

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

## Задача 10-1 (автор М. А. Ильин)

1. Соединения **A** и **B** образуются при взаимодействии простого вещества **M** с хлором, следовательно, **A** и **B** – бинарные хлориды ( $MCl_n$  и  $MCl_m$ , соответственно). Руководствуясь соотношением содержания **M** в этих хлоридах, определим металл.

$$\frac{A_r(\text{M})}{A_r(\text{M}) + 35,45 \cdot n} = 1,311 \cdot \frac{A_r(\text{M})}{A_r(\text{M}) + 35,45 \cdot m};$$

$$A_r(\text{M}) + 35,45 \cdot m = 1,311 \cdot A_r(\text{M}) + 46,47 \cdot n;$$

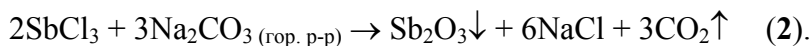
$$A_r(\text{M}) = 114,0 \cdot m - 149,4 \cdot n.$$

Перебирая различные целочисленные значения  $n$  и  $m$ , получаем единственный разумный вариант при  $n = 3$  и  $m = 5$ ,  $A_r(\text{M}) = 121,8$  а. е. м., что очень близко к атомной массе сурьмы.

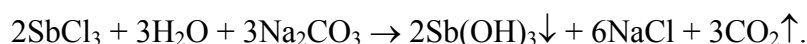
2. Итак, при хлорировании сурьмы в различных условиях может быть получен либо трихлорид сурьмы (**A**), либо пентахлорид сурьмы (**B**):



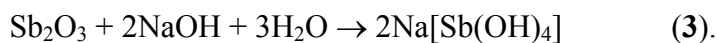
При взаимодействии хлорида сурьмы (III) с горячим водным раствором карбоната натрия, происходит полный гидролиз  $\text{SbCl}_3$  и образуется гидратированный оксид сурьмы (III) (**B**):



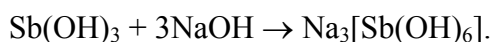
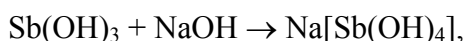
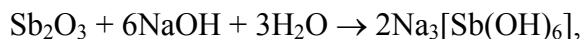
В качестве верного ответа можно также принять:



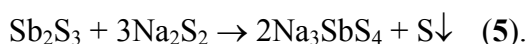
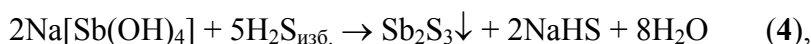
Свежеосажденный  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства и растворяется в избытке щелочей с образованием соответствующих гидроксостибатов(III) (**Г**):



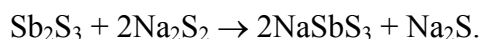
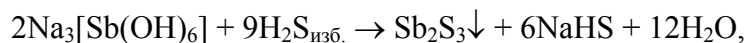
В качестве верного ответа можно также принять:



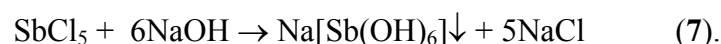
Пропускание избытка сероводорода через полученный раствор гидроксокомплексов приводит к выпадению оранжевого осадка сульфида сурьмы(III) (**Д**), который способен растворяться в избытке полисульфидов с образованием тиостибатов(V) (**Е**):



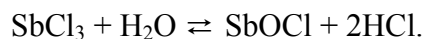
В качестве верного ответа можно также принять:



Обработка тетрагидростибата (V) натрия избытком раствора гидроксида натрия приводит к образованию гексагидростибата (V) натрия (**Ж**). Это же соединение может быть получено взаимодействием хлорида сурьмы (V) с избытком щелочи.

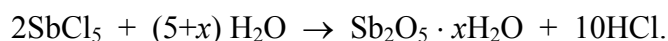


**3.** При растворении трихлорида сурьмы в воде протекает частичный гидролиз, в результате чего образуется белый осадок соединения **З**, состоящий из трех элементов. Этими элементами являются сурьма, хлор и, вероятно, кислород, т. е. состав осадка можно записать в виде **SbOCl**:



Равновесие в этой реакции может быть смещено влево **добавлением** концентрированной **соляной кислоты**. Именно так в лабораторной практике и поступают при приготовлении водного раствора трихлорида сурьмы.

**4.** Появление «дыма» объясняется полным гидролизом пентахлорида сурьмы парами воды, всегда присутствующими в воздухе:



#### Система оценивания:

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. Металл <b>М</b> (подтвержденный расчетом)           | <b>1 балл</b>           |
| 2. Соединения <b>А – Ж</b> (формулы или названия)      | <b>1 · 7 = 7 баллов</b> |
| Уравнения реакций <b>1 – 8</b> , приведенных на схеме  | <b>1 · 8 = 8 баллов</b> |
| 3. Состав оксохлорида <b>З</b>                         | <b>1 балл</b>           |
| Уравнение реакции частичного гидролиза <b>А</b>        | <b>1 балл</b>           |
| Способ подавления гидролиза                            | <b>1 балл</b>           |
| 4. Уравнение полного гидролиза <b>SbCl<sub>5</sub></b> | <b>1 балл</b>           |

**Всего 20 баллов**

#### Задача 10-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

**1.** Взаимодействие металла со щёлочью приводит к выделению водорода и образованию двух солей **X<sub>2</sub>** и **X<sub>3</sub>**. Данные соли в слабокислой среде (именно такую среду создаёт рас-

твор хлорида аммония) превращаются в гидроксид металла, который при нагревании переходит в оксид. Таким образом,  $X_4$  – оксид металла X.

Масса кислорода в навеске оксида равна  $18,36 - 9,72 = 8,64$  г.

Запишем формулу оксида X в общем виде  $XO_n$ . Тогда  $9,72 / M = 8,64 / 16,0n$ .

Методом перебора  $n = 1/2, 1, 3/2$ , и т. д. При  $n = 3/2$  находим  $M = 27$  а. е. м.

=> Элемент X – Al.

2. Таким образом, при взаимодействии алюминия (металла  $X_1$ ) со щёлочью образуются алюминаты. Общая формула этих солей ( $X_2$  и  $X_3$ ):  $xNa_2O \cdot NaAlO_2$  или  $Na_{2x+1}AlO_{x+2}$ .

Учитывая содержание Al в  $X_2$ ,

$$M(X_2) = 27,0 / 0,131 = 206 \text{ г/моль} = 23 \cdot (2x + 1) + 27 + 16 \cdot (x + 2) \Rightarrow x = 2.$$

Таким образом,  $X_2 = Na_5AlO_4$ .

Рассчитаем количество вещества водорода:

$$n(H_2) = (101,325 \cdot 13) / (8,31 \cdot 293,4) = 0,54 \text{ моль}$$

Найдём массу расплава:

$$m(\text{расплава}) = 9,72 + 60 - 0,54 \cdot 2 = 68,64 \text{ г}$$

$m(\text{изб NaOH}) = 60 - 2n(H_2) \cdot 40 = 16,8$  г, т. к. водород выделяется из щёлочи

$n(Al) = 9,72 / 27 = 0,36$  моль, значит солей  $X_2$  и  $X_3$  по 0,18 моль

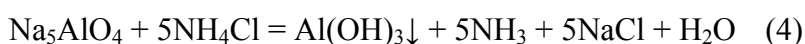
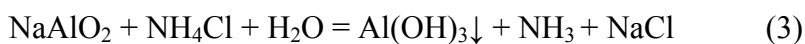
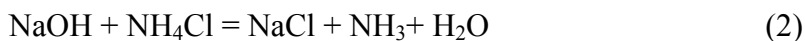
$$m(Na_5AlO_4) = 206 \cdot 0,18 = 37,08 \text{ г}$$

$$\text{откуда } m(X_3) = 68,64 - 16,8 - 37,08 = 14,76 \text{ г}$$

Таким образом, определяем молярную массу вещества  $X_3$ :

$$M(X_3) = 14,76 / 0,18 = 82 \text{ г/моль} \Rightarrow X_3 = NaAlO_2$$

3. Уравнения реакций:



4.  $X_2 = Na_5AlO_4$  – состоит из катионов натрия и изолированных тетраэдрических анионов  $AlO_4^{5-}$

$X_3 = NaAlO_2$  состоит из катионов натрия и тетраэдрических анионов  $[AlO_4]$ , соединенных всеми четырьмя общими вершинами в бесконечную трехмерную сетку (подобно структуре кристобалита).

**Система оценивания:**

1. Определение элемента X	<b>3 балла</b>
2. Определение простого вещества X <sub>1</sub>	<b>1 балл</b>
3. Определение соединений X <sub>2</sub> , X <sub>3</sub> и X <sub>4</sub> – по 3 балла, всего	<b>9 баллов</b>
4. Уравнения реакций по 1 баллу, всего	<b>5 баллов</b>
5. Строение X <sub>2</sub> и X <sub>3</sub> по 1 баллу, всего	<b>2 балла</b>
<b>Итого 20 баллов</b>	

**Задача 10-3 (автор В. В. Апяри)**

1. Примем концентрацию дигидрофосфат-ионов в буферной смеси за  $x$ , гидрофосфат-ионов – за  $y$ . Составим уравнения материального баланса (закон сохранения количества вещества) по натрию и по фосфору:

$$c_{\text{Na}} = x + 2y = 0,28$$

$$c_{\text{P}} = x + y = 0,16.$$

Решая эту систему уравнений, находим  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,04 \text{ M}$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,12 \text{ M}$ .

Поскольку pH раствора равен 7,68, то  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,68} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ .

По этим данным вычислим константу кислотности дигидрофосфат-иона:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{2,1 \cdot 10^{-8} \cdot 0,12}{0,04} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

Концентрация соляной кислоты в растворе с pH = 1,7 равна:  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,7} = 0,02 \text{ M}$ .

При добавлении HCl происходит, во-первых, протонирование гидрофосфат-ионов и их частичный переход в дигидрофосфат-ионы, а во-вторых, – разбавление системы в 2 раза. Поэтому концентрации дигидро- и гидрофосфата в конечной смеси составят:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{0,04 + 0,02}{2} = 0,03 \text{ M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{0,12 - 0,02}{2} = 0,05 \text{ M}$$

Зная константу кислотности и концентрации ионов, рассчитаем pH:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,03}{0,05} = 3,78 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7,42$$

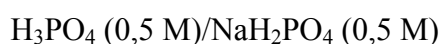
Тогда изменение рН составит:  $\Delta pH = 7,68 - 7,42 = 0,26$ ; рН уменьшился на 0,26 единиц. Бактерии не погибнут, так как конечное значение рН (7,42) лежит в интервале 6 – 8, приемлемом для их жизнедеятельности.

- Если бы бактерии были в воде (рН = 7), то после попадания HCl общая концентрация ионов водорода с учетом разбавления в 2 раза составила бы примерно 0,01 М. Тогда рН был бы равен 2, а изменение рН составило бы 5 единиц. Бактерии погибли бы, поскольку значение рН = 2 лежит вне интервала 6 – 8.
- В буферных растворах существует равновесие  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ , а рН определяется выражением

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\left(K_a \frac{[HA]}{[A^-]}\right) = -\lg K_a - \lg \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_a - \lg \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

Если концентрации HA и  $A^-$  достаточно велики, то при добавлении некоторого количества сильной кислоты или основания логарифм соотношения этих концентраций меняется слабо, поэтому слабо изменяется и значение рН.

- При разбавлении концентрации HA и  $A^-$  уменьшаются практически в одинаковое число раз, поэтому их соотношение практически не меняется, а значит постоянным остается и рН.
- $NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$  (необратима)  
 $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$  (обратима)
- Из формулы для расчета рН следует, что рН буферного раствора тем меньше, чем больше значение  $K_a$  кислоты, отвечающее соответствующей ступени диссоциации и чем больше соотношение концентраций кислоты и сопряженного ей основания. В задании приведены соли ортофосфорной (первая и вторая ступени диссоциации) и угольной кислот (вторая ступень диссоциации). Поскольку фосфорная кислота сильнее угольной, то буферы на основе солей фосфорной кислоты должны иметь более низкие значения рН. Поскольку константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени больше, чем по второй, наименьшее значение рН достигается в буфере, содержащем эквимолярную смесь фосфорной кислоты и дигидрофосфата. С ростом содержания последнего рН возрастает. Карбонатные буферные растворы имеют высокие значения рН, и максимальное значение будет в том буфере, где больше соотношение карбоната и гидрокарбоната. Таким образом, правильной является следующая последовательность:



$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (0,5 M)/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,5 M)

$\text{NaHCO}_3$  (0,1 M)/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1M)

$\text{NaHCO}_3$  (0,1 M)/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M).

7. Предположим, что объемы всех растворов 1 л. После смешения общее количество ионов водорода будет равно:  $0,1 \cdot 3 + 0,3 = 0,6$  моль, фосфора:  $0,1 + 0,2 = 0,3$  моль. Таким образом, на 1 атом фосфора приходится 2 иона водорода. Это соответствует соединению  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . В растворе будет присутствовать это соединение и хлорид натрия. Такой раствор не является буферным, поскольку отсутствует сопряженная пара кислота-основание.

### Система оценивания

1. 9 баллов

2. 1 балл

3. 3 балла

4. 2 балла

5. По 0,5 балла за каждое уравнение: всего 1 балл

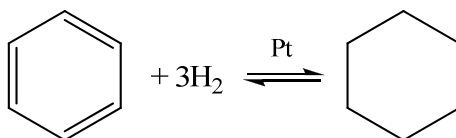
6. По 0,5 балла за каждую правильно упорядоченную (по возрастанию pH) пару соседних членов ряда буферных смесей: всего 2 балла

7. 2 балла

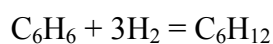
**Итого: 20 баллов**

### Задача 10-4 (автор В. В. Ерёмин)

1. Среди продуктов гидрирования бензола простейшей формуле  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  соответствует циклогексан:



2. При постоянном объеме и температуре парциальное давление пропорционально количеству вещества. Пусть количество прореагировавшего бензола соответствует  $x$  мм рт. ст., тогда после установления равновесия парциальные давления составят:  $p(\text{C}_6\text{H}_6) = 60 - x$ ,  $p(\text{H}_2) = 240 - 3x$ ,  $p(\text{C}_6\text{H}_{12}) = x$  мм рт. ст.:



было	60	240	
прореаг.	$x$	$3x$	$x$
стало	$60-x$	$240-3x$	$x$

Общее давление:

$$(60-x) + (240-3x) + x = 200,$$

откуда  $x = 33.3$ .

$$p(\text{C}_6\text{H}_6) = 26.7, p(\text{H}_2) = 140, p(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 33.3 \text{ мм рт. ст.}$$

а) Бензол в недостатке, выход реакции считаем по нему:  $\eta = 33.3 / 60 = 0.555 = 55.5\%$ .

б) Константа равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_{12})}{p(\text{C}_6\text{H}_6)p(\text{H}_2)^3} = \frac{(33.3/750)}{(26.7/750)(140/750)^3} = 192.$$

3. При изменении начального состава смеси константа равновесия не изменится – поэтому она и называется константой. Реакция протекает с уменьшением числа молекул в газовой фазе, поэтому увеличение общего давления приведет к смещению равновесия в сторону продукта, то есть к увеличению выхода (точный численный расчёт даёт значение 78.1 % при начальных давлениях 120 и 480 мм рт. ст.).

4. Катализатор не влияет на константу равновесия и, следовательно, на равновесный выход реакции.

5. Пусть начальное давление циклогексана было равно  $p_0$ , а изменение его давления в результате реакции составило  $y$ :

$$\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$$

было	$p_0$		
прореаг.	$y$	$y$	$3y$
стало	$p_0-y$	$y$	$3y$

Изменение давления за счет реакции:

$$\Delta p = (p_0 - y + y + 3y) - p_0 = 3y = 150.$$

$$p(\text{C}_6\text{H}_6) = y = 50 \text{ мм рт. ст.} = 1/15 \text{ бар,}$$

$$p(\text{H}_2) = 3y = 150 \text{ мм рт. ст.} = 0.2 \text{ бар}$$

Константа равновесия реакции дегидрирования обратна константе равновесия гидрирования:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_6)p(\text{H}_2)^3}{p(\text{C}_6\text{H}_{12})} = \frac{1}{192}$$

Отсюда можно найти начальное давление циклогексана:

$$\frac{(1/15)(0.2)^3}{p_0 - (1/15)} = \frac{1}{192}$$

$$p_0 = 0.169 \text{ бар} = 127 \text{ мм рт. ст.}$$

### Система оценивания:

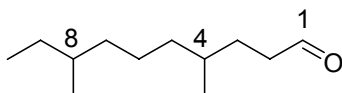
1. Формула циклогексана – 1 балл, уравнение с коэффициентами – 1 балл, всего – **2 балла**.
2. Расчёт давлений – 2 балла, выход – 1 балл, выражение для константы равновесия – 1 балл, расчёт константы – 2 балла, всего – **6 баллов**.
3. По 1 баллу за каждый правильный ответ с обоснованием, по 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **2 балла**.
4. По 1 баллу за каждый правильный ответ с обоснованием, по 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **2 балла**.
5. Правильный расчёт давлений водорода и бензола – 2 балла. Идея об использовании константы равновесия для расчёта начального давления – 1 балл, выражение для константы равновесия – 1 балл, правильное значение константы – 1 балл, расчёт начального давления циклогексана с помощью константы – 3 балла. Всего – **8 баллов**.

**Всего – 20 баллов.**

**Источник – J. Chem. Ed., 1962, V. 39, No. 2, p. 91–93.**

### Задача 10-5 (автор И. В. Трушков):

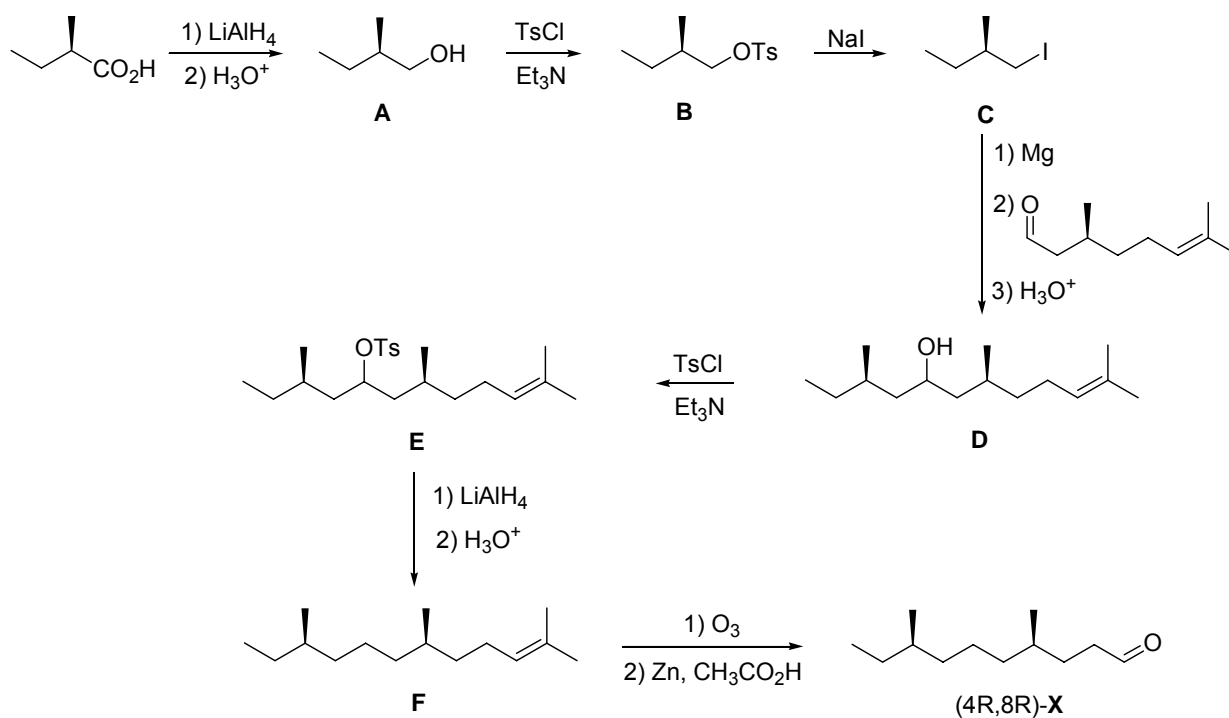
1.



2. Соединение имеет два стереоцентра и не имеет элементов симметрии. Следовательно, для него возможно  $2^2 = 4$  стереоизомера.
3. На первой стадии происходит восстановление кислоты алюмогидридом лития с образованием (после нейтрализации реакционной смеси) спирта, 2-метилбутанола (А). Обработка



последнего тозилхлоридом в присутствии основания дает соответствующий тозилат **B**. Эта стадия нужна для превращения плохой уходящей группы –ОН в хорошую уходящую группу –OTs. Последняя подвергается нуклеофильному замещению при действии NaI, в результате чего образуется 1-иодо-2-метилбутан (**C**). Взаимодействие алкилиодида с магнием приводит к образованию реактива Гриньяра, который атакует карбонильную группу цитронеллала с образованием (после нейтрализации реакционной смеси) вторичного спирта **D**. Этот спирт также превращают в тозилат, который реагирует с алюмогидридом лития по реакции нуклеофильного замещения, в которой нуклеофилом выступает гидрид-ион из LiAlH<sub>4</sub> с образованием соответствующего углеводорода, 2,6,10-триметилдодецена-2 (**F**). Озонолиз **F** с последующим восстановительным расщеплением озонида дает 4,8-диметилдеканаль. На приведенной ниже схеме показана последовательность этих реакций, приводящая к образованию (4*R*,8*R*)-диметилдеканала.



4. Из приведенной схемы видно, что для получения (4*R*,8*R*)-диметилдеканала требуется использовать (*R*)-2-метилбутановую кислоту и (*S*)-цитронеллаль, а для синтеза (4*R*,8*S*)-изомера – (*R*)-2-метилбутановую кислоту и (*R*)-цитронеллаль.

#### Система оценивания:

1. Формула 4,8-диметилдеканала – 2 балла.
2. Число стереоизомеров – 2 балла.
3. 6 структурных формул по 2 балла. Всего 12 баллов.

5. 2 ответа по абсолютной конфигурации реагентов для синтеза (4*R*,8*R*)-изомера и 2 ответа для синтеза (4*R*,8*S*)-изомера – по 1 баллу. Всего **4 балла**.

**Итого 20 баллов.**