

## Оглавление

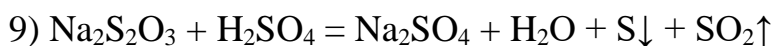
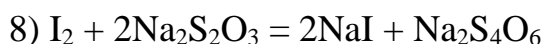
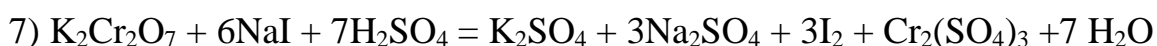
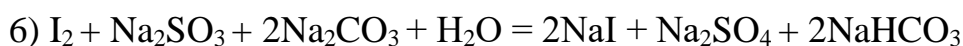
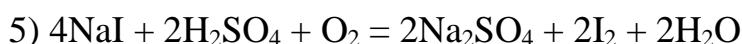
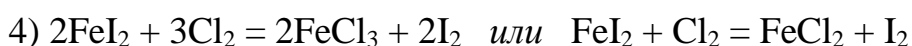
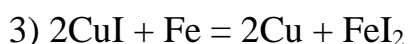
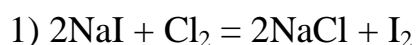
<b>Девятый класс.....</b>	<b>4</b>
Решение задачи 9-1 (автор: Серяков С.А.).....	4
Решение задачи 9-2 (автор: Апяри В.В.).....	6
Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.).....	9
Решение задачи 9-4 (автор: Дроздов А.А.).....	12
Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.).....	13
<b>Десятый класс.....</b>	<b>16</b>
Решение задачи 10-1 (автор: Карнаухов Т.М.).....	16
Решение задачи 10-2 (автор: Серяков С.А.).....	18
Решение задачи 10-3 (автор: Кузнецов Д.В.).....	22
Решение задачи 10-4 (авторы: Плодухин А.Ю., Бачева А.В.).....	27
Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д.Н.).....	30
<b>Одиннадцатый класс.....</b>	<b>33</b>
Решение задачи 11-1 (автор: Серяков С.А.).....	33
Решение задачи 11-2 (автор: Швед А.М.).....	35
Решение задачи 11-3 (автор: Зима А.М.).....	39
Решение задачи 11-4 (автор: Болматенков Д.Н., Седов И.А.).....	42
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.).....	46

## Девятый класс

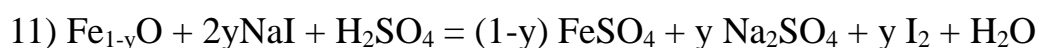
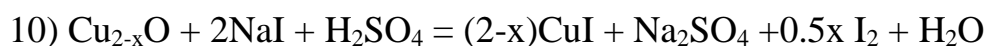
### Решение задачи 9-1 (автор: Серяков С.А.)

1. Свойства **A**: летучее простое вещество, соли которого присутствуют в природных водах и получаемое из них действием хлора – это может быть либо иод, либо бром. При подготовке к экспериментальному туру многие познакомились с иодометрическим титрованием и описание процедуры стандартизации служит для окончательного выбора  $A = I_2$ . По условию **B** образуется при пропускании  $I_2$  в раствор, содержащий только катионы натрия, следовательно,  $B = NaI$ . Дихромат будет окислять иодид-ион в кислой среде, поэтому **C** будет восстановителем по отношению к иоду, по описанию стандартизации подходит тиосульфат натрия  $C = Na_2S_2O_3$ , а упоминаемая неустойчивость в кислой среде лишь подтверждает этот вывод.

2. Составим уравнения реакций:



Причиной появления иода в реакциях **10** и **11**, определяемого тиосульфатом, является присутствие  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в составе нестехиометрических оксидов, окисляющих иодид-ион:



3. Среднее значение объема титранта:

$$V_{cp} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \frac{10.1 + 10.7 + 10.5}{3} = 10.43 \text{ мл}$$

В точке эквивалентности:

$$6 \cdot V_a \cdot \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{колбы}}} = \frac{c \cdot V_{\text{сп}}}{1000}, \text{ где } V_a \text{ – объём аликвоты}$$

$$c = 6 \cdot 1000 \cdot \frac{V_a}{V_{\text{сп}}} \cdot \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{колбы}}} = 6000 \cdot \frac{10.0}{10.43} \cdot \frac{2.5735}{294.2 \cdot 100.00} = \mathbf{0.0503 \text{ моль/л.}}$$

4. В составе нестехиометрических оксидов способность окислять иодид-ион проявляют  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Выразим из молекулярной формулы, сколько моль этих ионов приходится на формульную единицу соответствующего оксида. Затем вычислим количество  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , основываясь на результатах титрования и определим  $x$  и  $y$ :

$\text{Cu}_{2-x}\text{O} = (\text{Cu}_2\text{O})_{1-0.5x}\text{O}^{2-}_{0.5x}$  для соблюдения электронейтральности необходимо чтобы  $x$  моль атомов меди имели степень окисления + 2. Средний объем титранта  $V = 3.6 \text{ мл} = 0.0036 \text{ л}$ .

$$m/n(\text{Cu}^{2+}) = M(\text{Cu}_{2-x}\text{O})/x ; 0.25/\{0.0503 \cdot 0.0036\} = \{64(2-x)+16\}/x ; 1380.6 = (144-64x)/x ; \mathbf{x \approx 0.100.}$$

$\text{Fe}_{1-y}\text{O} = (\text{FeO})_{1-y}\text{O}^{2-}_y$ , электронейтральность достигается при  $2y$  моль  $\text{Fe}^{3+}$  в формульной единице. Средний объем титранта  $V = 18.3 \text{ мл} = 0.0183 \text{ л}$ .

$$m/n(\text{Fe}^{3+}) = M(\text{Fe}_{1-y}\text{O})/2y ; 0.25/\{0.0503 \cdot 0.0183\} = \{56(1-y)+16\}/2y ; 271.6 = (36-28y)/y ; \mathbf{y \approx 0.120.}$$

Состав нестехиометрических оксидов  $\text{Cu}_{1.90}\text{O}$  и  $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ .

5. Для фиксации конечной точки титрования в иодометрии используют крахмал. В присутствии иода он синий, при достижении конечной точки титрования раствор становится бесцветным.

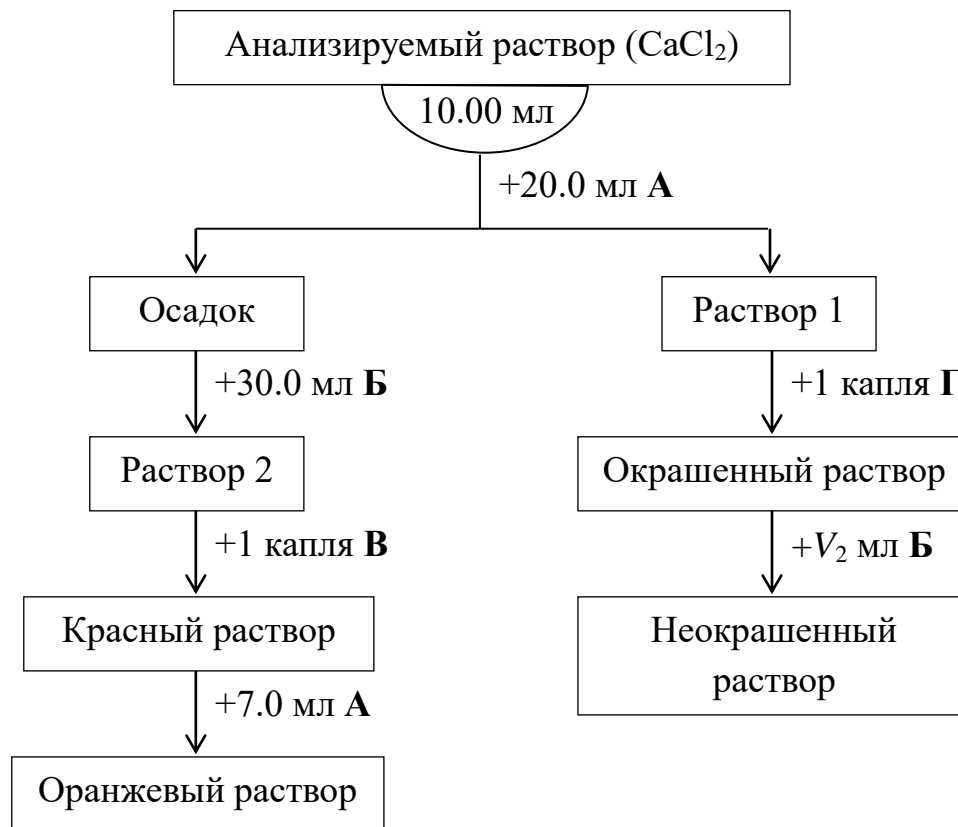
**Система оценивания:**

- |   |   |                  |
|---|---|------------------|
| 1 | По 1 баллу за верное определение каждого вещества <b>A, B, C</b>            | <b>3 балла</b>   |
| 2 | Реакции <b>1 - 9</b> по 1 баллу<br>Реакции <b>10</b> и <b>11</b> по 2 балла | <b>13 баллов</b> |
| 3 | Расчёт концентрации <b>C</b>  | <b>1 балл</b>    |
| 4 | Определение <b>x, y</b> по 1 баллу  | <b>2 балла</b>   |
| 5 | Указание индикатора   | <b>1 балл</b>    |

**ИТОГО: 20 баллов**

### Решение задачи 9-2 (автор: Апяри В.В.)

Для упрощения понимания сути проведенного анализа представим полезную информацию, которую можно получить из приведенной в условии методики, в виде блок-схемы:



1. Из перечня предлагаемых веществ видно, что окраску растворам могут сообщать только индикаторы (все остальные реактивы и продукты их взаимодействий дают бесцветные растворы). В представленной схеме переход окраски из красной в оранжевую соответствует метиловому оранжевому, а исчезновение окраски (а именно, розовой) – фенолфталеину. Поскольку количество индикатора практически не сказывается на результатах титрования, их растворы можно добавлять «на глаз» (в данном случае по 1 капле). Значит, **В** – метиловый оранжевый, **Г** – фенолфталеин.

Из схемы очевидно, что «Красный раствор» имеет кислую реакцию среды, а раствор **А** – щелочную. Значит, **А** может быть  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{NaF}$ . Из этих веществ  $\text{NaHCO}_3$  не подходит, так как осаждение ионов кальция в его присутствии будет неполным ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  растворим). Кроме того, это

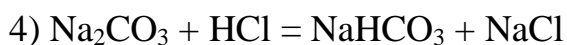
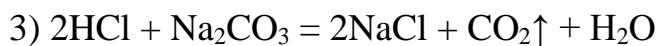
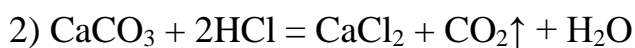
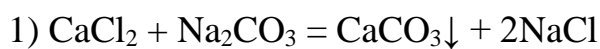
вещество не может обеспечить значение рН 9, которое требуется для уверенного окрашивания в присутствии фенолфталеина. Последний тезис применим и к NaF, кроме того, CaF<sub>2</sub> плохо отделяется от раствора и не растворяется в разбавленных кислотах, что также противоречит схеме анализа. Остается единственный разумный вариант: **А** – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а образующийся осадок – CaCO<sub>3</sub>.

Реактив **Б** должен проявлять кислотные свойства и растворять CaCO<sub>3</sub>. Из возможного перечня NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, HF, HCl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> подходит только HCl, поскольку остальные реактивы либо имеют недостаточно выраженные кислотные свойства (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), либо образуют труднорастворимые соли кальция (HF).

Таким образом, окончательно имеем: **А** – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, **Б** – HCl, **В** – метиловый оранжевый, **Г** – фенолфталеин.

2. Прежде чем написать уравнения реакций, заметим, что титрование HCl с метиловым оранжевым проводят до достижения рН ~ 4 (середина области перехода индикатора). В этих условиях Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> будет переходить в угольную кислоту. Титрование Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с фенолфталеином будет протекать до тех пор, пока рН не станет равным ~ 9 (середина области перехода фенолфталеина), что соответствует рН раствора NaHCO<sub>3</sub>. Значит, при таком титровании Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> будет переходить в NaHCO<sub>3</sub>.

**Уравнения реакций:**



3. Результаты титрования с метиловым оранжевым позволяют рассчитать количество HCl, не прореагировавшей с CaCO<sub>3</sub>. Расчет будем проводить по реакции 3: количество Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, пошедшего на титрование:  $\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ моль/л} \cdot 7 \text{ мл} = 0.7 \text{ ммоль}$ . Тогда количество оставшейся HCl:  $\nu_{\text{ост.}}(\text{HCl}) = 2 \cdot \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.4 \text{ ммоль}$ .

Исходное количество HCl, взятой для растворения CaCO<sub>3</sub>, составляет:  
 $v_{\text{исх.}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0.1 \text{ моль/л} \cdot 30 \text{ мл} = 3 \text{ ммоль}$ .

Тогда на взаимодействие с CaCO<sub>3</sub> пошло  $3 - 1.4 = 1.6$  ммоль HCl. Из уравнения *реакции 2* находим, что  $v(\text{CaCO}_3) = 1.6 \text{ ммоль} / 2 = 0.8 \text{ ммоль}$ , что и соответствует  $v(\text{CaCl}_2)$  (*реакция 1*). Тогда концентрация  $c(\text{CaCl}_2) = v(\text{CaCl}_2) / V(\text{CaCl}_2) = 0.8 \text{ ммоль} / 10 \text{ мл} = \mathbf{0.08 \text{ моль/л}}$ .

**4.** Фильтрат содержит избыток Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, который не прореагировал с CaCl<sub>2</sub>. Найдём его количество:  $v_{\text{изб.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v_{\text{исх.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - v(\text{CaCl}_2) = c_{\text{исх.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{исх.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - v(\text{CaCl}_2) = 0.1 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл} - 0.8 \text{ ммоль} = 1.2 \text{ ммоль}$ . На титрование такого количества Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по *реакции 4* пойдёт 1.2 ммоль HCl, что соответствует  $V(\text{HCl}) = v(\text{HCl}) / c(\text{HCl}) = 1.2 \text{ ммоль} / 0.1 \text{ моль/л} = \mathbf{12 \text{ мл}}$ .

**5.** Невозможность использования растворов реактивов с концентрацией 0.06 моль/л может быть связана только с тем, что не будет количественного осаждения всех ионов кальция или количественного растворения CaCO<sub>3</sub>. Проверим это предположение. Общее количество Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, взятое для осаждения ионов кальция, будет равно  $0.06 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл} = 1.2 \text{ ммоль}$ . Поскольку эта величина остается больше количества CaCl<sub>2</sub> (0.8 ммоль), то осаждение CaCO<sub>3</sub> будет полным. Общее количество HCl, взятой для растворения CaCO<sub>3</sub>, будет равно  $0.06 \text{ моль/л} \cdot 30 \text{ мл} = 1.8 \text{ ммоль}$ , тогда как на растворение CaCO<sub>3</sub>, как было показано при решении *задания 3*, требуется 1.6 ммоль HCl. Таким образом, использовать растворы реактивов с концентрацией 0.06 моль/л **можно**.

**6.** Поскольку методика основана на стехиометрических реакциях с участием ионов H<sup>+</sup> (протолитических реакциях), то Колбочкин использовал **метод кислотно-основного титрования**.

### Система оценивания:

1	Указание реактивов А–Г – 4 реактива по 1 баллу	4 балла
2	Уравнения реакций – 4 уравнения по 1 баллу	4 балла
3	Расчет концентрации $\text{CaCl}_2$	3 балла
4	Расчет объема титранта	3 балла
5	Обоснованный ответ (без обоснования – 1 балл)	3 балла
6	Выбор метода титрования	3 балла

**ИТОГО: 20 баллов**

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

1. Металл основы – железо  $\text{Д} = \text{Fe}$ , судя по тому что он не представляет большой ценности и магнитится, для подтверждения этого факта достаточно установить состав оксида, содержащего 30% кислорода  $\text{Э}_2\text{O}_x$ .  $w(\text{O})/100\% = 16 \cdot x / (2 \cdot M_1 + 16x)$ ,  $M_1$  – молярная масса металла,  $x$  – его степень окисления. Откуда  $M_1 = 18.67 \cdot x$ , составим таблицу, по которой подберем подходящий вариант:

$M_1 = 18.67 \cdot x$	18.67	37.33	56.01	74.68	93.3	112.02	130.7	149.4
$x$ (металл)	1 (нет)	2 (нет)	3 ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ )	4 ( $\text{As}^{\text{IV}}?$ )	5 ( $\text{Nb}^{\text{V}}$ )	6 (нет)	7 (нет)	8 (нет)

Среди представленных элементов в состав минерала по степени окисления кроме железа может входить пентавалентный ниобий, но из него вряд ли станут изготавливать основу потенциальных бытовых отходов. Железо подвергается во влажном воздухе коррозии,  $\text{Е} = \text{Fe}(\text{OH})_3$  либо  $\text{FeO}(\text{OH})$  (ржавчина). Прокаливание приводит к дегидратации и дает черный оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Ж}$ , по составу из приведенной таблицы  $\text{З} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Судя по описанию получения,  $\text{Г}$  также является оксидом: его гидратированную форму осаждают действием углекислого газа на щелочной раствор, а при прокаливании нерастворимая кислота теряет воду. Определим состав этого оксида  $\text{Э}_2\text{O}_y$ :  $w(\text{O})/100\% = 16 \cdot y / (2 \cdot M_2 + 16y)$   $M_2$  – молярная масса металла,  $y$  – его степень окисления. Значит  $M_2 = 29.74 \cdot y$ , выберем подходящий вариант:

$M_1 = 29.74 \cdot y$	29.74	59.47	89.2	118.9	148.6	178.4	208.2	237.8
$y$ (металл)	1 (нет)	2 ( $\text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ )	3 ( $\text{Y}^{\text{III}}$ )	4 ( $\text{Sn}^{\text{IV}}$ )	5 (нет)	6 (нет)	7 (нет)	8 (нет)

Гидроксид никеля (II) не растворяется в щелочи. Иттрий – редкоземельный элемент, сомнительно что его источником могут быть ТБО. А = Sn, окисляющийся в щелочном растворе кислородом до соли Б = Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>], слабую оловянную кислоту вытесняет CO<sub>2</sub>, В = H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> или SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. После потери воды образуется диоксид олова Г = SnO<sub>2</sub> – основа оловянного минерала касситерита.

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
Sn	Na <sub>2</sub> [Sn(OH) <sub>6</sub> ]	SnO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O или H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Fe	Fe(OH) <sub>3</sub> или FeO(OH)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## 2. Уравнения реакций:

- 1)  $\text{Sn} + 2\text{NaOH} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
- 2)  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  *или*  
 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{H}_2\text{SnO}_3 = \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{SnO}_2 + 2\text{C} = 2\text{CO} + \text{Sn}$
- 5)  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$  *или*  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeO}(\text{OH})^*$
- 6)  $12\text{Fe}(\text{OH})_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 18\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  *или*  
 $8\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_{\text{основа}} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}^\dagger$
- 8)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$

\* Процесс образования ржавчины в действительности состоит из нескольких стадий:

$2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$  продукт носит название «белая» ржавчина, она далее окисляется -

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$  при «старении» которого и образуется «бурая ржавчина»:

$2\text{Fe}(\text{OH})_3 = 2\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ . Состав ржавчины может колебаться в широких пределах, бурый цвет характерен соединениям, содержащим группировки Fe<sup>3+</sup>-O-Fe<sup>3+</sup>, поэтому любое уравнение, приводящее к Fe(OH)<sub>3</sub> либо FeO(OH) засчитывать как верное.

† Образующийся CO сгорает на воздухе, иначе нахождение рабочих на металлургических производствах, использующих кокс в качестве восстановителя было бы опасно:  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ .



3. Листовая сталь, покрытая тонким слоем олова, называется **жесть** (материал), в составе ТБО она встречается в виде **консервных банок** (изделие).

4. Без оловянного покрытия железо будет подвергаться как атмосферной коррозии, так и взаимодействию с содержимым банки. Олово – более инертный металл, судя по положению в ряду напряжений металлов, **защищает железную основу от окисления.**

5. а) медь – более электроотрицательный металл по сравнению с железом, при нарушении целостности покрытия в образующейся микрогальванической паре медь будет катодом, а железо анодом:



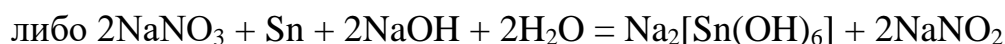
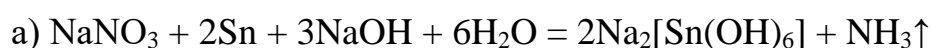
Скорость коррозии по сравнению с оловянным покрытием **увеличится**, поскольку медь стоит в ряду напряжений правее олова и вызовет более сильную анодную поляризацию железа основы.

б) цинк – менее электроотрицательный металл по сравнению с железом, при нарушении целостности покрытия железо будет катодом, а цинк анодом. Этот случай защиты от коррозии называют «протекторная защита»: целостность металла основы будет поддерживаться до тех пор, пока весь металл-протектор не окислится:



Скорость коррозии по сравнению с оловянным покрытием **понижится.** Банки не цинкуют, поскольку проникновение ядовитых ионов цинка в пищу нежелательно.

6. Растворимость кислорода в воде незначительна, указанные вещества используют **в качестве окислителей**, растворяющих олово:



7. Яблоки и груши богаты микроэлементом железо. Ржавые (предварительно обожжённые на костре) консервные банки закапывают под

плодовые деревья с целью восполнить микроэлемент Fe в почве.

**Система оценивания:**

1	8 веществ (по 0.5 балла за вещество)	4 балла
2	Уравнения 8 реакций (по 1 баллу за реакцию)	8 баллов
3	По 1 баллу за верные названия материала и изделия	2 балла
4	Указание на защитную (барьерную) функцию покрытия	0.5 балла
5	По 0.5 балла за каждую верную реакцию	3 балла
	По 1 баллу за аргументированный ответ о скорости коррозии	
6	По 1 баллу за правильно составленное уравнение	2 балла
7	Верное суждение о закапывании банок	0.5 балла
		<b>Итого: 20 баллов</b>

**Решение задачи 9-4 (автор: Дроздов А.А.)**

Газ **D**, вызывающий помутнение известковой воды и обесцвечивающий раствор перманганата калия – это сернистый газ SO<sub>2</sub>. Значит, минералы – сульфиды, **Y** – сера.

$$v(\text{SO}_2) = 1/22.4 = 0.0446 \text{ моль.}$$

Тогда  $M(\text{A}) = \frac{3.66 \text{ г}}{0.0446} p = 82.0 \cdot p$ ,  $M(\text{B}) = \frac{4.78 \text{ г}}{0.0446} q = 107.1 \cdot q$ , где  $p$  и  $q$  – число атомов серы в молекулах **A** и **B**. Про молярную массу **B**, известно, что  $M(\text{B}) \approx 15 \cdot 29 = 435 \text{ г/моль}$ . Следовательно,  $107.1 \cdot q \approx 435 \text{ г/моль}$ , а молекула **B** содержит  $q = \frac{435}{107.1} \approx 4$  атома серы. На атомы элемента **X** приходится:

$$4 \cdot 107.1 - 4 \cdot 32.066 \approx 300 \text{ г/моль.}$$

В соединении **A** число атомов **X** можно выразить следующим образом:

$$\frac{82.0p - 32.066p}{M(\text{X})} \approx \frac{50}{M(\text{X})} p$$

Число атомов <b>X</b> в <b>B</b>	2	3	4	5	6
$M(\text{X}) \text{ г/моль}$	150 (Sm)	100 (Ru)	75 (As)	60 (Co, Ni)	50 (V)
Число атомов <b>X</b> в <b>A</b>					
$p = 1$	0.33	0.5	0.67	0.83	1
$p = 2$	0.67	1	1.33	1.67	2
$p = 3$	1	1.5	<b>2</b>	2.5	3
$p = 4$	1.33	2	2.67	3.33	4

Наиболее подходящий вариант – **A** = As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, **B** = As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Тогда летучее вещество **C** – это As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

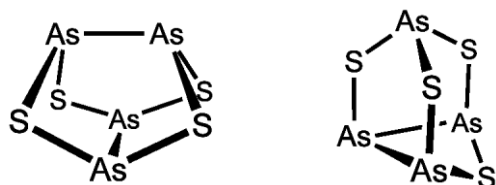
$As_4S_4$  – это минерал *реальгар*, а  $As_2S_3$  – минерал *аурипиgment*.

A	B	C	D
$As_2S_3$	$As_4S_4$	$As_2O_3$	$SO_2$

**Уравнения реакций:**

- $2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$
- $As_4S_4 + 7O_2 = 2As_2O_3 + 4SO_2$
- $SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 + H_2O$
- $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$

В  $As_2S_3$  сера двухвалентна, а мышьяк трехвалентен, структуру  $As_4S_4$  можно представить следующим образом (*реальгар* и *парареальгар*):



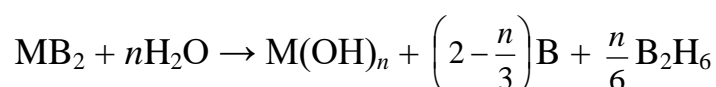
**Система оценивания:**

- |   |   |                  |
|---|---|------------------|
| 1 | Вещества <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> , <b>D</b> по 1 баллу | <b>4 балла</b>   |
| 2 | Расчет <b>A</b> и <b>B</b> по 2 балла                         | <b>4 балла</b>   |
| 3 | Уравнения реакций по 2.5 балла                                | <b>10 баллов</b> |
| 4 | Одна из структур <b>B</b>                                     | <b>2 балла</b>   |

**ИТОГО: 20 баллов**

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

1. Запишем уравнение реакции гидролиза 1 моль борида в общем виде.



Выразим энтальпию этой реакции через энтальпии образования реагентов и продуктов.

$$\Delta_r H_3 = \Delta_f H(M(OH)_n) + \frac{n}{6} \Delta_f H(B_2H_6) - n \cdot \Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(MB_2)$$

$$n = \frac{\Delta_r H_3 + \Delta_f H(MB_2) - \Delta_f H(M(OH)_n)}{\frac{1}{6} \Delta_f H(B_2H_6) - \Delta_f H(H_2O)} = \frac{-97.3 - 245.1 + 924.7}{\frac{1}{6} \cdot 31.4 + 285.9} = 2.0$$

Значит, формула гидроксида  $M(OH)_2$ .

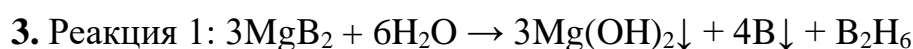
2. Осадок состоит из  $M(OH)_2$  и  $B$  в молярном отношении 3 : 4, что видно

из общего вида уравнения реакции 1 (после подстановки  $n = 2$ ). После растворения в соляной кислоте и просушивания остатка остается только бор. Тогда отношение начальной и конечной массы осадка можно записать следующим образом.

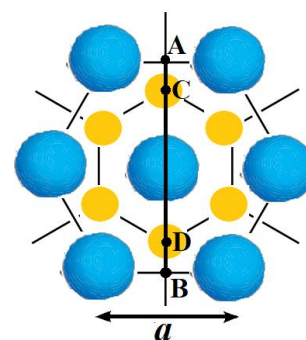
$$\frac{3M(\text{M}(\text{OH})_2) + 4M(\text{B})}{4M(\text{B})} = 5$$

$$\frac{3M(\text{M}) + 3 \cdot 2 \cdot 17.0 + 4 \cdot 10.8}{4 \cdot 10.8} = 5 \Rightarrow M(\text{M}) = 23.6$$

Эта атомная масса среди двухвалентных металлов наиболее близка магнию. Значит, М – это Mg.



4. Рассмотрим отрезок АВ, перпендикулярный сторонам шестиугольника со стороной  $a$  и проходящий через два атома бора. Часть АС этого отрезка равна половине длины связи В–В, ВD также равна половине длины связи.



Отрезок CD – диагональ правильного шестиугольника. Его длина в два раза больше длины связи (это свойство правильных шестиугольников следует из того, что шестиугольник разбивается на 6 равносторонних треугольников с общей вершиной в центре). Значит,  $AB = 0.5l + 2l + 0.5l = 3l$ .

С другой стороны,  $AB = 2a \cdot \cos 30^\circ = 3l$ . Значит,  $l = 2a \cdot \cos 30^\circ / 3 = 1.782 \text{ \AA}$ .



6. а) Обозначим стороны шестиугольника в сечении нанонити  $A$ , длину нити  $C$ . Площадь правильного шестиугольника со стороной  $A$  равна  $\frac{3\sqrt{3}}{2} A^2$ .

Тогда объем нанонити

$$\frac{3\sqrt{3}}{2} A^2 C = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 200^2 \cdot 1500 = 1.559 \cdot 10^8 \text{ нм}^3.$$

б) В каждой ячейке расположено 12 атомов магния, одновременно принадлежащих 6 ячейкам, и 2 атома магния, принадлежащих одновременно

2 ячейкам. Тогда в каждой ячейке всего 3 атома магния.

в) Объем гексагональной ячейки борида магния равен  $\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$ . Значит,

количество гексагональных ячеек равно  $N_{\text{яч}} = \left( \frac{3\sqrt{3}}{2} A^2 C \right) / \left( \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c \right) = \frac{A^2 C}{a^2 c}$ .

$$N_{\text{Mg}} = 3N_{\text{яч}} = 3 \frac{A^2 C}{a^2 c}, \Rightarrow c = \frac{3A^2 C}{a^2 N_{\text{Mg}}} = \frac{3 \cdot (200 \text{ нм})^2 \cdot 1500 \text{ нм}}{(0.3086 \text{ нм})^2 \cdot 5.36 \cdot 10^9} = 0.353 \text{ нм} = 3.53 \text{ \AA}.$$

#### Система оценивания:

- |   |  |          |
|---|--|----------|
| 1 | Расчет $n$ – 3 балла   | 3 балла  |
| 2 | Определение магния – 3 балла.<br>Уравнение для нахождения молярной массы металла без<br>верного ответа – 1 балл. | 3 балла  |
| 3 | Уравнение реакции 1 – 2 балла  | 2 балла  |
| 4 | Расчет длины связи – 3 балла   | 3 балла  |
| 5 | Уравнение реакции 2  | 2 балла  |
| 6 | Объем нанонити – 3 балла<br>Количество атомов магния в ячейке – 2 балла<br>Расчет $c$ – 2 балла                  | 7 баллов |

**Итого: 20 баллов**

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (автор: Карнаухов Т.М.)

1–2. Поскольку вещество **A** получается при нагревании простого вещества **X** в кислороде, вероятно **A** – это оксид. С другой стороны, тот же оксид образуется при прокаливании вещества **Ж**. Логично предположить, что весь содержащийся в **Ж** элемент **X** останется и в веществе **A**. Зная массовую долю **X** в веществе **Ж** и изменение массы при его разложении, можно выйти на атомную массу элемента **X**.

Обозначим состав **A** как  $XO_{n/2}$ , состав **Ж** – как  $XL$ . Тогда разложение **Ж** можно схематично представить в виде:



Составим уравнение по потере массы:

$$\frac{A_r(X)+8n}{A_r(X)+M_r(L)} = 1 - 0.2805 = 0.7195.$$

С другой стороны, знаем массовую долю элемента **X** в веществе **Ж**:

$$\frac{A_r(X)}{A_r(X)+M_r(L)} = 0.5748.$$

Разделив одно уравнение на другое, получаем:

$$\frac{A_r(X)+8n}{A_r(X)} = \frac{0.7195}{0.5748} = 1.252; A_r(X) = 31.78n.$$

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_r(\mathbf{X})$	31.78	63.56	95.34	127.12	158.89	190.67	222.45	254.23
<b>X</b>	–	<b>Cu</b>	Mo?	Te	Tb?	Os?	Rn?	–

Таким образом, по результатам вычислений подходят медь и теллур. Однако весьма токсичные соединения теллура вряд ли могут продаваться в садоводческом магазине (вещество **З**). Кроме того, образование большого количества разнообразных осадков, содержащих теллур, тоже представляется маловероятным. Итак, элемент **X** – **Cu**.

Прокаливание меди на воздухе приводит к образованию  $CuO$  – вещества **A**, которое растворяется в соляной кислоте с образованием  $CuCl_2$  – вещества **Б**. Взаимодействие хлорида меди(II) с иодидом натрия приводит к выпадению осадка иодида меди(I)  $CuI$  (вещество **В**), в горячем концентрированном

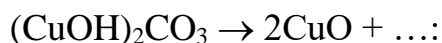
растворе щелочи превращающегося в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (вещество Г).

Реакция оксида меди(I) с диметилсульфатом – способ получения сульфата меди(I)  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  (вещество Д), который при внесении в воду диспропорционирует с образованием осадка металлической меди и сульфата меди(II) – вещества Е, пентагидрат которого  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный купорос – широко применяется в садоводстве.

При взаимодействии растворов сульфата меди(II) и гидрокарбоната натрия выпадает зеленый осадок основного карбоната меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  (вещество Ж), состав которого подтверждается расчетами по массовой доле меди:

$$w_{\%}(\text{Cu}) = \frac{2 \cdot 63.546}{221.11} = 0.5748,$$

а также по потере массы при разложении согласно схеме:



$$\Delta m_{\%} = 1 - \frac{2 \cdot 79.545}{221.11} = 0.2805.$$

Он же (и другие основные карбонаты) образуется в результате медленного окисления меди на воздухе (в частности, этим обуславливается зеленый цвет крыш некоторых старинных домов в Западной Европе).

Действием углекислого газа на  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  при нагревании под большим давлением удастся получить средний карбонат меди(II)  $\text{CuCO}_3$  (вещество З).

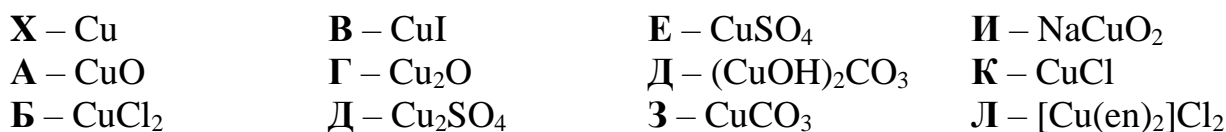
Сплавление оксида меди(II) с пероксидом натрия приводит к образованию купрата(III) натрия  $\text{NaCuO}_2$  (вещество И), что подтверждается расчетом по увеличению массы:

$$\frac{M_r(\text{И}) - M_r(\text{А})}{M_r(\text{А})} = \frac{118.535 - 79.545}{79.545} = 0.4902.$$

Восстановлением хлорида меди(II) (вещество Б) сернистым газом в водном растворе можно получить хлорид меди(I)  $\text{CuCl}$  (вещество К). Взаимодействие солей меди(I) с хелатирующими соединениями, такими, как этилендиамин, приводит к сильному смещению равновесия  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$  вправо за счет высокой устойчивости хелатных комплексов

меди в степени окисления +2. Вещество Л – хлорид бис-(этилендиамин)меди(II)  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ .

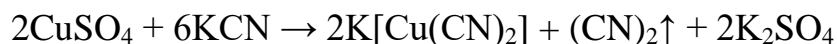
Таким образом:



**Уравнения реакций:**

- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{T} 2\text{CuO}$
- $\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuCl}_2 + 4\text{NaI} \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2\downarrow + 4\text{NaCl}$
- $2\text{CuI} + 2\text{NaOH}_{(\text{горяч., конц.})} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Cu}\downarrow + \text{CuSO}_4$
- $2\text{CuSO}_4 + 4\text{NaHCO}_3 \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{медл. на воздухе}} (\text{CuOH})_2\text{CO}_3$
- $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \xrightarrow{T} 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
- $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{20 \text{ кБар, } 500^\circ\text{C}} 2\text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuO} + \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2\text{NaCuO}_2$
- $2\text{CuCl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuCl}\downarrow + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $2\text{CuCl} + 2\text{en} \rightarrow [\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 + \text{Cu}\downarrow$

**3.** При взаимодействии раствора сульфата меди(II) с избытком раствора цианида калия выделяется газообразное соединение – дициан:



допускается также вариант



**Система оценивания:**

- |   |  |                  |
|---|--|------------------|
| 1 | Определение элемента <b>X</b> – 0.5 балла                      | <b>6 баллов</b>  |
|   | Определение веществ <b>A–Л</b> по <b>0.5 балла за вещество</b> |                  |
| 2 | Уравнения реакций (1-13) по 1 баллу                            | <b>13 баллов</b> |
| 3 | Уравнение реакции $\text{CuSO}_4 + \text{KCN}$                 | <b>1 балл</b>    |
|   | <b>ИТОГО: 20 баллов</b>  |                  |

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



1. Оба элемента, входящие в состав **A**, являются неметаллами, поскольку по условию вещество бинарное и состоит из отдельных молекул. Значит продуктами взаимодействия с избытком алюминия будут солеобразные вещества (карбиды, нитриды, галогениды, сульфиды, селениды, фосфиды...), в которых степень окисления обоих неметаллов минимальная. Растворение твердого продукта в кислоте/щелочи приводит к продуктам гидролиза упомянутых веществ – водородным соединениям соответствующих неметаллов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_3\text{P}$ ...), тогда описанные смеси газов в опытах 1 и 2 содержат водородные соединения, способные выделяться из водного раствора в данных условиях. При растворении в соляной кислоте объем выделившегося газа заметно выше, по сравнению с растворением в щелочи. Это означает, что среди продуктов гидролиза есть газ кислотной природы, это могут быть  $\text{H}_2\text{S}$  либо  $\text{H}_2\text{Se}$ . Определим количество выделившегося газа  $\nu = (V_1 - V_2)/22.4 = (5.376 - 4.032)/22.4 = 0.06$  моль. По условию, **A** содержит столько же атомов одного элемента, сколько содержит его наиболее устойчивая аллотропная модификация, что позволяет отдать предпочтение сере. Поскольку селен предпочитает образовывать цепи ...-Se-Se-..., в отличие от серы, образующей молекулы-кольца  $\text{S}_8$  в своей устойчивой ромбической модификации.

Определим молярную массу **A**:

$$M = m(\text{A})/\nu(\text{A}) = 8 \cdot m(\text{A})/\nu(\text{H}_2\text{S}) = 8 \cdot 3.36/0.06 = 448 \text{ г/моль},$$

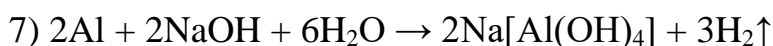
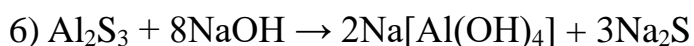
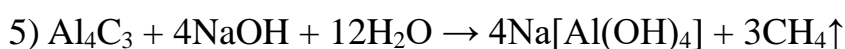
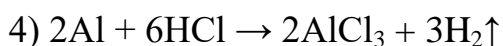
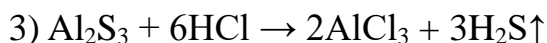
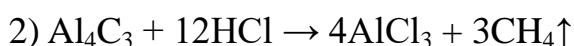
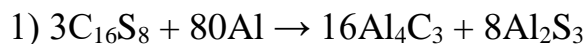
из которых на «другой» элемент приходится  $\Delta M = 448 - 8 \cdot 32 = 192$  г/моль. Нам осталось подобрать **Q** – значение молярной массы неметалла, при котором  $b = 192/Q$  было бы целым числом.

$Q =$	11 (B)	12 (C)	14 (N)	16 (O)	19 (F)	28 (Si)	31 (P)	35.5 (Cl)	75 (As)
$b =$	17.45	<b>16</b>	13.71	<b>12</b>	10.11	6.86	6.19	5.41	2.56

Воздержимся от дальнейших поисков симметричных молекул  $\text{Э}_2\text{S}_8$ , остановившись на вариантах, для которых получены целочисленные **b**. В случае кислорода предполагаемый состав молекулы  $\text{S}_8\text{O}_{12}$  не позволяет объяснить образование газовой смеси в опыте со щелочью – единственным

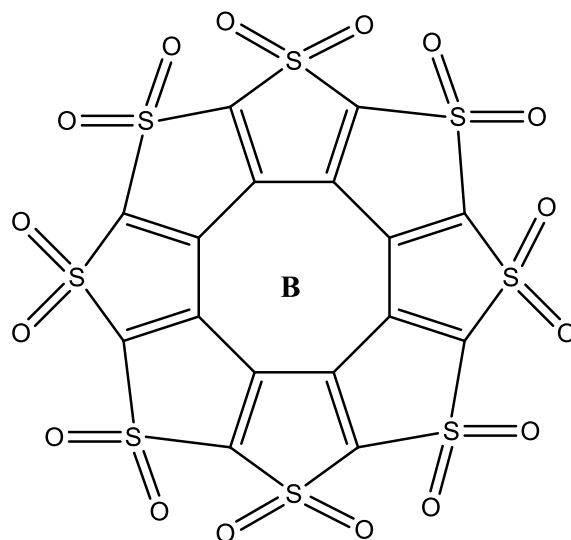
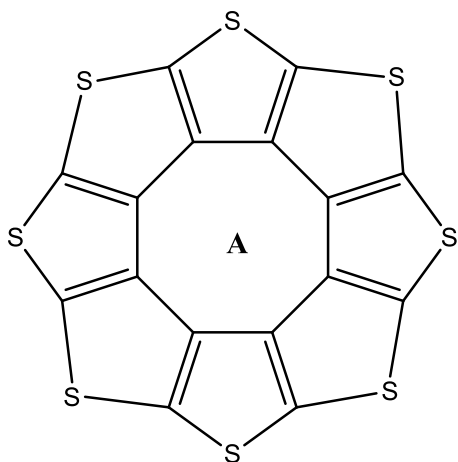
газом будет  $H_2$ , этот вариант отвергаем. Веществом **A** является октатиофен  $C_{16}S_8$ . Структура, удовлетворяющая всем требованиям условия (9 циклов + поворотная ось 8-го порядка), приведена в п. 4 и в полной мере отражает название «подсолнух», данное ему авторами.

### 2. Уравнения реакций:

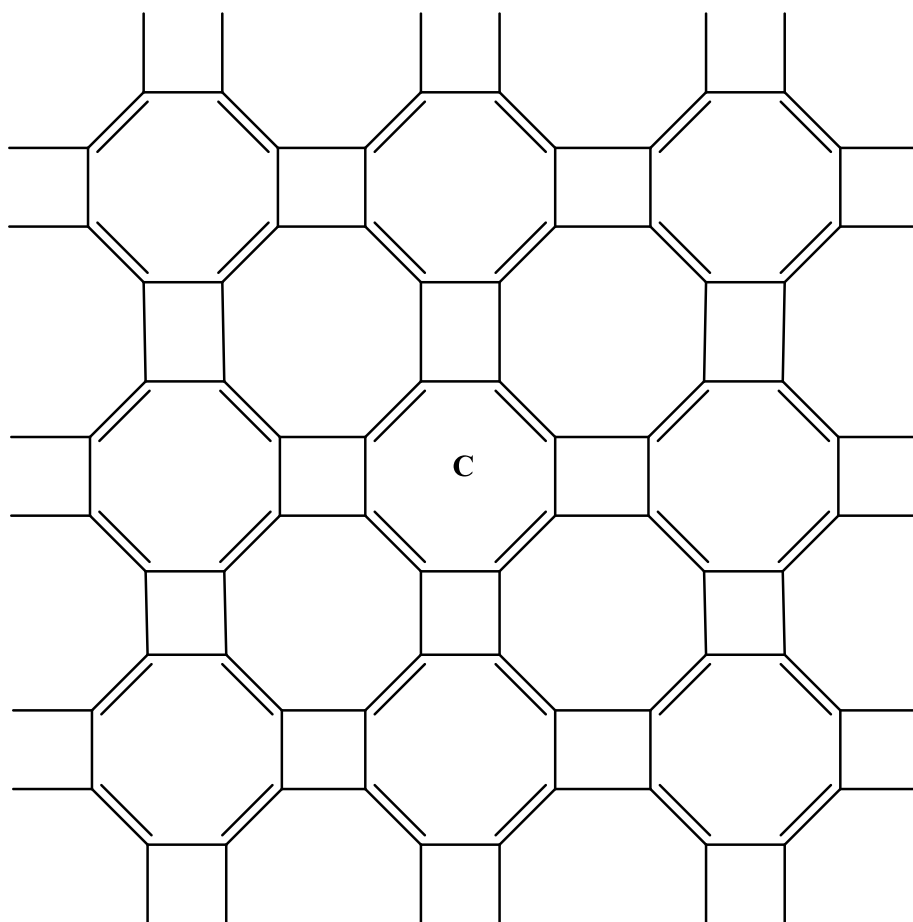


3. Из формулы «подсолнуха» следует, что  $v(CH_4)$  и его объем должны вдвое превосходить объем сероводорода.  $V(CH_4) = 2 \cdot (V_2 - V_1) = 2.688$  л, значит водорода выделилось  $V(H_2) = V_2 - V(CH_4) = 1.344$  л или 0.06 моль, следовательно избыток алюминия составлял  $\Delta v = 2v(H_2)/3 = 0.04$  моль. На реакцию с  $v_1 = 0.06/8 = 0.0075$  моль «подсолнуха» израсходовалось  $v(Al) = 80 \cdot v_1/3 = 0.2$  моль, откуда избыток алюминия  $e = \Delta v/v(Al) = 0.2$  (20%), и его масса  $m = 0.24 \cdot 27 = 6.48$  г, т.е. **12.96** г на обе навески.

4. Вещество **A** впервые было получено группой, возглавляемой проф. В.Г. Ненайденко на Химическом Факультете МГУ. Последующее окисление **A** оказалось затруднено его плохой растворимостью в известных растворителях. Возможно завершить цепочку получения **C** удастся кому-то из вас, финалисты:



Атомы серы, связанные с кислородом в составе **В**, приобретают возможность отщепиться в виде SO<sub>2</sub> при нагревании или облучении светом, оставляя заготовку «C<sub>16</sub>» для новой аллотропной модификации углерода. Для соблюдения данных условия фрагменты «C<sub>16</sub>» можно сложить в слои, в которых сохранятся σ-связи С–С «подсолнуха», и все атомы окажутся эквивалентны:



Вероятно, С будет аналогом графена (монослой), либо аналогом графита (слоистый кристалл).

**Система оценивания:**

- |   |   |                    |
|---|---|--------------------|
| 1 | Обоснованный вывод молекулярной формулы А   | <b>3 балла</b>     |
| 2 | 7 уравнений реакций, по 1.5 балла за уравнение  | <b>10.5 баллов</b> |
| 3 | Расчет массы взятого для опытов алюминия – 1.5 балла<br>Расчет избытка алюминия – 1.5 балла | <b>3 балла</b>     |
| 4 | структурные формулы веществ<br>(А – 1.5 балла, В и С по 1 баллу)                            | <b>3.5 балла</b>   |

**ИТОГО 20 баллов**

**Решение задачи 10-3 (автор: Кузнецов Д.В.)**

1. В XIX веке для выделки фетра использовался нитрат ртути. Помимо этого, догадаться можно по применению ртути в медицинских и оккультных процедурах. На ртуть также указывает наличие двух степеней окисления, образование нерастворимого иодида и его растворение в избытке KI. Соединение В диамагнитно, т.к. катион состоит из двух атомов ртути, соединённых ковалентной связью  $Hg_2^{2+}$ .

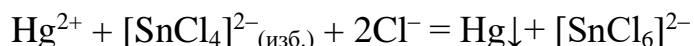
**Уравнения реакций 1 – 7:**

- 1)  $6Hg + 8HNO_3(30\%) = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
- 2)  $Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3(конц.) = 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
- 3)  $Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg\downarrow + HgO\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$
- 4)  $Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$
- 5)  $Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2\downarrow + 2KNO_3$
- 6)  $HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$
- 7)  $2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 = [Hg_2N]I \cdot H_2O\downarrow + 7KI + 2H_2O$

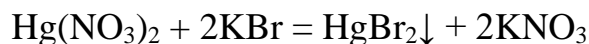
Для соединения F:  $\omega(N) = 14/560 = 0.025 = 2.5\%$ .

<b>X</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Hg	$Hg(NO_3)_2$	$Hg_2(NO_3)_2$	$HNO_3$	$HgI_2$	$K_2[HgI_4]$	$[Hg_2N]I \cdot H_2O$

2. Промежуточную степень окисления ртути можно получить реакцией сопропорционирования, а металлическую ртуть – реакцией с избытком комплексного хлорида олова(II):



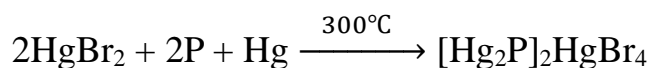
3. При добавлении KBr к нитрату ртути(II) следует ожидать образования бромида:



Молярная масса **H** в расчете на 1 атом фосфора составляет

$$M(\mathbf{H}) = \frac{30.974}{0.0447} = 692.93 \text{ г/моль.}$$

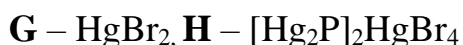
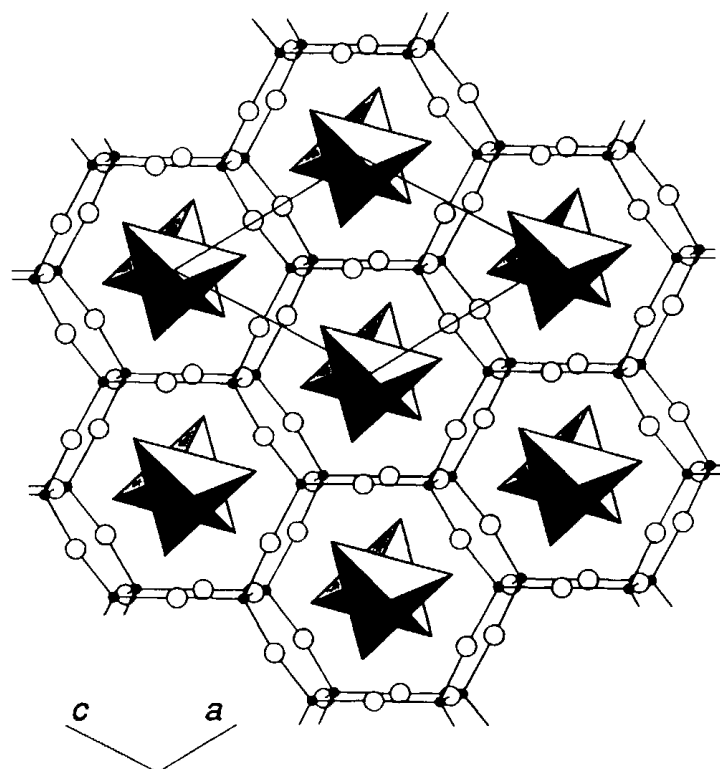
Молярная масса не соответствует  $[\text{Hg}_2\text{P}]\text{Br}$ , в данной системе кроме бромид-иона может образоваться анион  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ . Его молярная масса 520.21 г/моль, значит на катион, содержащий один атом фосфора, должно приходиться 172.42 г/моль, что меньше молярной массы ртути. Если формульная единица **H** содержит 2 атома фосфора, тогда на катионы приходится 865.05 г/моль это соответствует двум атомам фосфора и четырем атомам ртути. Значит бромид ртути при нагревании с фосфором и металлической ртутью дадут  $[\text{Hg}_2\text{P}]_2\text{HgBr}_4$ :



Форма записи не отражает строение этого вещества. В кристаллической структуре отсутствуют катионы  $[\text{Hg}_2\text{P}]^+$  (в структуре  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}$  также нет катионов  $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ ), вместо этого атомы ртути и фосфора образуют заряженный каркас внутри которого располагаются тетраэдрические анионы  $[\text{HgBr}_4]^{2-*}$ :

---

\* Shevelkov, A. V., Mustyakimov, M. Y., Dikarev, E. V., & Popovkin, B. A. (1996).  $(\text{Hg}_2\text{P})_2\text{HgBr}_4$ : a phosphorus analogue of the Millon's base salts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1), 147. doi:10.1039/dt9960000147



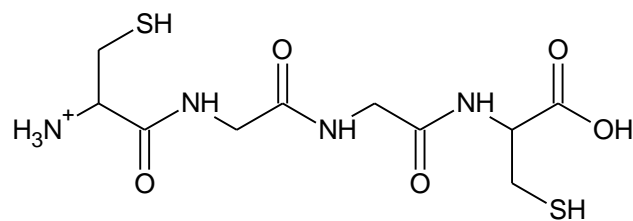
4. Масс-спектр катиона X<sup>+</sup> демонстрирует большое количество стабильных изотопов в природной смеси, средняя молярная масса равна сумме произведений мольных долей изотопов на их массу:

$$\frac{n \cdot 0.1 + (n+2) \cdot 10.1 + (n+3) \cdot 17.0 + (n+4) \cdot 23.1 + (n+5) \cdot 13.2 + (n+6) \cdot 29.7 + (n+8) \cdot 6.8}{100} =$$

$$= n + 4.62 = 200.59 \Rightarrow n = 195.97$$

Масса самого легкого изотопа ртути, присутствующего в природной смеси, равна **195.97 а.е.м.**

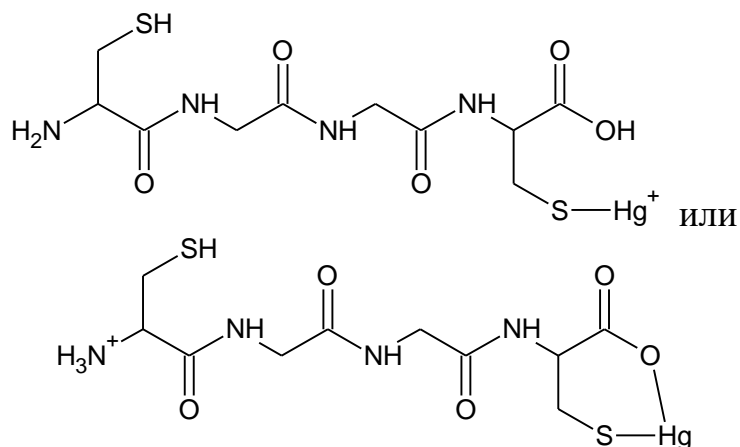
Молярная масса CGGC (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>) равна 338<sup>г/моль</sup> (если учитывать только наиболее распространенные изотопы <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>32</sup>S). Так как приведены спектры катионов, то **I** – это протонированная форма CGGC, например:



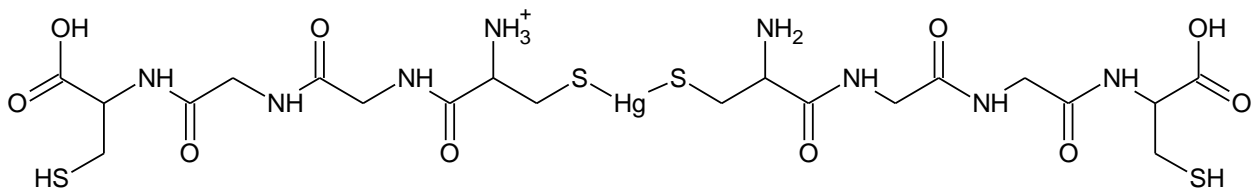
Наличие линий с большими массами 340, 341 и т.д. вызвано присутствием в природной смеси изотопов с большей массой. Т.к. молекула CGGC содержит большое количество атомов, вероятность того, что хотя бы один из атомов будет не из числа наиболее распространенных, велика (чуть более 10%).

Соотношение интенсивностей линий в спектрах катионов **III** и **IV** близко к таковому для  $\text{Hg}^+$ , это позволяет утверждать, что в состав этих катионов входит один атом ртути. В природной смеси изотопов доля  $^{202}\text{Hg}$  наибольшая, удобнее всего определять массу именно по этому пику.

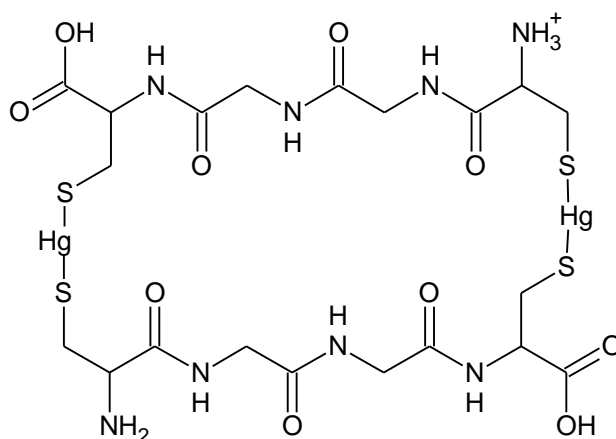
*Катион III.*  $539 - 202 = 337$ , что соответствует отрыву одного протона от CGGC и присоединению катиона  $\text{Hg}^{2+}$ :



*Катион IV.*  $877 - 202 = 675$ , что соответствует двум молекулам CGGC, от которых оторвался один протон и присоединился катион  $\text{Hg}^{2+}$ , например:



Соотношение интенсивностей линий в спектре катиона **II** указывает на большее число атомов ртути. Изотоп  $^{196}\text{Hg}$  имеет очень низкое содержание, поэтому можно рассмотреть  $^{198}\text{Hg}$  и вероятность появления одновременно двух (~1%) или трех (~0.1%) таких изотопов в одной молекуле. Таким образом, линия 1069 в спектре **II** соответствует катиону, содержащему два иона  $^{198}\text{Hg}$ , а значит  $1069 - 198 \cdot 2 = 673$ , что соответствует двум молекулам CGGC, от которых оторвались три протона и присоединились два катиона ртути, например:



Рассматривать более тяжелые изотопы труднее, т.к. одна и та же масса может быть образована сочетанием различных изотопов, так  $^{198}\text{Hg}^{204}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}^{200}\text{Hg}$  и  $^{201}\text{Hg}^{201}\text{Hg}$  будут иметь одинаковую массу 402 и для оценки интенсивности нужно учитывать вероятности образования всех этих частиц:

$$0.101 \cdot 0.068 \cdot 2 + 0.297 \cdot 0.231 \cdot 2 + 0.132 \cdot 0.132 = 0.168$$

Умножение на 2 необходимо, т.к.  $^{198}\text{Hg}^{204}\text{Hg}$  и  $^{204}\text{Hg}^{198}\text{Hg}$  имеют одинаковую вероятность. Нетрудно показать, что вероятность других масс будет меньше. Тогда  $1075 - 402 = 673$ .



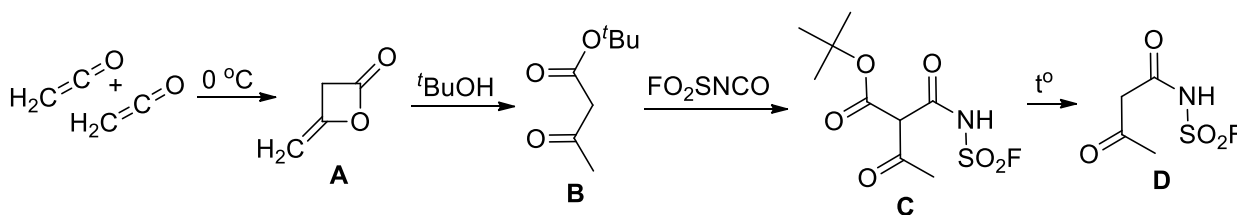
### Система оценивания:

- |   |  |                  |
|---|--|------------------|
| 1 | Вещества <b>X</b> , <b>A – F</b> по 1 баллу  | <b>14 баллов</b> |
|   | Уравнения <i>реакций 1–7</i> – по 1 баллу  |                  |
| 2 | Уравнения реакций из <b>A</b> в <b>B</b> и в <b>X</b> – по 1 баллу   | <b>2 балла</b>   |
| 3 | Вещества <b>G</b> и <b>H</b> по 0.5 балла  | <b>1 балл</b>    |
| 4 | Расчет массы самого легкого изотопа <b>X</b> – 0.5 балла,<br>Объяснение наличия нескольких линий – 0.5 балла | <b>3 балла</b>   |
|   | Состав катионов <b>I – IV</b> по 0.5 балла   |                  |

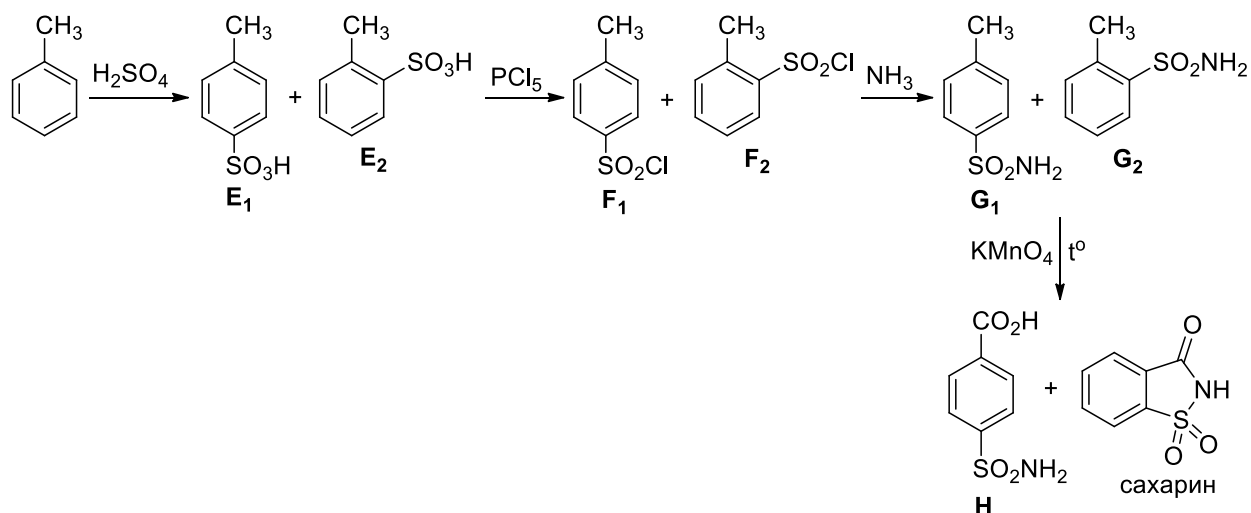
**Итого: 20 баллов**

### Решение задачи 10-4 (авторы: Плодухин А.Ю., Бачева А.В.)

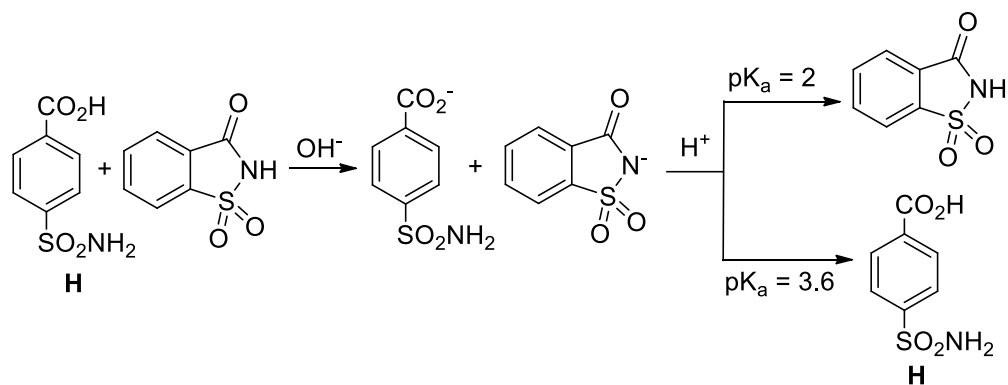
1. Первая стадия представляет собой димеризацию кетена – [2+2]-циклоприсоединение, в результате чего образуется **A**, соединение с четырехчленным циклом. Взаимодействие полученного циклического продукта с *трет*-бутанолом приводит к *трет*-бутилацетоацетату **B**. Дальнейшая реакция полученного соединения с фторсульфоизоцианатом приводит к **C**, последующее деалкоксикарбонилирование которого приводит к **D**. И наконец, последняя стадия – образование ацесульфамата калия.



2. Фальберг начинал промышленный синтез сахарина с толуола, который после сульфирования серной кислотой приводил к смеси *орто*- и *пара*-толуолсульфокислот (**E**<sub>1</sub> и **E**<sub>2</sub>). Эту смесь затем превращали в сульфонилхлориды **F**<sub>1</sub> и **F**<sub>2</sub> с использованием PCl<sub>5</sub>. Разделение двух изомеров казалось легким, поскольку *орто*-толуолсульфонилхлорид (**F**<sub>2</sub>) представляет собой жидкость, тогда как соответствующий *пара*-изомер (**F**<sub>1</sub>) представляет собой твердое вещество. Дальнейшая обработка аммиаком с последующим окислением приводила к «чистому» сахарину.

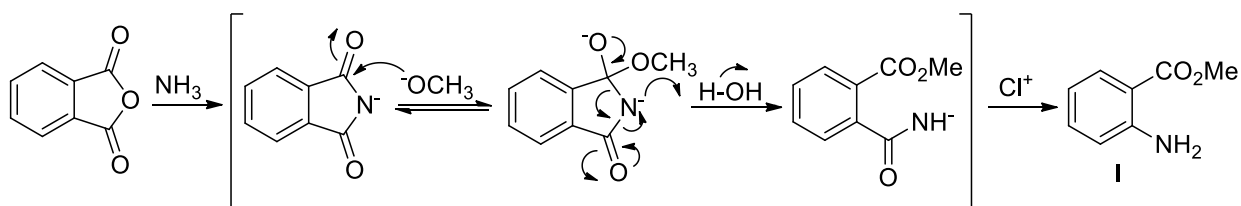


3. В первые годы производства никто не осознавал, что полученный сахарин действительно был загрязнен *n*-сульфанилбензойной кислотой (**H**) до степени 40%. В 1891 году Фальберг ввел дополнительную стадию очистки, на которой якобы «чистый» сахарин сначала обрабатывали щелочным раствором, а затем подкисляли. Значения  $pK_a$  *n*-сульфанилбензойной кислоты (**H**) ( $pK_a = 3.6$ ) и сахарина ( $pK_a = 2$ ) значительно различаются, поэтому более сильная кислота (сахарин) растворяется, а побочный продукт **H** остается нерастворимым. Таким образом, разница в растворимости обусловлена карбоксильной группой в веществе **H** и иминогруппой в сахарине.

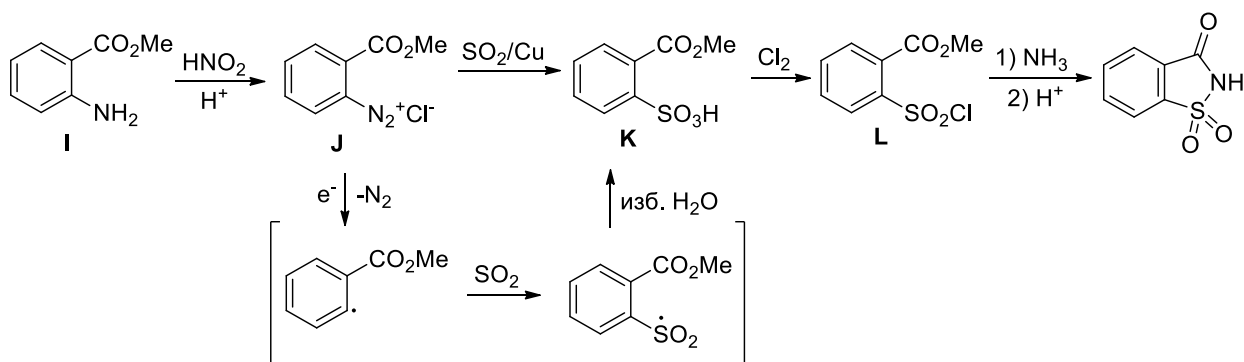


4. Оливер Ф. Сенн в 1949 году возглавил группу химиков в Толедо (США), которые разработали принципиально новый способ синтеза заменителя сахара сахарина. Сначала они исходили из антраниловой кислоты, а затем из легкодоступного фталевого ангидрида. Именно этот метод используется в США, причем на сегодняшний день процесс Маумее превратился в эффективный непрерывный процесс.

На первой стадии предложенного Сенном синтеза сначала происходит амилолиз фталевого ангидрида с промежуточным образованием фталимида натрия. Однако в сильнощелочной среде под действием метоксид-аниона также происходит раскрытие пятичленного цикла с образованием метилового эфира моно кислоты-моноамида. Полученный моноамид под действием  $\text{NaClO}$  подвергается перегруппировке Гофмана с образованием метил 2-аминоантранилата **I**:



Обработка **I** азотистой кислотой приводит к образованию соли диазония **J**. В присутствии восстановителя происходит одноэлектронный перенос. Полученный в результате этого фенильный радикал после взаимодействия с  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  дает сульфокислоту **K**. При хлорировании **K** получается эфир 2-хлорсульфонилбензойной кислоты **L**, и, наконец, взаимодействие последнего с аммиаком с последующим подкислением приводит непосредственно к нерастворимому сахарину в кислотной форме. Последующее добавление гидроксида натрия дает растворимую форму сахараина.



**Система оценивания:**

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1. Структурные формулы <b>A – D</b> – по 1.5 балла   | <b>6 баллов</b> |
| 2. Структурные формулы <b>E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub></b> и <b>H</b> – по 1 баллу | <b>7 баллов</b> |
| 3. Функциональные группы, отвечающие за разницу в растворимости – 1 балл   | <b>1 балл</b>   |
| 4. Структурные формулы <b>I – L</b> – по 1.5 балла   | <b>6 баллов</b> |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>  |                 |

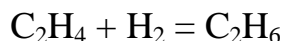
**Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д.Н.)**

1. Состав исходной смеси можно рассчитать по количеству теплоты, выделившейся при сгорании. Если обозначить количество этилена за  $x$ , то количество водорода будет равно  $1 - x$ . Умножим данные количества на соответствующие теплоты сгорания и приравняем к выделившейся теплоте:

$$x \cdot 1411 + (1 - x) \cdot 286.0 = 848.5$$

Отсюда  $x = 0.5$ . Смесь является эквимольной.

После внесения катализатора состав смеси меняется за счёт протекания реакции гидрирования. Составим материальный баланс этой реакции.



Вещество	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$
Было	0.5	0.5	0
Реагирует	$\alpha$	$\alpha$	$-\alpha$
Стало	$0.5 - \alpha$	$0.5 - \alpha$	$\alpha$

При сгорании образовавшейся смеси выделяется 793.3 кДж теплоты. Таким образом:

$$(0.5 - \alpha) \cdot 1411 + (0.5 - \alpha) \cdot 286.0 + \alpha \cdot 1560 = 793.3$$

Отсюда  $\alpha = 0.403$ . Равновесная смесь содержит **0.097** моль этилена, **0.097** моль водорода и **0.403** моль этана.

2. Выразим мольные доли веществ в смеси и найдём их парциальные давления. Суммарное количество вещества равно **0.597** моль. При общем давлении **1** бар мольные доли будут численно равны парциальным давлениям.

Отсюда:

$$P(\text{C}_2\text{H}_4) = P(\text{H}_2) = 0.1625 \text{ бар};$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.675 \text{ бар}.$$

Константа равновесия реакции будет равна:

$$K_p = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_6)}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2)} = \frac{0.675}{0.1625 \cdot 0.1625} = 25.6$$

3. Теплоту реакции можно рассчитать с помощью известных теплот сгорания реагентов и продукта:

$$Q_{p\text{-ции}} = 1411 + 286.0 - 1560 = 137.0 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, реакция гидрирования экзотермическая. Следовательно, по принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие реакции гидрирования сместится в сторону реагентов.

4. Ответ на этот вопрос может дать сравнение первого эксперимента со вторым. Когда реакция шла в прямом направлении, теплота сгорания смеси понижалась. В данном случае она возрастает. Следовательно, реакция идёт в обратном направлении.

5. В данном случае необходимо вновь составить материальный баланс и систему уравнений. Обозначим начальные количества веществ за  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Тогда имеем:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$
Было	$x$	$y$	$z$
Реагирует	$-\alpha$	$-\alpha$	$\alpha$
Стало	$x + \alpha$	$y + \alpha$	$z - \alpha$

$$x + y + z = 1$$

$$x \cdot 1411 + y \cdot 286.0 + z \cdot 1560 = 1417.7$$

$$(x + \alpha) \cdot 1411 + (y + \alpha) \cdot 286.0 + (z - \alpha) \cdot 1560 = 1428$$

$$\frac{(z - \alpha)(x + y + z - \alpha)}{(x + \alpha)(y + \alpha)} = \frac{(z - \alpha)(1 + \alpha)}{(x + \alpha)(y + \alpha)} = 25.6$$

Из второго и третьего уравнения легко найти, что  $\alpha = 0.075$ . Из первого и второго уравнений можно выразить  $z$  и  $x$  через  $y$ :

$$x = 0.955 - 8.55 y$$

$$z = 0.045 + 7.55 y$$

Подстановка  $z$  и  $x$  в выражение для константы равновесия приводит к квадратному уравнению относительно  $y$ , решение которого даёт  $y = 0.1$  (второй корень не имеет смысла).

Отсюда  $z = 0.8$ , а  $x = 0.1$ .

Поскольку суммарное количество вещества исходной смеси 1 моль, моли численно совпадают с мольными долями. Соответственно, состав исходной смеси: 10 %  $C_2H_4$ , 10 %  $H_2$  и 80 %  $C_2H_6$ .

Мольные доли веществ в равновесной смеси можно рассчитать, зная  $\alpha$ .

Количества веществ составят **0.175**, **0.175** и **0.725**. Суммарное количество молей равно **1.075**.

Тогда состав равновесной смеси: этилен – **16.3 %**, водород – **16.3 %**, этан – **67.4 %**.

***Система оценивания:***

- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1. Состав исходной смеси – 2 балла                     |                 |
| Состав конечной смеси – 2 балла                        | <b>4 балла</b>  |
| 2. Верное значение константы равновесия – 4 балла      | <b>4 балла</b>  |
| 3. За верный ответ с расчетом и обоснованием – 2 балла |                 |
| Без расчета и обоснования – 0 баллов                   | <b>2 балла</b>  |
| 4. За верный ответ с обоснованием – 2 балла            |                 |
| Без обоснования – 0 баллов                             | <b>2 балла</b>  |
| 5. Количество прореагировавшего этана – 2 балла        |                 |
| Состав исходной смеси                                  |                 |
| (в молях или мольных долях) – 3 балла                  | <b>8 баллов</b> |
| Состав конечной смеси                                  |                 |
| (в молях или мольных долях) – 3 балла                  |                 |

**Итого: 20 баллов**

## Одиннадцатый класс

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

1. Ряд «кириллических» элементов, не относящихся к благородным газам, лантаноидам и радиоактивным элементам не столь широк: Н, В, С, О, Р, К, Са, Мп, Со, Мо, Тс, Те, Ва, Та, Ро. Судя по описанию, оба элемента являются неметаллами, поскольку оксиды  $K_1$  и  $M_1$  полученные при обжиге  $A$  в кислороде, проявляют кислотные свойства, образуя кислородсодержащие кислоты  $K_2$  и  $M_2$ .

Определим, о каких именно элементах идет речь, по информации об условиях синтеза и составе  $B$ . Большинство кислородсодержащих кислот содержат ровно 1 атом образующего их элемента на 1 молекулу кислоты. Это означает, что при упаривании эквимольной смеси кислот стоит ожидать, что в составе  $B$  количество  $1$  и  $2$  элементов будет одинаково. Обратимся к структуре вещества  $B$ : по условию она напоминает кварц, это может означать что формула продукта будет  $Э_1Э_2O_4$  – с чередующимися по позициям кремния атомами элементов  $1$  и  $2$ . В таком случае мы можем оценить молярную массу соединения, определив массовую долю кислорода как недостающую до 100% от суммы массовых долей  $1$  и  $2$ :

$$M(Э_1Э_2O_4) = 15.999 \cdot 4 / (1 - 0.102 - 0.293) = 105.78 \text{ г/моль.}$$

Вычислим молярные массы  $1$  и  $2$ :

$$M(Э_1) = 0.102 \cdot 105.78 = 10.79 \text{ г/моль} \quad (1 - \text{это бор}),$$

$$M(Э_2) = 0.293 \cdot 105.78 = 30.99 \text{ г/моль} \quad (2 - \text{это фосфор}).$$

2. Определим состав веществ  $A$  и  $K_3$ . Для  $A$  выразим сколько г/моль в его составе приходится на другие элементы, если число атомов бора будет  $n$ :

$$\Delta M = (10.811/0.259 - 10.811) \cdot n = 30.93 \cdot n,$$

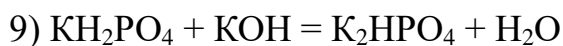
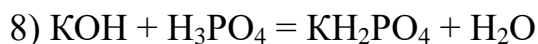
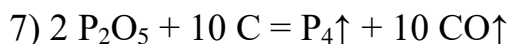
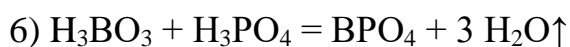
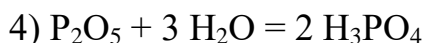
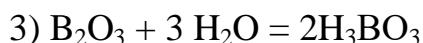
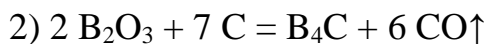
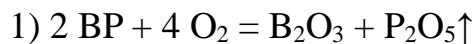
откуда следует вывод, что помимо бора  $A$  содержит равное количество атомов фосфора  $A = BP$ . Это вполне согласуется со структурой сфалерита: позиции бора (катионная подрешетка) совпадают с позициями цинка, а фосфор занимает позиции серы (анионная подрешетка).

Проведем аналогичную процедуру для  $K_3$ :

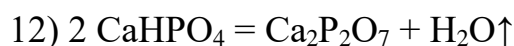
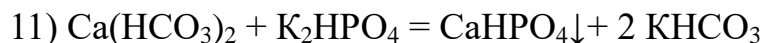
$$\Delta M = (10.811/0.783 - 10.811) \cdot n = 3.00 \cdot n,$$

приняв к сведению возможный избыток углерода сделаем вывод о том, что  $n = 4$  и  $K_3$  – карбид бора  $B_4C$ .

**Уравнения реакций:**

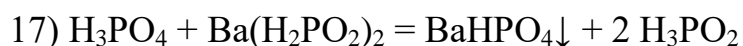
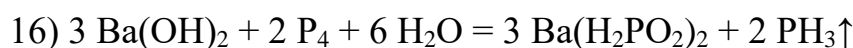
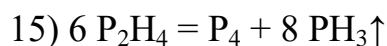
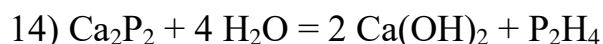
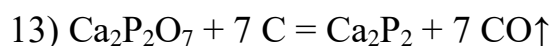


Состав  $M_6$  определяется по соотношению  $K : P$ . Вещество  $M_6$  используют в качестве среды, из которой выращивают кристаллы при  $\sim 900C$ , благодаря его способности растворять оксиды металлов.

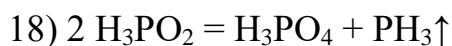


В реакции 11 допустимо писать  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , недопустимо среднюю соль, поскольку по третьей ступени  $H_3PO_4$  очень слабая кислота и не вытеснит  $CO_2$  из гидрокарбоната.

Кальций образует большое количество фосфидов различного состава, но поскольку, по условию, в реакции 13 образуется единственный твердый продукт, в образующемся фосфиде соотношение  $Ca : P$  сохраняется:







В реакции 17 средняя соль недопустима так как  $\text{H}_3\text{PO}_2$  – более сильная кислота чем  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В реакции 15 иной состав продуктов, по сравнению с 18, это позволяет сделать вывод о различии в составе  $\text{M}_{14}$  и  $\text{M}_{10}$ . При гидролизе обычно степени окисления не меняются, что позволяет определить формулу  $\text{M}_{14}$  из состава  $\text{Ca}_2\text{P}_2$ .

3. В «классической» реакции 17 для осаждения бария используют серную кислоту, в реакции 11 в качестве растворимой соли применяют хлорид или нитрат кальция - гидрокарбонат не возьмешь с полки.

**Система оценивания:**

1	элементы 1 и 2 с обоснованием по 0.5 балла	1 балл
2	уравнения 18 химических реакций по 1 баллу	18 баллов
3	комментарии по «импортозамещению» в любой реакции	1 балл
<b>Итого:</b>		<b>20 баллов</b>

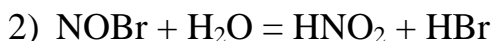
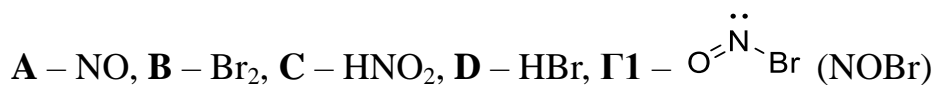
**Решение задачи 11-2 (автор: Швед А.М.)**

1. Диапазоны длин волн:

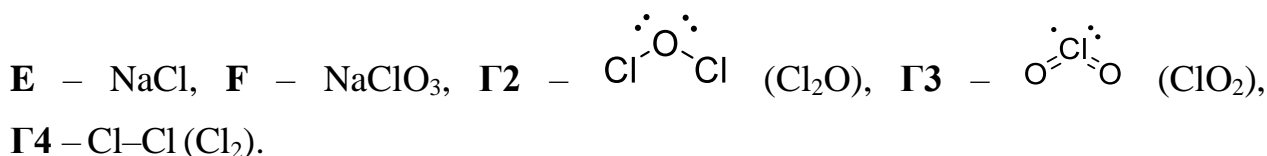
	380	440	485	500	565	590	625	780	$\lambda$ , нм
УФ		фиолетовый	синий	голубой	зелёный	жёлтый	оранжевый	красный	ИК

2. Упоминание о красно-бурой жидкости позволяет предположить, что **В** – это бром ( $\text{Br}_2$ ), реагирующий с газом **А**, вероятно, в соотношении 1:2 или 2:1, т.к. реакция третьего порядка. К бесцветным газам относятся прежде всего некоторые простые вещества ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , благородные газы), водородные соединения неметаллов и их некоторые оксиды ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Из этого списка отлично удовлетворяет условию только  $\text{NO}$ , который в соотношении 2:1 реагирует уже при комнатной температуре с  $\text{Br}_2$  с образованием нитрозилбромида ( $\text{NOBr}$ ) – *красно-бурого* газа, который

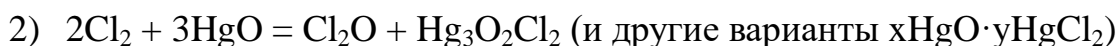
конденсируется при температуре чуть ниже комнатной, а при гидролизе даёт, соответственно, слабую азотистую ( $\text{HNO}_2$ ) и сильную бромоводородную ( $\text{HBr}$ ) кислоты.



3. Электролиз раствора широко используемой в быту соли **Е**, в результате чего образуется *зелёно-жёлтый* газ **Г4** – это явно способ получения хлора ( $\text{Cl}_2$ ) из хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ). Данный процесс ведут с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространство, иначе выделяющийся на аноде хлор будет постепенно реагировать с образующейся в катодном пространстве щёлочью, приводя в итоге к хлорату натрия ( $\text{NaClO}_3$ ). Взаимодействие хлора с оксидом ртути – это способ получения оксида хлора (I), т.е.  $\text{Cl}_2\text{O}$  – *оранжево-жёлтого* газа, имеющего плотность выше, чем у  $\text{Cl}_2$ . Тогда газом **Г3**, имеющим такой же качественный состав, как и **Г2**, но обратное соотношение атомов в молекуле должен быть диоксид хлора ( $\text{ClO}_2$ ), который действительно имеет *жёлтую* окраску, легче хлора и образуется при восстановлении хлората калия сернистым газом в кислой среде.



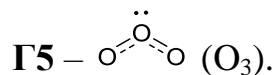
1)  $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$  (электролиз раствора с диафрагмой)



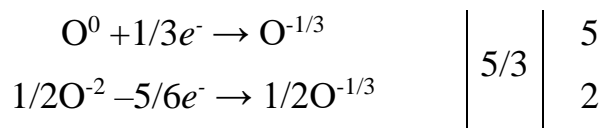
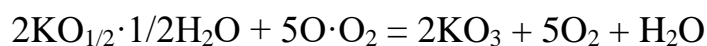
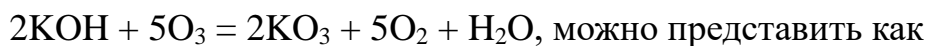
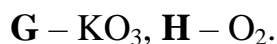
4. Главным образом диоксид хлора  $\text{ClO}_2$  применяют в качестве отбеливающего вещества (например, при производстве бумаги, муки), а также для обеззараживания воды.

5. Газ *голубого* цвета **Г5**, о котором идёт речь в данной части задачи, можно однозначно определить по описанию. При пропускании через воздух

электрического разряда можно ожидать образование озона из кислорода или оксида азота (II) из азота и кислорода. Именно озон имеет слабую голубую окраску (NO – бесцветный, к тому же был в задаче ранее), является сильным окислителем, а со щелочными металлами образует солеобразные озониды.

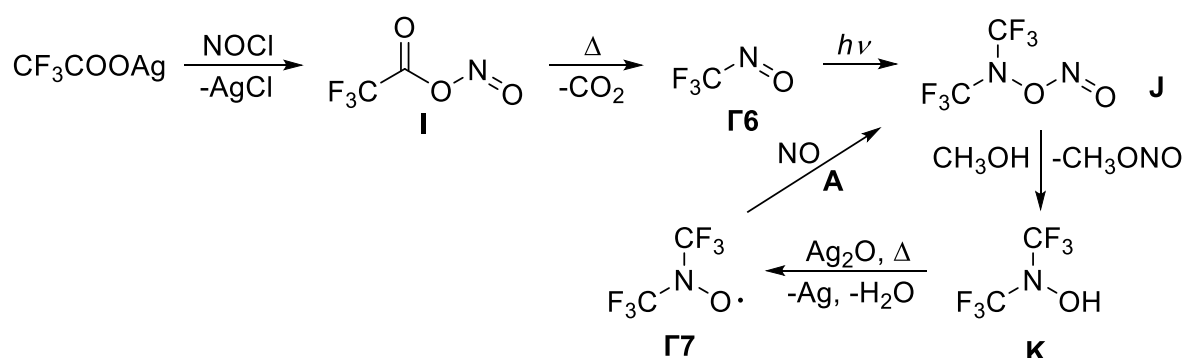


6. Как уже обозначалось ранее, солеобразные соединения озона со щелочными металлами – это озониды, т.е. **G** – озонид калия. Из простых веществ на роль **H** больше всего подходит кислород, который часто выделяется в реакциях с участием озона.



7. Для написания структурных формул веществ в большинстве случаев достаточно следовать цепочке, «прибавляя» к исходному веществу реагент и/или «вычитая» побочный продукт. Так, первая реакция представляет собой замещение иона серебра в его трифторацетате на нитрозил, в результате чего получается CF<sub>3</sub>COONO – трифторацетилнитрит **I**. Его нагревание приводит к потере диоксида углерода и образованию трифторнитрозометана (CF<sub>3</sub>NO) – газа синего цвета **Г6**. По условию **K** – производное гидроксиламина, следовательно, оно содержит минимум один атом азота, а т.к. оно образуется из **J** по факту заменой NO-группы на H, можно предполагать, что **K** – дизамещённый гидроксиламин (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NOH, а **J** – продукт димеризации **Г6**, представляющий собой O-нитрозобис(трифторметил)гидроксиламин (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NONO. Из относительной плотности **Г7** по **Г6** можно определить молярную массу **Г7**:  $M(\Gamma 7) = 1.70 \cdot M(\Gamma 6) = 1.697 \cdot 99 = 168$  (г/моль), что соответствует формуле (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO. Такой формуле может соответствовать лишь радикальная частица, что подтверждается образованием аддукта с NO уже

известного состава **Ж**. Таким образом, образующийся при окислении **К** оксидом серебра *фиолетовый газ Г7* – это бис(трифторметил)нитроксид, представляющий собой достаточно устойчивый радикал.

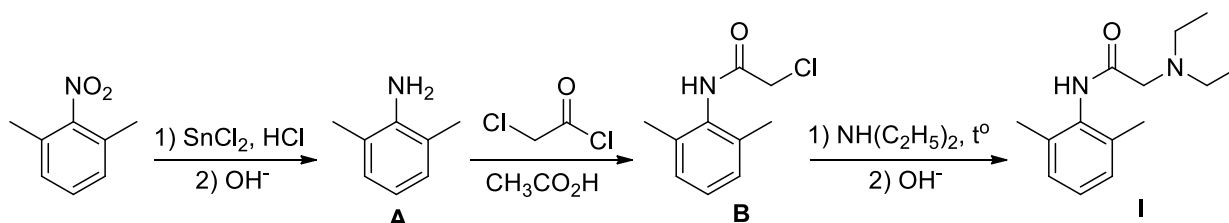


**Система оценивания:**

1. Правильное соответствие диапазонам УФ, 7 цветов, и ИК – 1 балл. *Штраф 0.5 балла, если обратный порядок.* **1 балл**
  2. Вещества **А–D** – по 0.5 балла.  
Структурная формула **Г1** – 1 балл. *Штраф 0.5 балла, если указана только молекулярная формула.*  
2 уравнения реакций – по 0.5 балла, без коэффициентов – штраф по 0.25 балла. **4 баллов**
  3. Вещества **Е–F** – по 0.5 балла.  
Структурные формулы **Г2–Г4** – по 1 баллу. *Штраф по 0.5 балла, если указана только молекулярная формула.*  
4 уравнения реакций – по 0.5 балла, без коэффициентов – штраф по 0.25 балла. **6 баллов**
  4. Области применения **Г3** – 0.5 балла. **0.5 балла**
  5. Структурная формула **Г5** – 1 балл. *Штраф 0.5 балла, если указана только молекулярная формула.*  
1 уравнение реакции – 0.5 балла, без коэффициентов – штраф 0.25 балла. **1.5 балла**
  6. Вещества **Г–H** – по 0.5 балла.  
1 уравнение реакции с коэффициентами – 0.5 балла.  
Использование метода электронного баланса – 0.5 балла. **2 балла**
  7. Структурные формулы **I–K**, **Г6–Г7** – по 1 баллу. *Штраф по 0.5 балла, если указана только молекулярная формула.* **5 баллов**
- ИТОГО:20 баллов**

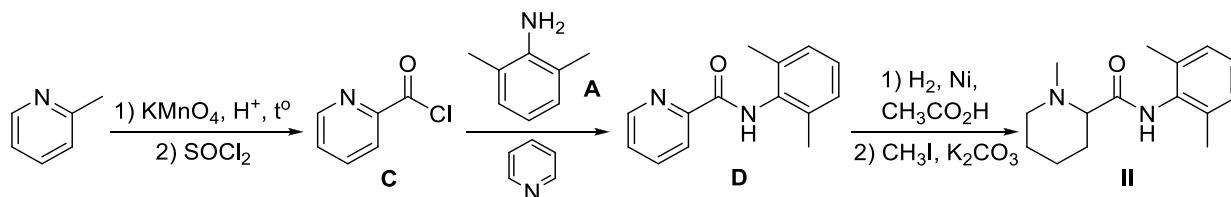
### Решение задачи 11-3 (автор: Зима А.М.)

1. Вещество **A** представляет собой продукт восстановления 1,3-диметил-2-нитробензола дихлоридом олова в кислой среде с последующей нейтрализацией образующейся соли. Полученный ароматический амин **A** ацилируют хлорангидридом хлоруксусной кислоты с образованием продукта **B**. Вывод о том, что идёт ацилирование, а не алкилирование, можно сделать, внимательно посмотрев на аналогичную реакцию в схеме получения Ультракаина, структура которого указана в условии, а также исходя из общих представлений о реакционной способности аминов. При этом вариант протекания обеих реакций не подходит, поскольку в этом случае непонятно, что будет происходить на следующей стадии синтеза. Далее вещество **B** реагирует с диэтиламином при нагревании, в результате чего образуется гидрохлорид Лидокаина, который после нейтрализации превращается в целевой продукт **I**.

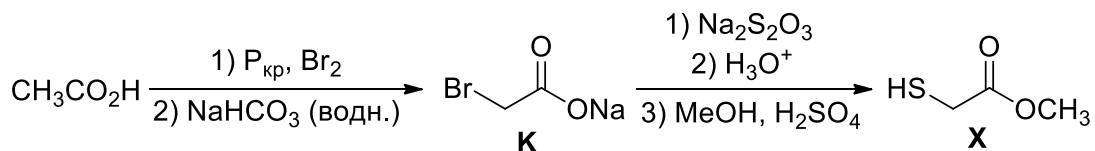


В синтезе Скандонеста на первой стадии происходит окисление метильной группы  $\alpha$ -пиколина с образованием  $\alpha$ -пиколиновой кислоты, взаимодействие которой с хлористым тионилем приводит к получению хлорангидрида **C**. Далее **C** ацилирует замещенный анилин **A**, давая продукт **D**. Восстановление **D** водородом в присутствии никелевого катализатора приводит к гидрированию пиридинового кольца, ароматическое кольцо фрагмента анилина при этом остается неизменным. Догадаться до этого можно, руководствуясь электронными эффектами (более электронодефицитное пиридиновое кольцо восстанавливается быстрее) и подсказкой о родственном строении Скандонеста и Лидокаина. На последней стадии происходит метилирование аминогруппы пиперидинового фрагмента с образованием **II** (продукт диметилирования не подходит, так как

не может давать гидрохлорид).

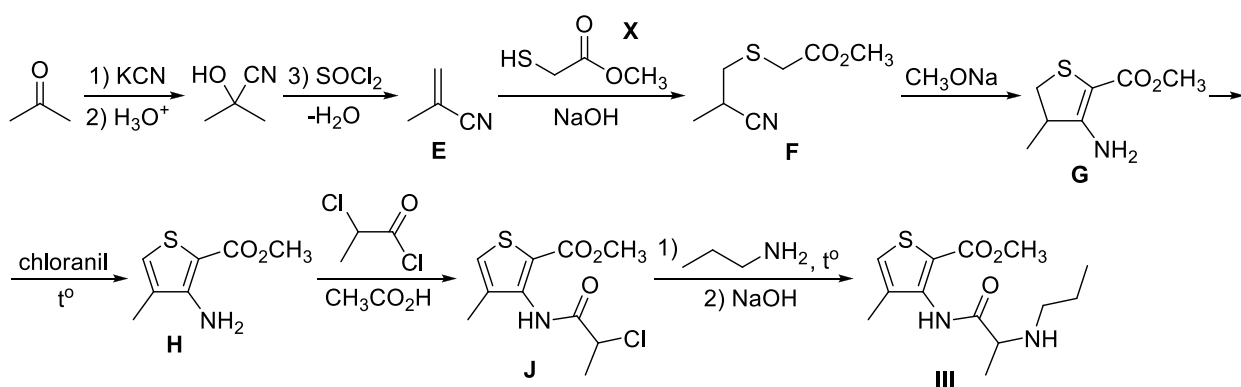


2. Вначале определим строение вещества **X**. На первой стадии синтеза **X** происходит бромирование уксусной кислоты в  $\alpha$ -положение (реакция Гелля–Фольгарда–Зелинского). Под действием водного раствора гидрокарбоната натрия полученное вещество превращается в натриевую соль бромуксусной кислоты **K**. Затем под действием тиосульфата натрия происходит замена атома брома в **K** на тиольную группу, после чего полученная кислота этерифицируется с образованием вещества **X**. Структуру **X** также можно однозначно определить по заданной в условии брутто-формуле (изомерные соединения с таким же составом не могут образоваться в результате использующихся в синтезе реакций, а также не дадут вещество **III** на последующих стадиях).

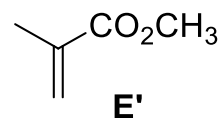


Под действием цианида калия с последующим подкислением реакционной смеси из ацетона образуется ацетонциангидрин, который затем дегидратируется под действием тионилхлорида, превращаясь в метакрилонитрил **E**. Далее в присутствии щелочи происходит нуклеофильное присоединение замещенного тиола **X** к активированной двойной связи метакрилонитрила с образованием продукта **F**. О направлении присоединения можно сделать вывод исходя из распределения электронной плотности в соединении **E** (за счёт сильных электроноакцепторных свойств цианогруппы на атоме углерода группы  $\text{CH}_2$  сосредоточен частичный положительный заряд) или из приведенной в условии структуры Ультракаина, в которой явным образом видны фрагменты различных соединений в составе тиофенового цикла, использовавшихся в ходе его синтеза. На следующей

стадии под действием основания осуществляется внутримолекулярная конденсация (похожая по механизму на конденсации Дикмана и Торпа-Циглера), о чем можно догадаться на основании брутто-формулы **G**, а также наличия тиофенового цикла в составе Ультракаина. Поскольку молекула несимметрична и возможны два варианта конденсации, окончательный выбор структуры **G** следует сделать по известной структуре Ультракаина, в которой содержится тиофеновый цикл. Как видно из строения, хлоранил представляет собой хинон, поэтому он может выступать в реакциях как умеренный окислитель. В данном случае хлоранил был использован для дегидрирования пятичленного цикла с образованием вещества **H**, содержащего ароматический тиофеновый фрагмент. Далее **H** ацилируется хлорангидридом 2-хлорпропионовой кислоты с образованием вещества **J** (о протекании именно ацилирования, а не алкилирования, можно догадаться по структуре Ультракаина). На заключительной стадии происходит нуклеофильное замещение атома хлора в **J** пропиламином, в результате чего образуется гидрохлорид Ультракаина, который после нейтрализации превращается в целевой продукт **III**. Стоит отметить, что расшифровка данной схемы может быть проведена и в обратном порядке исходя из приведенной в условии структуры Ультракаина.



3. Речь идет о метакрилонитриле **E** и метилметакрилате **E'**, которые находят широкое применение в синтезе акриловых полимеров, которые можно использовать для изготовления



листов пластика, эмульсионных полимеров, чернил и пленок, материалов, известных под названием плексиглас или люцит.

4. Адреналин, входящий в состав препарата Ультракаина, вызывает повышение давления, поэтому применять данный препарат для анестезии гипертоников нежелательно. В таких случаях вместо него рекомендовано использовать Скандонест.

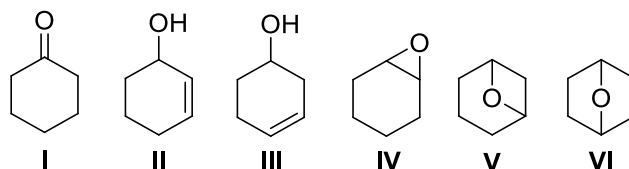
**Система оценивания:**

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1. Структурные формулы <b>A – D, I и II</b> – по 1.5 балла                                | <b>9 баллов</b>   |
| 2. Структурные формулы <b>E – J</b> – по 1.5 балла  | <b>9.5 баллов</b> |
| Структурные формулы <b>K и X</b> – по 1 баллу   |                   |
| 3. Структурная формула <b>E'</b> – 0.5 балла, одна из областей его применения – 0.5 балла | <b>1 балл</b>     |
| 4. Обоснование – 0.5 балла  | <b>0.5 балла</b>  |

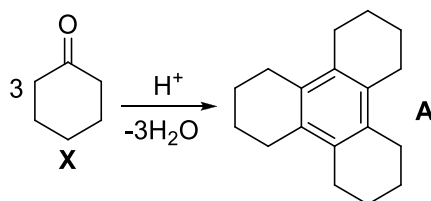
**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение задачи 11-4 (автор: Болматенков Д.Н., Седов И.А.)**

1. По имеющимся данным можно составить несколько возможных структурных формул для **X, Y** и **Z**:

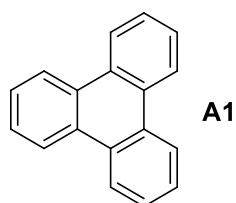


Заметим, что разность между брутто-формулой **A** и утроенной брутто-формулой **X** соответствует трем молекулам воды. В последовательные реакции конденсации с выделением трех молекул воды и образованием ароматического кольца могут вступить три молекулы кетона **I**:

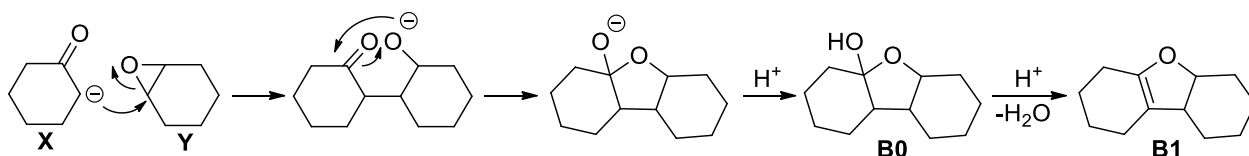


Таким образом, **X** – циклогексанон. Дегидрирование **A** приводит к ароматизации всех циклов с образованием трифенилена **A1**:

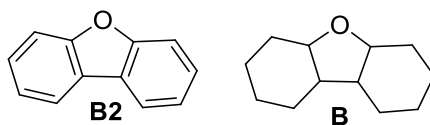




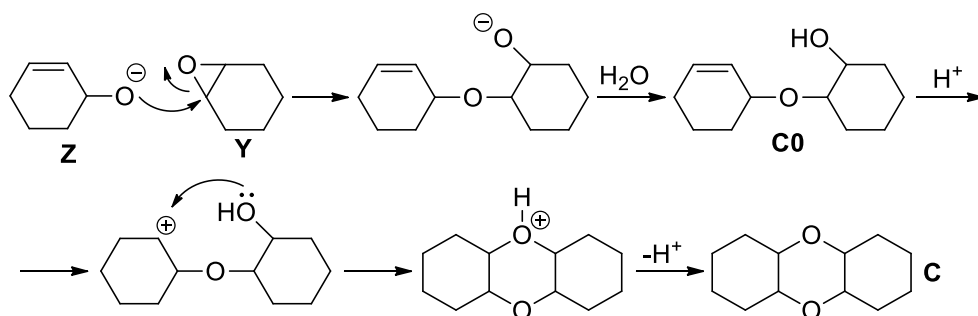
Реакция циклогексанона с эпоксидом **IV** в присутствии основания приводит к раскрытию эпоксидного цикла вследствие нуклеофильной атаки карбаниона (циклы в соединениях **V** и **VI** раскрываются значительно труднее). Продуктом реакции является циклический полуацеталь (**B0**), который затем отщепляет воду:

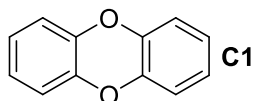


Дегидрирование приводит к образованию дибензофурана **B2**, гидрирование которого даёт **B**:



Итак, **Y** – окись циклогексена (**IV**). В щелочной среде эпоксидный цикл способен раскрываться и под действием алкоголят-анионов, образующихся из спиртов **II** и **III**. Чтобы затем образовалась молекула с тремя циклами, должно произойти присоединение свободного гидроксила по двойной связи. Очевидно, что в случае спирта **II** это приведет к образованию молекулы с тремя устойчивыми шестичленными циклами, способной к дальнейшему обратимому дегидрированию, а в случае спирта **III** – к пространственно затрудненной структуре, которая будет склонна к перегруппировкам. Поэтому **Z** – 2-циклогексенол.





2. Запишем уравнения реакций дегидрирования:



Вычислим массу водорода, выделяющуюся из единицы массы накопителя:

**A**:  $2 \cdot 6 / 240 = 0.050$

**B**:  $2 \cdot 6 / 180 = 0.067$

**C**:  $2 \cdot 6 / 196 = 0.061$

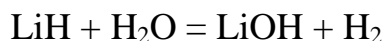
Как видно, самым эффективным накопителем является соединение **B**.

3. В баллоне при комнатной температуре содержится

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{2 \cdot 15 \cdot 10^6 \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298} = 484 \text{ г}$$

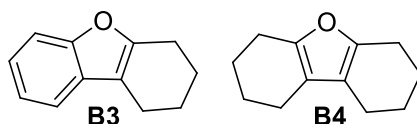
водорода, т.е. эффективность составляет  $0.484/65 = 0.0074$ , что намного ниже, чем у органических накопителей.

Гидрид лития выделяет водород при реакции с водой:



Возможны два подхода при расчете эффективности: без учета массы воды (если она легко доступна) и с ее учетом (если водород предполагается получать в автономных условиях). В первом случае на единицу массы гидрида выделяется  $2/8 = 0.25$  единиц массы водорода, во втором на единицу массы гидрида и воды выделяется  $2/26 = 0.077$  единиц массы водорода, т.е. он в любом случае оказывается эффективнее органических накопителей.

4. Структуры **B3** и **B4**:



5. 1 молекула **B** теряет 12 атомов водорода при превращении в **B2**, 8 при превращении в **B3** ( $C_{12}H_{12}O$ ) и 4 при превращении в **B4** ( $C_{12}H_{16}O$ ). Поэтому эффективность составляет  $(12 \cdot 0.08 + 8 \cdot 0.32 + 4 \cdot 0.60) / 180 = 0.033$ , что в 2 раза

ниже, чем при 100%-м превращении в **B2**.

6. В системе устанавливаются равновесия:



Если смесь идеальна, то константы равновесия выражаются через мольные доли компонентов и давление водорода  $p$ :

$$\frac{x(\mathbf{B3})}{p^2 \cdot x(\mathbf{B2})} = K_1; \quad \frac{x(\mathbf{B4})}{p^2 \cdot x(\mathbf{B3})} = K_2.$$

Если давление водорода снизить в 2 раза, то отношения мольных долей компонентов снизятся в 4 раза по сравнению с исходными, т.е.:

$$\frac{x(\mathbf{B3})}{x(\mathbf{B2})} = 0.25 \cdot \frac{0.32}{0.08} = 1; \quad \frac{x(\mathbf{B4})}{x(\mathbf{B3})} = 0.25 \cdot \frac{0.60}{0.32} = 0.47.$$

Отсюда

$$2.47 \cdot x(\mathbf{B3}) = 1; \quad x(\mathbf{B3}) = 0.405 = x(\mathbf{B2}); \quad x(\mathbf{B4}) = 0.19.$$

Смесь будет содержать по 40.5 мольных % **B2** и **B3** и 19% **B4**.

Эффективность равна  $(12 \cdot 0.405 + 8 \cdot 0.405 + 4 \cdot 0.19) / 180 = 0.049$ , что в 1.5 раза выше, чем до модернизации.

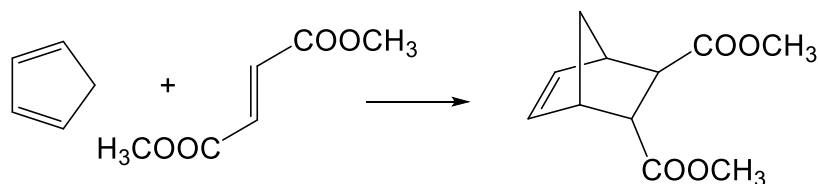
**Система оценивания:**

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы <b>X</b> , <b>Y</b> , <b>Z</b> , <b>A</b> , <b>A1</b> , <b>B</b> , <b>B0</b> ,<br><b>B1</b> , <b>B2</b> , <b>C</b> , <b>C0</b> , <b>C1</b> – по 0.75 балла | <b>9 баллов</b>  |
| 2. Верный ответ с расчетом – 1 балл   | <b>1 балл</b>    |
| 3. Верный расчет эффективности каждого из накопителей –<br>по 1.5 балла (для гидрида лития засчитывается любой из<br>вариантов)   | <b>3 балла</b>   |
| 4. Структурные формулы <b>B3</b> и <b>B4</b> – по 0.75 балла  | <b>1.5 балла</b> |
| 5. Верный расчет – 1.5 балла  | <b>1.5 балла</b> |
| 6. Запись констант равновесия – 1 балл  | <b>4 балла</b>   |
| Определение состава смеси – 2 балла   |                  |
| Расчет эффективности – 1 балл   |                  |

**ИТОГО: 20 баллов**

## Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)

1. Это – обычная реакция Дильса-Альдера:



2. Перепишем данные таблицы 1, используя соотношение:  $c(A) = c_0(A) - c(AB)$

$t$ , мин	0	20	40	$\infty$
$c(A)$ , М	0.370	0.259	0.199	0

Порядок реакции проще всего найти подстановкой  $c(A)$  и  $t$  в уравнение для реакции  $n$ -го порядка. Самый очевидный выбор:  $c \approx c_0$  и  $n = 2$ :

$t$ , мин	20	40
$k_1 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$ , М <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	0.0579	0.0581

Константа практически не меняется. Это свидетельствует о том, что реакция имеет 2-й порядок.  $k_1 = 0.0580 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$ .

3. Концентрации продуктов АВ и А<sub>2</sub> при  $t = 3$  мин находим по материальному балансу:

$$c(AB) = c_0(B) - c(B) = 0.370 - 0.267 = 0.103 \text{ М.}$$

В первой реакции израсходовано также 0.103 М диена А, тогда во вторую реакцию вступило  $0.370 - 0.102 - 0.103 = 0.165 \text{ М А}$ ,

$$c(A_2) = 0.165 / 2 = 0.0825 \text{ М.}$$

Диен (вещество А) расходуется в двух параллельных реакциях:

$$r_A = r_1 + r_2 = k_1 c(A)c(B) + 2k_2 c(A)^2$$

Подставив в это уравнение данные из таблицы 2, получим систему двух уравнений для двух констант скорости:

$$\begin{cases} 0.263 = (k_1 + 2k_2) \cdot 0.370^2 \\ 0.0296 = k_1 \cdot 0.102 \cdot 0.267 + 2k_2 \cdot 0.102^2 \end{cases}$$

$$k_1 = 0.571 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}, k_2 = 0.675 \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}.$$

4. В первой реакции порядок по А равен 1, во второй – 2, поэтому в

суммарном уравнении порядок должен быть больше 1, но меньше 2.

Проверим это:

$$r_0 = k_{\text{эксп}} c_0^x$$

$$r_1 = k_{\text{эксп}} c_1^x$$

$$x = \frac{\ln\left(\frac{r_0}{r_1}\right)}{\ln\left(\frac{c_0}{c_1}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{0.263}{0.0296}\right)}{\ln\left(\frac{0.370}{0.102}\right)} = 1.70.$$

**5.** При комнатной температуре имеет место кинетический контроль. Образование *эндо*-изомера идет значительно быстрее и характеризуется меньшей энергией активации.

При 200 °С соотношение продуктов определяется термодинамическим контролем. *Экзо*-изомера образуется больше, поэтому он более устойчив и имеет меньшую стандартную энергию Гиббса.

$$G^\circ(\text{эндо}) - G^\circ(\text{экзо}) = -8.314 \cdot 473 \cdot \ln(1/3) = 4300 \text{ Дж/моль} = 4.3 \text{ кДж/моль}.$$

**Система оценивания:**

- |   |                 |
|---|-----------------|
| <b>1.</b> Правильная структура – <b>2 балла</b><br>Стереохимия не учитывается.  | <b>2 балла</b>  |
| <b>2.</b> Порядок реакции с обоснованием – <b>2 балла</b><br>(без обоснования – 0 баллов)<br>Константа скорости с размерностью – <b>2 балла</b><br>(без размерности – 0 баллов)   | <b>4 балла</b>  |
| <b>3.</b> Концентрации продуктов (по 1 баллу) – <b>2 балла</b><br>Закон действующих масс для суммарной скорости – <b>1 балл</b><br>(не имеет значения, с коэффициентом 2 или нет)<br>Система уравнений для констант скорости – <b>2 балла</b><br>Константы скорости (по 1 баллу) – <b>2 балла</b><br>( $k_2$ принимается как с коэффициентом 2, так и без него)<br>(без размерности – 0 баллов) | <b>7 баллов</b> |
| <b>4.</b> Порядок по веществу А – <b>3 балла</b><br>(Если порядок не рассчитан,<br>то правильное неравенство – 1 балл)  | <b>3 балла</b>  |
| <b>5.</b> Вопрос про энергию активации – <b>1 балл</b><br>Вопрос про энергию Гиббса – <b>1 балл</b><br>Значение энергии Гиббса – <b>2 балла</b>   | <b>4 балла</b>  |

**ИТОГО: 20 баллов**