

Методические материалы для проведения заключительного этапа  
(решения первого теоретического тура)

Арпярй В.В., Архангельская О.В., Бачева А.В., Болматенков Д.Н.,  
Дроздов А.А., Ерёмин В.В., Зима А.М., Карнаузов Т.М.,  
Кузнецов Д.В., Курамшин Б.К., Плодухин А.Ю., Седов И.А.,  
Серяков С.А., Швед А.М.

Под редакцией председателя Методической комиссии Всероссийской  
химической олимпиады школьников,  
академика РАН, профессора,  
президента Химического факультета МГУ  
имени М. В. Ломоносова  
В. В. Лунина

Оглавление

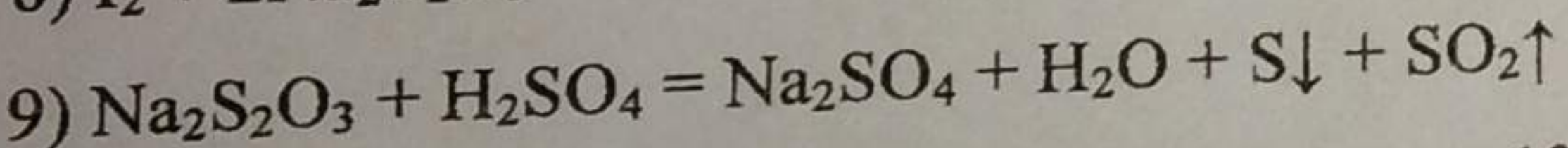
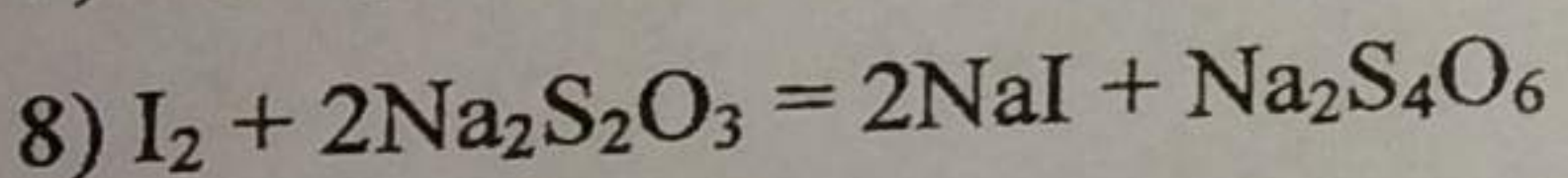
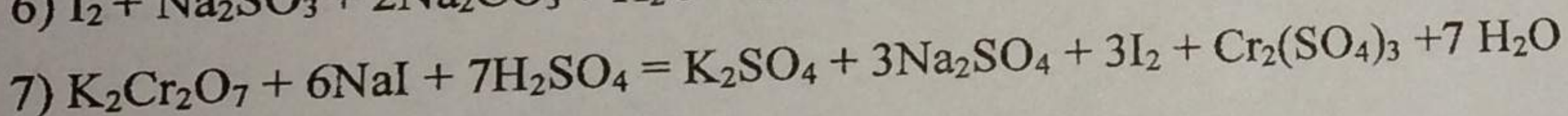
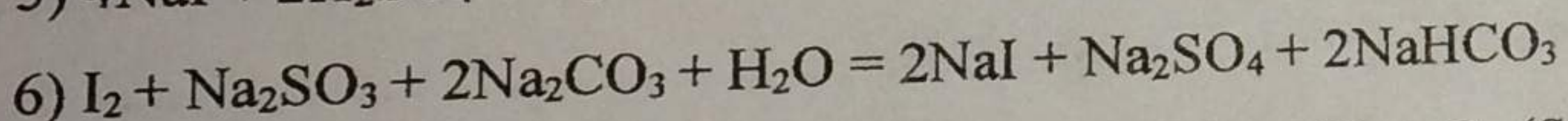
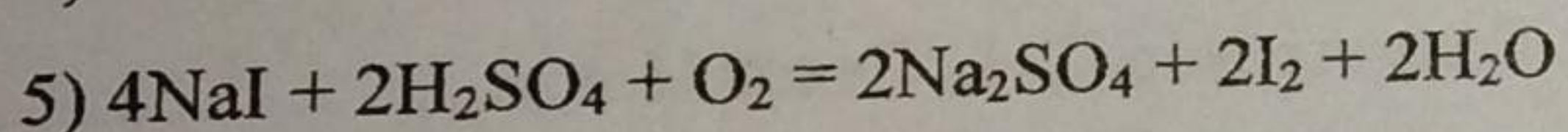
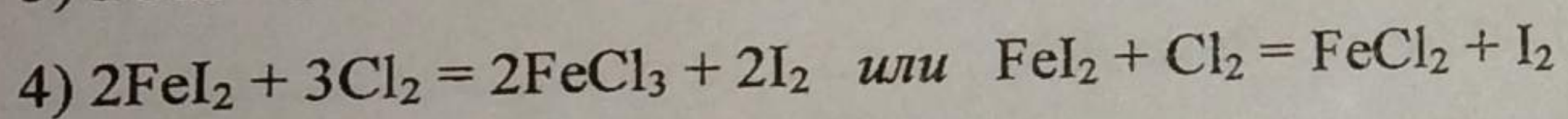
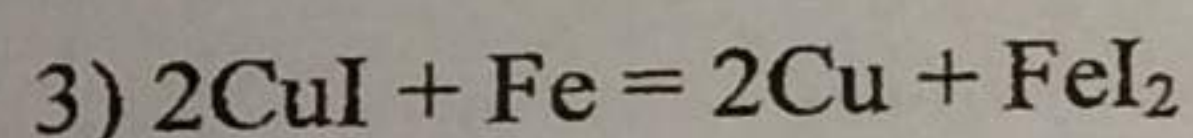
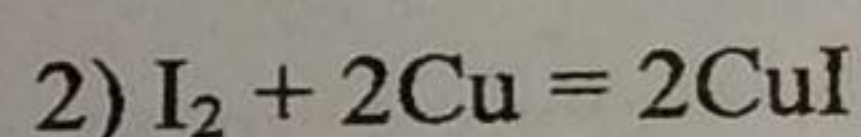
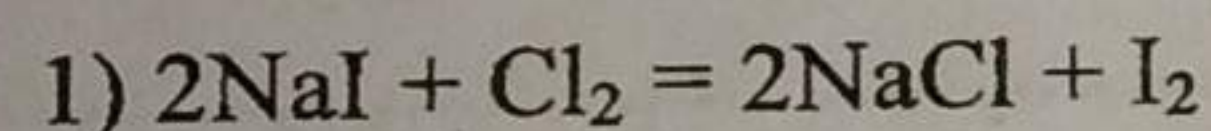
Девятый класс.....	4
Решение задачи 9-1 (автор: Серяков С.А.).....	4
Решение задачи 9-2 (автор: Арпярй В.В.).....	6
Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.).....	9
Решение задачи 9-4 (автор: Дроздов А.А.).....	12
Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.).....	13
Десятый класс.....	16
Решение задачи 10-1 (автор: Карнаузов Т.М.).....	16
Решение задачи 10-2 (автор: Серяков С.А.).....	19
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
Одиннадцатый класс.....	33
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.).....	38
Решение задачи 11-4 (автор: Болматенков Д.Н., Седов И.А.).....	42
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.).....	46

### Девятый класс

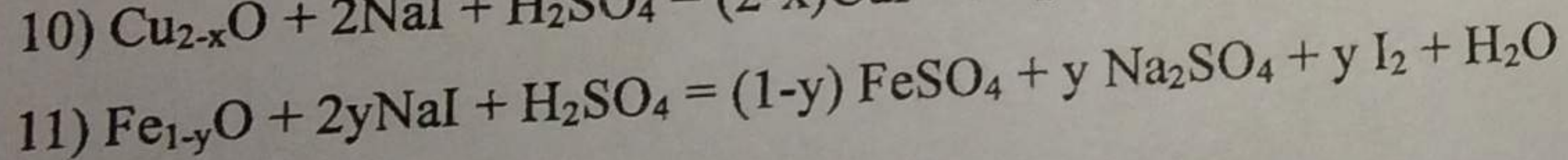
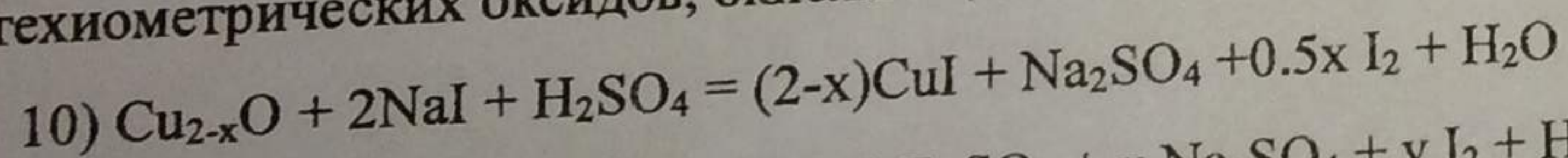
#### Решение задачи 9-1 (автор: Серяков С.А.)

1. Свойства А: 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 А = I<sub>2</sub>. По условию В образуется при пропускании I<sub>2</sub> в раствор, содержащий только катионы натрия, следовательно, В = NaI. Дихромат будет окислять иодид-ион в кислой среде, поэтому С будет восстановителем по отношению к иоду, по описанию стандартизации подходит тиосульфат натрия С = Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в составе нестехиометрических оксидов, окисляющих иодид-ион:



3. Среднее значение объема титранта:

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

В точке эквивалентности:

$$6 \cdot Va \cdot \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{колбы}}} = \frac{c \cdot V_{\text{ср}}}{1000}, \text{ где } Va - \text{объем аликвоты}$$

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

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

Cu<sub>2-x</sub>O = (Cu<sub>2</sub>O)<sub>1-0.5x</sub>O<sup>2-0.5x</sup> для соблюдения электронейтральности необходимо чтобы x моль атомов меди имели степень окисления + 2. Средний объем титранта V = 3.6 мл = 0.0036 л.

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

Fe<sub>1-y</sub>O = (FeO)<sub>1-y</sub>O<sup>2-y</sup>, электронейтральность достигается при 2y моль Fe<sup>3+</sup> в формульной единице. Средний объем титранта V = 18.3 мл = 0.0183 л.

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

Состав нестехиометрических оксидов Cu<sub>1.90</sub>O и Fe<sub>0.88</sub>O.

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

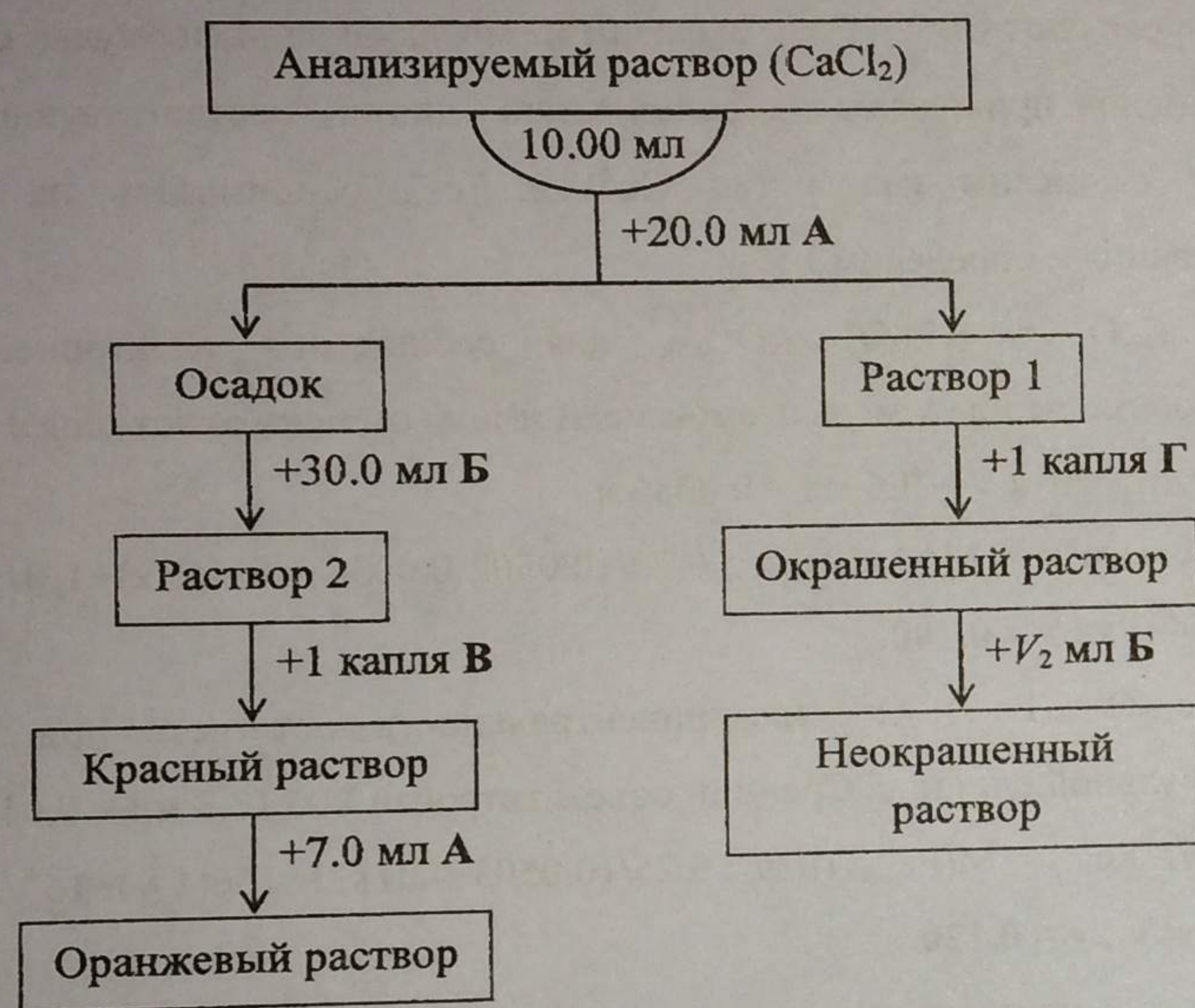
#### Система оценивания:

1	По 1 баллу за верное определение каждого вещества А, В, С	3 балла
2	Реакции 1 - 9 по 1 баллу	13 баллов
	Реакции 10 и 11 по 2 балла	
3	Расчёт концентрации С	1 балл
4	Определение x, y по 1 баллу	2 балла
5	Указание индикатора	1 балл

**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 pH 9, которое требуется для уверенного окрашивания в присутствии фенолфталеина. Последний тезис применим и к  $\text{NaF}$ , кроме того,  $\text{CaF}_2$  плохо отделяется от раствора и не растворяется в разбавленных кислотах, что также противоречит схеме анализа. Остается единственный разумный вариант: А —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а образующийся осадок —  $\text{CaCO}_3$ .

Реактив В должен проявлять кислотные свойства и растворять  $\text{CaCO}_3$ . Из возможного перечня  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  подходит только  $\text{HCl}$ , поскольку остальные реактивы либо имеют недостаточно выраженные кислотные свойства ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), либо образуют труднорастворимые соли кальция ( $\text{HF}$ ).

Таким образом, окончательно имеем: А —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , В —  $\text{HCl}$ , Г — метиловый оранжевый, Г — фенолфталеин.

2. Прежде чем написать уравнения реакций, заметим, что титрование  $\text{HCl}$  с метиловым оранжевым проводят до достижения pH ~ 4 (середины области перехода индикатора). В этих условиях  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  будет переходить в угольную кислоту. Титрование  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с фенолфталеином будет протекать до тех пор, пока pH не станет равным ~ 9 (середины области перехода фенолфталеина), что соответствует pH раствора  $\text{NaHCO}_3$ . Значит, при таком титровании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  будет переходить в  $\text{NaHCO}_3$ .

#### Уравнения реакций:

- $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$
- $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$

3. Результаты титрования с метиловым оранжевым позволяют рассчитать количество  $\text{HCl}$ , не прореагировавшей с  $\text{CaCO}_3$ . Расчет будем проводить по реакции 3: количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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  $\text{HCl}$ :  $\nu_{\text{ост.}}(\text{HCl}) = 2 \cdot \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.4 \text{ ммоль}$ .

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  $c(\text{CaCl}_2) = v(\text{CaCl}_2) / V(\text{CaCl}_2) = 0.8 \text{ ммоль} / 10 \text{ мл} = 0.08 \text{ моль/л}$ .

4. Фильтрат содержит избыток Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, который не прореагировал с CaCl<sub>2</sub>. Найдем 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 пойдет 1.2 ммоль HCl, что соответствует  $V(\text{HCl}) = v(\text{HCl}) / c(\text{HCl}) = 1.2 \text{ ммоль} / 0.1 \text{ моль/л} = 12 \text{ мл}$ .

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 CaCl <sub>2</sub>          | 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 Д = Fe, судя по тому что он не представляет большой ценности и магнитится, для подтверждения этого факта достаточно установить состав оксида, содержащего 30% кислорода Э<sub>2</sub>O<sub>x</sub>.  $w(\text{O})/100\% = 16 \cdot x / (2 \cdot M_1 + 16x)$ , M<sub>1</sub> – 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 (Fe <sup>III</sup> )	4 (As <sup>IV</sup> ?)	5 (Nb <sup>V</sup> )	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, E = Fe(OH)<sub>3</sub> либо FeO(OH) (ржавчина). Прокаливание приводит к дегидратации и дает черный оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Ж, по составу из приведенной таблицы З = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Судя по описанию получения, 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 Э<sub>2</sub>O<sub>y</sub>:  $w(\text{O})/100\% = 16 \cdot y / (2 \cdot M_2 + 16y)$  M<sub>2</sub> – молярная масса металла, y – его степень окисления. Значит  $M_2 = 29.74 \cdot y$ , выберем подходящий вариант:

$M_2 = 29.74 \cdot y$	29.74	59.47	89.2	118.9	148.6	178.4	208.2	237.8
y (металл)	1 (нет)	2 (Co <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> )	3 (Y <sup>III</sup> )	4 (Sn <sup>IV</sup> )	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 =  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ , слабую оловянную кислоту вытесняет  $\text{CO}_2$ , В =  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  или  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . После потери воды образуется диоксид олова Г =  $\text{SnO}_2$  – основа оловянного минерала касситерита.

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
Sn	$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{SnO}_3$	$\text{SnO}_2$	Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{FeO}(\text{OH})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

## 2. Уравнения реакций:

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

\* 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»:

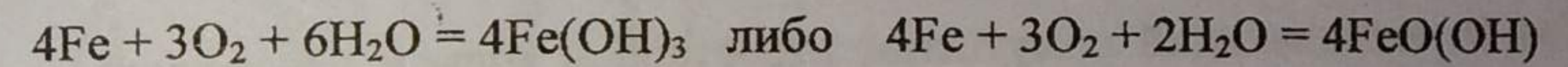
$2\text{Fe}(\text{OH})_3 = 2\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ . Состав ржавчины может колебаться в широких пределах, бурый цвет характерен соединениям, содержащим группировки  $\text{Fe}^{3+}$ -O- $\text{Fe}^{3+}$ , поэтому любое уравнение, приводящее к  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  либо  $\text{FeO}(\text{OH})$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

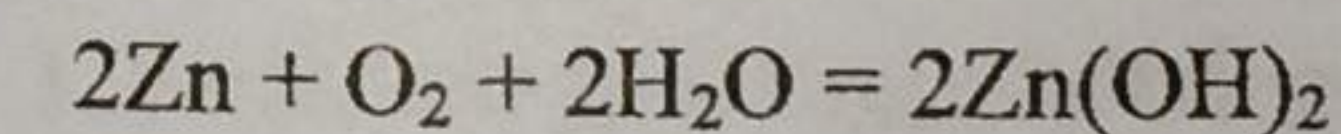
4. Без оловянного покрытия железо будет подвергаться как атмосферной коррозии, так и взаимодействию с содержимым банки. Олово – более инертный металл, судя по положению в ряду напряжений металлов, защищает железную основу от окисления.

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



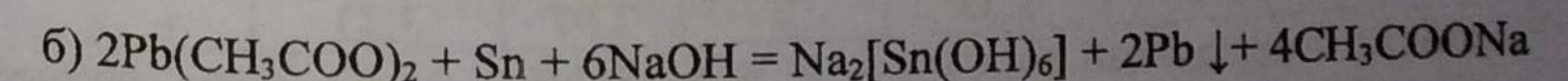
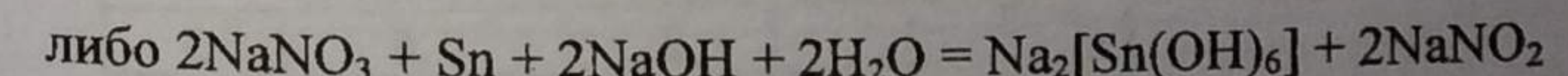
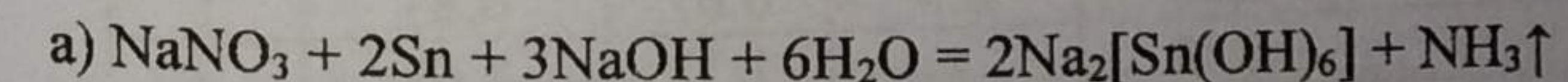
Скорость коррозии по сравнению с оловянным покрытием увеличится, поскольку медь стоит в ряду напряжений правее олова и вызовет более сильную анодную поляризацию железа основы.

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 понизится. 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.

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

$$\text{Тогда } M(\text{A}) = \frac{3.66 \text{ г}}{0.0446} p = 82.0 \cdot p, \quad M(\text{B}) = \frac{3.66 \text{ г}}{0.0446} q = 107.1 \cdot q, \text{ где } p \text{ и } q -$$

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 X в B	2	3	4	5	6
M(X) г/моль	150 (Sm)	100 (Ru)	75 (As)	60 (Co, Ni)	50 (V)
Число атомов X в A					
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	2	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>.

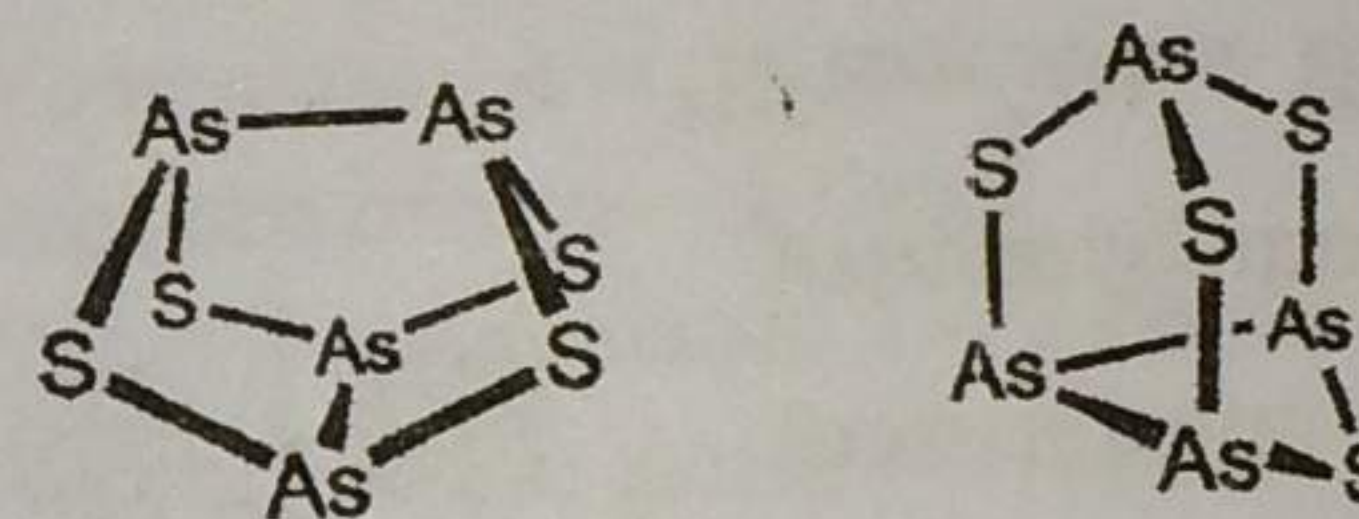
As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> – это минерал *реальгар*, а As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – минерал *аурипигмент*.

A	B	C	D
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>

**Уравнения реакций:**

- $2\text{As}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$
- $\text{As}_4\text{S}_4 + 7\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$
- $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

В As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> сера двухвалентна, а мышьяк трехвалентен, структуру As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> можно представить следующим образом (*реальгар* и *парареальгар*):

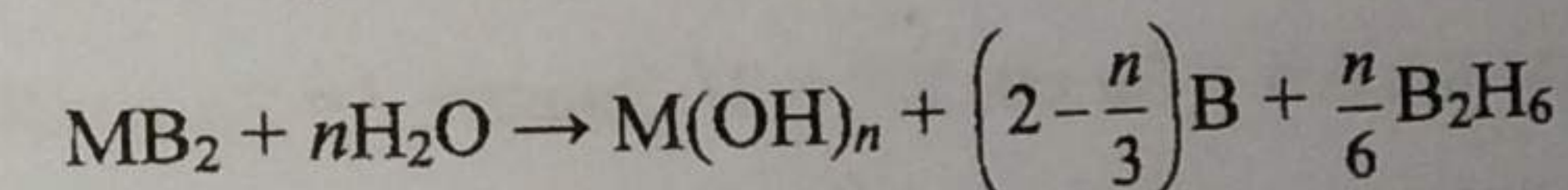


**Система оценивания:**

- |   |                                |           |
|---|--------------------------------|-----------|
| 1 | Вещества A, B, C, D по 1 баллу | 4 балла   |
| 2 | Расчет A и B по 2 балла        | 4 балла   |
| 3 | Уравнения реакций по 2.5 балла | 10 баллов |
| 4 | Одна из структур B             | 2 балла   |
|   | <b>Итого: 20 баллов</b>        |           |

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

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



Выразим энтальпию этой реакции через энтальпии образования реагентов и продуктов.

$$\Delta_r H_3 = \Delta_f H(\text{M}(\text{OH})_n) + \frac{n}{6} \Delta_f H(\text{B}_2\text{H}_6) - n \cdot \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{MB}_2)$$

$$n = \frac{\Delta_r H_3 + \Delta_f H(\text{MB}_2) - \Delta_f H(\text{M}(\text{OH})_n)}{\frac{1}{6} \Delta_f H(\text{B}_2\text{H}_6) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O})} = \frac{-97.3 - 245.1 + 924.7}{\frac{1}{6} \cdot 31.4 + 285.9} = 2.0$$

Значит, формула гидроксида M(OH)<sub>2</sub>.

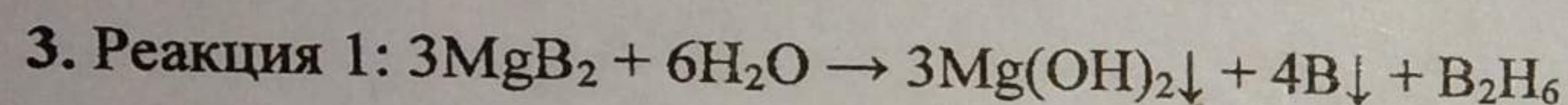
2. Осадок состоит из M(OH)<sub>2</sub> и B в молярном отношении 3 : 4, что видно

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.

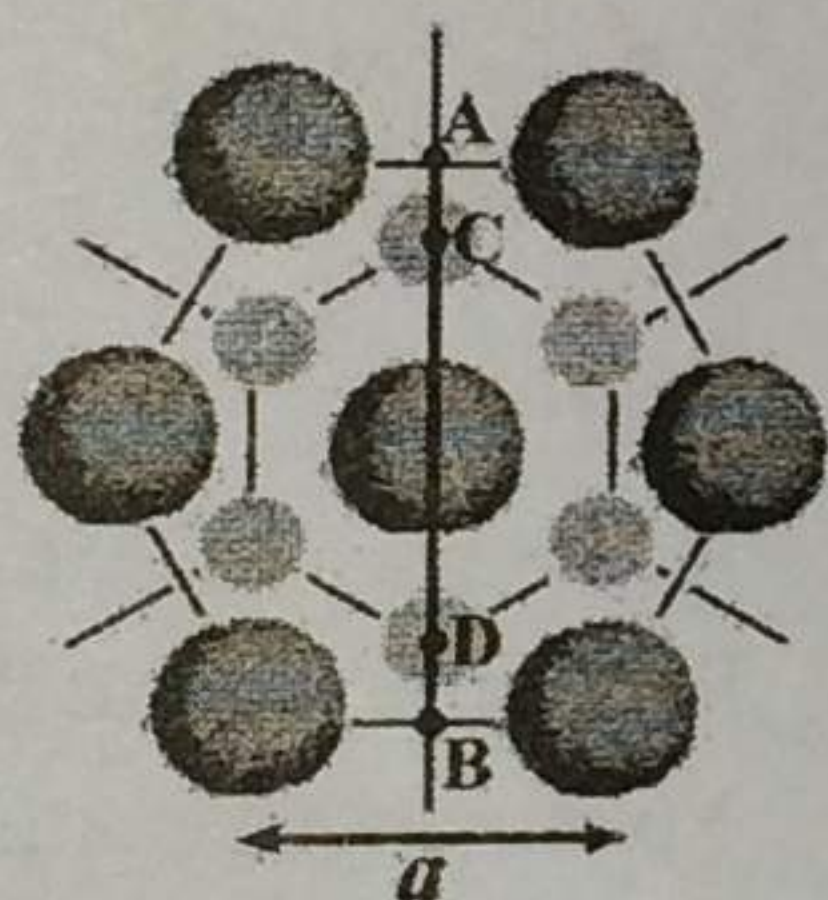
$$\frac{3M(\text{M}(\text{OH})_2) + 4M(\text{B})}{4M(\text{B})} = 5$$

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

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

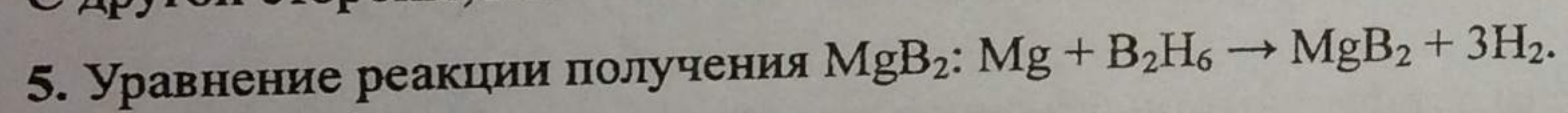


4. Рассмотрим отрезок АВ, перпендикулярный сторонам шестиугольника со стороной  $a$  и проходящий через два атома бора. Часть АС этого отрезка равна половине длины связи В–В, ВD также равна половине длины связи.



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,

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

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

#### Система оценивания:

1	Расчет $n$ – 3 балла	3 балла
2	Определение магния – 3 балла.	
	Уравнение для нахождения молярной массы металла без 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 – 1 балл	
	Объяснение необходимости пониженного давления – 2 балл	3 баллов
6	Объем нанонити – 2 балла	
	Количество атомов магния в ячейке – 2 балла	6 баллов
	Расчет $c$ – 2 балла	

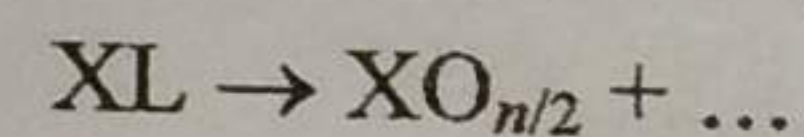
**Итого: 20 баллов**

### Десятый класс

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

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

Обозначим состав А 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 Х в веществе Ж:

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

Разделив одно уравнение на другое, получаем:

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

n	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_r(X)$	31.78	63.56	95.34	127.12	158.89	190.67	222.45	254.23
X	–	Cu	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 Х – Cu.

Прокаливание меди на воздухе приводит к образованию CuO – вещества А, 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

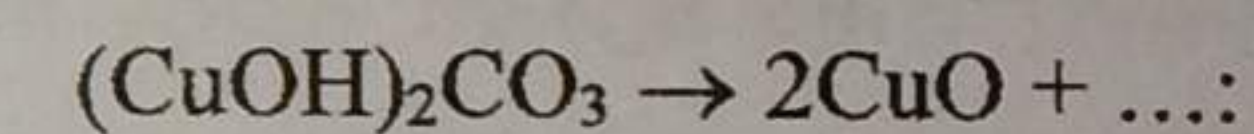
растворе щелочи превращающегося в  $Cu_2O$  (вещество Г).

Реакция оксида меди(I) с диметилсульфатом – способ получения сульфата меди(I)  $Cu_2SO_4$  (вещество Д), который при внесении в воду диспропорционирует с образованием осадка металлической меди и сульфата меди(II) – вещества Е, пентагидрат которого  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – медный купорос – широко применяется в садоводстве.

При взаимодействии растворов сульфата меди(II) и гидрокарбоната натрия выпадает зеленый осадок основного карбоната меди  $(CuOH)_2CO_3$  (вещество Ж), состав которого подтверждается расчетами по массовой доле меди:

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

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  $(CuOH)_2CO_3$  при нагревании под большим давлением удастся получить средний карбонат меди(II)  $CuCO_3$  (вещество З).

Сплавление оксида меди(II) с пероксидом натрия приводит к образованию купрата(III) натрия  $NaCuO_2$  (вещество И), что подтверждается расчетом по увеличению массы:

$$\frac{M_r(M)-M_r(A)}{M_r(A)} = \frac{118.535-79.545}{79.545} = 0.4902.$$

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



меди в степени окисления +2. Вещество Л – хлорид бис-(этилендиамин)меди(II)  $[Cu(en)_2]Cl_2$ .

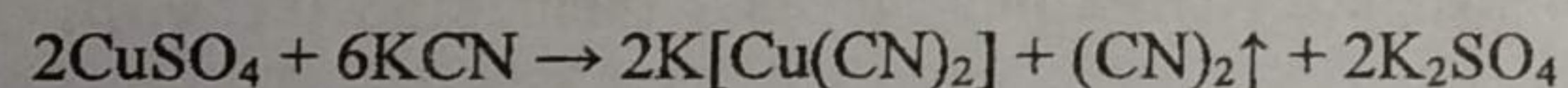
Таким образом:

Х – Cu                      В – CuI                      Е – CuSO<sub>4</sub>                      И – NaCuO<sub>2</sub>  
 А – CuO                      Г – Cu<sub>2</sub>O                      Д – (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>                      К – CuCl  
 Б – CuCl<sub>2</sub>                      З – Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>                      Л – [Cu(en)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

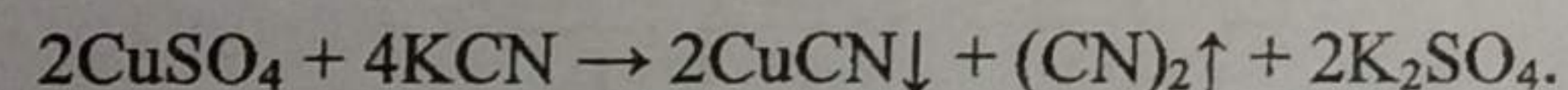
Уравнения реакций:

- 1)  $2Cu + O_2 \xrightarrow{T} 2CuO$
- 2)  $CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$
- 3)  $2CuCl_2 + 4NaI \rightarrow 2CuI \downarrow + I_2 \downarrow + 4NaCl$
- 4)  $2CuI + 2NaOH_{(горяч., конц.)} \rightarrow Cu_2O \downarrow + 2NaI + H_2O$
- 5)  $Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$
- 6)  $Cu_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} Cu \downarrow + CuSO_4$
- 7)  $2CuSO_4 + 4NaHCO_3 \rightarrow (CuOH)_2CO_3 \downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 \uparrow + H_2O$
- 8)  $2Cu + H_2O + CO_2 + O_2 \xrightarrow{медл. на воздухе} (CuOH)_2CO_3$
- 9)  $(CuOH)_2CO_3 \xrightarrow{T} 2CuO + H_2O + CO_2 \uparrow$
- 10)  $(CuOH)_2CO_3 + CO_2 \xrightarrow{20 \text{ кБар}, 500^\circ C} 2CuCO_3 + H_2O$
- 11)  $2CuO + Na_2O_2 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaCuO_2$
- 12)  $2CuCl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuCl \downarrow + 2HCl + H_2SO_4$
- 13)  $2CuCl + 2en \rightarrow [Cu(en)_2]Cl_2 + Cu \downarrow$

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



допускается также вариант



Система оценивания:

- |  |           |
|--|-----------|
| 1. Определение элемента Х – 0.5 балла            | 6 баллов  |
| Определение веществ А–Л по 0.5 балла за вещество |           |
| 2. Уравнения реакций (1-13) по 1 баллу           | 13 баллов |
| 3. Уравнение реакции CuSO <sub>4</sub> + KCN     | 1 балл    |

**ИТОГО: 20 баллов**

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

1. Оба элемента, входящие в состав А, 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 (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>3</sub>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 H<sub>2</sub>S либо H<sub>2</sub>Se. Определим количество выделившегося газа  $v = (V_1 - V_2)/22.4 = (5.376 - 4.032)/22.4 = 0.06$  моль. По условию, А 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 S<sub>8</sub> в своей устойчивой ромбической модификации.

Определим молярную массу А:

$$M = m(A)/v(A) = 8 \cdot m(A)/v(H_2S) = 8 \cdot 3.36/0.06 = 448 \text{ г/моль,}$$

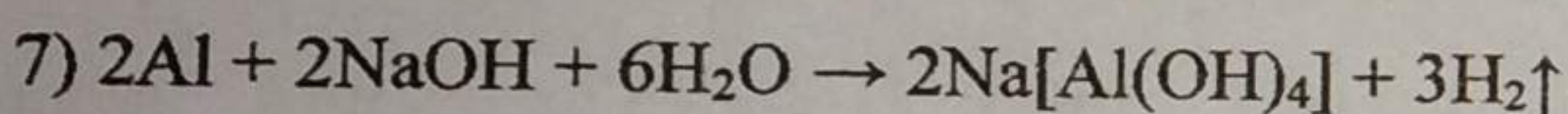
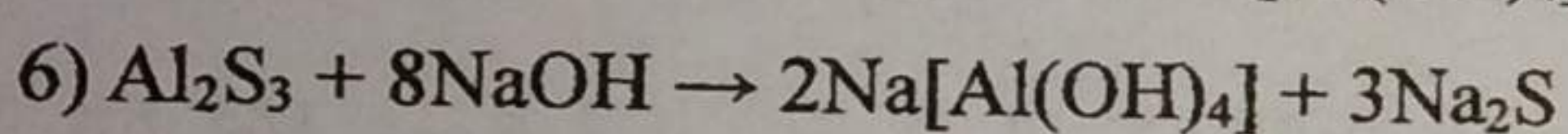
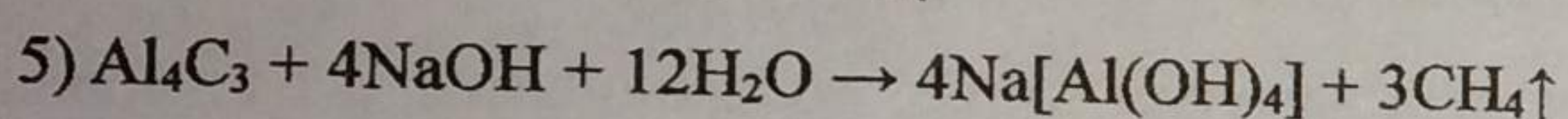
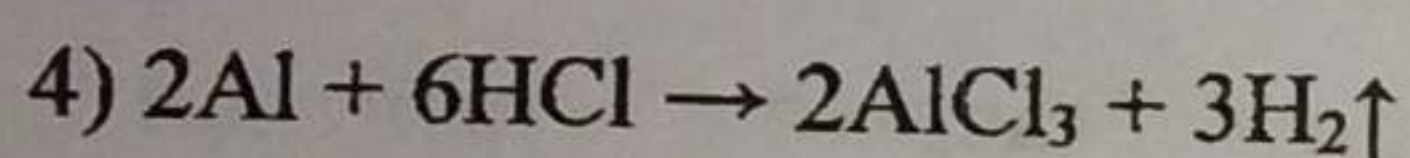
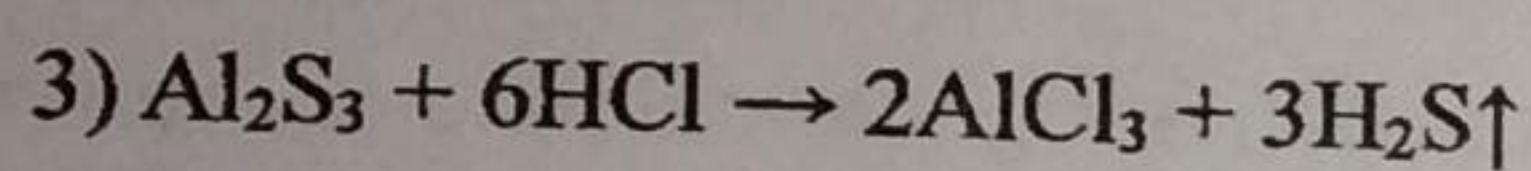
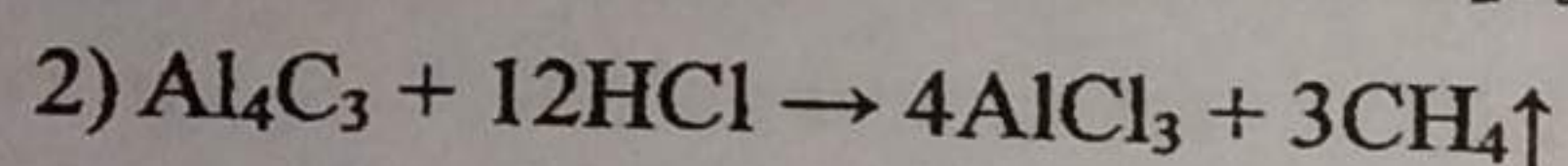
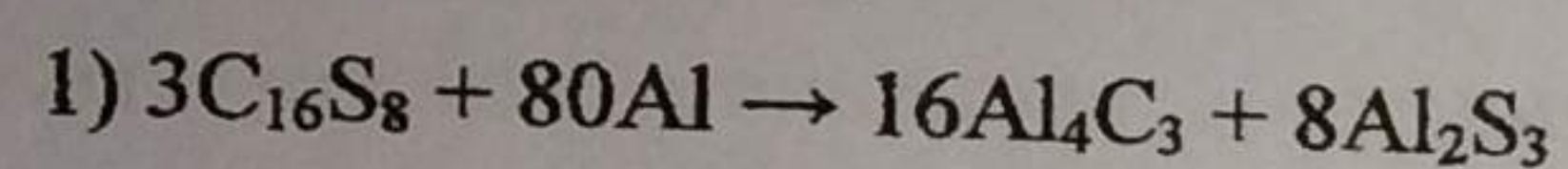
из которых на «другой» элемент приходится  $\Delta M = 448 - 8 \cdot 32 = 192$  г/моль. Нам осталось подобрать Q – значение молярной массы неметалла, при котором  $b = 192/Q$  было бы целым числом.

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

Воздержимся от дальнейших поисков симметричных молекул Э<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, остановившись на вариантах, для которых получены целочисленные b. В случае кислорода предполагаемый состав молекулы S<sub>8</sub>O<sub>12</sub> не позволяет

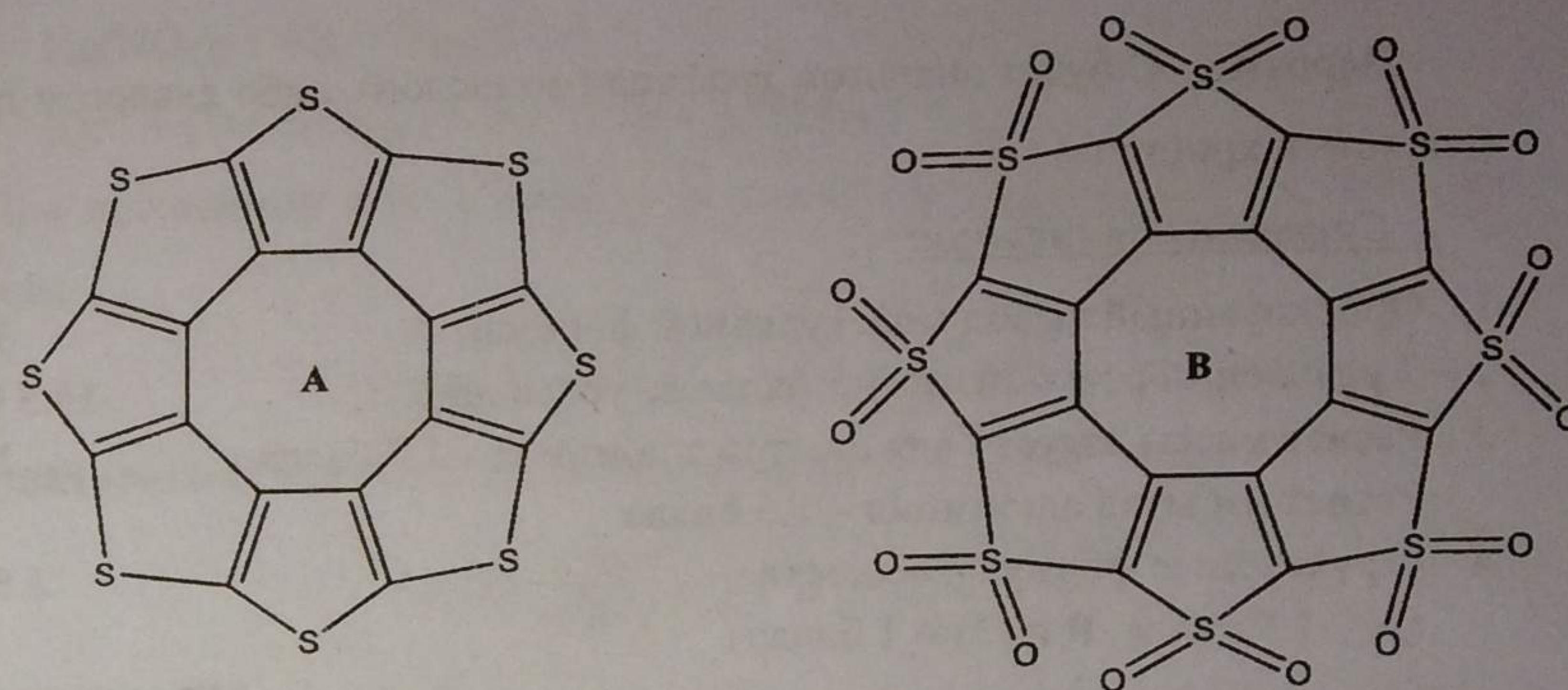
объяснить образование газовой смеси в опыте со щелочью – единственным газом будет  $H_2$ , этот вариант отвергаем. Веществом А является октатиофен  $C_{16}S_8$ . Структура, удовлетворяющая всем требованиям условия (9 циклов + поворотная ось 8-го порядка), приведена в п. 4 и в полной мере отражает название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

**2. Уравнения реакций:**

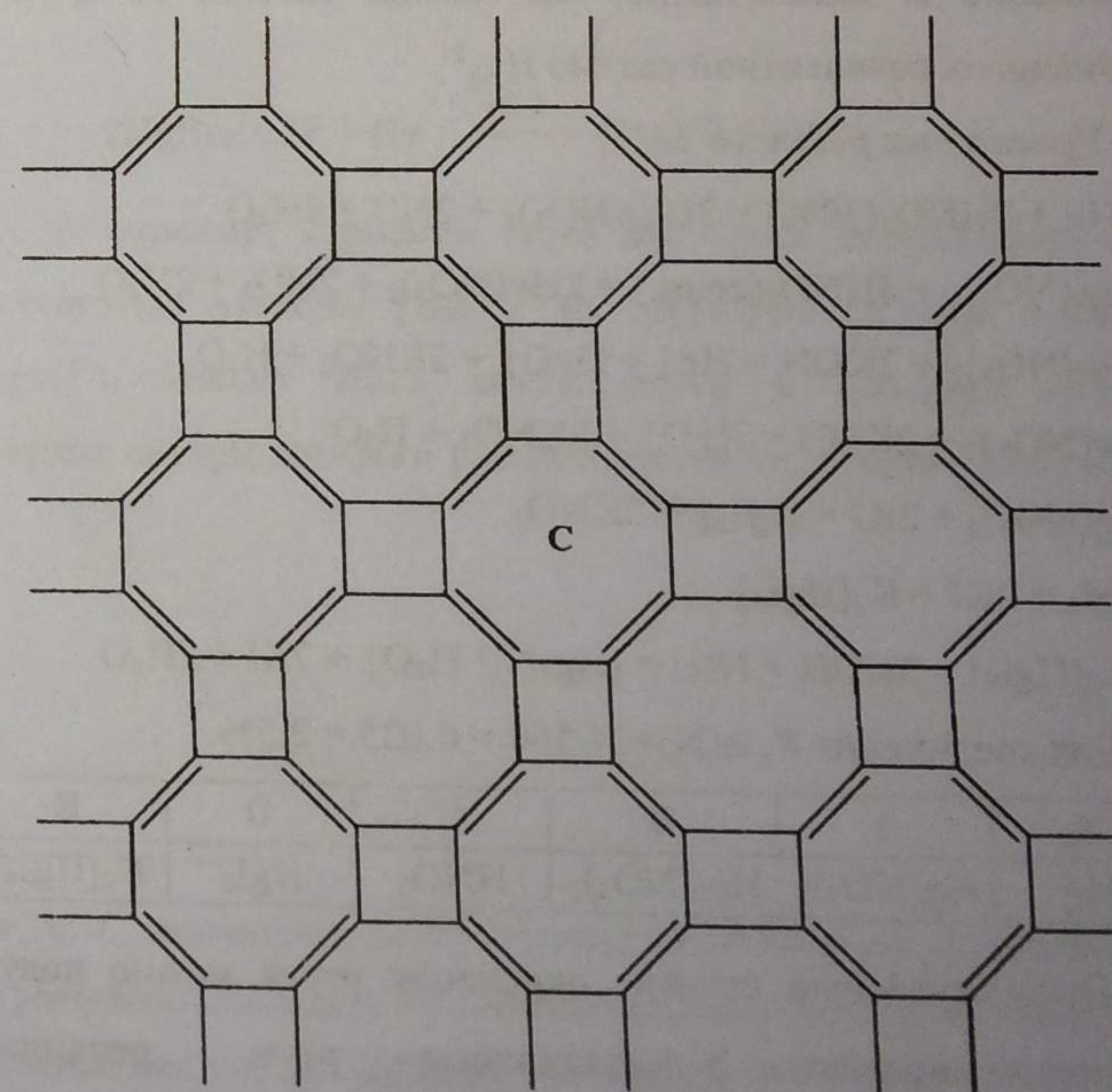


3. Из формулы «подсолнуха» следует, что  $v(CH_4)$  и его объем должны вдвое превосходить объем сероводорода.  $V(CH_4) = 2 \cdot (V_2 - V_1) = 2.688$  л, значит водорода выделилось  $V(H_2) = V_2 - V(CH_4) = 1.344$  л или 0.06 моль, следовательно избыток алюминия составлял  $\Delta v = 2v(H_2)/3 = 0.04$  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  $e = \Delta v / (v(Al) + \Delta v) = 0.167$  (16.7%), и его общая масса  $m = 0.24 \cdot 27 = 6.48$  г.

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



Атомы серы, связанные с кислородом в составе В, приобретают возможность отщепиться в виде  $SO_2$  при нагревании или облучении светом, оставляя заготовку « $C_{16}$ » для новой аллотропной модификации углерода. Для соблюдения данных условия фрагменты « $C_{16}$ » можно сложить в слои, в которых сохранятся  $\sigma$ -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   | 3 балла     |
| 2 | 7 уравнений реакций, по 1.5 балла за уравнение  | 10.5 баллов |
| 3 | Расчет массы взятого для опытов алюминия – 1.5 балла<br>Расчет избытка алюминия – 1.5 балла | 3 балла     |
| 4 | структурные формулы веществ<br>(А – 1.5 балла, В и С по 1 баллу)                            | 3.5 балла   |

**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  $Hg_2^{2+}$ .

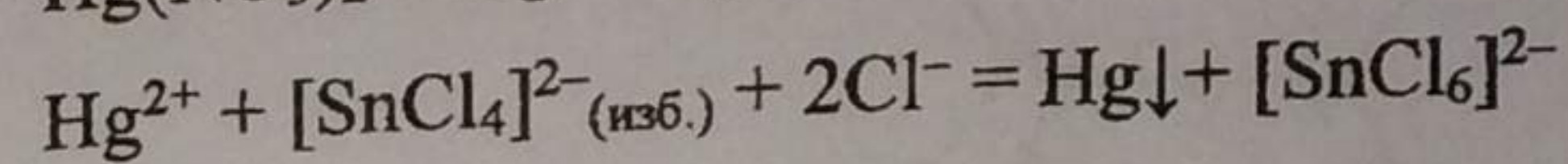
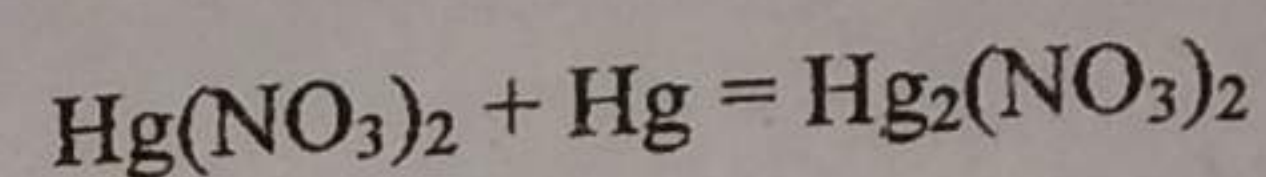
**Уравнения реакций 1 – 7:**

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

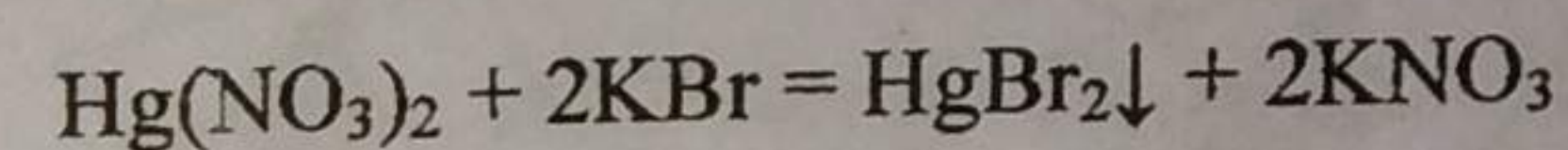
Для соединения F:  $\omega(N) = 14/560 = 0.025 = 2.5\%$ .

X	A	B	C	D	E	F
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):



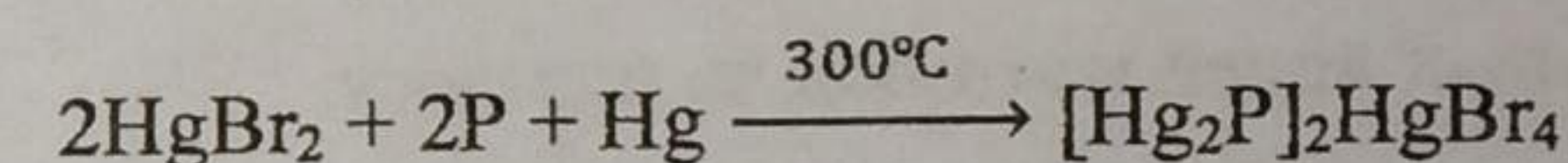
3. При добавлении KBr к нитрату ртути(II) следует ожидать образования бромида:



Молярная масса H в расчете на 1 атом фосфора составляет

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

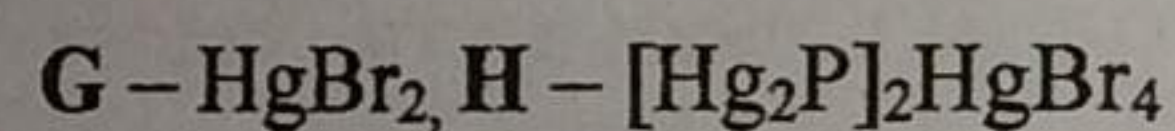
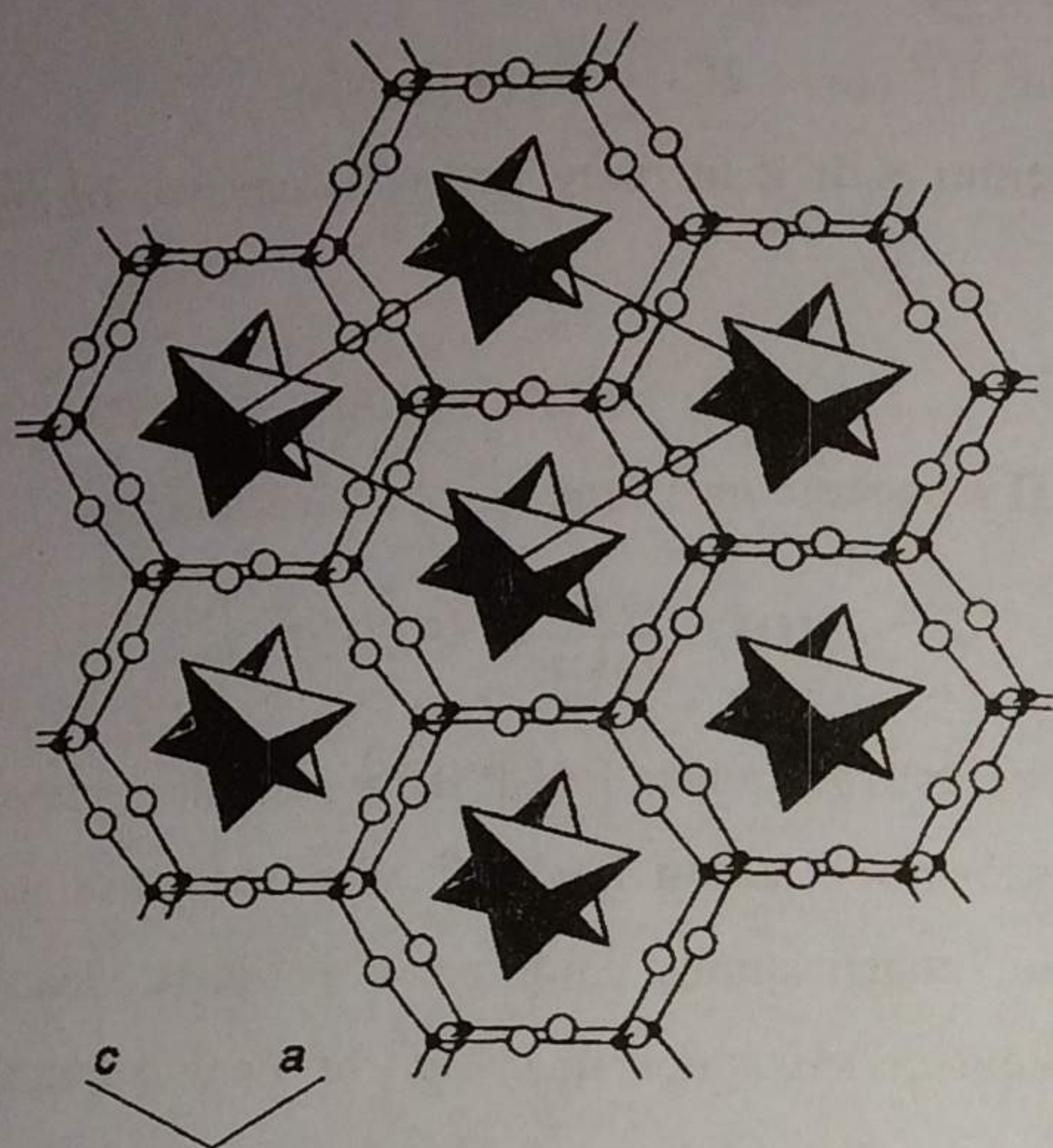
Молярная масса не соответствует  $[Hg_2P]Br$ , в данной системе кроме бромид-иона может образоваться анион  $[HgBr_4]^{2-}$ . Его молярная масса 520.21 г/моль, значит на катион, содержащий один атом фосфора, должно приходиться 172.42 г/моль, что меньше молярной массы ртути. Если формульная единица H 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  $[Hg_2P]_2HgBr_4$ :



Форма записи не отражает строение этого вещества. В кристаллической структуре отсутствуют катионы  $[Hg_2P]^+$  (в структуре  $[Hg_2N]I$  также нет катионов  $[Hg_2N]^+$ ), вместо этого атомы ртути и фосфора образуют заряженный каркас внутри которого располагаются тетраэдрические анионы  $[HgBr_4]^{2-*}$ :

\* Shevelkov, A. V., Mustyakimov, M. Y., Dikarev, E. V., & Popovkin, B. A. (1996).

$(Hg_2P)_2HgBr_4$ : a phosphorus analogue of the Millon's base salts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1), 147. doi:10.1039/dt9960000147

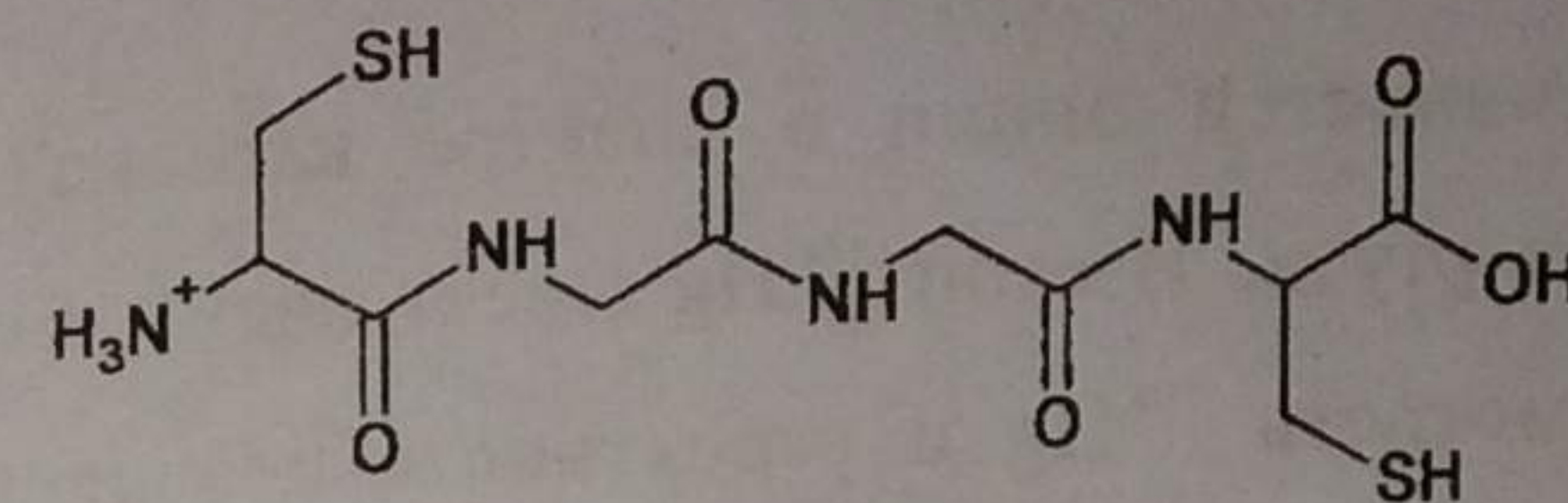


4. Масс-спектр катиона  $X^+$  демонстрирует большое количество стабильных изотопов в природной смеси, средняя молярная масса равна сумме произведений мольных долей изотопов на их массу:

$$\frac{n \cdot 0.1 + (n+2) \cdot 10.1 + (n+3) \cdot 17.0 + (n+4) \cdot 23.1 + (n+5) \cdot 13.2 + (n+6) \cdot 29.7 + (n+8) \cdot 6.8}{100} = n + 4.62 = 200.59 \Rightarrow n = 195.97$$

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

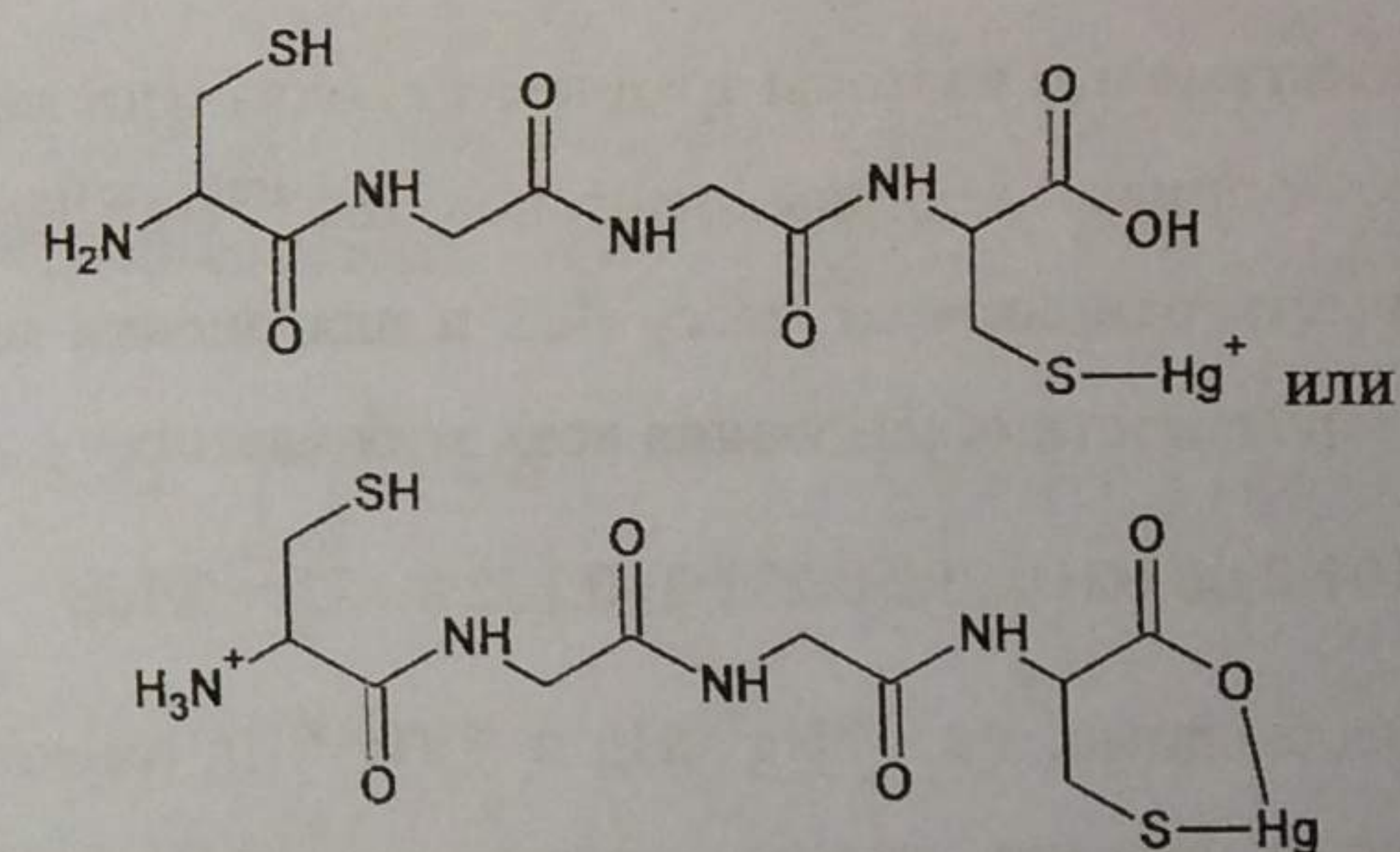
Молярная масса CGGC ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$ ) равна 338 г/моль (если учитывать только наиболее распространенные изотопы  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ). Так как приведены спектры катионов, то I – это протонированная форма CGGC, например:



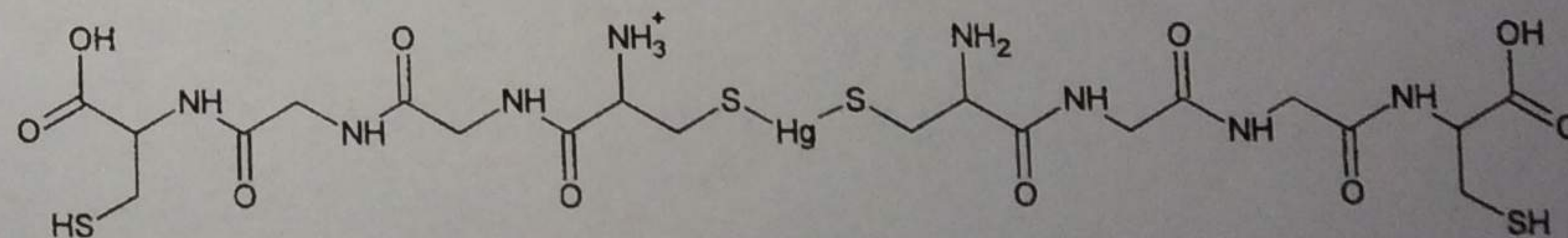
Наличие линий с большими массами 340, 341 и т.д. вызвано присутствием в природной смеси изотопов с большей массой. Т.к. молекула CGGC содержит большое количество атомов, вероятность того, что хотя бы один из атомов будет не из числа наиболее распространенных, велика (чуть более 10%).

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.

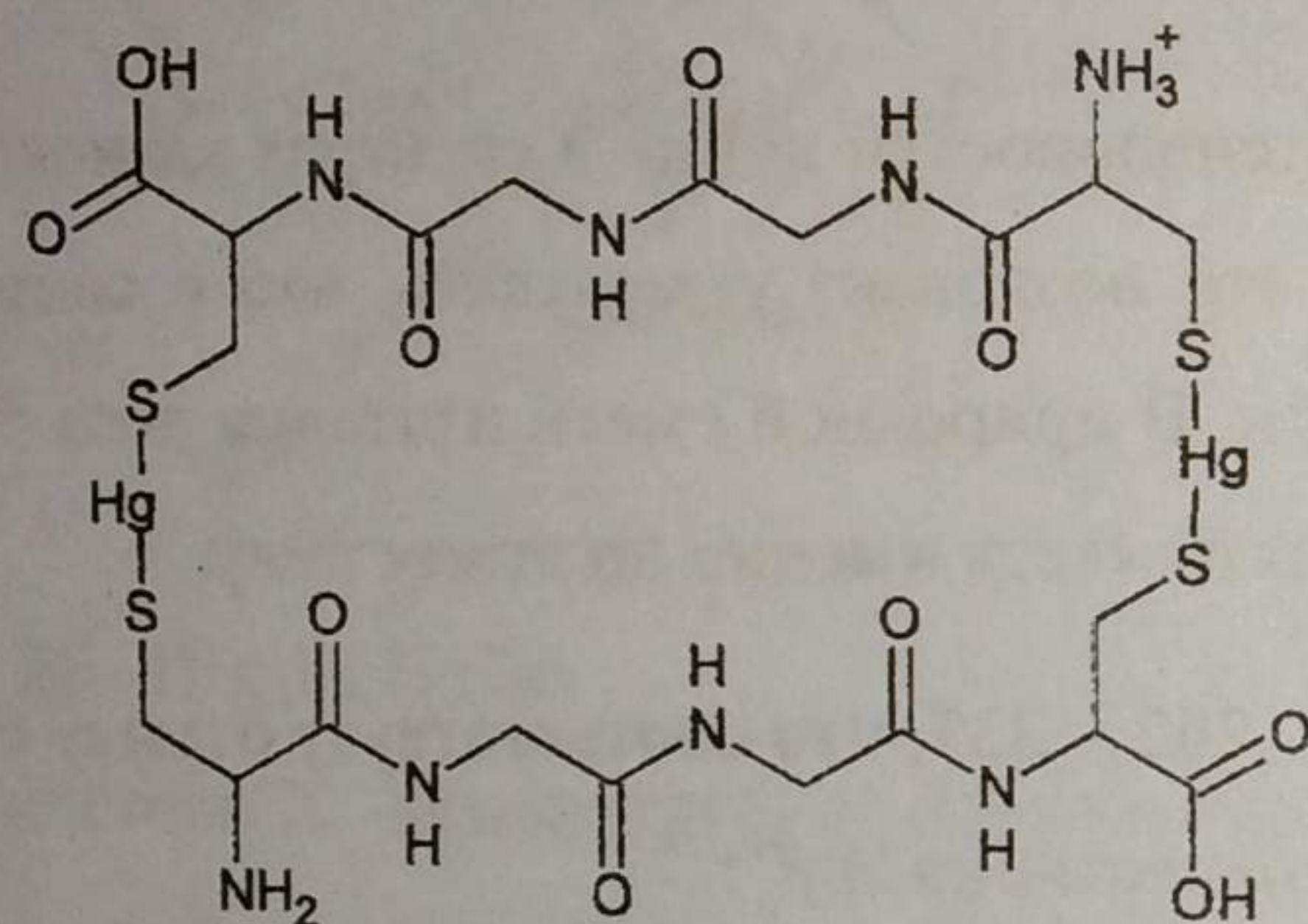
Катион III.  $539 - 202 = 337$ , что соответствует отрыву одного протона от CGGC и присоединению катиона  $\text{Hg}^{2+}$ :



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  $1075 - 402 = 673$ .

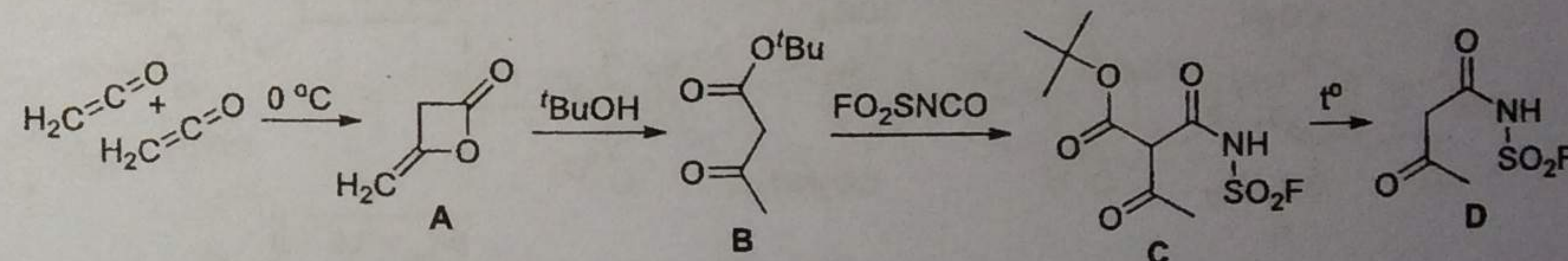
### Система оценивания:

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

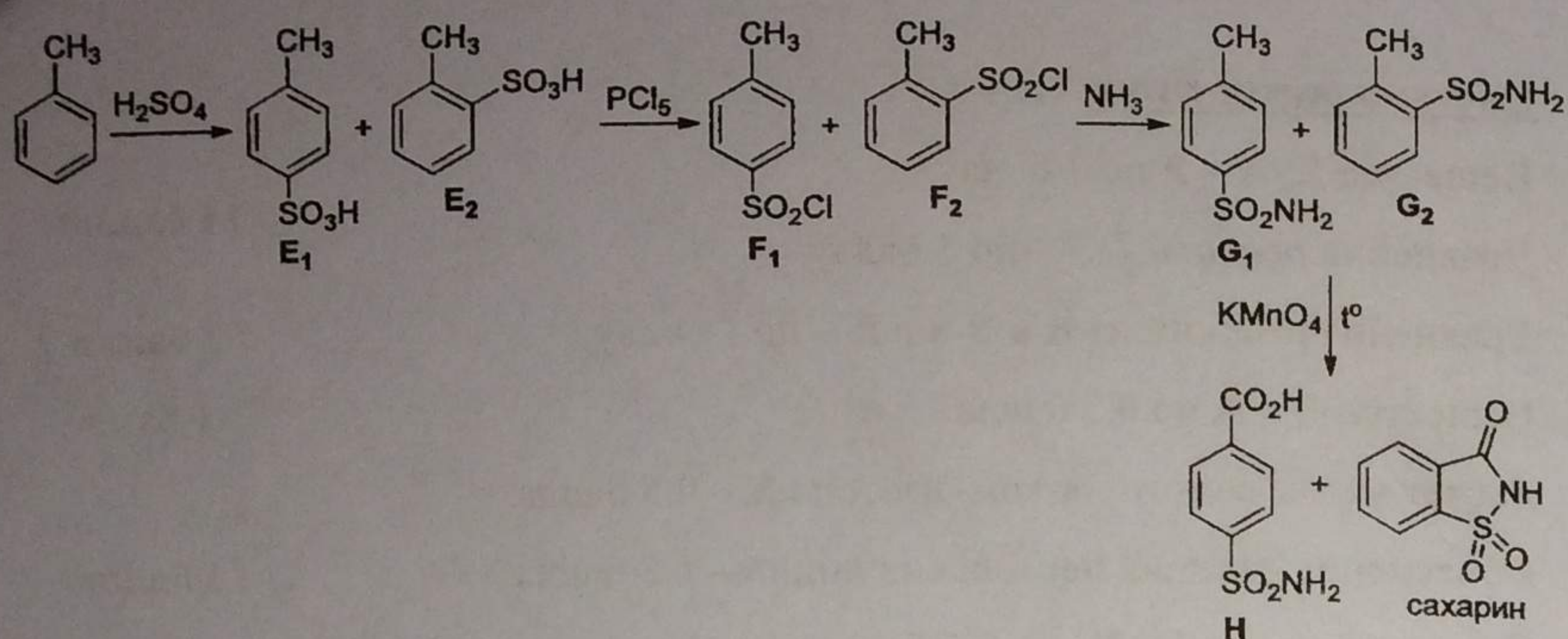
Итого: 20 баллов

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

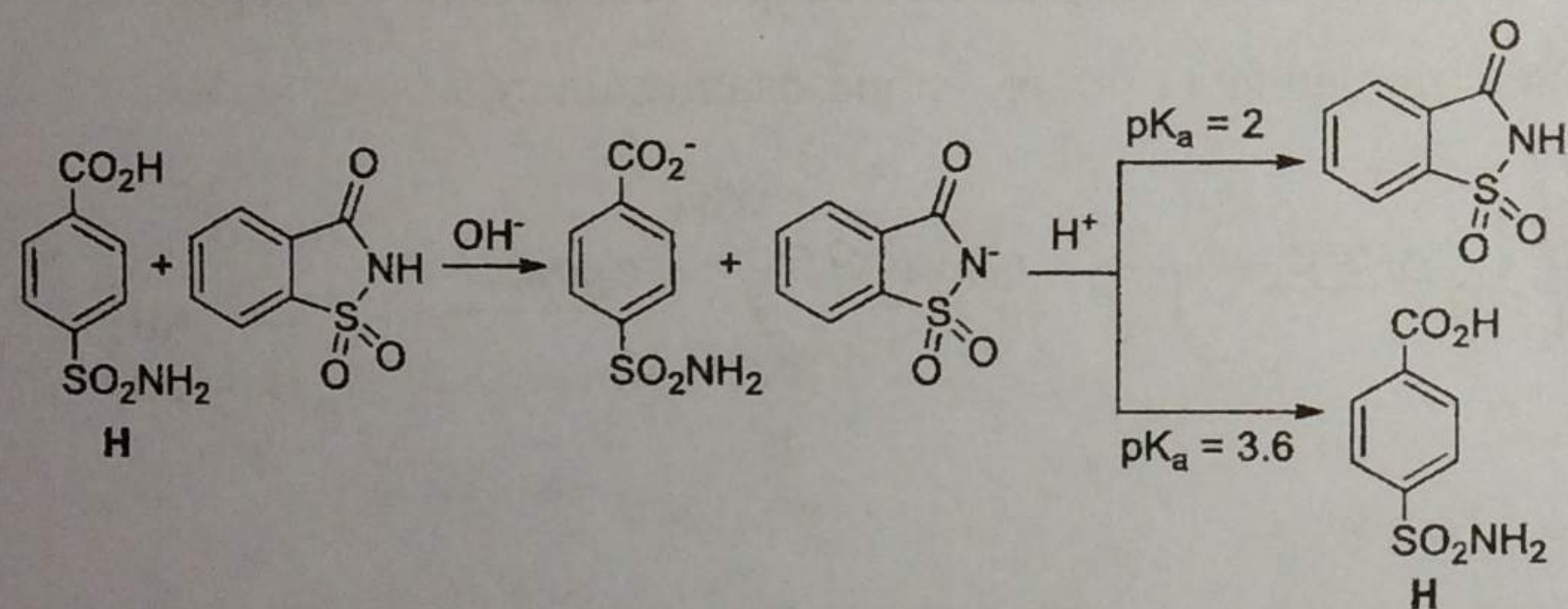
1. Первая стадия представляет собой димеризацию кетена – [2+2]-циклоприсоединение, в результате чего образуется A, соединение с четырехчленным циклом. Взаимодействие полученного циклического продукта с *tert*-бутанолом приводит к *tert*-бутилацетоацетату B. Дальнейшая реакция полученного соединения с 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 ( $E_1$  и  $E_2$ ). Эту смесь затем превращали в сульфонилхлориды  $F_1$  и  $F_2$  с использованием  $\text{PCl}_5$ . Разделение двух изомеров казалось легким, поскольку *орто*-толуолсульфонилхлорид ( $F_2$ ) представляет собой жидкость, тогда как соответствующий *пара*-изомер ( $F_1$ ) представляет собой твердое вещество. Дальнейшая обработка аммиаком с последующим окислением приводила к «чистому» сахарину.

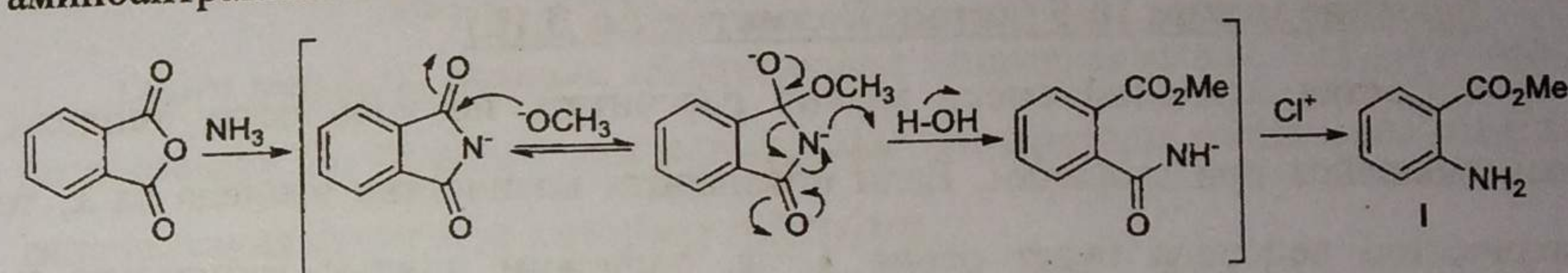


3. В первые годы производства никто не осознавал, что полученный сахарин действительно был загрязнен *n*-сульфанилбензойной кислотой (**H**) до степени 40%. В 1891 году Фальберг ввел дополнительную стадию очистки, на которой якобы «чистый» сахарин сначала обрабатывали щелочным раствором, а затем подкисляли. 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.

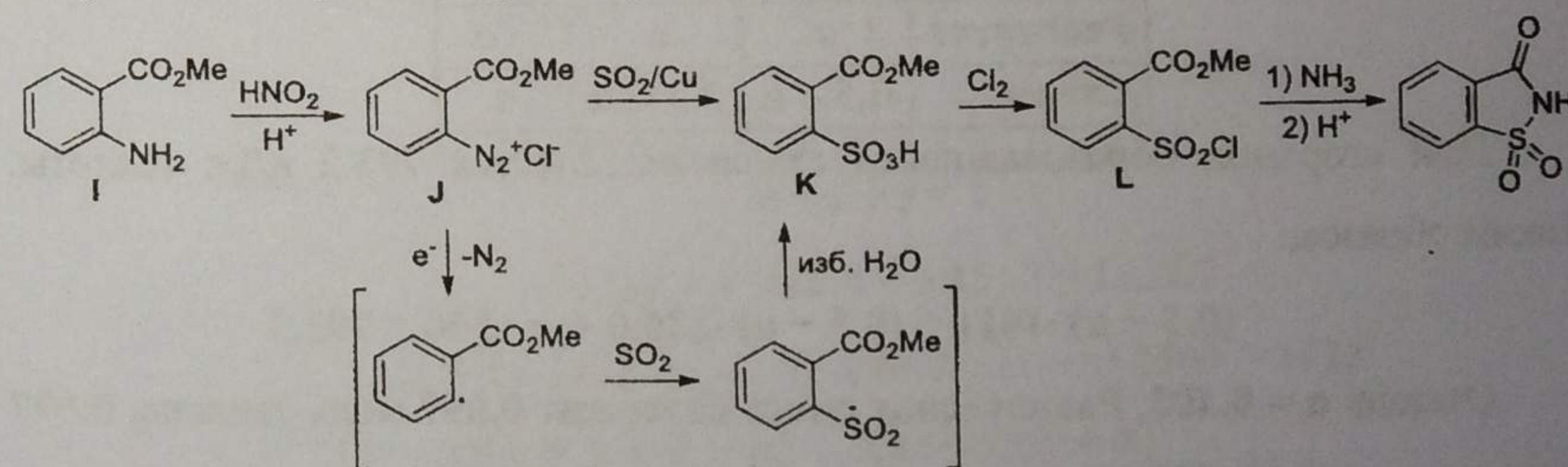


4. Оливер Ф. Сени в 1949 году возглавил группу химиков в Толедо (США), которые разработали принципиально новый способ синтеза заменителя сахара сахарина. Сначала они исходили из антралиновой кислоты, а затем из легкодоступного фталевого ангидрида. Именно этот метод используется в США, причем на сегодняшний 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-аминоантралилата **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 сахарина.



**Система оценивания:**

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

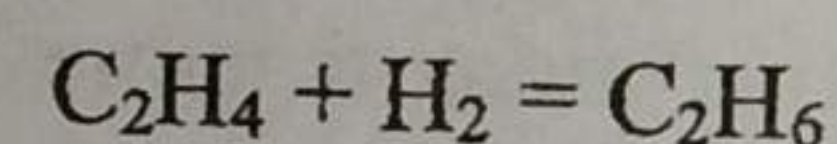
**Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д.Н.)**

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	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Было	0.5	0.5	0
Реагирует	$\alpha$	$\alpha$	$-\alpha$
Стало	$0.5 - \alpha$	$0.5 - \alpha$	$\alpha$

При сгорании образовавшейся смеси выделяется 793.2 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:

$$P(C_2H_4) = P(H_2) = 0.1625 \text{ бар};$$

$$P(C_2H_6) = 0.675 \text{ бар}.$$

Константа равновесия реакции будет равна:

$$K_p = \frac{P(C_2H_6)}{P(C_2H_4) \cdot P(H_2)} = \frac{0.675}{0.1625 \cdot 0.1625} = 25.6$$

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

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

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	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
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  $y$ :

$$x = 0.955 - 8.55y$$

$$z = 0.045 + 7.55y$$

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                        | 4 балла  |
| 2. Верное значение константы равновесия – 4 балла      | 4 балла  |
| 3. За верный ответ с расчетом и обоснованием – 2 балла | 2 балла  |
| Без расчета и обоснования – 0 баллов                   |          |
| 4. За верный ответ с обоснованием – 2 балла            | 2 балла  |
| Без обоснования – 0 баллов                             |          |
| 5. Количество прореагировавшего этана – 2 балла        |          |
| Состав исходной смеси                                  |          |
| (в молях или мольных долях) – 3 балла                  | 8 баллов |
| 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 А 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 В. 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 В количество 1 и 2 элементов будет одинаково. Обратимся к структуре вещества В: 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 А и  $K_3$ . Для А 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 А 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).

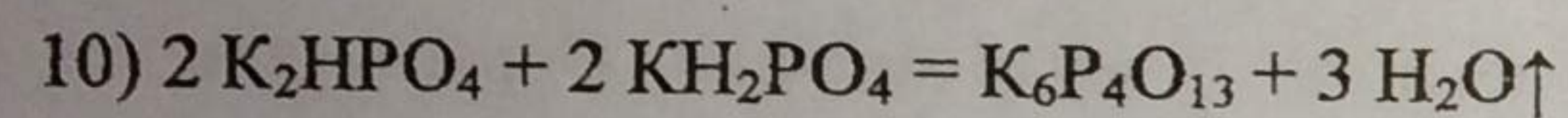
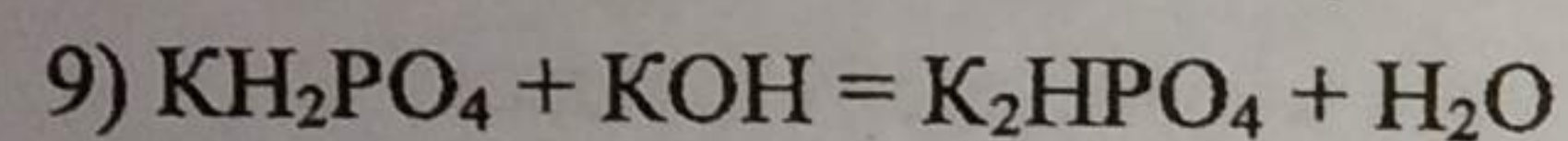
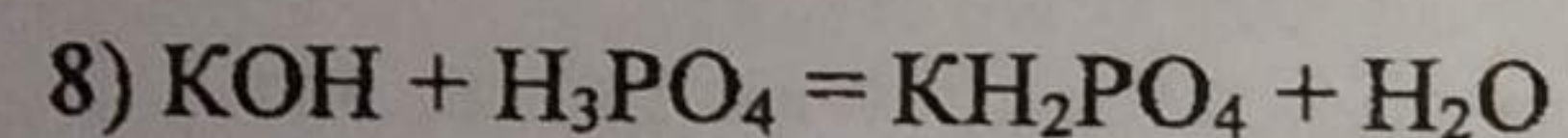
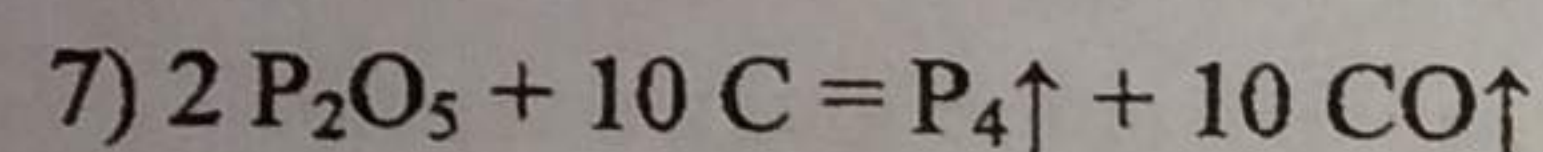
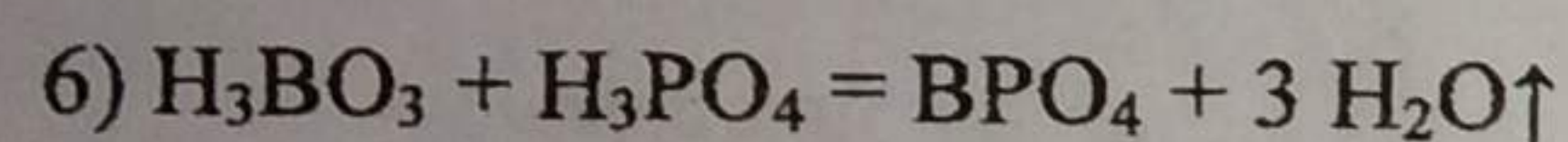
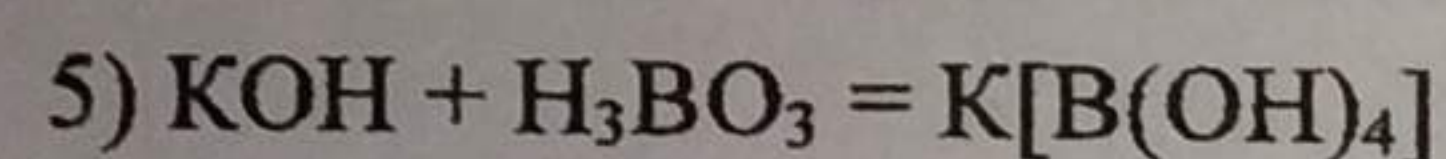
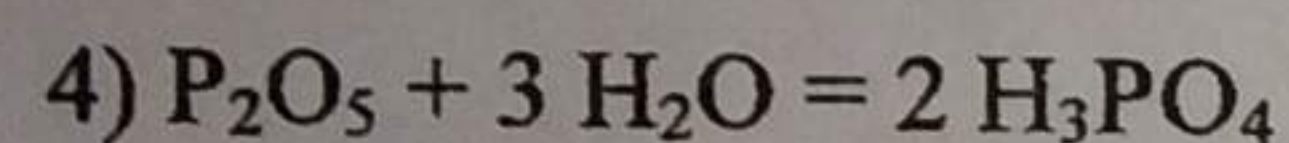
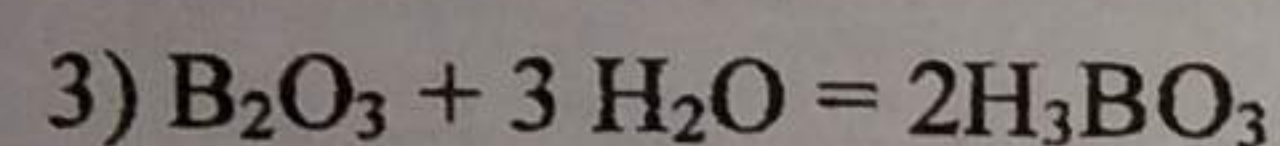
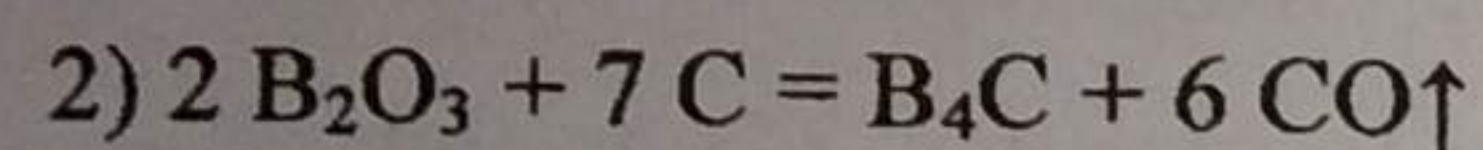
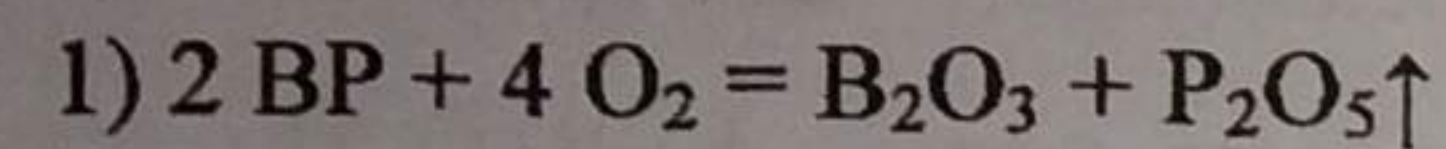
Проведем аналогичную процедуру для  $K_3$ :



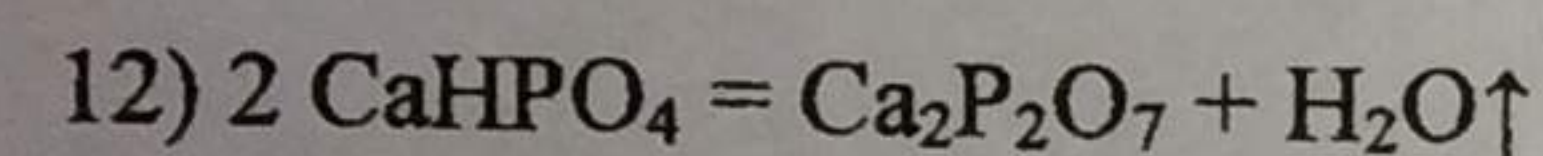
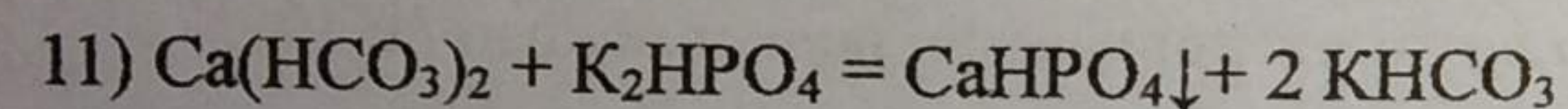
$$\Delta M = (10.811/0.783 - 10.811) \cdot n = 3.00 \cdot n,$$

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

**Уравнения реакций:**

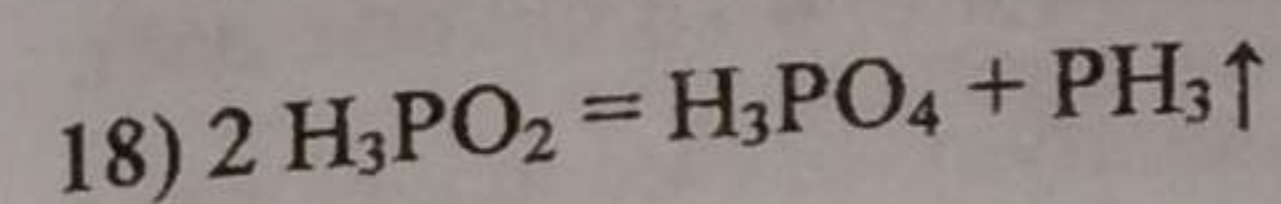
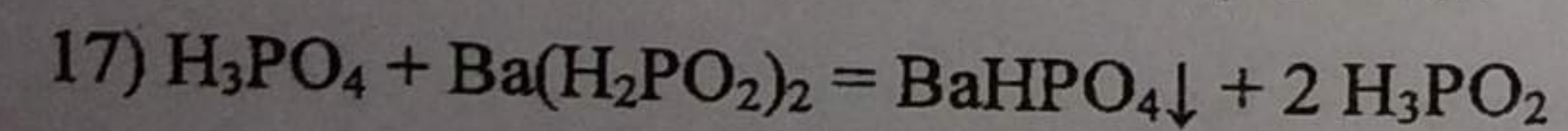
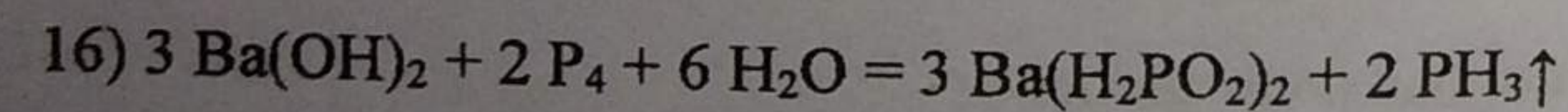
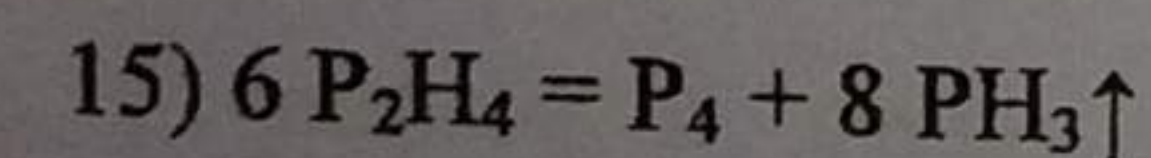
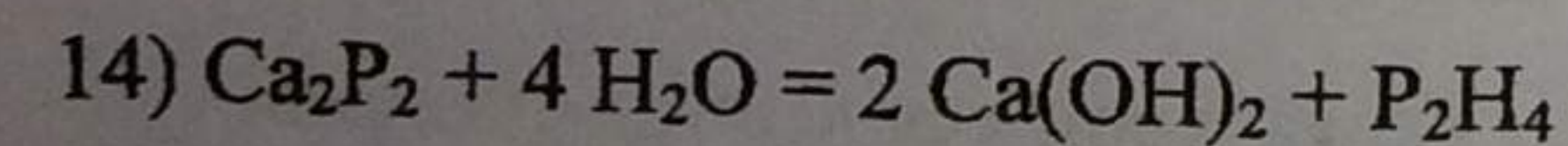
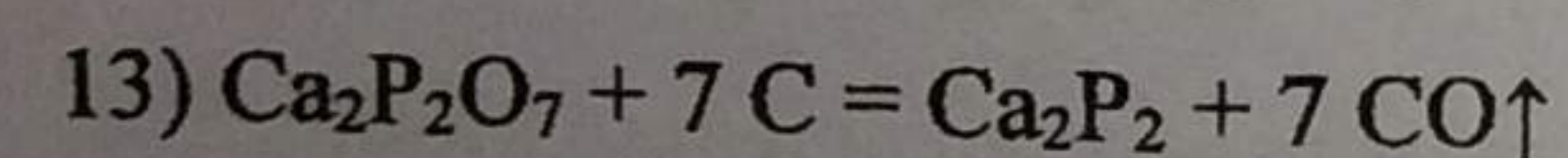


Состав  $M_6$  определяется по соотношению  $K : P$ . Вещество  $M_6$  используют в качестве среды, из которой выращивают кристаллы при  $\sim 900^\circ C$ , благодаря его способности растворять оксиды металлов.



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  $H_3PO_2$  – более сильная кислота чем  $H_3PO_4$ . В реакции 15 иной состав продуктов, по сравнению с 18, это позволяет сделать вывод о различии в составе  $M_{14}$  и  $M_{10}$ . При гидролизе обычно степени окисления не меняются, что позволяет определить формулу  $M_{14}$  из состава  $Ca_2P_2$ .

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    |

**Итого: 20 баллов**

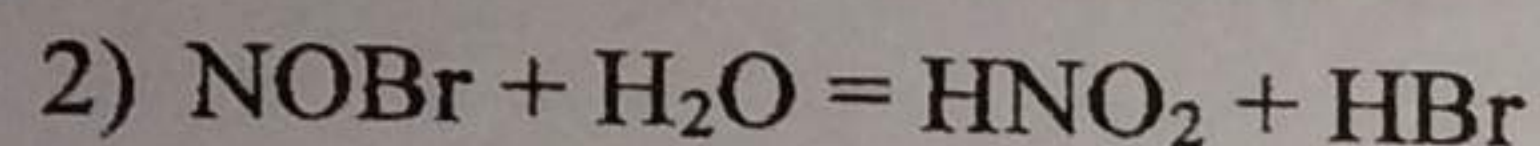
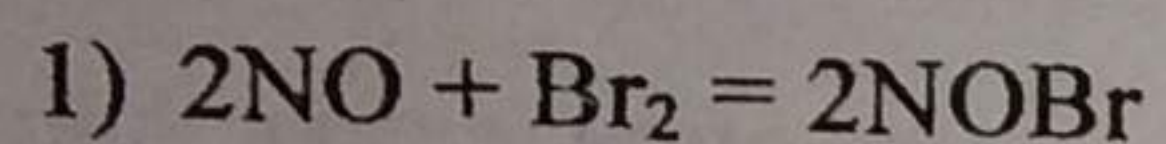
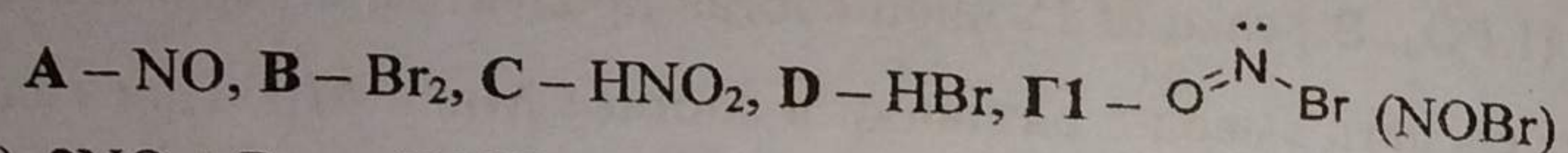
**Решение задачи 11-2 (автор: Швед А.М.)**

1. Диапазоны длин волн:

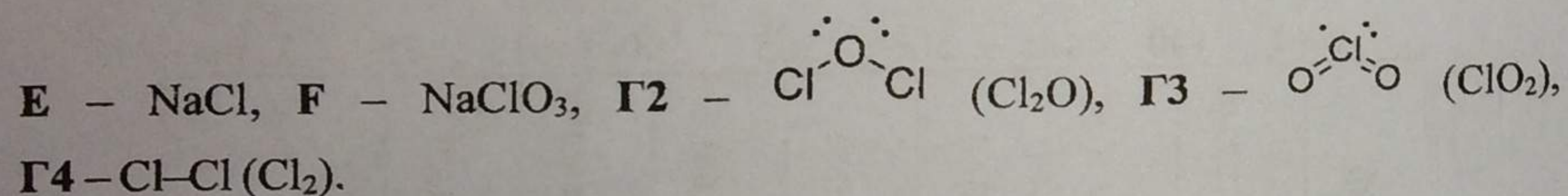
	380	440	485	500	565	590	625	780	$\lambda$ , нм
УФ									
	фиолетовый		синий	голубой	зелёный	жёлтый	оранжевый	красный	ИК

2. Упоминание о красно-бурой жидкости позволяет предположить, что  $B$  – это бром ( $Br_2$ ), реагирующий с газом  $A$ , вероятно, в соотношении 1:2 или 2:1, т.к. реакция третьего порядка. К бесцветным газам относятся прежде всего некоторые простые вещества ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , благородные газы), водородные соединения неметаллов и их некоторые оксиды ( $SO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ). Из этого списка отлично удовлетворяет условию только  $NO$ , который в соотношении 2:1 реагирует уже при комнатной температуре с  $Br_2$  с образованием нитрозилбромид ( $NOBr$ ) – *красно-бурого* газа, который

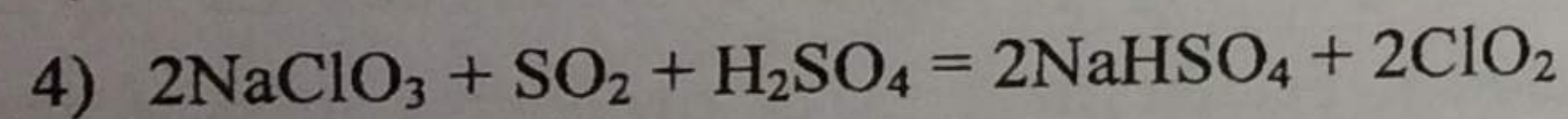
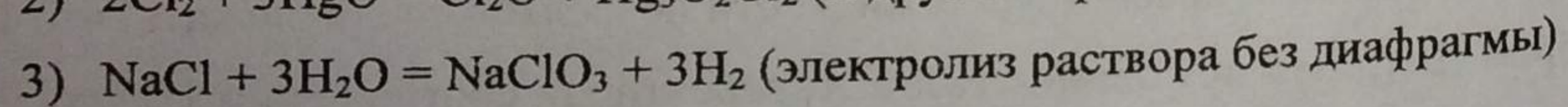
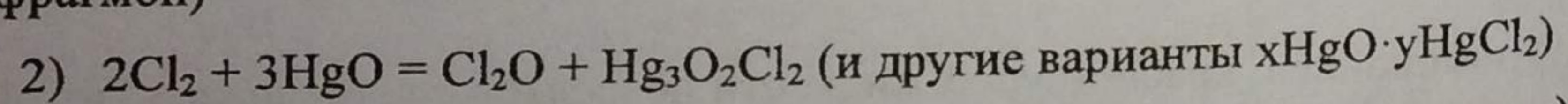
конденсируется при температуре чуть ниже комнатной, а при гидролизе даёт, соответственно, слабую азотистую ( $\text{HNO}_2$ ) и сильную бромоводородную ( $\text{HBr}$ ) кислоты.



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.



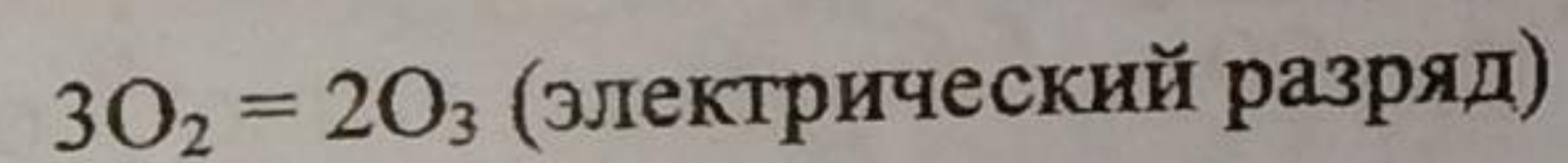
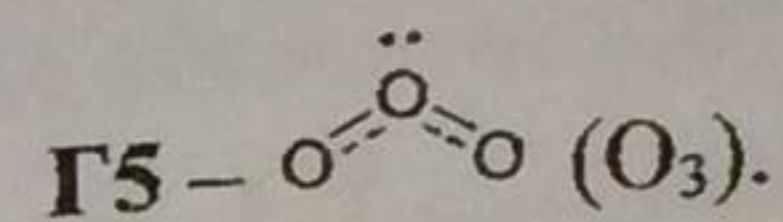
1)  $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$  (электролиз раствора с диафрагмой)



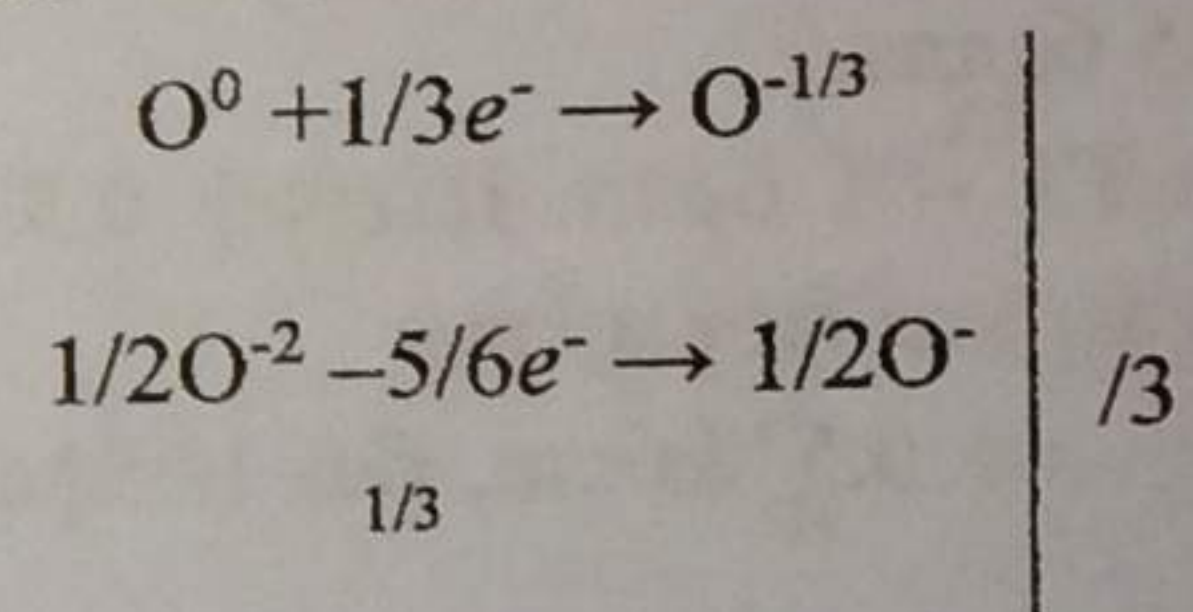
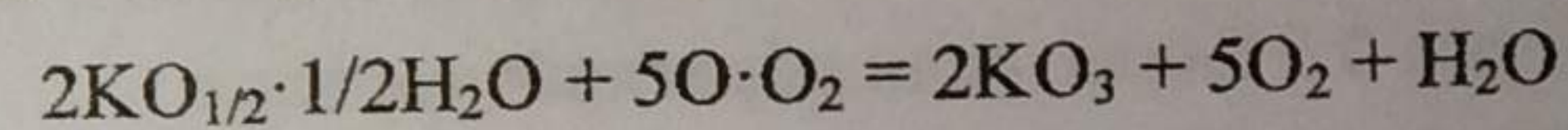
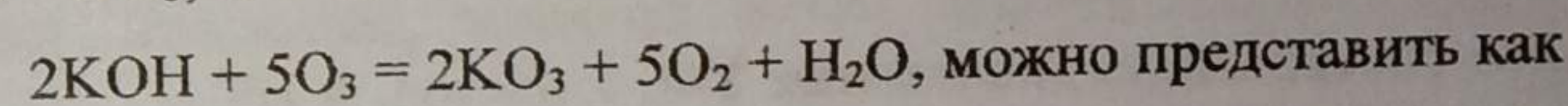
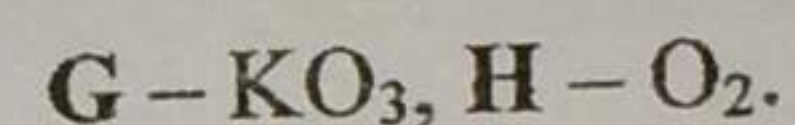
4. Главным образом диоксид хлора  $\text{ClO}_2$  применяют в качестве отбеливающего вещества (например, при производстве бумаги, муки), а также для обеззараживания воды.

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 ( $\text{NO}$  – бесцветный, к тому же был в задаче ранее), является сильным окислителем, а со щелочными металлами образует солеобразные озониды.

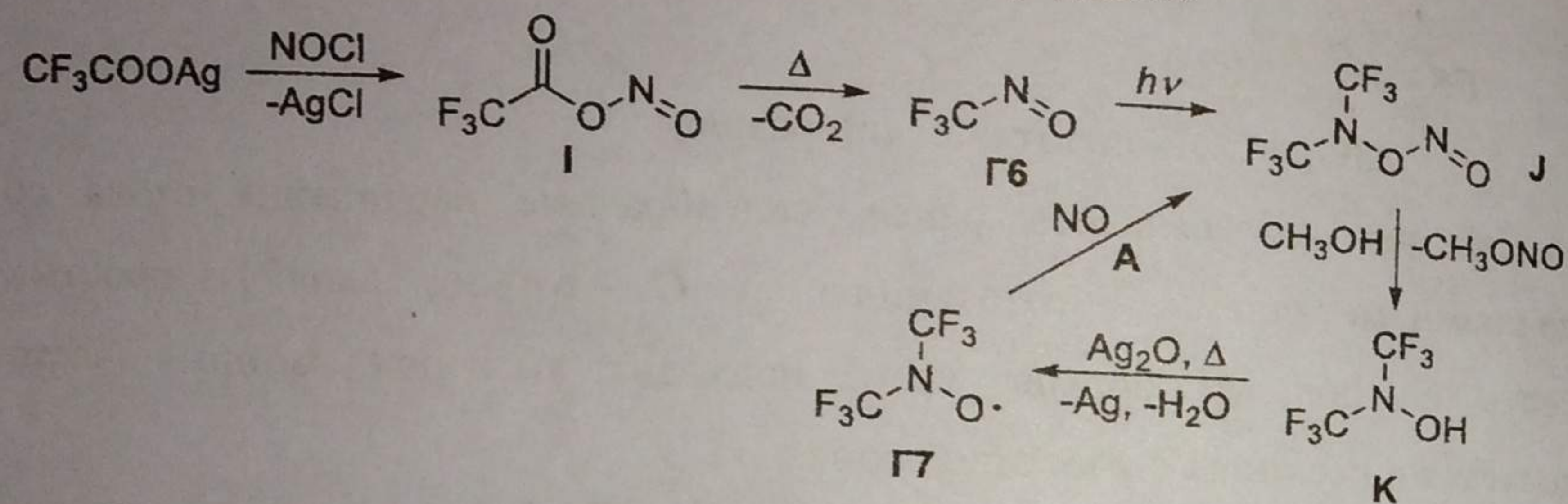


6. Как уже обозначалось ранее, солеобразные соединения озона со щелочными металлами – это озониды, т.е. Г – озонид калия. Из простых веществ на роль Н больше всего подходит кислород, который часто выделяется в реакциях с участием озона.



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  $\text{CF}_3\text{COONO}$  – трифторацетилнитрит I. Его нагревание приводит к потере диоксида углерода и образованию трифторнитрозометана ( $\text{CF}_3\text{NO}$ ) – газа *синего* цвета Г6. По условию К – производное гидроксиламина, следовательно, оно содержит минимум один атом азота, а т.к. оно образуется из J по факту заменой NO-группы на Н, можно предполагать, что К – дизамещённый гидроксиламин  $(\text{CF}_3)_2\text{NOH}$ , а J – продукт димеризации Г6, представляющий собой O-нитрозобис(трифторметил)гидроксиламин  $(\text{CF}_3)_2\text{NONO}$ . Из относительной плотности Г7 по Г6 можно определить молярную массу Г7:  $M(\text{Г7}) = 1.70 \cdot M(\text{Г6}) = 1.697 \cdot 99 = 168 \text{ (г/моль)}$ , что

соответствует формуле  $(CF_3)_2NO$ . Такой формуле может соответствовать лишь радикальная частица, что подтверждается образованием аддукта с NO уже известного состава J. Таким образом, образующийся при окислении K оксидом серебра фиолетовый газ Г7 – это бис(трифторметил)нитроксид, представляющий собой достаточно устойчивый радикал.



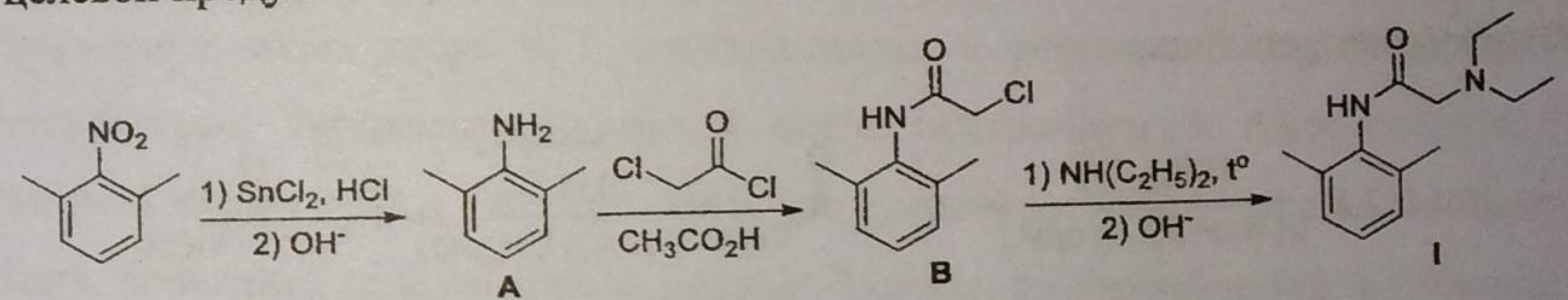
**Система оценивания:**

1. Правильное соответствие диапазонам УФ, 7 цветов, и ИК – 1 балл. Штраф 0.5 балла, если обратный порядок. 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. 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. 4 балла
2. Области применения Г3 – 0.5 балла. 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. 0.5 балла
3. Вещества Г–Н – по 0.5 балла. 1 уравнение реакции с коэффициентами – 0.5 балла. 2 балла
4. Использование метода электронного баланса – 0.5 балла. Структурные формулы I–K, Г6–Г7 – по 1 баллу. Штраф по 0.5 балла, если указана только молекулярная формула. 5 баллов

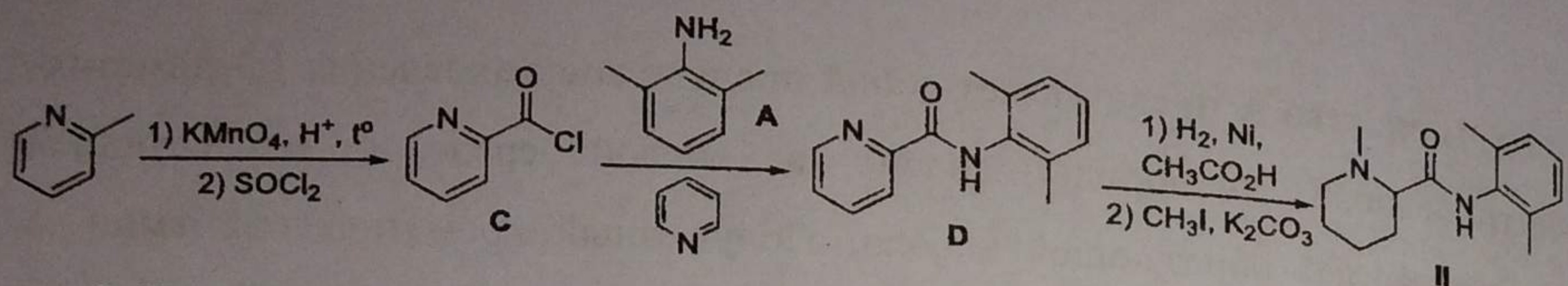
**ИТОГО: 20 баллов**

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

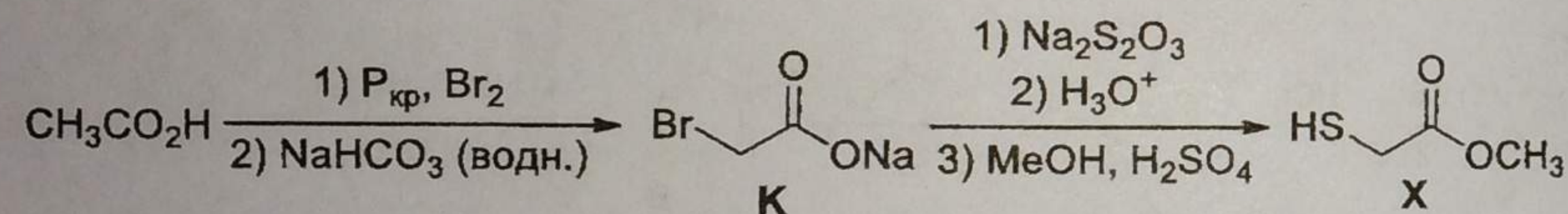
1. Вещество А представляет собой продукт восстановления 1,3-диметил-2-нитробензола дихлоридом олова в кислой среде с последующей нейтрализацией образующейся соли. Полученный ароматический амин А ацилируют хлорангидридом хлоруксусной кислоты с образованием продукта В. Вывод о том, что идет ацилирование, 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 В 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 α-пиколина с образованием α-пиколиновой кислоты, взаимодействие которой с хлористым тионилем приводит к получению хлорангидрида С. Далее С ацилирует замещенный анилин А, 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).

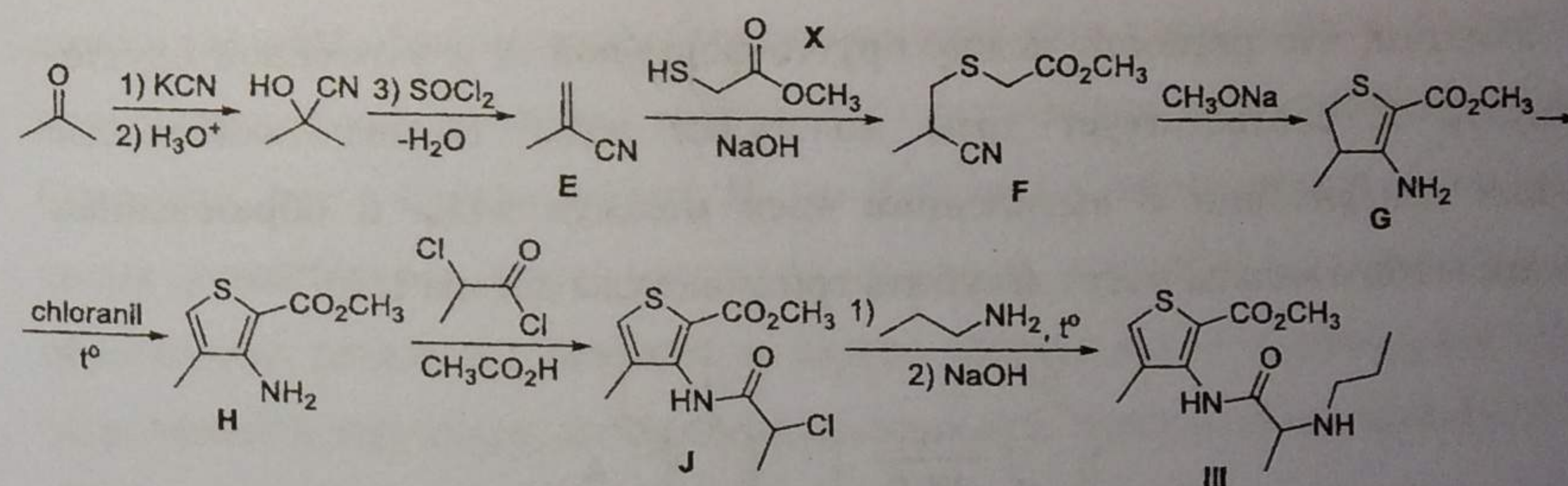


2. Вначале определим строение вещества X. На первой стадии синтеза X происходит бромирование уксусной кислоты в  $\alpha$ -положение (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского). Под действием водного раствора гидрокарбоната натрия полученное вещество превращается в натриевую соль бромуксусной кислоты K. Затем 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

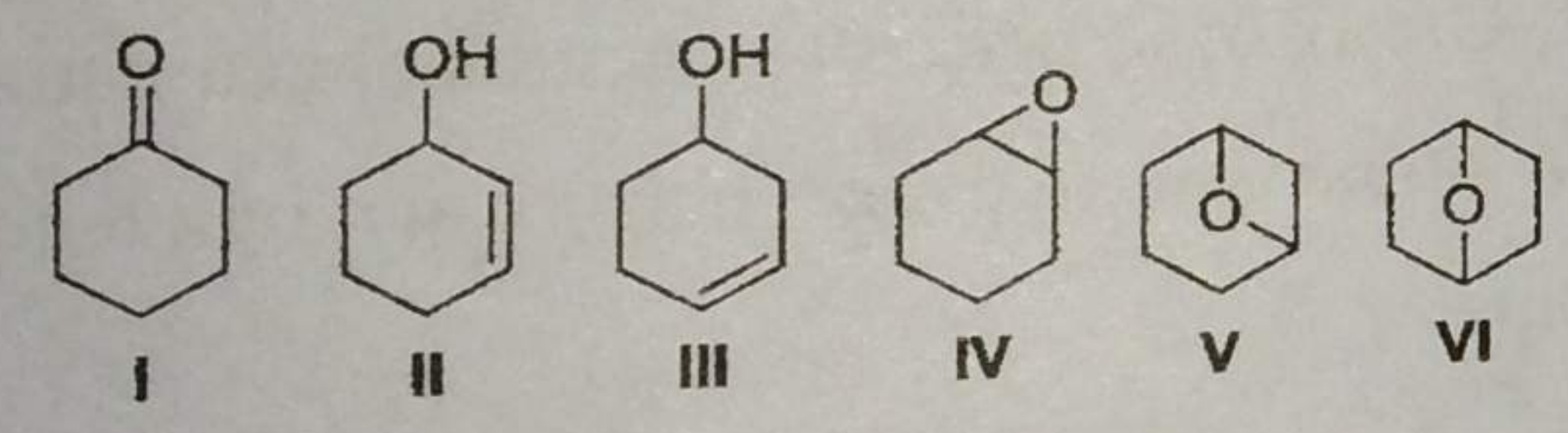
повышение давления, поэтому применять данный препарат для анестезии гипертоников нежелательно. В таких случаях вместо него рекомендовано использовать Скандонест.

**Система оценивания:**

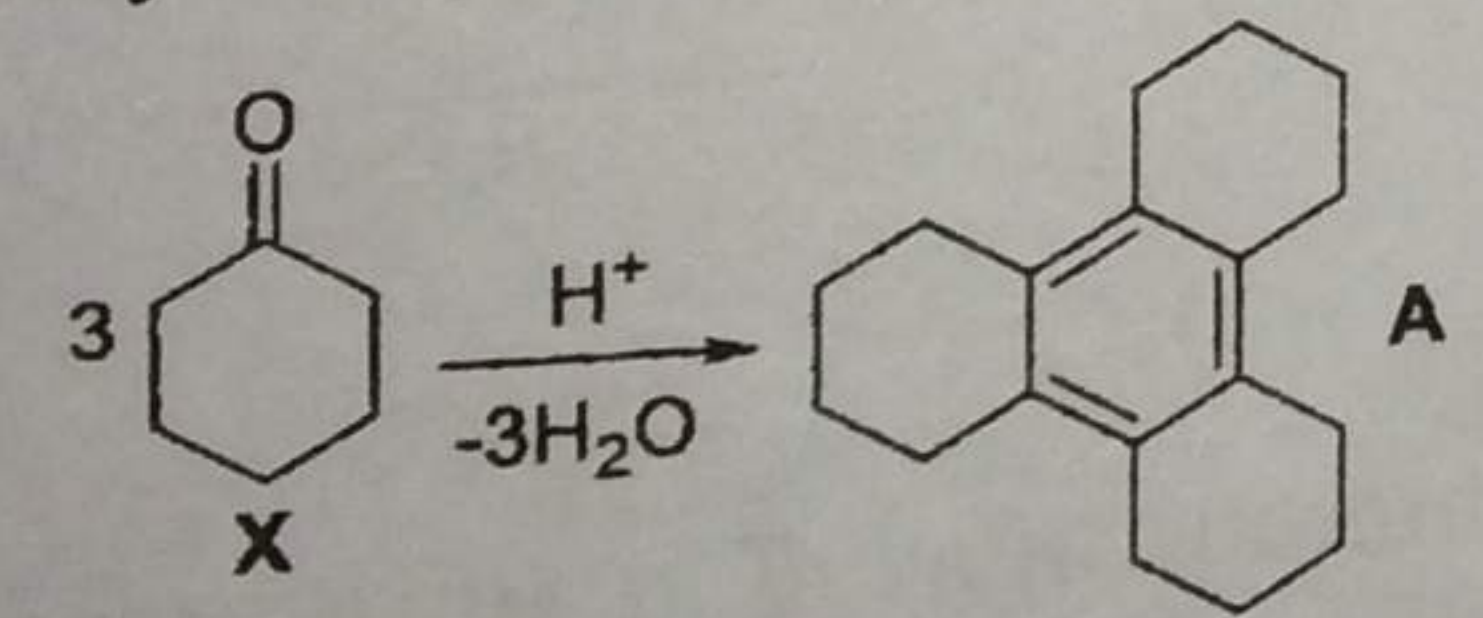
- |  |            |
|--|------------|
| 1. Структурные формулы А – D, I и II – по 1.5 балла                                | 9 баллов   |
| 2. Структурные формулы E – J – по 1.5 балла  | 9.5 баллов |
| Структурные формулы K и X – по 1 баллу   |            |
| 3. Структурная формула E' – 0.5 балла, одна из областей его применения – 0.5 балла | 1 балл     |
| 4. Обоснование – 0.5 балла   | 0.5 балла  |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>  |            |

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

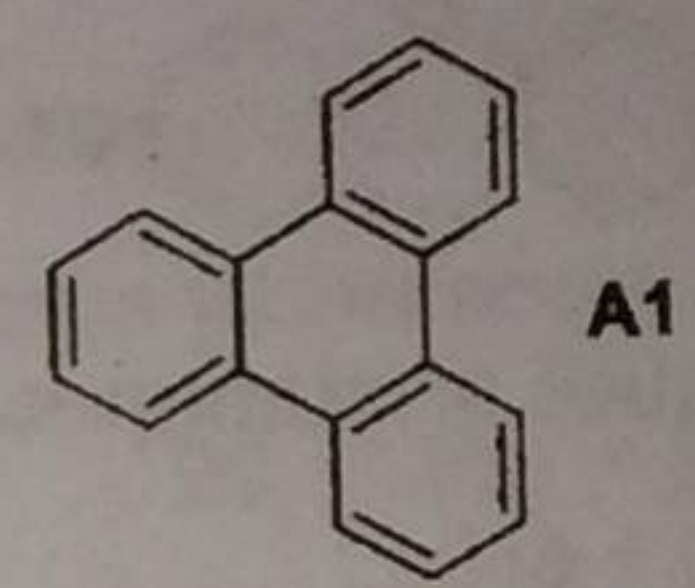
1. По имеющимся данным можно составить несколько возможных структурных формул для X, Y и Z:



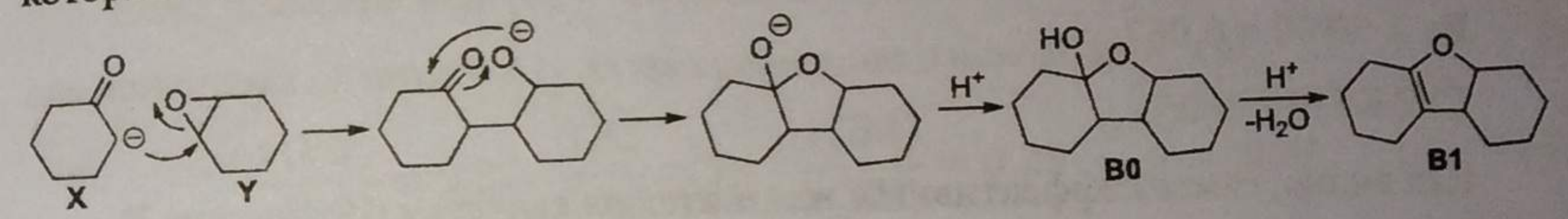
Заметим, что разность между брутто-формулой А и утроенной брутто-формулой X соответствует трем молекулам воды. В последовательные реакции конденсации с выделением трех молекул воды и образованием ароматического кольца могут вступить три молекулы кетона I:



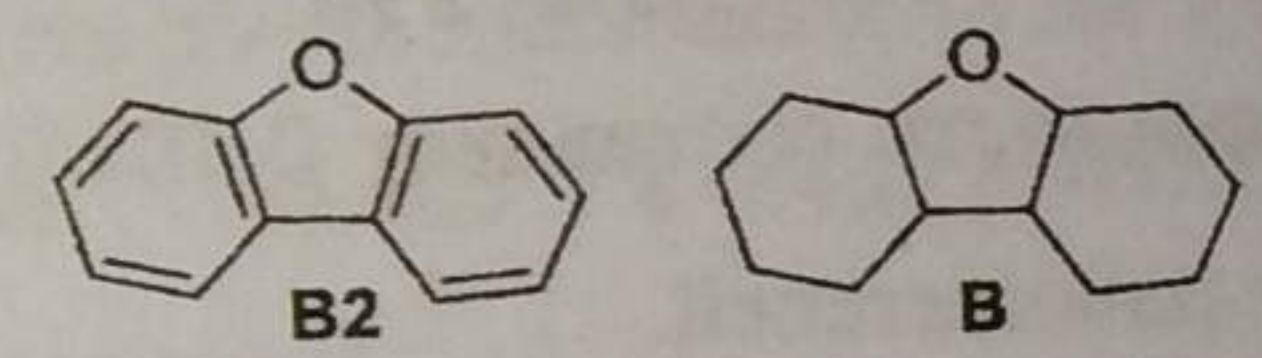
Таким образом, X – циклогексанон. Дегидрирование А приводит к ароматизации всех циклов с образованием трифенилена А1:



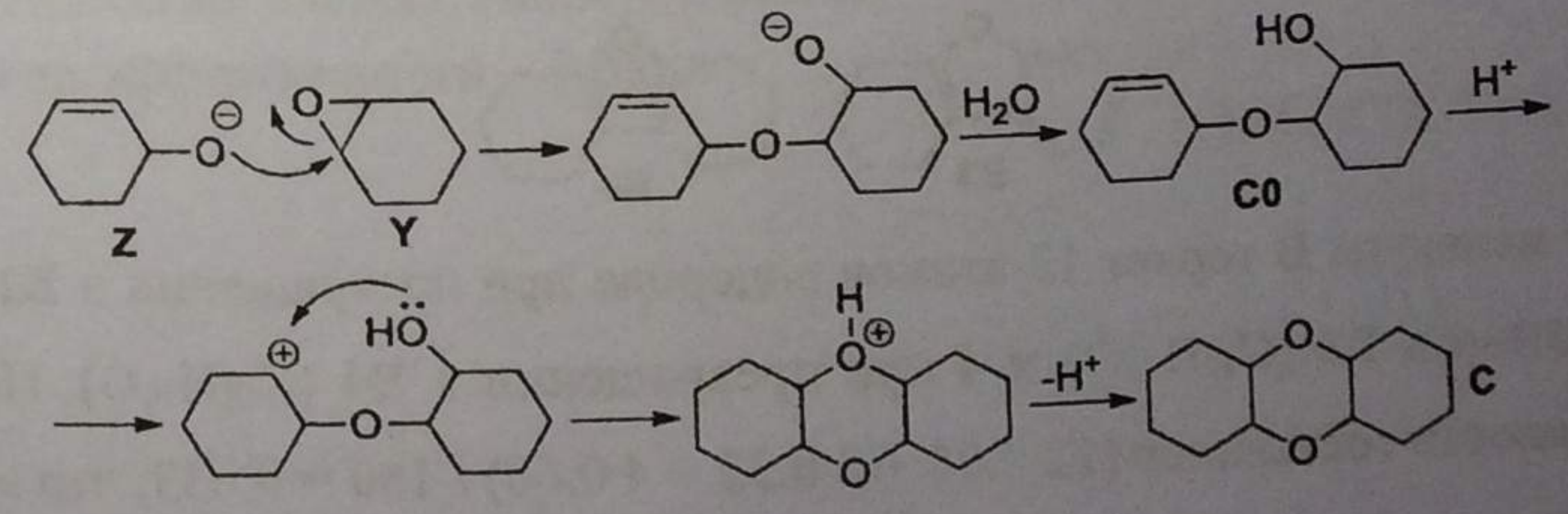
Реакция циклогексанона с эпоксидом IV в присутствии основания приводит к раскрытию эпоксидного цикла вследствие нуклеофильной атаки карбаниона (циклы в соединениях V и VI раскрываются значительно труднее). Продуктом реакции является циклический полуацеталь (B0), который затем отщепляет воду:

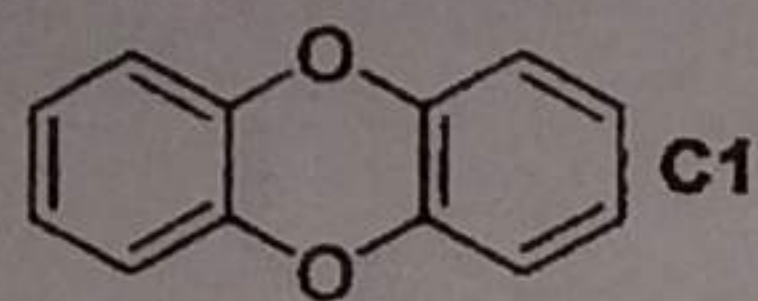


Дегидрирование приводит к образованию дибензофурана B2, гидрирование которого даёт В:

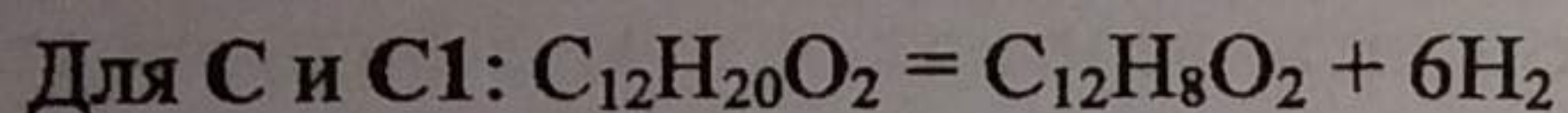
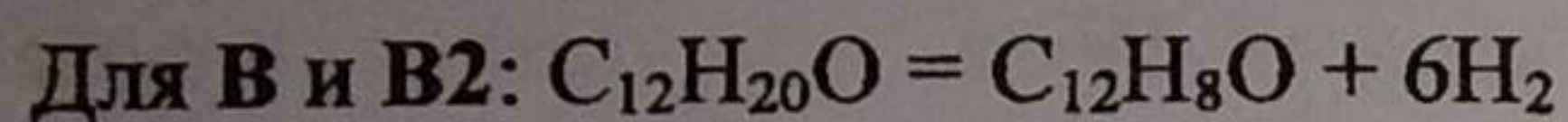
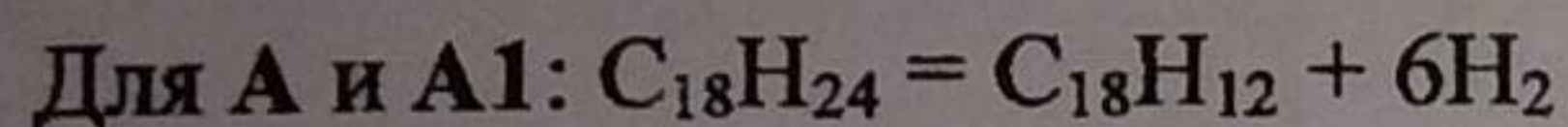


Итак, Y – окись циклогексена (IV). В щелочной среде эпоксидный цикл способен раскрываться и под действием алкоголят-анионов, образующихся из спиртов II и III. Чтобы затем образовалась молекула с тремя циклами, должно произойти присоединение свободного гидроксила по двойной связи. Очевидно, что в случае 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:

А:  $2 \cdot 6 / 240 = 0.050$

В:  $2 \cdot 6 / 180 = 0.067$

С:  $2 \cdot 6 / 196 = 0.061$

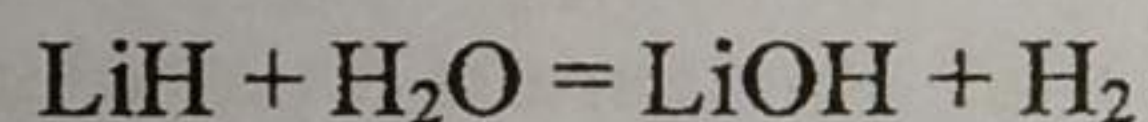
Как видно, самым эффективным накопителем является соединение В.

3. В баллоне при комнатной температуре содержится

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

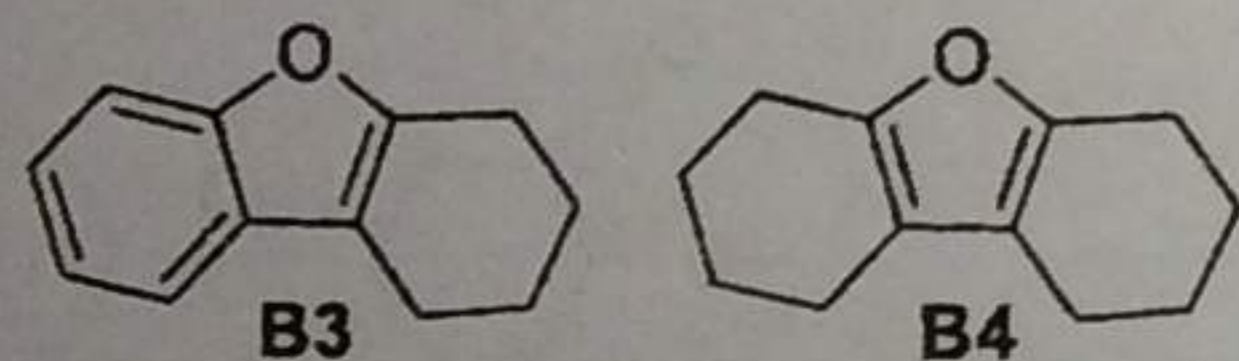
водорода, т.е. эффективность составляет  $0.484/65 = 0.0074$ , что намного ниже, чем у органических накопителей.

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.

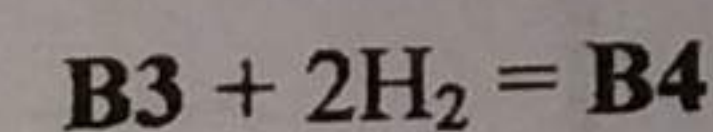
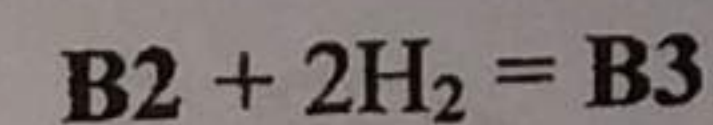
4. Структуры В3 и В4:



5. 1 молекула В теряет 12 атомов водорода при превращении в В2, 8 при превращении в В3 ( $C_{12}H_{12}O$ ) и 4 при превращении в В4 ( $C_{12}H_{16}O$ ). 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 В2.

6. В системе устанавливаются равновесия:



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

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

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

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

Отсюда

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

Смесь будет содержать по 40.5 мольных % В2 и В3 и 19% В4.

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.

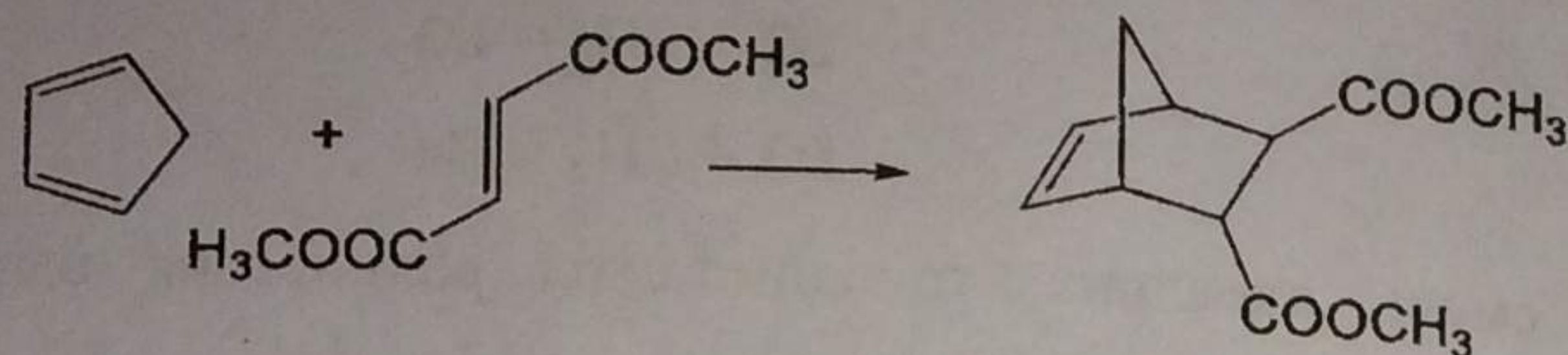
Система оценивания:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Структурные формулы X, Y, Z, A, A1, B, B0, B1, B2, C, C0, C1 – по 0.75 балла   | 9 баллов  |
| 2. Верный ответ с расчетом – 1 балл   | 1 балл    |
| 3. Верный расчет эффективности каждого из накопителей – по 1.5 балла (для гидрида лития засчитывается любой из вариантов) | 3 балла   |
| 4. Структурные формулы В3 и В4 – по 0.75 балла  | 1.5 балла |
| 5. Верный расчет – 1.5 балла  | 1.5 балла |
| 6. Запись констант равновесия – 1 балл<br>Определение состава смеси – 2 балла<br>Расчет эффективности – 1 балл            | 4 балла   |

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:  $cn = 2$ :

$t$ , 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:

$$r_0 = k_{\text{экс}} c_0^x$$

$$r_1 = k_{\text{экс}} c_1^x$$

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

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:**

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

**ИТОГО: 20 баллов**