заместитель был направлен в противоположную сторону (*анти*). Таким образом, основной продукт **B** – *эндо-анти*. Минорный продукт **A**: *экзо-анти*, но за правильный ответ принимается и *эндо-син* (**A'**).



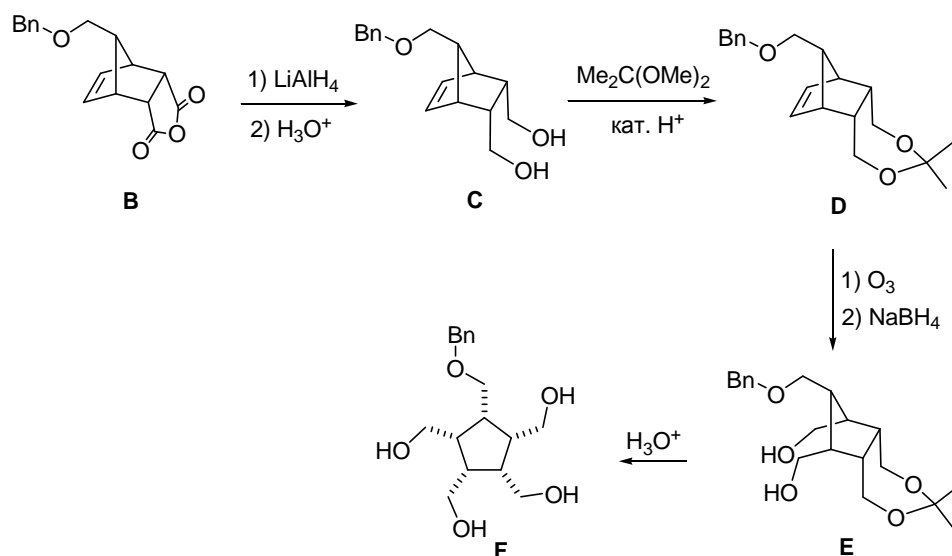
Молекулярная формула **B** – $C_{17}H_{16}O_4$, а у соединения **G** – $C_{19}H_{22}O_5$. Сравнивая эти формулы и учитывая, что **G** образуется в реакции **B** с метанолом, можно сделать вывод, что **G** – диметилый эфир, образующийся из ангидрида **B**. Американские ученые предполагали, что после озонирования и восстановления озонида боргидридом натрия в соответствии с описанием аналогичных реакций в учебниках должен образоваться диол. Однако, как выяснили французы, вместо этого образовалось трициклическое соединение, имеющее меньше на 2 атома С, 8 атомов Н и 2 атома О. Единственное возможное объяснение – два образующихся при восстановлении озонида алкоголята внутримолекулярно атакуют соответствующие сложноэфирные фрагменты, с отщеплением двух молекул метанола. Однако и **H**, и **I** при восстановлении алюмогидридом лития дают одно и то же соединение **F**. Для

тех, кто не знает, что образуется при действии алюмогидрида лития, дана подсказка при превращении **B** в **C**: по брутто-формуле **C**, можно понять, что фрагмент ангидрида превращается в соответствующий диол. То есть восстановление **H** и **I** также приведёт к аналогичному диолу. Гидрогенолиз **F** приводит к целевому высокосимметричному соединению **X** (простейшая формула которого, как следует из содержания **C** и **H** – C_2H_4O). В принципе, формулу **X** можно написать сразу, т. к. понятно, что центральный фрагмент **X** – циклопентан, причем каждый атом углерода в цикле соединен с одним и тем же заместителем (содержащим один атом углерода, три водорода и один атом кислорода). Поскольку восстановление сложноэфирной группы дает фрагмент CH_2OH , этот заместитель – CH_2OH . Чтобы молекула **X** содержала только два типа атомов углерода и три типа атомов водорода, все заместители должны быть в *цис*-положении друг к другу. Такая молекула немного напоминает колпак шута с пятью «рогами», причем OH -группы выступают в роли «бубенчиков».



В «исправленной» версии французские ученые восстановили ангидрид **B** в диол **C**. Превращение **C** в **D** – введение в молекулу 3 атомов C и 4 атомов H. Это – образование кетала (замещение в $Me_2C(OMe)_2$ двух метокси-групп на спиртовые фрагменты **C**). Далее идет озонирование и восстановление озонида $NaBH_4$. Поскольку в **D** нет функций, которые могли бы прореагировать с образующимися в ходе восстановления алкоголятами, расщепление связи $C=C$

дает, очевидно, два фрагмента CH_2OH . Гидролиз кетала приводит к уже известному нам соединению **F**.



Система оценивания:

10 структурных формул по 2 балла. Всего 20 баллов. В случае, если формулы **C–H** написаны с неправильной стереохимией или без указания стереохимии (но правильно во всем остальном), то за них ставится неполный балл.

Решение задачи 11-4 (О. Г. Сальников)

1. Реакция метатезиса пропена протекает по следующему уравнению:



Для данной реакции $\Delta_r G^\circ_{298} = 62.94 + 68.14 - 2 \cdot 62.70 = 5.68$ кДж/моль.

Тогда константа равновесия $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5680}{8.314 \cdot 298}\right) = 0.101$.

Количество молекул в газовой фазе в ходе реакции не меняется. Обозначив

мольную долю этена в равновесной смеси через X , получаем $K_p = \frac{X^2}{(1-2X)^2} =$

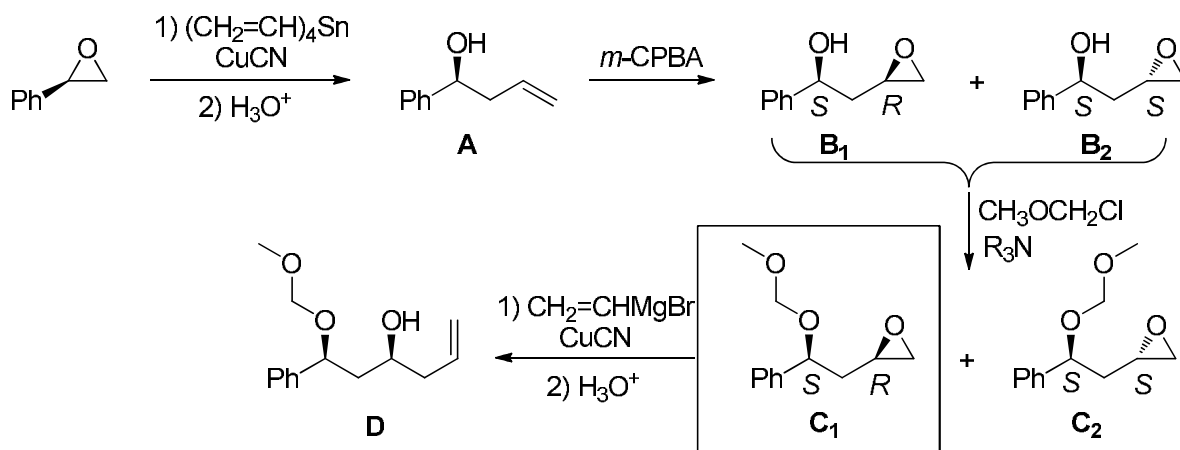
0.101. Тогда $\frac{X}{1-2X} = 0.318$, $X = 0.194$. То есть в равновесной смеси будет

содержаться 61.2 % пропена, 19.4 % этена и 19.4 % *транс*-бутена-2.

2. В данной реакции одним из продуктов является этилен, который

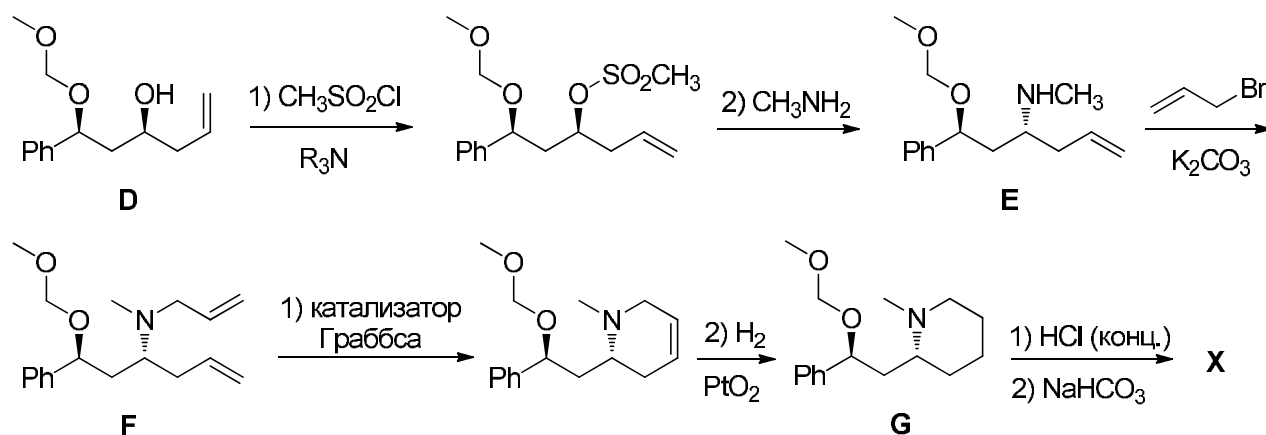
переходит в газовую фазу. В результате равновесие в жидкой фазе постоянно смещается в сторону продуктов.

3. На первой стадии молекулярная формула увеличивается на 2 атома углерода и 4 атома водорода. Учитывая реагенты, можно сделать вывод, что это – реакция нуклеофильного раскрытия эпоксида медьорганическим соединением, образующимся из винилолова и цианида меди (I). Из структуры (+)-аллоседамина следует, что атака нуклеофила идёт по CH_2 группе эпоксида, то есть по стерически менее затруднённому атому углерода, что согласуется с $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмом. Образующийся гидроксикален **A** подвергается эпоксидированию под действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты (реакция Прилежаева). Поскольку эпоксидирование приводит к возникновению второго хирального центра, образуется смесь диастереомеров **B**₁ и **B**₂. Далее гидроксигруппа алкилируется метоксиметилхлоридом. Из образующейся смеси диастереомеров выделяют целевой изомер **C**₁, в котором один хиральный центр имеет *R*-, а другой – *S*-конфигурацию. Во втором изомере (**C**₂) оба хиральных центра имеют *S*-конфигурацию. Затем вновь происходит раскрытие эпоксида медьорганическим реагентом с образованием спирта **D**.



Действием мезилхлорида **D** превращают в метансульфонат, являющийся хорошей уходящей группой. Нуклеофильное замещение мезилата на фрагмент – NHCH_3 происходит с обращением конфигурации хирального центра ($\text{S}_{\text{N}}2$ реакция). Полученный вторичный амин **E** алкилируют аллилбромидом. Продукт **F** вступает в реакцию метатезиса. Синтез завершают гидрирование

двойной связи в образовавшемся шестичленном цикле и снятие защиты с гидроксигруппы (расщепление ацетала) под действием концентрированной HCl.



Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Расчёт степени превращения | 2 балла |
| 2. Объяснение высокой селективности в указанной реакции | 2 балла |
| 3. Структурные формулы A , B₁ , C₁ , D–G – по 2 балла | 16 баллов |
| структурные формулы B₂ , C₂ – по 1 баллу | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-5 (О. Г. Сальников, В. А. Емельянов).

1. В соответствии с принципом Ле Шателье: а) уменьшение давления приведёт к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению выхода этилена, т. к. в ходе процесса число молекул в газовой фазе увеличивается; б) уменьшение температуры приведёт к смещению равновесия влево, т. е. к уменьшению выхода этилена, так как реакция – эндотермическая ($\Delta_r H^\circ > 0$).

2. Стадии инициирования цепи – 1 и 2 (приводят к образованию радикалов $C_2H_5^\bullet$, являющихся переносчиками цепи; радикалы CH_3^\bullet переносчиками цепи не являются); стадии продолжения цепи – 3 и 4 (за счёт радикалов $C_2H_5^\bullet$ и H^\bullet цепь растёт); стадия обрыва цепи – 5 (радикалы $C_2H_5^\bullet$ рекомбинируют).

3. Наибольшей энергией активации характеризуются реакции разрыва связей с участием устойчивых, валентно-насыщенных молекул. В данном случае это – реакция 1 (реакция 3 засчитывается как частично правильный ответ). Наименьшая энергия активации – у реакций между свободными радикалами (реакция 5).

4. При малых степенях превращения в чистом этане в наибольшей концентрации находится этан, поэтому именно он будет выступать в качестве частицы М, участвующей в инициировании цепи. Тогда $[M] = [C_2H_6]$, и реакция имеет первый порядок по этану. В случае же высокой степени превращения или при сильном разбавлении азотом в качестве М будут выступать продукты реакции или молекулы азота, что приведёт к снижению порядка реакции по этану до $\frac{1}{2}$.

5. а) Для расчёта состава смеси через 2 мин необходимо воспользоваться уравнением кинетической кривой для реакции первого порядка, не забыв перевести минуты в секунды:

$$p_{C_2H_6} = 0,361 \cdot e^{-5,54 \cdot 10^{-4} \cdot 120} = 0,339 \text{ бар},$$

$$p_{C_2H_4} = p_{H_2} = 0,361 - 0,339 = 0,022 \text{ бар}.$$

б) Для расчёта состава равновесной смеси необходимо использовать термодинамические данные. Вначале рассчитаем $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = 148300 - 873 \cdot 141.7 = 24600 \text{ Дж/моль.}$$

Отсюда можно рассчитать константу равновесия:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p,$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{24600}{8,314 \cdot 873}} = 0,0337.$$

Предположим, что в результате реакции прореагировало x бар этана. Тогда

$$K_p = \frac{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_6}},$$

$$0,0337 = \frac{x^2}{0,361 - x},$$

откуда $x = 0,095$. Равновесные давления компонентов реакционной смеси: $p(C_2H_4) = p(H_2) = 0,095$ бар, $p(C_2H_6) = 0,361 - 0,095 = 0,266$ бар.

6. Катализатор влияет на кинетические и не влияет на термодинамические характеристики реакции. О порядке по этану сказать ничего нельзя, так как механизм каталитической реакции в условии не приведён.

| $\Delta_r H^0$ | K_p | Кинетический порядок по этану | Константа скорости | Равновесный выход этилена | Выход этилена через 2 мин |
|----------------|-------|-------------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| - | - | ? | + | - | + |

Система оценивания:

1. Верные ответы с пояснением по 1 баллу, без пояснения – 2 балла
НОЛЬ
2. Отнесение каждой стадии к верному типу по 0,5 балла 2,5 балла
3. За каждую правильную реакцию – по 1 баллу 2 балла
4. Объяснение порядка реакции по этану – 2 по 1 баллу 2 балла
5. а) Расчёт состава смеси через 2 мин – 3 балла 8 баллов
б) Расчёт $\Delta_r G^\circ$ 1балл,
расчёт K_p 1 балл,
расчёт равновесного состава – 3 балла
6. каждый правильный плюс или минус – по 0,5 балла, знак 3,5 балла
вопроса – 1 балл

ИТОГО: 20 баллов