

Оглавление

Девятый класс.....	4
Решение задачи 9-1 (автор: Э. С. Сапарбаев)	4
Решение задачи 9-2 (автор: С. А. Серяков)	6
Решение задачи 9-3 (авторы: А. А. Дроздов, М. Н. Андреев, В.А. Емельянов). 9	
Решение задачи 9-4 (автор: А. И. Жиров)	13
Решение задачи 9-5 (автор: С. И. Каргов)	17
Десятый класс.....	21
Решение задачи 10-1 (автор: О. Г. Сальников)	21
Решение задачи 10-2 (автор: Т. М. Карнаухов)	23
Решение задачи 10-3 (автор: И. В. Еремина)	26
Решение задачи 10-4 (автор: О. Г. Сальников)	30
Решение задачи 10-5 (автор: В. В. Еремин)	32
Одиннадцатый класс	35
Решение задачи 11-1 (автор: Д. Г. Гулевич)	35
Решение задачи 11-2 (автор: И. А. Седов)	36
Решение задачи 11-3 (автор: П. А. Демаков)	38
Решение задачи 11-4 (автор: А. М. Швед).....	41
Решение задачи 11-5 (автор: В. В. Еремин)	43

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Э. С. Сапарбаев)

1. Вещество X_1 имеет довольно низкие температуры кипения и плавления, поэтому можно предположить, что это вещество состоит из неполярных молекул и скорее всего простое. При его взаимодействии с водородом образуется вещество X_2 с более высокими температурами кипения и плавления, чем при взаимодействии с кислородом (X_3). Следовательно, логично предположить, что между молекулами вещества X_2 возможно образование водородных связей. Элементы, водородные соединения которых образуют водородные связи – фтор, кислород и азот.

Фтор не подходит, так как фтороводород, образующийся при его взаимодействии с водородом, не реагирует с кислородом, да и температура его кипения существенно больше, чем $-33\text{ }^\circ\text{C}$.

Кислород также не подходит, так как температура кипения воды, образующейся при его взаимодействии с водородом, составляет $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Отсюда можно сделать вывод, что вещество $X_1 - N_2$ – азот.

Помимо этого есть еще один параметр, позволяющий практически сразу выйти на азот, – щелочная среда водного раствора водородного соединения.

Формулы и названия остальных веществ:

$X_1 - N_2$ – азот;

$X_2 - NH_3$ – аммиак;

$X_3 - NO$ – оксид азота (II), окись азота;

$X_4 - HNO_3$ – азотная кислота;

$X_5 - NH_4NO_3$ – нитрат аммония, азотнокислый аммоний, аммиачная селитра;

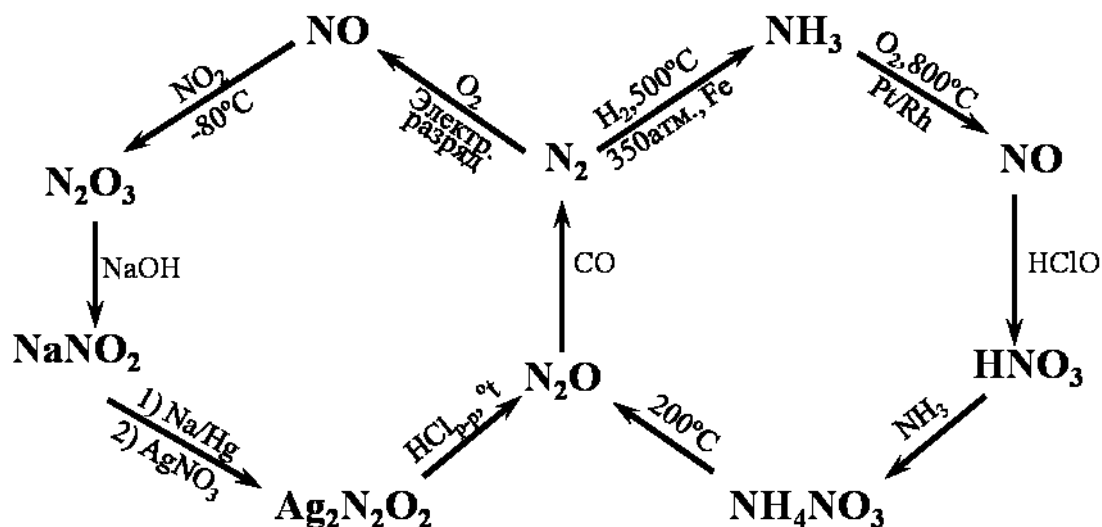
$X_6 - N_2O$ – оксид азота (I), закись азота, веселящий газ;

$X_7 - N_2O_3$ – оксид азота (III), азотистый ангидрид;

$X_8 - NaNO_2$ – нитрит натрия;

$X_9 - Ag_2N_2O_2$ – гипонитрит серебра (I).

Схема реакции:



2. Уравнения представленных на схеме реакций:

- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NO} + 3\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$
- $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$
- $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{N}_2$
- $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$
- $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$
- $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NaNO}_2 + 2\text{AgNO}_3 + 4\text{Na/Hg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{NaNO}_3 + 4\text{NaOH} + 4\text{Hg}$
- $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Формулы веществ по 0,5 балла, названия по 0,5 балла | 9 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу | 11 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение задачи 9-2 (автор: С. А. Серяков)

1-2. Определим неизвестный элемент **Z**, исходя из информации о составе вещества **A** (Поскольку все вещества содержат **Z** – вещество **A** является оксидом **Z**. Пусть состав оксида Z_2O_n , где n – степень окисления **Z**. Тогда:

$$\frac{n}{2} = \frac{w(O)}{A_r(O)} \cdot \frac{(100\% - w(O))}{A_r(Z)}, \text{ тогда } \frac{9,33}{16} \cdot \frac{(100\% - w(O))}{A_r(Z)} = \frac{n}{2} \text{ и } \frac{9,33}{16} \cdot \frac{A_r(Z)}{90,67} = \frac{n}{2},$$

$$\text{значит } A_r(Z) = \frac{n \cdot 16 \cdot 90,67}{2 \cdot 9,33} = 77,74n.$$

n	1	2	3	4	5
$A_r(\mathbf{Z})$	77,74	155,5	233,2 (Pa?)	311	388,7

Элементов с подходящей относительной атомной массой нет. Судя по тому, что при взаимодействии с уксусной кислотой образуются две различные соли, можно допустить, что в составе оксида **A** элемент **Z** находится в двух различных степенях окисления. Чтобы не перебирать все возможные комбинации, попробуем определить элемент **Z**, исходя из информации об оксиде **E**. Поскольку нагревание **E** на воздухе приводит к **A**, увеличение массы происходит из-за присоединения кислорода. Определим содержание кислорода в оксиде **E** по данным условия задачи. Пусть было 100 г **E**, из которых x г приходилось на кислород, тогда после присоединения 2,39 г кислорода (2,39 % от 100 г), масса кислорода увеличится до $(x + 2,39)$ г, а масса вещества до $(100 + 2,39)$ г, отсюда выразим массовую долю кислорода в образующемся веществе через x и приравняем её к массовой доле кислорода в **A**. Получим:

$$\frac{x + 2,39}{102,39} = \frac{9,33\%}{100\%}, \text{ откуда } x = 7,16 \%. \text{ Используем это значение для}$$

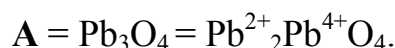
установления атомной массы **Z**, входящего в состав **E** (Z_2O_m , где m – степень окисления **Z**):

$$A_r(Z) = \frac{m \cdot 16 \cdot (100 - 7,16)}{2 \cdot 7,16} = 103,73m$$

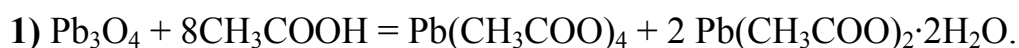
<i>m</i>	1	2	3
$A_r(\mathbf{Z})$	103.73	207.5 (Pb)	311.2

Следовательно, $\mathbf{Z} = \text{Pb}$, $\mathbf{E} = \text{PbO}$ ($1600/(207,5+16) = 7,16$). Состав \mathbf{A} определим по массовым долям в Pb_pO_q :

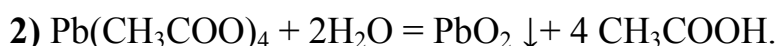
$$p : q = \frac{100\% - 9.33\%}{207.2} : \frac{9.33\%}{16} = 0.4375 : 0.5831 = 1 : 1.333 = 3 : 4.$$



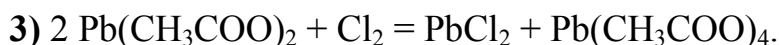
При взаимодействии с уксусной кислотой (с учетом информации о дигидрате вещества \mathbf{Y} и окислительных свойствах \mathbf{X} , указывающих на большую степень окисления свинца в его составе) образуются две соли:



Гидролиз \mathbf{X} приводит к $\mathbf{B} = \text{PbO}_2$, на состав оксида указывает его цвет и отсутствие упоминания о других продуктах гидролиза:



Обработка $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ хлором приводит к $\mathbf{C} = \text{PbCl}_2$, помимо \mathbf{X} :



Разложение \mathbf{X} на первой стадии сопровождается окислением аниона, по аналогии с анодным окислением солей карбоновых кислот:

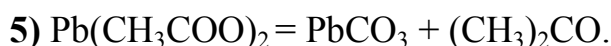


возможен также путь:

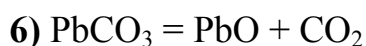


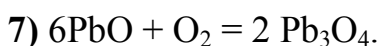
соответствующий реакции Кочи.

Разложение на второй стадии безводного ацетата приводит к карбонату (на что указывает выделение газа при обработке продукта \mathbf{D} уксусной кислотой):

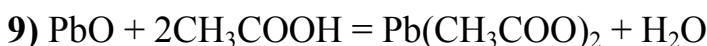
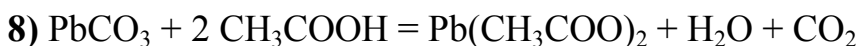


Последующие стадии нагревания приводят к описанным выше веществам:

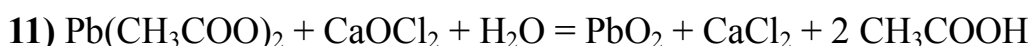




Растворение **D** и **E** в уксусной кислоте:



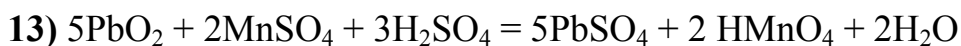
3. Реакции получения PbO_2



4. а) В реакции участвуют два окислителя – перекись водорода и диоксид свинца. Выделяющийся газ с резким запахом – озон, образующийся по реакции:



б) Происходит окисление бледно-розового Mn^{2+} в малиновый MnO_4^- :



Буква	Формула вещества	Буква	Формула вещества
Z	Pb	Y	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
A	Pb_3O_4	D	PbCO_3
B	PbO_2	E	PbO
X	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	C	PbCl_2

5. Масса осадка, выпавшего при охлаждении раствора $m = (m_2 - m_1)$, где m_2 и m_1 – массы раствора при 100 °С и при 25 °С, соответственно. Если m_0 - масса воды в растворе (потерями на испарение пренебрегаем), то $m_2 = m_0 \cdot 100 \% / (100 \% - w_2)$, а $m_1 = m_0 \cdot 100\% / (100 \% - w_1)$, отсюда найдем массу воды, необходимой для перекристаллизации:

$$m_0 = \frac{m \cdot (100\% - w_1) \cdot (100\% - w_2)}{100\% \cdot (w_2 - w_1)} = \frac{12 \cdot (100\% - 1.067\%) \cdot (100\% - 3.203\%)}{100\% \cdot (3.203\% - 1.067\%)} = 44.82$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 44.8 \text{ мл}$$

Масса вещества, взятого для перекристаллизации равна массе растворенного вещества при температуре кипения.

$$m_{\text{исх}} = m_2 - m_0 = \frac{m_0 \cdot w_2}{100\% - w_2} = \frac{44.8 \cdot 3.203\%}{100\% - 3.203\%} = 1.483 \text{ г.}$$

Ответ: $V = 44.8$ мл, $m_{\text{исх}} = 1.483$ г

Система оценивания:

1	Определение Z с обоснованием	1,5 балла
2	Определение веществ A - E, X, Y по 0,5 балла (3,5 балла) 9 уравнений реакций по 1 баллу (9 баллов)	12,5 баллов
3	Методы получения оксида B из A и Y по 1 баллу	2 балла
4	Уравнения взаимодействия B с H_2O_2 и MnSO_4 по 1 баллу	2 балла
5	Определение массы C и воды для перекристаллизации	2 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-3 (авторы: А. А. Дроздов, М. Н. Андреев,

В.А. Емельянов)

1. Так как металл **Y** хранят в керосине, можно предположить, что это активный металл, например, щелочной или щелочноземельный. По условию, из 3,22 г **Y** при сжигании образуется 5,46 г желтого порошка **Z**. При сгорании щелочных и щелочноземельных металлов на воздухе образуются оксиды, пероксиды или надпероксиды. Масса кислорода, идущая на окисление 3,22 г **Y** равна $5,46 - 3,22 = 2,24$ г, что соответствует $2,24 / 32 = 0,07$ моль газообразного кислорода. Запишем уравнение реакции в общем виде:



$$\text{Тогда } \nu(\text{Met}) : \nu(\text{O}_2) = 2 : n/2 = 4 : n$$

$$\nu(\text{Met}) = m/M(\text{Met}) = 3,22/M(\text{Met})$$

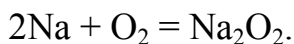
$$3,22/M(\text{Met}) = 4 : n, \text{ откуда } M(\text{Met}) = 11,5n.$$

То же выражение можно получить, если провести вычисления через массовую долю металла в полученном соединении с кислородом.

Единственное разумное решение получается при $n = 2 : M(\text{Met}) = 23$ г/моль, $\text{Met} = \text{Na} = \text{Y}$.

Тогда $Z = Na_2O_2$ - пероксид натрия.

Уравнение реакции горения натрия:



Таким образом, описанные в задаче персонажи проводили реакцию между перманганатом калия и пероксидом натрия в сернокислой среде (по сути, пероксидом водорода). Она сопровождается выделением кислорода, следовательно, газ $X = O_2$ – кислород.

2. Различный объем кислорода, выделяющийся при проведении реакции разными персонажами, объясняется множеством параллельно или последовательно протекающих в растворе между реагентами процессов.

Кислотный гидролиз пероксида натрия приводит к образованию пероксида водорода H_2O_2 . Пероксид водорода в разных процессах может выступать в качестве окислителя, восстановителя или диспропорционировать, в зависимости от условий проведения реакции:

а) $H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ (полуреакция восстановления в присутствии восстановителя);

б) $H_2O_2 - 2e = 2H^+ + O_2$ (полуреакция окисления в присутствии окислителя);

в) $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ (реакция диспропорционирования в присутствии катализатора).

Заметим, что если при окислении пероксида водорода из одного моля пероксида получается один моль кислорода, то при диспропорционировании из одного моля пероксида получается всего 0,5 моль кислорода.

Однако, помимо окисления пероксида водорода, возможен еще один процесс, приводящий к выделению кислорода: окисление перманганатом калия воды. Этот процесс протекает медленно, в отсутствие перекиси, то есть когда вся перекись израсходуется, а перманганат еще остается (если он взят в избытке):

г) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ (полуреакция восстановления в

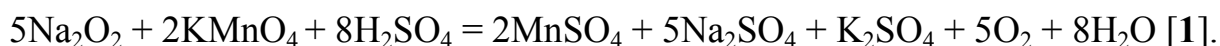
присутствии восстановителя);

д) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ (полуреакция окисления воды в присутствии сильного окислителя).

Теперь посчитаем, какое соотношение кислорода и пероксида получается в реакциях [1-4].

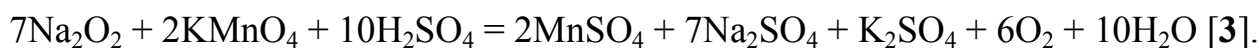
По расчету Крокодила Гены [уравнение 2] 5,46 г или $5,46/78 = 0,07$ моль пероксида натрия должны были выделить 4,704 л или $4,704/22,4 = 0,21$ моль кислорода, т.е. соотношение кислорода к пероксиду по его расчету составляет 3 : 1.

В реакции, выполненной Чебурашкой [уравнение 1], кислорода получилось в 3 раза меньше, т. е. соотношение кислорода к пероксиду 1:1, что согласуется с реакцией окисления пероксида перманганатом калия (полуреакции б и г). Действительно, перманганат калия - сильный окислитель и окисляет пероксид водорода с выделением кислорода:



Окислитель – перманганат калия, восстановитель – пероксид натрия (водорода).

В реакции, проведенной Крокодилом Геной [уравнение 3], кислорода получилось в 3,5 раза меньше, чем он ожидал, т.е. $0,21/3,5 = 0,06$ моль. Соотношение кислорода к пероксиду 6 : 7. Поскольку $0,5 < 6/7 < 1$, это означает, что только часть пероксида окислялась перманганатом (полуреакции б и г), а часть пероксида диспропорционировала (реакция в). Это действительно возможно, т.к. Гена добавлял перманганат калия медленно, а примесь диоксида марганца, содержащаяся в самом кристаллическом перманганате и в приготовленном заранее растворе, выступает катализатором диспропорционирования пероксида водорода. По рассчитанному нами соотношению коэффициенты перед кислородом и пероксидом в уравнении [3] относятся как 6:7:

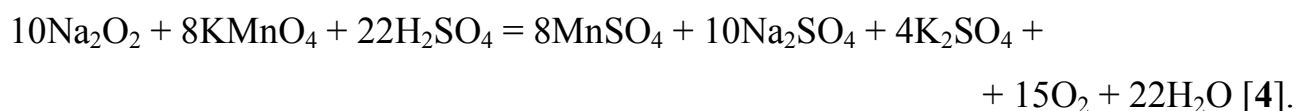
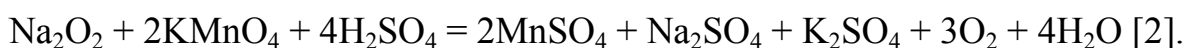


Окислители – перманганат калия и пероксид натрия (водорода),

восстановитель – пероксид натрия (водорода).

В реакции, проведенной Старухой Шапокляк [уравнение 4], кислорода получилось в 2 раза меньше, чем ожидал Крокодил Гена, т. е. $0,21 / 2 = 0,105$ моль. Соотношение кислорода к пероксиду $0,105 : 0,07 = 1,5 : 1$ или $3 : 2$. Поскольку $1,5 > 1$ (как и в уравнении [2], где это соотношение $3 : 1$), это означает, что кислород у Шапокляк получается (а по расчету Крокодила Гены должен был получаться) не только из пероксида, но и откуда-то еще. Как мы отметили ранее, возможен еще один процесс, приводящий к выделению кислорода: окисление перманганатом калия воды (полуреакции г и д).

Тогда реакции [2] и [4] представляют из себя комбинации процессов б), д) и г), а коэффициенты перед кислородом и пероксидом в уравнении [2] относятся как $3 : 1$, а в уравнении [4] как $3 : 2$:



В обоих случаях окислитель – перманганат калия, восстановители – пероксид натрия (водорода) и вода.

3. Процесс восстановления пероксида перманганатом протекает сложно, в несколько стадий, и требует катализатор – ионы марганца (+2) или диоксид марганца. Если взять чистый (не успевший подвергнуться разложению) свежеприготовленный раствор свежеперекристаллизованного перманганата калия, реакция окисления им пероксида водорода протекает крайне медленно. По мере того, как она протекает, ее скорость возрастает, так как образующиеся ионы марганца (+2) ее катализируют. Это пример автокаталитической реакции. Поэтому в реакции, которую проводил Чебурашка с друзьями, газ сначала не выделялся, а затем реакция «пошла».

4. Как мы выяснили в п. 2, реакция [4], проведенная Старухой Шапокляк, представляет собой комбинацию процессов окисления перманганатом калия пероксида натрия (водорода) и воды. Эти два процесса протекают последовательно: после того, как весь пероксид израсходуется, начинается

медленное окисление воды избытком перманганата калия. Заметим, что для получения большого объема газа за не очень продолжительное время, раствор необходимо выдерживать на свету. Таким образом, условиями реакции, необходимыми для образования такого количества газа, являются избыток перманганата калия, длительное время и хранение раствора на свету.

Система оценивания:

1	Определение X, Y, Z по 1.5 балла	4.5 балла
	Расчет состава Z	1.5 балла
	Уравнение реакции горения Y	1 балл
2	Уравнения реакций [1-4] 4 уравнения по 2 балла	8 баллов
	Указание окислителей и восстановителей в 4 уравнениях по 0.5 балла	2 балла
3	Каталитическая роль Mn^{2+}	1,5 балла
4	Условия проведения реакции Шапокляк: 3 параметра по 0,5 балла	1,5 балла

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-4 (автор: А. И. Жиров)

Три вида солей может образовывать многоосновная кислородсодержащая кислота: средней силы по первой стадии, слабая по второй стадии и очень слабая по третьей стадии. Судить о силе кислоты можно по pH растворов ее солей. По совокупности свойств: образование трех видов солей (две кислых и одна средняя соль), дающих осадки с $BaCl_2$, растворимые в азотной кислоте, можно заключить, что **I - III** – соли ортофосфорной кислоты – одно-, двух-, и трехзамещенная соответственно. Значительная потеря массы при нагревании объясняется тем, что эти соли выделяются из водного раствора в форме гидратов общей формулы $Na_xH_{3-x}PO_4 \cdot nH_2O$, где $x = 1, 2, 3$. n – целое число (≤ 12). После нагревания не изменились химические свойства (окраска осадков) для **III**, следовательно, **III** – гидрат трехзамещенного ортофосфата натрия

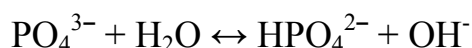
($x = 3$). Рассчитаем его гидратный состав. Для этого составим пропорцию:

$$\frac{\Delta m, \%}{100 - \Delta m, \%} = \frac{M(H_2O) \cdot n}{M(Na_3PO_4)}$$

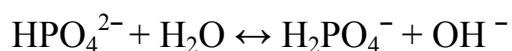
откуда: $18n = 56,84 \cdot 164 : 43,15$ $n = 12$

III – $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ додекагидрат трехзамещенного ортофосфата натрия

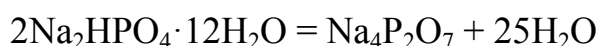
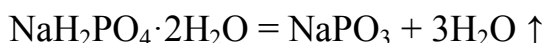
Щелочная среда раствора **III** обусловлена гидролизом ортофосфат-иона:



Тогда на основании рН растворов можно определить, что слабо кислая среда будет соответствовать раствору дигидрофосфата натрия (гидрат однозамещенного ортофосфата натрия), а раствор со слабо щелочной средой соответствует гидрату гидрофосфата натрия (гидрату двузамещенного ортофосфата натрия).



Расчет потери воды описанным выше способом для соли **II** при подстановке $M(Na_2HPO_4)$ дает $n = 13,3$, что наводит на мысль о разложении этой кислой соли при нагревании. С учетом этого предположения, при подстановке молярной массы формульной единицы полностью дегидратированного соединения $M(Na_2PO_3,5)$, получим $n = 12,5$, из которых на долю кристаллизационной воды приходится: $12,5 - 0,5 = 12$. Аналогично, для соли **I** получим $n = 3$, из которых на долю кристаллизационной воды приходится: $3 - 1 = 2$. О том, что не вся вода является кристаллизационной, можно также заключить, поскольку из таблицы видно, что после прокаливании изменились свойства солей. При нагревании до $500^\circ C$ получается



Таким образом, **I** – дигидрат дигидрофосфата натрия (дигидрат однозамещенного ортофосфата натрия).

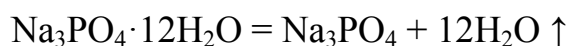
II – додекагидрат гидрофосфата натрия (додекагидрат двузамещенного ортофосфата натрия).

IV – VI продукты термического разложения I – III :

IV – безводный метафосфат натрия,

V - безводный пирофосфат натрия,

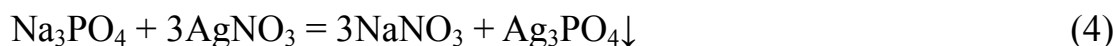
VI - – безводный трехзамещенный ортофосфат натрия.



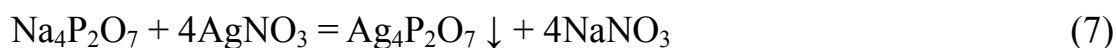
Реакции термического разложения:



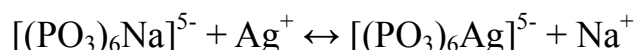
Желтые осадки с нитратом серебра – трехзамещенный ортофосфат серебра:



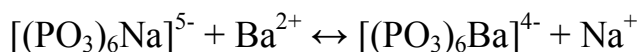
Белый осадок, выпадающий при действии нитрата серебра, - пирофосфат серебра:



В указанных условиях (500 °С) образуется метафосфат циклического строения, поэтому осадок не образуется до заполнения всех циклофосфатных циклов ионами серебра

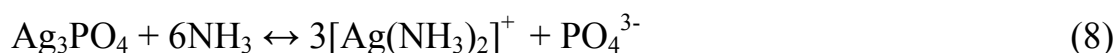


или бария:



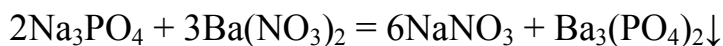
Осадки, содержащие ионы серебра, будут растворяться в водном растворе аммиака за счет образования прочного аммиачного комплекса ионами серебра.

Например:



С растворимыми солями бария могут выпадать осадки различного состава:

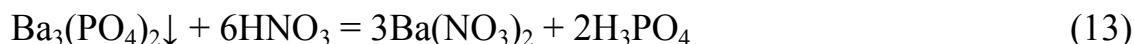




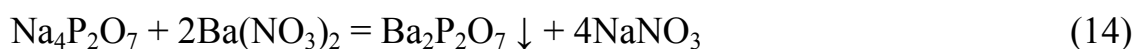
или (11)



Процесс растворения осадка фосфата бария можно рассмотреть на следующих примерах:



Аналогичные процессы будут происходить и с пирофосфатами:

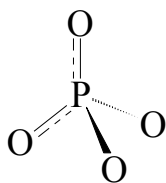


Ортофосфат-ион PO_4^{3-} (частица изоэлектронная сульфат и перхлорат ионам) имеет тетраэдрическое строение: атомы кислорода находятся в вершинах тетраэдра, а атом фосфора в центре тетраэдра.

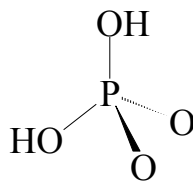
Гидрофосфат-ион и дигидрофосфат являются искаженными тетраэдрами.

Пирофосфат-ион – два тетраэдра с одной общей вершиной.

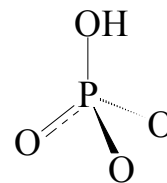
Метафосфат-ионы – тетраэдры, соединенные двумя мостиковыми атомами кислорода либо в бесконечные цепи (нерастворимые метафосфаты), либо образующие небольшие циклы (преимущественно 4 или 6 тетраэдров в цикле) - растворимые формы.



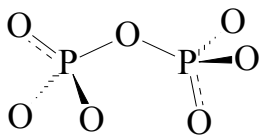
Ортофосфат



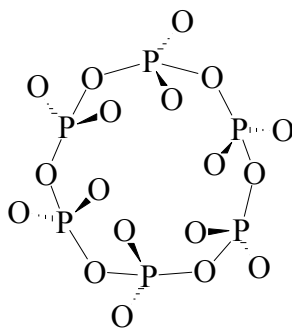
Гидрофосфат



Дигидрофосфат



Пирофосфат



Метафосфат

Система оценивания:

- | | | |
|---|--|------------|
| 1 | Установление состава I – III по 1 баллу | 3 балла |
| 2 | Установление состава (IV – VI) по 1.5 балла | 4,5 балла |
| 3 | Уравнения реакций. 15 уравнений по 0.5 балла | 7,5 баллов |
| 4 | Строение и комментарий 5 структур по 1 баллу | 5 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-5 (автор: С. И. Каргов)

1. Экзотермической является только реакция присоединения электрона к атому хлора, следовательно, $\Delta H_4 = -349$ кДж/моль. Из оставшихся эндотермических реакций: меньше всего энергии затрачивается на превращение твёрдого натрия в газ, а больше всего – на ионизацию атомов Na, поэтому $\Delta H_1 = 107$ кДж/моль, $\Delta H_2 = 496$ кДж/моль. Тогда $\Delta H_3 = 244$ кДж/моль. Значения ΔH реакций в правильном порядке:

$\Delta H_1 =$	107 кДж/моль
$\Delta H_2 =$	496 кДж/моль
$\Delta H_3 =$	244 кДж/моль
$\Delta H_4 =$	-349 кДж/моль

Исходя из цикла Борна–Габера,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + 0.5 \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5,$$

откуда

$$\begin{aligned} \Delta H_5 &= \Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2 - 0.5 \Delta H_3 - \Delta H_4 = \\ &= -411 - 107 - 496 - 122 + 349 = -787 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Следовательно, энергия кристаллической решётки:

$$E_{\text{cr}} = -\Delta H_5 = 787 \text{ кДж/моль.}$$

2. Энергия кристаллической решётки – величина положительная, так как для того, чтобы превратить 1 моль кристаллического соединения в газ, состоящий из ионов, необходимо затратить энергию.

3. Радиус иона Li^+ меньше, чем иона Na^+ , поэтому энергия электростатического взаимодействия ионов Li^+ и Cl^- больше, чем ионов Na^+ и Cl^- . Следовательно, энергия кристаллической решётки LiCl по абсолютной величине больше, чем NaCl . (Табличное значение для LiCl равно 852 кДж/моль).

Радиус иона K^+ больше, чем иона Na^+ , поэтому энергия кристаллической решётки KCl меньше, чем NaCl . (Табличное значение для KCl равно 717 кДж/моль).

Радиус иона F^- меньше, чем иона Cl^- , поэтому энергия взаимодействия ионов Na^+ и F^- больше, чем ионов Na^+ и Cl^- . Следовательно, энергия кристаллической решётки NaF по больше, чем NaCl . (Табличное значение для NaF равно 926 кДж/моль).

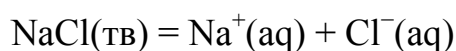
Радиус иона Br^- больше, чем иона Cl^- , поэтому энергия кристаллической решётки NaBr меньше, чем NaCl . (Табличное значение для NaBr равно 752 кДж/моль).

4. Ион Mg^{2+} двухзарядный, поэтому энергия электростатического взаимодействия между ионами Mg^{2+} и Cl^- больше, чем между ионами Na^+ и Cl^- .

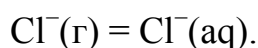
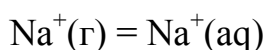
5. а) Количество энергии, которое нужно затратить для образования иона $\text{Na}^{2+}(\text{г})$ из $\text{Na}(\text{г})$, равно $496 + 4562 = 5058$ кДж/моль. Поскольку кристаллического NaCl_2 не существует, его энергия кристаллической решётки неизвестна. В качестве грубой оценки можно считать, что эта энергия сравнима с энергией решётки MgCl_2 (поскольку радиусы ионов Na^{2+} и Mg^{2+} близки). Очевидно, что энергии, которая выделяется при образовании решётки из ионов Na^{2+} и Cl^- , недостаточно, чтобы компенсировать затраты энергии для образования иона Na^{2+} .

б) Количество энергии, которое нужно затратить для образования иона $\text{Mg}^+(\text{г})$ из $\text{Mg}(\text{г})$, равно 738 кДж/моль. Поскольку кристаллического MgCl не существует, его энергия кристаллической решётки неизвестна. В качестве грубой оценки считать, что она меньше энергии решётки NaCl (поскольку радиус Mg^+ больше радиуса Na^+). Можно сделать вывод, что энергия, которая выделяется при образовании решётки из ионов Mg^+ и Cl^- , слишком мала, чтобы компенсировать затраты энергии для образования иона Mg^+ .

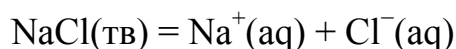
6. а) Реакцию растворения NaCl в воде с образованием гидратированных ионов



можно представить как сумму трёх реакций:



Соответственно, энтальпия реакции



равна сумме энтальпий этих трёх реакций, то есть

$$\Delta H (\text{растворения}) = 787 - 406 - 377 = 4 \text{ Дж/моль.}$$

Энтальпия растворения положительная, значит, при растворении кристаллического NaCl в воде теплота поглощается.

б) Количество NaCl равно $n(\text{NaCl}) = 46.8 / 58.5 = 0.8$ моль.

Значит, при растворении поглотится $Q = 0.8 \cdot 4 = 3.2$ кДж теплоты.

Система оценивания

- | | |
|---|----------------|
| 1. За каждую правильную величину ΔH по 1 баллу | 4 балла |
| За расчёт энергии кристаллической решётки | 2 балла |
| 2. За объяснение знака значения энергии кристаллической решётки | 1 балл |
| 3. За каждый правильный ответ с объяснением – по 1 баллу | 4 балла |
| 4. За правильное объяснение | 1 балл |
| 5. За каждое правильное объяснение – по 2 балла | 4 балла |
| 6. За расчёт энтальпии реакции растворения 2 балла | 4 балла |
| За расчёт количества теплоты 2 балла | |

ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

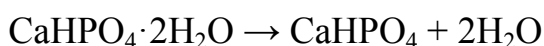
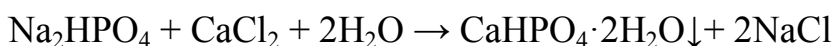
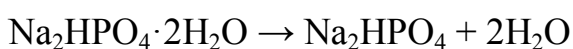
Решение задачи 10-1 (автор: О. Г. Сальников)

1. Разумнее всего начать решение с результатов титрования, поскольку только в этом случае можно сразу выйти на количество вещества. Усредним объёмы раствора ЭДТА $V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) = (14,35 + 14,23 + 14,33)/3 = 14,30$ мл. Поскольку исходный раствор А с ЭДТА не взаимодействует, то ЭДТА расходуется только на титрование ионов кальция. Тогда $\nu_{\text{ал}}(\text{Ca}^{2+}) = \nu(\text{ЭДТА}) = 0,1000 \cdot 14,30/1000 = 1,430 \cdot 10^{-3}$ моль Ca^{2+} содержится в одной аликвоте. Общий объём раствора (250,0 мл) в 10 раз больше объёма аликвоты (25,00 мл). Тогда в растворе, оставшемся после фильтрования осадка Г, содержалось $1,430 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 0,0143$ моль Ca^{2+} . В то же время к раствору А было добавлено $0,5000 \cdot 50,00/1000 = 0,0250$ моль CaCl_2 . Это означает, что $0,0250 - 0,0143 = 0,0107$ моль Са находится в составе осадка Г. Более того, столько же Са находится и в составе вещества Д. Тогда можно рассчитать их молярные массы в расчёте на один атом кальция в брутто-формуле: $M(\text{Г}) = 1,840 / 0,0107 = 171,9$ г/моль, $M(\text{Д}) = 1,455 / 0,0107 = 136,0$ г/моль. Несложно заметить, что $M(\text{Г}) - M(\text{Д}) = 35,9$ г/моль, что вероятно соответствует потере двух молекул кристаллогидратной воды. Кроме того, на остальные элементы (кроме Са) в брутто-формуле Д приходится $136,0 - 40,0 = 96,0$ г/моль. А это соответствует молярной массе сульфат-аниона. Тогда, на первый взгляд $\text{Д} = \text{CaSO}_4$, $\text{Г} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Но сульфат-анион не может давать щелочную среду и синюю окраску универсальной индикаторной бумаги! Другим вариантом является гидрофосфат-анион, который имеет такую же массу, как и сульфат, но при этом действительно способен давать щелочную среду. Также на гидрофосфат указывает то, что вещество Г используется в качестве удобрения. Тогда $\text{Д} = \text{CaHPO}_4$, $\text{Г} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Теперь перейдём к веществу А и его термическим превращениям. Поскольку разложение А протекает в две стадии (при 95 и 300 °С), то вероятно это кристаллогидрат какого-то растворимого гидрофосфата, скорее всего натрия или калия. При 95 °С может происходить потеря кристаллогидратной воды, а

при 300 °С – превращение гидрофосфата в дифосфат (пирофосфат). Подтверждением этого является то, что в пункте 4 условия задачи дана теплота образования H_2O , но не даны теплоты образования никаких других веществ (кроме **В**). Тем не менее, для окончательного подтверждения гипотезы и определения катиона и количества молекул кристаллогидратной воды необходимо воспользоваться термогравиметрическими данными (изменениями масс веществ **А** и **Б** при нагревании). По нашей гипотезе вещество **Б** является безводным гидрофосфатом. Массы навесок относятся как $1,868/1,905 = 0,9806$. Тогда поскольку вторая навеска содержала $0,0107$ моль HPO_4^{2-} , то первая навеска должна содержать $0,0107 \cdot 0,9806 = 0,0105$ моль HPO_4^{2-} . Тогда вещество **Б** содержит $0,0105 \cdot 96 = 1,008$ г HPO_4^{2-} . На металл в веществе **Б** приходится $1,868 - 0,378 - 1,008 = 0,482$ г, что соответствует молярной массе $0,482/0,0105 = 45,9$ г/моль (в расчёте на 1 моль гидрофосфат-аниона). Под такую массу как раз подходят два атома натрия в брутто-формуле, т.е. **Б** = Na_2HPO_4 . Потеря массы $0,378$ г при разложении **А** соответствует $0,378/18 = 0,021$ моль H_2O , что в два раза больше, чем количество Na_2HPO_4 . Значит, **А** = $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем нагревании безводного гидрофосфата должен образовываться дифосфат по уравнению $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Потеря массы должна составлять $0,0105 / 2 \cdot 18 = 0,0945$ г, что совпадает с результатами термогравиметрического анализа. Значит, **В** = $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

2. Уравнения реакций:



3. Рассчитаем объём элементарной ячейки $V = 10,34 \cdot 16,82 \cdot 6,60 = 1148 \text{ \AA}^3 = 1,148 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Тогда масса, приходящаяся на одну элементарную ячейку $m = V \cdot \rho = 1,148 \cdot 10^{-21} \cdot 2,06 = 2,36 \cdot 10^{-21}$ г. Масса 1 моля элементарных ячеек $2,36 \cdot 10^{-21} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1423$ г/моль. Отсюда число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1423/M = 1423/178 = 8$.

4. В соответствии с уравнением реакции разложения **Б**:

$$\Delta_r Q^\circ = Q_f^\circ(\mathbf{B}) + Q_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot Q_f^\circ(\mathbf{A}).$$

Тогда

$$Q_f^\circ(\mathbf{B}) = (3188 + 286 - (-0,189)/0,00525) / 2 = 1755 \text{ кДж/моль}.$$

Для реакции разложения **А** $\Delta_r Q^\circ = Q_f^\circ(\mathbf{B}) + 2 \cdot Q_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - Q_f^\circ(\mathbf{A})$. Отсюда $Q_f^\circ(\mathbf{A}) = 1755 + 2 \cdot 286 - (-0,199/0,0105) = 2346 \text{ кДж/моль}$.

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------------|
| 1. Расчёт количества Са в Г по результатам титрования* | 2 балла |
| Расчёт по данным о потере массы при нагревании Г* | 1 балл |
| Расчёт по данным о потере массы при нагревании А и Б* | 2 балла |
| Формулы веществ А – Д по 1 баллу | 5 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу | 4 балла |
| 3. Вывод формулы (с подстановкой всех чисел, кроме M(A)) | 2 балла |
| Расчёт Z | 1 балл |
| 4. Расчёт $Q_f^\circ(\mathbf{A})$ и $Q_f^\circ(\mathbf{B})$ по 1,5 балла | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

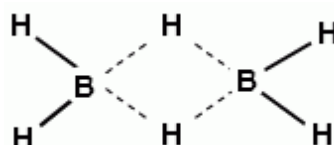
*Баллы засчитываются за любое аргументированное решение, использующее приведённые в условии численные данные, в том числе и отличное от предложенного автором.

Решение задачи 10-2 (автор: Т. М. Карнаухов)

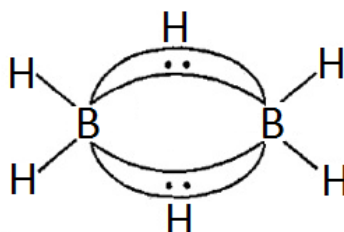
1. Плотность по воздуху около 1 говорит о том, что молярная масса **А** близка к молярной массе воздуха (29 г/моль), что говорит о небольших атомных массах входящих в состав молекулы элементов. Это ограничивает спектр вариантов до первых трёх периодов. Большое количество связей и валентных электронов наводит на мысль о том, что в составе **А**, скорее всего, содержится более чем один атом **Х**. Высокое содержание лёгкого элемента может говорить о том, что, возможно, в **А** присутствует водород. Полагая для простоты **А** бинарным ($w(\mathbf{X}) = 78,14 \%$; $w(\text{H}) = 21,86 \%$), рассмотрим возможные варианты:

	1Н	2Н	3Н	4Н	5Н	6Н	7Н	8Н
$M(\mathbf{A}), \text{ г/моль}$	4,61	9,22	13,83	18,44	23,06	27,67	32,28	36,89
Состав \mathbf{A}	-	$\text{LiH}_2?$	BH_3	$\text{NH}_4?$	$\text{Be}_2\text{H}_5?$	B_2H_6	-	$\text{SiH}_8?$

Самый разумный и более всего подходящий под условия и наши рассуждения вариант – B_2H_6 – **диборан**. Соответственно, элемент \mathbf{X} – **бор**. Его структурная формула:



Связи В–Н–В (трёхцентровые двухэлектронные), показанные на рисунке пунктирными линиями, называют «**банановыми**» из-за «изогнутой» области распределения электронной плотности вдоль этих связей.



2. Рассчитаем состав кислоты $\mathbf{Б}$ и вещества $\mathbf{В}$. Если атом бора один, то $M(\mathbf{Б}) = 10,811/0,1748 = 61,85 \text{ г/моль}$, что соответствует ортоборной кислоте $\mathbf{H}_3\text{BO}_3$. $M(\mathbf{В}) = 10,811/0,2858 = 37,83 \text{ г/моль}$, и $\mathbf{В}$ – борогидрид натрия \mathbf{NaBH}_4 , который широко используется в органическом синтезе в качестве мягкого восстановительного агента.

Уравнения реакций:

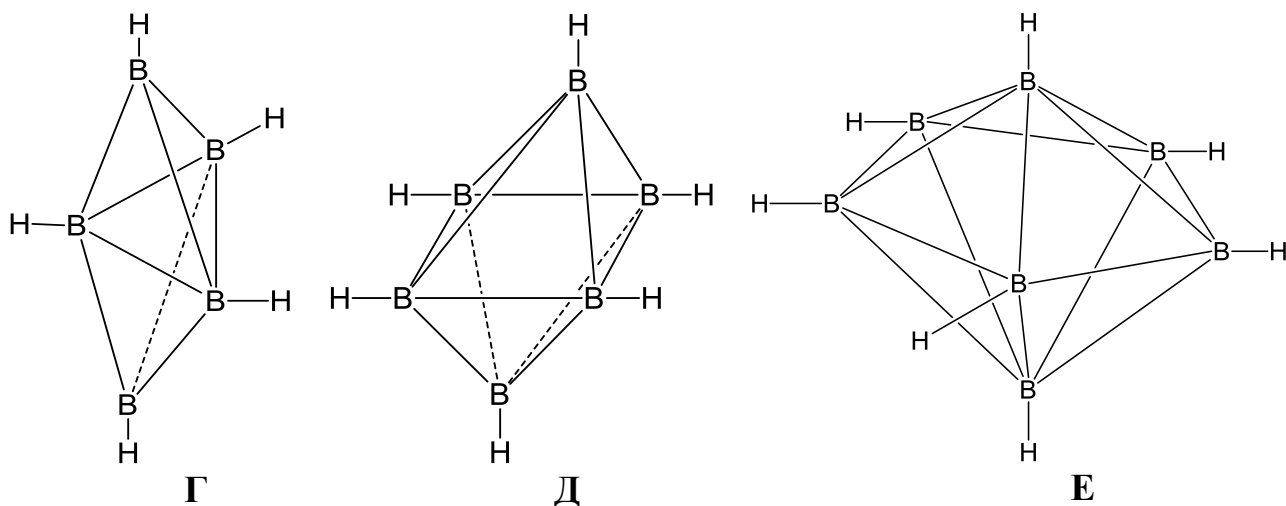
- 1) $\text{B}_2\text{H}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{BO}_3 + 6 \text{H}_2\uparrow$
- 2) $\text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
- 3) $\text{B}_2\text{H}_6 + 2 \text{NaNH}_2 \rightarrow 2 \text{NaBH}_4$

3. Согласно условию, кластерные анионы $\mathbf{Г}$, $\mathbf{Д}$ и $\mathbf{Е}$ содержат только бор и водород. Т. к. при этом массовые доли элементов в каждом из кластеров равны, то простейшие формулы каждого из них одинаковы, и их молекулярные массы $M = 10,811n/0,9147 = 11,82n \text{ г/моль}$, что соответствует формуле $(\text{BH})_n$. Вклад

каждого из атомов бора – 3 валентных электрона, каждого атома водорода – 1 валентный электрон. С учётом того, что каждый из кластеров представляет собой дианион и имеет по 2 дополнительных электрона, получаем формулы каждого из кластеров:



Определим структуру данных соединений. Малое количество сигналов в спектре ЯМР ^{11}B говорит о том, что молекулы этих соединений обладают высокой симметрией. Это рассуждение, а также количество связей В-В при переборе структур различной геометрии приводят к **бипирамидам**: Γ – тригональная, Д – тетрагональная (октаэдр), Е – пентагональная:



Система оценивания:

- | | | |
|----|--|-----------------|
| 1. | Определение элемента Х . | 2 балла |
| | Определение состава и строения А по 2 балла. | 4 балла |
| | «Плод» с объяснением. | 2 балла |
| 2. | Формулы Б и В по 1 баллу. | 2 балла |
| | Применение В . | 1 балл |
| | Уравнения реакций 1-3 по 1 баллу | 3 балла |
| 3. | Формулы Г, Д и Е, пространственное строение и название полиэдров по 2 балла для каждого аниона | 6 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-3 (автор: И. В. Еремина)

1. Способ 1 – нахождение формул по массовой доле элемента **X**. Ключ к решению – рисунок. Из рисунка видно, что соотношение элементов в соединении **A** – 1 : 3. Исходя из того, что в реакции с серной кислотой образуется только два продукта, можно предположить, что исходное вещество – сульфид ЭS₃, а один из продуктов – сульфат элемента **X**. Конечный продукт разложения сульфата – оксид **D**, обозначим его формулу ЭO_{n/2} (*n* – валентность элемента **X** в оксиде). Далее можно использовать соотношение для массовых долей элемента в **A** и **D**, из которого следует, что отношение молярных масс равно 1.52:

$$\frac{M(\text{Э}) + 3 \cdot 32}{M(\text{Э}) + 16 \cdot n / 2} = 1.52$$

откуда $M(\text{Э}) = 184.6 - 23.4n$.

При $n = 2$ получается $M = 137.8$, что близко к барию, однако сульфат бария не разлагается до оксида при 900 °С. Кроме того, сульфат бария не удовлетворяет ни одному из условий на потерю массы при разложении.

При $n = 3$ получается $M = 114.5$, что близко к индию. Индий не подходит по данным о потере массы при разложении.

При $n = 4$ находим $M = 91.2$ – это цирконий (элемент **X**), вещество **D** – диоксид ZrO₂. Формула сульфида ZrS₃ на первый взгляд противоречит валентности циркония, однако из рисунка видно, что в этом соединении есть дисульфид-ион, т. е. формулу можно записать в виде ZrSS₂.

При растворении в серной кислоте образуется Zr(SO₄)₂ (сульфат цирконила ZrOSO₄ не подходит по потере массы) который, судя по ступенчатой потере массы при нагревании, выпадает в виде кристаллогидрата Zr(SO₄)₂·xH₂O (вещество **C**). При полном разложении до ZrO₂ этот кристаллогидрат теряет 15.21 + 5.07 + 45.05 = 65.33% массы:

$$\frac{91.2 + 16 \cdot 2}{91.2 + 96 \cdot 2 + 18x} = 1 - 0.6533,$$

откуда $x = 4$. Соединение **C** – тетрагидрат Zr(SO₄)₂·4H₂O. Газ **B** – SO₂.

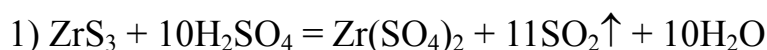
Способ 2 – нахождение формул по данным о потере массы сульфата **C**. Разложение **C** происходит в три стадии, причем на второй из них теряется ровно в 3 раза меньше массы, чем на первой. Можно предположить, что исходное вещество было тетрагидратом, от которого сначала отщепляется три молекулы воды, затем – одна. Молярная масса безводного сульфата составляет $100 - 15.21 - 5.07 = 79.72\%$ от массы тетрагидрата:

$$\frac{M(\text{C}) - 18 \cdot 4}{M(\text{C})} = 0.7972,$$

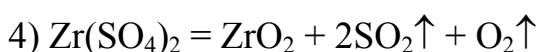
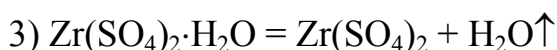
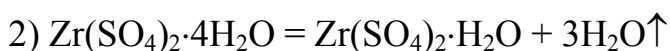
откуда $M(\text{C}) = 355$ г/моль, на безводный сульфат приходится $355 - 18 \cdot 4 = 283$ г/моль. Единственный сульфат с такой молярной массой – $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. Дальнейшие расчеты очевидны.

Ответ. **X** – Zr, **A** – ZrS_3 , **B** – SO_2 , **C** – $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **D** – ZrO_2 .

2. Уравнения реакций:

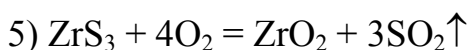


Судя по данным о потере массы, разложение тетрагидрата происходит по схеме: $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2$.



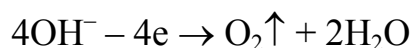
(принимается также разложение до SO_3)

Уравнение получения **D** из **A** в одну стадию:

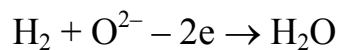
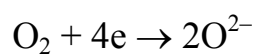


(принимаются также реакции окисления с другими кислородсодержащими окислителями, но не в кислом растворе).

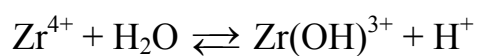
3. Окисление происходит на аноде, где в щелочной среде до кислорода окисляется гидроксид-ион:



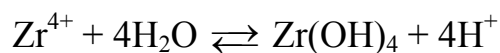
4. Уравнение реакции: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. На катоде восстанавливается O_2 , на аноде – окисляется H_2 . Электронно-ионные уравнения полуреакций с участием иона O^{2-} :



5. Ион Zr^{4+} подвержен гидролизу, поэтому среда в растворе – кислая. Принимается любое ионное уравнение реакции гидролиза (включая полный гидролиз), например:



вплоть до



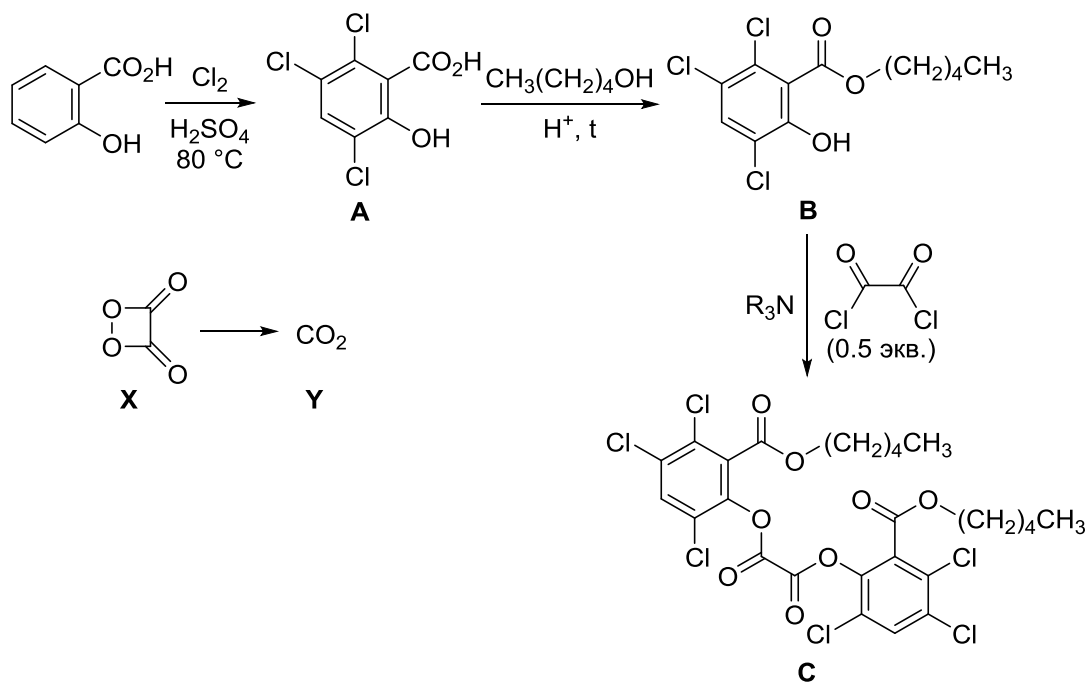
Система оценивания:

1. Определение **X** – с качественными и количественными аргументами – **1 балл** **8 баллов**
Определение веществ **A, C, D** на основании расчетов – по 2 балла, всего **6 баллов**
Определение вещества **B** на основании расчетов – **1 балл**.
Примечание: за соединения бария или индия – 1 балл из 8-ми за весь пункт.
2. Уравнение растворения **A** в серной кислоте – **2 балла**, **6 баллов**
Два уравнения последовательной дегидратации – по 1 баллу, всего **2 балла**
Уравнение разложения безводного сульфата – **1 балл**
Уравнение превращения **A** в **D** – **1 балл**.
Примечание: если в уравнении неправильные коэффициенты – 50% баллов.
3. Уравнение окисления с участием ионов OH^- – **1 балл** **1 балл**
Примечание: если полуреакция приведена с участием H^+ – 0.5 балла.
Два уравнения полуреакций с участием O^{2-} – по 1.5 балла, **3 балла** всего **3 балла**.
Примечание: уравнения с участием других ионов или уравнения электронного баланса (со степенями окисления) – по 0.5 балла
Кислая среда – **1 балл** **2 балла**
Ионное уравнение – **1 балл**.

ИТОГО: 20 баллов

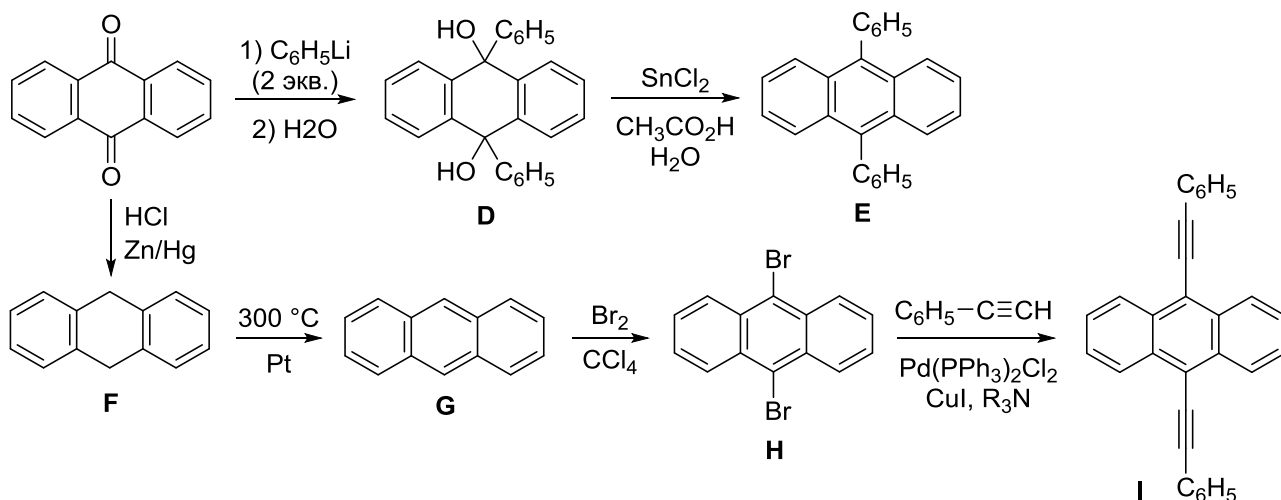
Решение задачи 10-4 (автор: О. Г. Сальников)

1. Пусть соединение **A** содержит n атомов Cl. Тогда его молярная масса равна $35.45 \times n / 0.4405 = 80.48 \times n$ г/моль. Тогда на все остальные атомы (кроме Cl) приходится $80.48 \times n - 35.45 \times n = 45.03 \times n$ г/моль. Варианты $n = 1$ и $n = 2$ не подходят. В случае $n = 3$ масса остальных атомов составляет 135.09 г/моль, что соответствует фрагменту $C_7H_3O_3$. Таким образом, соединение **A** имеет брутто-формулу $C_7H_3Cl_3O_3$, что говорит о том, что на первой стадии произошло замещение трёх атомов водорода в положениях 3, 5 и 6 фенильной группы на Cl (поскольку по условию положение 4 осталось свободным). Следующая стадия синтеза представляет собой реакцию этерификации. На последней стадии соединения **B** ацилируется оксалилхлоридом по фенольной группе с образованием вещества **C**. Учитывая количество используемого оксалилхлорида, можно сделать вывод, что с одной его молекулой реагируют две молекулы фенола **B**. Газ **Y**, вызывающий помутнение известковой воды – это CO_2 . Поскольку при распаде соединения **X** до **Y** другие продукты не образуются, то **X** имеет брутто-формулу $(CO_2)_m$. С учётом этого факта, а также номенклатурного названия и условия о цикличности **X** можно определить его структурную формулу.

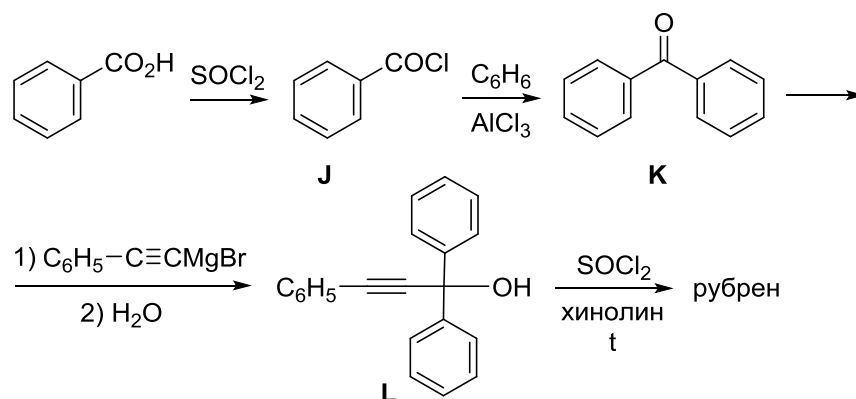


2. На первой стадии фениллитий присоединяется к карбонильным группам антрахинона. После обработки алкоголята водой образуется спирт **D**, восстановление которого хлоридом олова(II) даёт 9,10-дифенилантрацен **E** (это единственный возможный углеводородный продукт восстановления **D**, содержащий конденсированные ароматические циклы).

Восстановление антрахинона по Клемменсену приводит к образованию 9,10-дигидроантрацена **F**, который при нагревании над платиной ароматизуется (дегидрируется) в антрацен **G**. Электрофильное бромирование антрацена идёт по наиболее реакционноспособным положениям 9 и 10 с образованием 9,10-дибромантрацена **H**, который вступает в реакцию Соногаширы с фенилацетиленом, что позволяет получить конечный продукт **I** (содержание водорода в **I** соответствует формуле $C_{30}H_{18}$, т.е. продукту двойного бромирования антрацена и двойной реакции Соногаширы, но не формуле $C_{22}H_{14}$, продукту монобромирования с последующей реакцией Соногаширы).



На первой стадии синтеза рубрена бензойная кислота превращается в хлорангидрид **J**, который ацилирует бензол по Фриделю-Крафтсу с образованием бензофенона **K**. Далее происходит присоединение металлоорганического соединения к карбонильной группе **K** с образованием (после обработки водой) спирта **L**. При нагревании с тионилхлоридом **L** превращается в рубрен по довольно сложному механизму (знание которого, однако, не требуется для решения задачи).



Система оценивания:

1. Структурные формулы А–С – по 1.5 балла. Структурная формула Х и формула газа Y – по 1 баллу. **6.5 балла**
2. Структурные формулы D–L – по 1.5 балла **13.5 балла**

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5 (автор: В. В. Еремин)

1. Наибольшим объемом CO_2 обладает в газообразном состоянии. Газообразные состояния – 2 и 3, в состоянии 2 давление при той же температуре ниже, поэтому объем больше.

Возьмем 1 моль CO_2 (44 г),

$$V_1 = M / \rho = 44 / 1.56 = 28.2 \text{ см}^3.$$

$$V_2 = RT / p = 8.314 \cdot 298 / 101.3 = 24.46 \text{ л} = 24460 \text{ см}^3.$$

$$V_2 / V_1 = 24460 / 28.2 = 867 \text{ раз.}$$

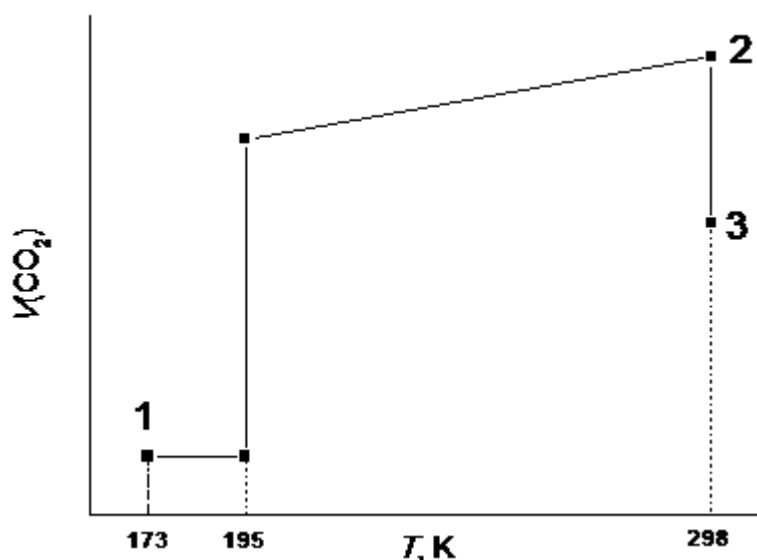
2. 1 → 2, один переход тв → г,

2 → 3, нет переходов, только газ,

3 → 4, два перехода: г → ж, ж → тв,

4 → 1, нет переходов, только твердое состояние.

3. При переходе 1 → 2 сначала, в твердом состоянии объем не меняется, затем в процессе сублимации он резко растет при постоянной температуре, потом, когда получится чистый газ, его объем станет расти прямо пропорционально температуре до состояния 2. При переходе из 2 в 3 объем уменьшается при постоянной температуре.



4. Температура и давление – выше критических, поэтому состояние углекислого газа правильно охарактеризовать как сверхкритическое (флюид). Плотность близка к плотности идеального газа (при этих условиях), поэтому можно также считать, что это – газообразное состояние.

5. При низком давлении CO_2 можно считать идеальным газом (как и воздух при обычных условиях). Найдем отношение плотностей при постоянной температуре:

$$\frac{\rho_{\text{Земля}}}{\rho_{\text{Марс}}} = \frac{p_{\text{Земля}} M(\text{возд})}{p_{\text{Марс}} M(\text{CO}_2)} = \frac{1 \cdot 29}{0.01 \cdot 44} = 66.$$

6. $\nu(\text{CO}_2) = 50/44 = 1.14$ моль, тогда объем при комнатной температуре и давлении 1 атм равен 27.8 л. Из них растворится 0.9 л CO_2 (образуется насыщенный раствор), что составляет $0.9 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 298) = 0.037$ моль.

$$C = 0.037 \text{ M},$$

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = 1.3 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{pH} = 3.89.$$

Ответы.

1. Состояние **2**, в 867 раз.

5. В 66 раз.

6. pH = 3.89.

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------------|
| 1. Правильное состояние с обоснованием – 1 балл
(без обоснования – 0 баллов),
расчет отношения объемов – 2 балла | 3 балла |
| 2. По 0.5 балла за каждый переход | 2 балла |
| 3. По 1.5 балла за каждый правильный участок на графике (из 4-х) | 6 баллов |
| 4. Сверхкритическое или газообразное состояние – 2 балла,
если есть качественное или расчетное обоснование.
Если обоснования нет – 0 баллов. | 2 балла |
| 5. Правильная формула – 1 балл, правильный расчет – 2 балла | 3 балла |
| 6. Идея о насыщенном растворе – 1 балл,
расчет концентрации – 1 балл,
расчет рН – 2 балла
(расчет рН с концентрацией 1.14 моль/л – 1 балл из 4-х) | 4 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Одиннадцатый класс

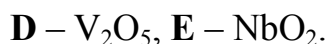
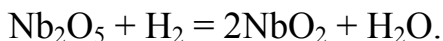
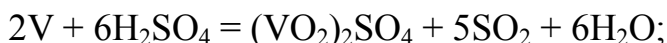
Решение задачи 11-1 (автор: Д. Г. Гулевич)

1. Определить металл **A** можно из данных о его плотности и молярном объеме: $M(A) = V_m \cdot \rho = 1.08 \cdot 10^{-5} \cdot 8.57 \cdot 10^6 = 92.6$ г/моль, что соответствует молярной массе ниобия. Установить металл **A** можно и другим способом, из данных о реакции восстановления его высшего оксида водородом. Находим массовое содержание кислорода в оксиде **C** (обозначим его через x):

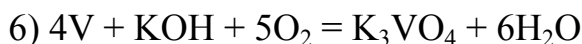
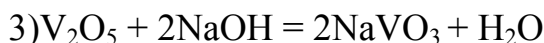
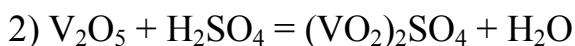
$$(x - 0.256)/x = 0.15. \Rightarrow x = 0.30.$$

Так как степень окисления +5 наиболее устойчива для **A**, предположим, что **C** это A_2O_5 . $(5 \cdot 16)/(5 \cdot 16 + 2 \cdot A_r(A)) = 0.3$. Отсюда $A_r(A) = 93$ г/моль – молярная масса ниобия. **C** – Nb_2O_5 . В реакцию не вступило $2.88 - 1.02 = 1.86$ г, т. е. 0.02 моль ниобия. Определим второй металл: $M(B) = 1.02/0.02 = 51$ г/моль, что соответствует ванадию.

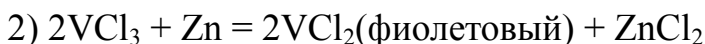
Уравнения реакций:



2. Уравнения реакций:



3. При взаимодействии метаванадата аммония с цинком и соляной кислотой сначала образуется хлорид ванадила голубого цвета. Далее в растворе могут протекать реакции:



4. **Ж** – $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ сульфатдиоксованадия (V);

И – VOSO_4 сульфат ванадила;

К – $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ сульфат ванадия (III).

Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Определение А 2балла, В 1 балл, С , Д и Е по 0.5балла,
уравнения реакций по 1баллу | 6,5 баллов |
| 2. Уравнения 9 реакций по 1 баллу | 9 баллов |
| 3. Уравнения реакций по 1.5 балла
(если указаны только вещества, то по 1 баллу) | 3 балла |
| 4. Названия веществ по 0.5 балла | 1,5 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение задачи 11-2 (автор: И. А. Седов)

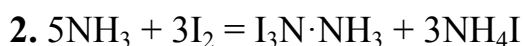
1. Низкие значения массовых долей элемента Э₂ наводят на мысль о том, что Э₂ – водород (H). Уже для следующего в порядке увеличения атомной массы элемента – лития – массовая доля в 0,189 % означала бы, что вещество с формулой **IV** имеет огромную молярную массу – как минимум $6,94 / 0,00189 = 3670$ г/моль. Рассчитаем массы элементов Э₁ и Э₃, приходящиеся на 1 атом водорода согласно формулам **I–VI**:

Формула	$w(\text{Э}_1)/w(\text{Э}_2) \cdot M(\text{H})$	$w(\text{Э}_3)/w(\text{Э}_2) \cdot M(\text{H})$
I	7,0	63,4
II	14,0	253,8 (=4·63,4)
III	9,3	127,0 (=2·63,4)
IV	23,4	508,9 (=8·63,4)
V		
VI	12,4	211,5 (=3,33·63,4)

Мы видим, что в большинстве случаев масса элемента Э₃, приходящаяся на

1 атом водорода, кратна 63,4 а. е. м. Это приблизительно соответствует массе 1 атома меди или 1/2 массы атома иода, либо 1/3 массы атома осмия. Тогда в бинарном соединении с формулой **V** на 63,4 а. е. м. Э₃ приходится $63,4 \cdot 3,55 / 96,45 = 2,33$ а. е. м. Э₁. Этой величине кратна атомная масса азота ($6 \cdot 2,33 = 14$) и кремния ($12 \cdot 2,33 = 28$). Получаем следующие варианты формулы **V**: Cu₆N, I₃N, Os₂N, Cu₁₂Si, I₆Si, Os₄Si, из которых с учетом получения вещества в водном растворе из простого вещества возможной является только I₃N. Таким образом, Э₁ – N, Э₃ – I. Остальные брутто-формулы легко определить по данным о процентном содержании элементов, например, для **III** N : H : I = $(6,80/14,007) : (0,734/1,008) : (127,0/126,9) = 2 : 3 : 3$, откуда **III** – N₂H₃I₃ – аддукт нитрида иода с аммиаком, который выпадает в осадок при взаимодействии раствора аммиака (**A**) с иодом (**B**).

Современная формула **X** – I₃N·NH₃, **I** – NH₂I, **II** – NH₂I₂, **III** – N₂H₃I₃, **IV** – N₅H₃I₁₂, **V** – NI₃, **VI** – N₈H₉I₁₅.



3. I₃N·NH₃ в сухом состоянии чрезвычайно легко взрывается, поэтому его невозможно было взвесить и тем более прокалить. Поэтому анализируемый осадок содержал примеси исходных реагентов, а анализ проводился методами, не дающими количественного выхода определяемых продуктов.

4. **B** – BN, **Г** – IF.

5. На 1 атом иода в **Y** приходится, по грубой оценке, $127 / (14 / 0,175 - 14) = 1,92$ атома азота (если не учитывать массу водорода). С учетом присутствия водорода это соотношение должно быть больше и, вероятно, равно 2. Тогда формула **Y** – N₂IH_x, а $x = 2 \cdot 14 / 0,175 - 127 - 2 \cdot 14 = 5$. Брутто-формуле N₂IH₅ соответствует обогащенный аммиаком аддукт I₃N·5NH₃.

Условия получения – реакция в жидком аммиаке при низкой температуре.

Источник: Silberrad, O. J. Chem. Soc., 1905, V. 87, P. 55

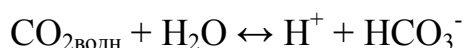
Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Нахождение элементов Э ₁ , Э ₂ и Э ₃ по 1,5балла.
Верная формула X – 1,5балла,
Брутто-формулы I–VI по 0,5балла, | 9 баллов |
| 2. Реакция образования X | 2 балла |
| 3. Верное объяснение сложности определения состава | 2 балла |
| 4. Вещества В и Г по 2 балла | 4 балла |
| 5. Брутто-формула Y – 1 балл, верная формула – 2 балла
Идея о синтезе в жидком аммиаке – 1 балл | 3 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

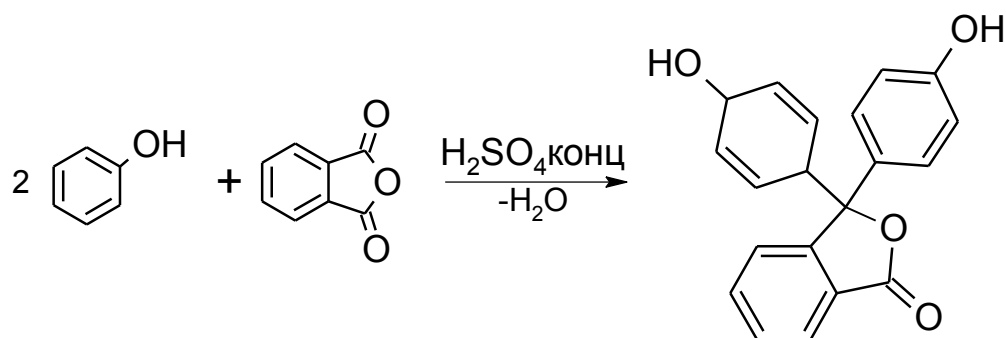
Решение задачи 11-3 (автор: П. А. Демаков)

1. В дистиллированной воде отсутствуют какие-либо ионы, кроме «собственных» протонов и гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды. Для соблюдения электронейтральности их концентрации должны быть равны, поэтому $K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2$, откуда $[H^+] = 10^{-7}$, рН = 7, что и является его общеизвестным значением.

При стоянии дистиллированной воды на воздухе ее рН существенно понижается (примерно до 5,5) за счет растворения CO₂ из воздуха и частичной диссоциации «угольной» кислоты:

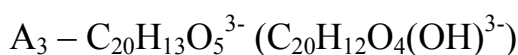
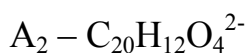


2. Широко известный индикатор, в щелочной среде принимающий малиновую окраску и обладающий слабительным действием – фенолфталеин (А). Молекула фенолфталеина образуется при конденсации двух молекул фенола и одной молекулы фталевого ангидрида.



В соответствии с массовыми долями углерода **Б** – фенол, **В** – фталевый ангидрид.

3. Для большей понятности по структурам можно воспроизвести брутто-формулы изображенных частиц:



Соответственно, протонированная форма A_4 соответствует самому кислему интервалу а, нейтральная A_1 – б, дважды депротонированная A_2 – в, и, наконец, присоединившая еще один OH^- A_3 - г.

4. В соответствии с описанием фенолфталеин при $pH < 0$ имеет оранжевую окраску, при $0 < pH < 8,2$ он бесцветен, при $8,2 < pH < 12$ – малиновую, при $pH > 13$ снова бесцветен

а) $pH = 11$, окраска – малиновая (расчет $pOH = -\lg 0,001 = -\lg 10^{-3} = -(-3) = 3$, $pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11$)

б) $pH = 2$, раствор бесцветный (расчет $pH = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2$)

в) $pH \sim 15$, раствор бесцветный

г) $pH \sim -1$, раствор оранжевый

д) Из-за частичного гидролиза Ni^{2+} среда слабокислая, фенолфталеин бесцветен, однако ион Ni^{2+} в водном растворе имеет зеленую окраску, поэтому раствор зеленый.

е) Из-за частичного гидролиза карбонат-иона ($CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$) среда щелочная ($pH \sim 11$), поэтому окраска малиновая. Для подтверждения

можно привести следующие расчеты:

$$K_{\text{гидролиза}} = K_{\text{в}}/K_{\text{а}} = 10^{-14}/4,7 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Степень гидролиза: } \alpha = \sqrt{K_{\text{гидролиза}}/[C_{\text{соли}}]} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4}/0,01} = 0,14$$

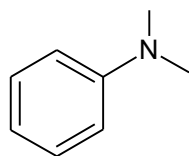
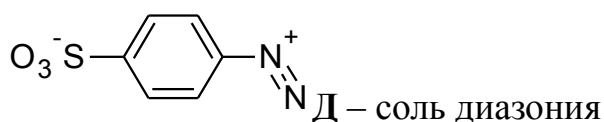
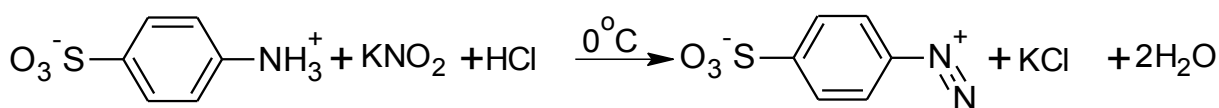
$$[\text{OH}^-] \approx \alpha \cdot [C_{\text{соли}}] = 1,4 \cdot 10^{-1} \cdot 0,01 = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg[1,4 \cdot 10^{-3}] = 2,85, \text{ pH} = 14 - 2,85 = 11,15$$

ж). Возможный поспешный вывод о том, что pH = 10 ошибочен, так как при сильном разбавлении кислот и оснований pH их раствора стремится к его значению для чистой воды, потому что основной вклад в концентрацию протонов начинает давать собственная диссоциация воды (см. пункт 1). Поэтому pH с большой точностью равен 7, раствор бесцветный.

з). K₂SO₄ является солью сильной (даже по второй ступени) кислоты и сильного основания, поэтому pH раствора очень близок к 7 (точный расчет с учетом Ka₂(H₂SO₄) дает значение около 7,13), фенолфталеин бесцветен.

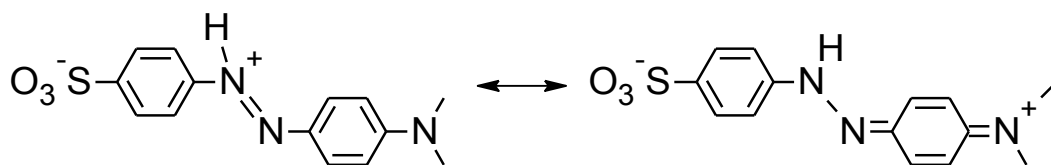
5) а) Уравнение реакции diazotирования:



Е – диметиланилин

в) Метилоранжевый в щелочной среде имеет желтую окраску, в кислой - красную.

г) Протонирование основной формы метилоранжа в кислой среде приводит к образованию продукта в виде двух резонансных форм:



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. рН воды – 0,5 балла | 1 балл |
| Обоснование изменения рН за счет CO_2 – 0.5 балла | |
| 2. 3 индикатора по 0,5 балла | 1,5 балла |
| 3. Верное отнесение каждой структурной формулы по 1 баллу | 4 балла |
| 4. Каждый верно указанный цвет с обоснованием по 1 баллу | 8 баллов |
| 5. Реакция диазотирования – 1 балл | 5,5 балла |
| Структурные формулы Г, Д, Е – по 0,5 балла | |
| Верные цвета Метилового оранжевого при $\text{pH} < 3$ и $\text{pH} > 3$ – по 0.5 балла | |
| Изображение 2-х таутомерных форм – по 1 баллу | |

ИТОГО: 20 баллов

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

Первая стадия на схеме – хлорирование **В** с образованием продукта состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$, причем по условию при действии электрофилов **В** дает продукты присоединения. Значит, моноциклическое соединение **В** имеет формулу C_8H_8 , что соответствует циклооктатетраену. Тогда соединение **А**, имеющее ту же простейшую формулу, но дающее при действии электрофилов продукты замещения, – бензол, C_6H_6 . Можно логично предположить, что **С**, неустойчивый в свободном виде, но существующий в комплексах в виде дианиона – циклобутadiен, C_4H_4 .

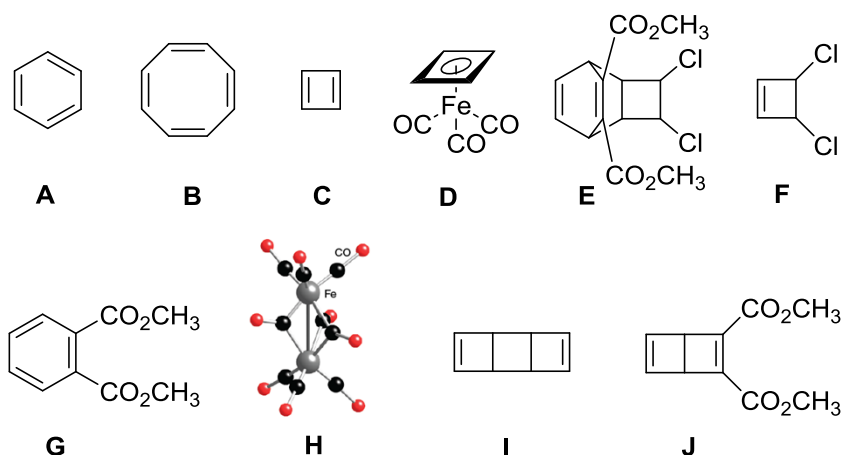
При облучении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуется соединение **Н**, содержащее 30.7 % железа. Это соединение имеет ось симметрии 3-го порядка и два типа карбонильных групп в соотношении 2 : 1. Вместе это вполне ясно показывает,

что в **H** имеется 9 карбониллов. Учйтывая процентное содержание железа, получаем формулу $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Правило Сиджвика будет выполняться, если каждый атом железа связан с 6 карбониллами, причём три карбонила одного типа (связаны только с одним атомом железа, предоставляя ему по 2 электрона), а три карбонила – другого типа (связаны с обоими атомами железа, предоставляя каждому по 1 электрону. В сумме 6 карбонильных групп одного типа и три другого (2:1). Поскольку у атома железа 8 электронов, то для достижения оболочки ближайшего инертного газа (18 электронов), каждому атому железа при этом не хватает по 1 электрону. Следовательно, в молекуле $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ также имеет связь Fe–Fe.

Соединение **D**, следовательно, является карбонильным комплексом железа, одним из лигандов которого является дианион циклобутадиена. Состав этого комплекса $[(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ можно определить либо из правила Сиджвика (дианион циклобутадиена предоставляет 6 π -электронов, значит в молекуле должно быть $(18 + 2 - 8 - 6)/2 = 3$ карбонила, либо по содержанию в нем железа. Название piano stool описывает геометрию комплекса: три карбонильных группы выступают «ножками табурета», а дианион циклобутадиена – «сиденьем».

При действии нитрата аммония церия соединение **D** распадается с выделением нестабильного **C**. В отсутствии реакционного партнёра, **C** может реагировать только сам с собой. Поскольку **I** является изомером **B**, то есть имеет формулу C_8H_8 , то этот процесс – димеризация циклобутадиена по реакции Дильса–Альдера, в которой одна молекула **C** выступает в роли 1,3-диена, а другая – в роли диенофила. В присутствии внешнего диенофила (диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты) циклобутадиен (**C**) вступает с ним в реакцию Дильса-Альдера, образуя продукт **J**, являющийся производным так называемого бензола Дьюара. При нагревании **J** изомеризуется в соответствующее производное бензола **G**. Действительно, реакция интермедиата, приведенного на схеме, с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты должна вести к образованию трициклического

аддукта Дильса–Альдера **Е**, при нагревании которого протекает ретро-реакция Дильса–Альдера с отщеплением диметилфталата ($C_8H_{10}O_4$) и образованием 3,4-дихлорциклобутена, предшественника циклобутадиенового фрагмента в комплексе **Д**. К данному выводу можно прийти также, сравнивая молекулярные формулы открытого интермедиата, диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и соединения **Г** (тогда на **Г** остается 4 атома углерода, 4 атома водорода и два атома хлора, а **Д** образуется из **Г** и карбонила железа **Н**). Таким образом, можно написать формулы всех соединений.



Система оценивания:

1. Структурные формулы А–J – по 2 балла. 20 баллов

ИТОГО: 20 баллов

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

1. Полностью поглощается $20 - 3.5 = 16.5$ мл H_2 , объем палладия равен $0.2048 / 12.02 = 0.017$ см³ = 0.017 мл.

$$V(H_2) : V(Pd) = 16.5 : 0.017 = \mathbf{970}.$$

2. $\nu(H_2) = 16.5 / 24.46 = 0.675$ ммоль,

$$\nu(H) = 2 \cdot 0.675 = 1.35 \text{ ммоль},$$

$$\nu(Pd) = 204.8 / 106.4 = 1.92 \text{ ммоль}.$$

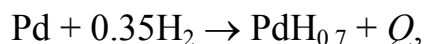
$$x = \nu(H) : \nu(Pd) = \mathbf{0.70}.$$

PdH_{0.70}.

3. Из данных при $t = 0, 10, 25$ мин видно, что объем H_2 убывает линейно,

т. е. поглощение идет с постоянной скоростью 0.5 мл/мин. При составе $\text{PdH}_{0.5}$ должно поглотиться $1.92 \cdot 0.25 = 0.48$ ммоль H_2 , или 11.75 мл. Это произойдет через $11.75/0.5 = 23.5$ мин.

4. Запишем уравнение реакции в виде:



$Q = 0.060$ кДж / $1.92 \cdot 10^{-3}$ моль = 31.25 кДж/моль. В этой реакции разрывается 0.35 моль связей Н–Н и образуется 0.7 моль связей атомов Н с Pd (природа связи не имеет значения):

$$0.7 E(\text{PdH}) - 0.35 \cdot 436 = 31.25 \text{ кДж},$$

$$E(\text{PdH}) = 263 \text{ кДж/моль}.$$

5. Реакция гидрирования происходит на поверхности, а атомы D в силу маленького размера легко мигрируют в объем кристалла, куда не могут попасть молекулы этилена, поэтому реакция не идет.

6. Средняя молярная масса смеси: $M_{\text{cp}} = 1.35 \cdot 24.46 = 33$ г/моль.

Основной ожидаемый продукт реакции – $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$ ($M = 32$ г/моль), очевидно, что он есть в смеси вероятно с более тяжелыми дейтерозамещенными $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3$ ($M = 33$ г/моль) и $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_4$ ($M = 34$ г/моль), которые могли образоваться на поверхности в результате изотопного обмена.

Пусть для опыта взяты 1 моль C_2H_4 и a моль D_2 , а образовалось x моль $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$, y моль $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3$, z моль $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_4$, тогда

$$x + y + z = 1$$

$$32x + 33y + 34z = 33$$

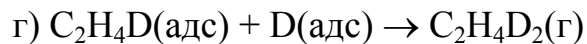
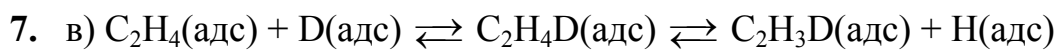
Решить эту систему нельзя, но исходное количество дейтерия найти можно:

$$a = x + 1.5y + 2z.$$

Если из второго уравнения системы вычесть первое, умноженное на 30, и результат поделить на 2, найдем:

$$a = (33 - 30 \cdot 1) / 2 = 1.5 \text{ моль}.$$

Исходное соотношение: $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{D}_2 = 1 : 1.5$.



Очевидно, что обратимой должна быть третья стадия: именно за счет нее и происходит изотопный обмен атомами водорода между молекулой и катализатором, причем судя по составу продуктов реакции этот обмен – неоднократный ($C_2H_2D_4$). Если бы эта стадия была лимитирующей, то 4 атома дейтерия не успевали бы войти в состав молекулы. Следовательно, лимитирующей является последняя стадия, в которой присоединяется последний атом D и дейтерозамещенный этан десорбируется с поверхности.

Ответы.

1. 970.
2. 0.7.
3. 23.5 мин.
4. 263 кДж/моль.
6. 1 : 1.5

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Объем поглощенного водорода – 1 балл,
отношение объемов – 1 балл | 2 балла |
| 2. Число молей Н – 1 балл, значение x – 1 балл | 2 балла |
| 3. Идея о постоянной скорости – 1 балл,
расчет объема H_2 по составу $PdH_{0.5}$ – 1 балл,
время – 1 балл | 3 балла |
| 4. Уравнение реакции в любой форме с расчетом теплового
эффекта – 2 балла. Правильный термохимический цикл (или
закон Гесса) – 1 балл, расчет – 1 балл. | 4 балла |
| 5. Любое разумное объяснение | 1 балл |
| 6. Средняя молярная масса – 1 балл,
продукты – 3 по 0.5 балла = 1,5 балла, расчет a – 1.5 балла | 4 балла |
| 7. Каждая стадия – по 1 баллу, определение обратимой стадии
с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0 баллов),
определение лимитирующей стадии с объяснением – 1 балл
(без объяснения – 0 баллов) | 4 балла |
| ИТОГО: | 20 баллов |