

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

Андреев М.Н., Арпяр В.В., Архангельская О.В., Беззубов С.И.,
Долженко В.Д., Дроздов А.А., Еремин В.В., Каргов С.И.,
Лебедева О.К., Плодухин А.Ю., Романов А.С., Серяков С.А.,
Трофимов И.А., Трушков И.В., Швед А.М., Эшмаков Р.С.

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

© Центральная методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2018 г.

Оглавление

Девятый класс	4
Решение задачи 9-1 (автор: Серяков С.А.).....	4
Решение задачи 9-2 (автор: Долженко В.Д.).....	6
Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.).....	8
Решение задачи 9-4 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.).....	11
Решение задачи 9-5 (автор: Еремин В.В.).....	13
Десятый класс	15
Решение задачи 10-1 (автор: Эшмаков Р.С.).....	15
Решение задачи 10-2 (автор: Романов А.С.).....	18
Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.).....	21
Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.).....	25
Решение задачи 10-5 (автор: Каргов С.И.).....	27
Одиннадцатый класс	30
Решение задачи 11-1 (авторы: Трофимов И.А., Долженко В.Д.).....	30
Решение задачи 11-2 (автор: Беззубов С.И.).....	34
Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.).....	37
Решение задачи 11-4 (автор: Швед А.М.).....	40
Решение задачи 11-5 (автор: Еремин В.В.).....	44

Девятый класс

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

1. Поскольку нитрат-ион не осаждает ионы металлов из соли **X**, можно предположить, что анион R^{n-} соли **X** дает осадок и с барием ($Ba_nR_2\downarrow$), и с серебром ($Ag_nR\downarrow$). Определим молярную массу M_1 аниона, исходя из того, что количество (моль) осажденного аниона одинаково:

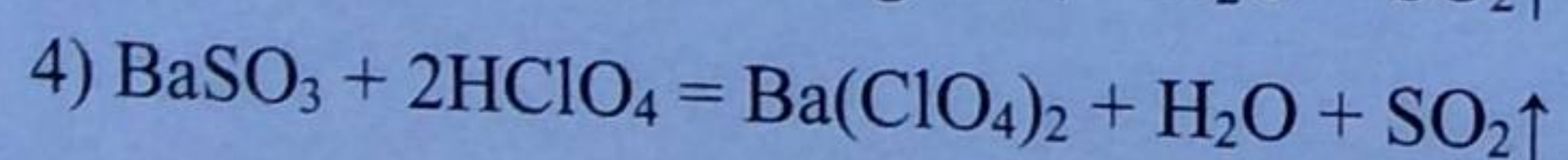
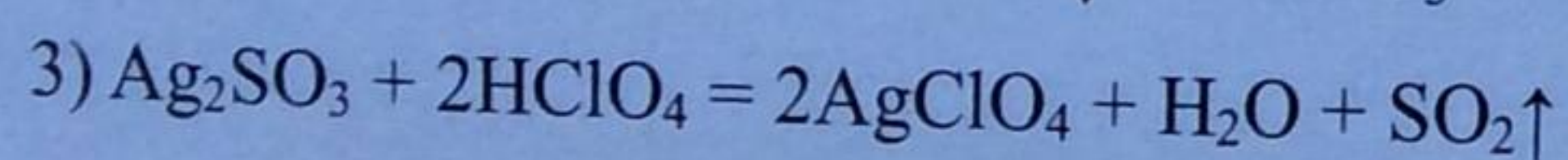
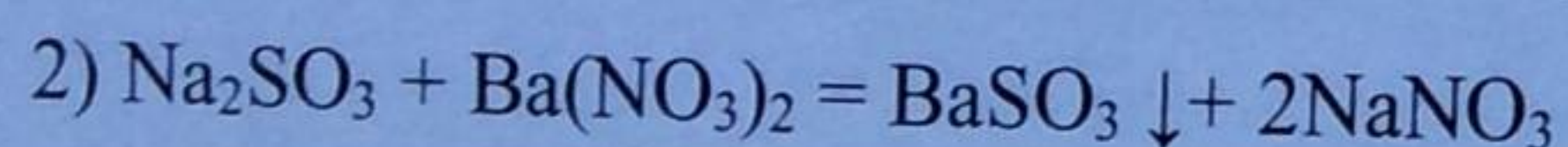
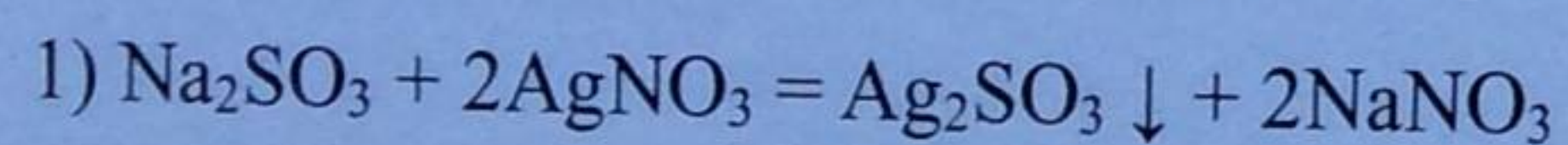
$$v_0(R^{n-}) = 2 \cdot 0.4306 / (137 \cdot n + 2 \cdot M_1) = 0.5873 / (108 \cdot n + M_1)$$

$M_1 = 40.05 \cdot n$, что дает возможные значения молярных масс аниона:

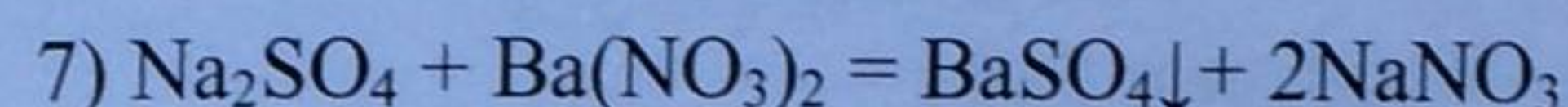
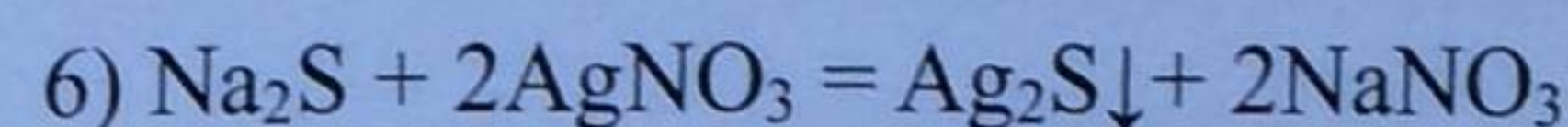
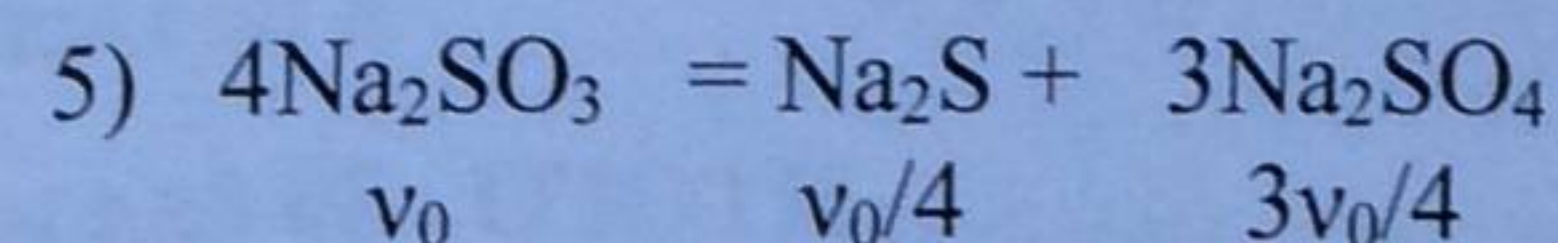
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$M(\text{аниона}), \text{ г/моль}$	40.05	80.1	120.15	160.2

Согласно условию задачи соль присутствует на полках большинства лабораторий и при обработке её кислотой выделяется газ. Также известно, что анион данной соли образует нерастворимые соли с катионами бария и серебра. В большинстве лабораторий могут присутствовать соли из «таблицы растворимости» (см. обложку брошюры), среди которых при обработке соли данного аниона кислотой выделяется газ из S^{2-} ($M = 32$ г/моль, газ H_2S), NO_2^- ($M = 46$ г/моль, газ NO), CO_3^{2-} ($M = 60$ г/моль, газ CO_2), SO_3^{2-} ($M = 80$ г/моль, газ SO_2), $S_2O_3^{2-}$ ($M = 112$ г/моль, газ SO_2). Заключаем, что условию удовлетворяет сульфит-ион SO_3^{2-} ($n = 2$, $M = 80$ г/моль). Количество сульфита серебра, $v_0 = 0.5873 / (108 \cdot 2 + 80) = 1.984 \cdot 10^{-3}$ моль. Определим молярную массу соли **X** и катион, входящий в её состав, не забывая о том, что берется половина навески **X**: $M_x = 0.2500 / 1.984 \cdot 10^{-3} = 126$ г/моль. Хорошо растворимы в воде сульфиты одновалентных катионов. В таком случае на катион приходится $2 \cdot M(Me) = 126 - 80 = 46$ г/моль, что соответствует двум молям натрия $M(Me) = 23$ г/моль. **X** = Na_2SO_3 .

Составим уравнения реакций первой серии опытов:



Прокаливание Na_2SO_3 протекает аналогично разложению бертолетовой соли (без катализатора), неметалл (S^{+4}) диспропорционирует до минимальной (S^{2-}) и максимальной (S^{+6}) степеней окисления, а неизменность массы навески свидетельствует об отсутствии выделения газа:



Из серии опытов 2 следует, что:

Вещества Ag_2S и $BaSO_4$ не растворяются в $HClO_4$. Значит, в опыте 2 остаются нерастворимыми в $HClO_4$ 0.0836 г Ag_2S и 0.2358 г $BaSO_4$

Т.е. часть сульфита натрия не подверглась разложению и $m_1 = m(Ag_2S) + m(Ag_2SO_3)$, а $m_2 = m(BaSO_4) + m(BaSO_3)$

$$v_1(BaSO_4) = 0.2358 / 233 = 1.012 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v_2(Ag_2S) = 0.0836 / 248 = 3.371 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Вычислим степень разложения вещества **X** при прокаливании:

$$\alpha \text{ по } Ag_2S = \frac{v_2}{v_0/4} = \frac{4v_2}{v_0} = \frac{4 \cdot 3,371 \cdot 10^{-4}}{1,984 \cdot 10^{-3}} = 0,68 = 68\%$$

$$\alpha \text{ по } BaSO_4 = \frac{v_1}{3v_0/4} = \frac{4v_1}{3v_0} = \frac{4 \cdot 1,012 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 1,984 \cdot 10^{-3}} = 0,68 = 68\%$$

На основании совпадения результатов вычислений можно сделать вывод, что растворы были достаточно разбавленными и малорастворимый сульфат серебра не осаждался.

3. Осадок, образовавшийся во второй серии опытов под действием $AgNO_3$ содержит $v_0 \cdot (1 - \alpha)$ моль сульфита серебра и 0.0836 г сульфида. $m(Ag_2SO_3) = 1.984 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 0.68) \cdot 296 = 0.188$ г, теперь рассчитаем $m_1 = 0.0836 + 0.188 = 0.2716$ г.

Осадок, полученный действием $Ba(NO_3)_2$ во второй серии опытов содержит $v_0 \cdot (1 - \alpha)$ моль $BaSO_3$ и сульфат бария массой 0.2358 г. $m_2 = 0.2358 + 1.984 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 0.68) \cdot 217 = 0.3736$ г.

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Верная формула X и 7 верных реакций, по 1.5 балла | 12 баллов |
| 2. Степень превращения по данным таблицы | 2 балла |
| 3. Массы m_1 и m_2 , по 3 балла | 6 баллов |

ИТОГО 20 баллов

Решение задачи 9-2 (автор: Долженко В.Д.)

1. Газообразных простых веществ не так много, а находящихся в одной группе только фтор и хлор. Хлор имеет более высокую температуру кипения, значит $X_2 = F_2$, а $Y_2 = Cl_2$.

При взаимодействии F_2 и Cl_2 образуются ClF , ClF_3 и ClF_5 . Состав можно вычислить, воспользовавшись данными о массовой доле хлора в данных соединениях.

$$\text{Для } ClF_n \quad \omega(Cl) = \frac{35.453}{35.453 + 18.998 \cdot n}$$
$$n = \frac{35.453}{18.998} \cdot \frac{1 - \omega(Cl)}{\omega(Cl)} = 1.866 \cdot \frac{1 - \omega(Cl)}{\omega(Cl)}$$

	А	Б	В
$\omega(Cl), \%$	65.11	38.35	27.18
n	1	3	5
	ClF	ClF_3	ClF_5

2. Для получения ClF_5 согласно условию задачи требуются жесткие условия (высокое давление), поэтому можно предположить, что в условиях п.2 образуются ClF и ClF_3 . Судя по температурам кипения веществ, в первой ловушке при самой высокой температуре ($-70^\circ C$) конденсируется ClF_3 , при $-150^\circ C$ ClF .

3. В условии задачи даны потоки и время проведения реакции, что позволяет вычислить массы исходных веществ, вступивших в реакцию. Сначала вычислим молярный объем при $-34^\circ C$:

$$V_M = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \frac{Дж}{\text{моль} \cdot K} \cdot 239K}{101.325 \text{кПа}} = 19.61 \text{ л}$$

Теперь можно вычислить кол-во веществ, вступивших в реакцию:

$$v(Cl_2) = \frac{0.8 \frac{л}{ч}}{19.61 \text{л}} \cdot 8 \text{ч} = 0.326 \text{ моль}$$

$$v(F_2) = \frac{1.2 \frac{л}{ч}}{19.61 \text{л}} \cdot 8 \text{ч} = 0.490 \text{ моль}$$

$$m(ClF) = 19.0 \text{мл} \cdot 1.62 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 30.78 \text{ г};$$

$$v(ClF) = \frac{30.78 \text{ г}}{54.45 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.5653 \text{ моль}$$

$$v(ClF_3) = \frac{4.5 \text{мл} \cdot 1.83 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{92.45 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.0891 \text{ моль}$$

$$v(ClF_3) + v(ClF) = 0.6544 \text{ моль}$$

что в 2 раза больше, чем $v(Cl_2)$.

Избыток фтора составляет:

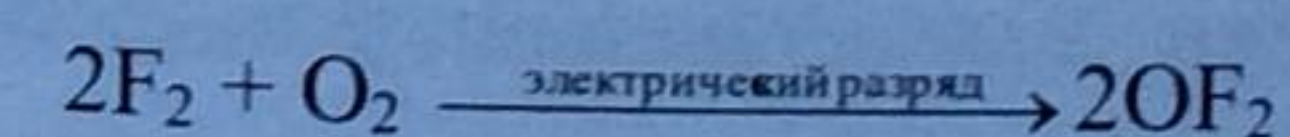
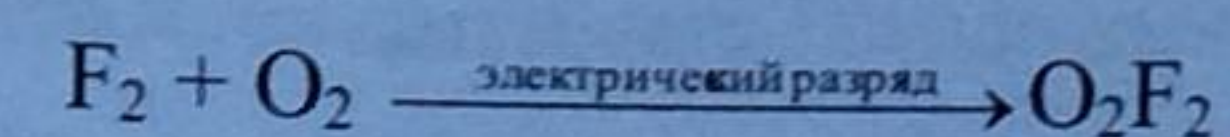
$$v(F_{2(\text{изб})}) = v(F_2) - \frac{1}{2}(v(ClF) + 3 \cdot v(ClF_3)) =$$
$$= 0.490 - \frac{1}{2}(0.5653 + 3 \cdot 0.0891) = 0.0737 \text{ моль}$$

$$m(F_{2(\text{изб})}) = v(F_{2(\text{изб})}) \cdot M(F_2) = 2.80 \text{ г}$$

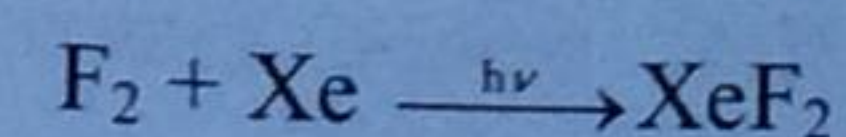
То, что фтор находится в избытке, можно понять из температуры третьей ловушки, т.к. только для конденсации фтора требуется столь низкая температура.

Воздух состоит из двух основных компонентов: азота и кислорода. Кроме того, в воздухе содержатся инертные газы, углекислый газ. При указанных условиях углекислый газ – твердое вещество.

Фтор реагирует с кислородом в тлеющем разряде:

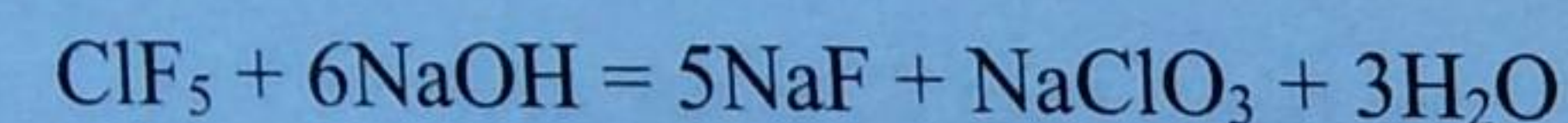
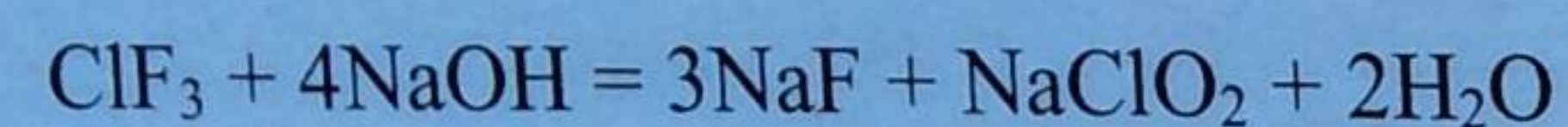
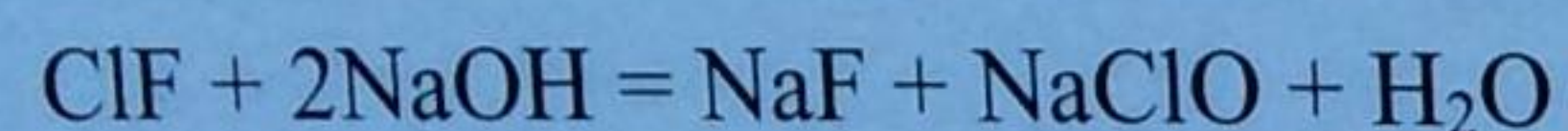


Кроме этого, фтор реагирует с ксеноном под действием УФ света:



4. Избыток F_2 можно отогнать в вакууме, т.к. у него гораздо более низкая температура кипения.

5. При реакции с гидроксидом натрия образуются фторид натрия и натриевая соль соответствующей кислоты хлора:



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Каждое из веществ X_2 , Y_2 , A , B и V по 2 балла | 10 баллов |
| 2. Верное определение каждого из веществ по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Верное указание на F_2 – 1 балл
Расчет массы фтора – 2 балла
Любое из приведенных уравнений – 1 балл | 4 балла |
| 4. Очистка ClF_5 от F_2 | 1 балл |
| 5. Уравнения реакций фторидов хлора с щелочью | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

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

Вещество X впервые получено в 2013 году под давлением 150 000 атмосфер и при температуре около 2000 °C¹.

1. Определим молярные массы веществ $M = 22.4 \cdot \rho$:

Продукт гидролиза	X_1	Y_1	Z_1
M , г/моль	15.99	26.01	40.01

По условию, при гидролизе образуется нерастворимое в воде и щелочах вещество (вероятно гидроксид металла) и различные газообразные вещества. Для определенности предположим, что B – металл, A – неметалл. Тогда в результате гидролиза анион, состоящий только из атомов A превращается в газообразное вещество, состоящее из атомов A и водорода. Вещество X_1 не может содержать больше 1 атома A , поскольку элементы, способные проявлять отрицательную степень окисления в соединениях с водородом имеют $M > 8$ г/моль. Поэтому $M(A) = 16 - 1 \cdot n$, где n – валентность элемента A

¹ Kurakevych O.O., Strobel T.A., Kim D.Y. and Cody G.D., *Synthesis of Mg₂C: A Magnesium Methanide* // Angew. Comm. Int. Ed., 2013, V. 52, pp.8930-8933, doi: 10.1002/anie.201303463.

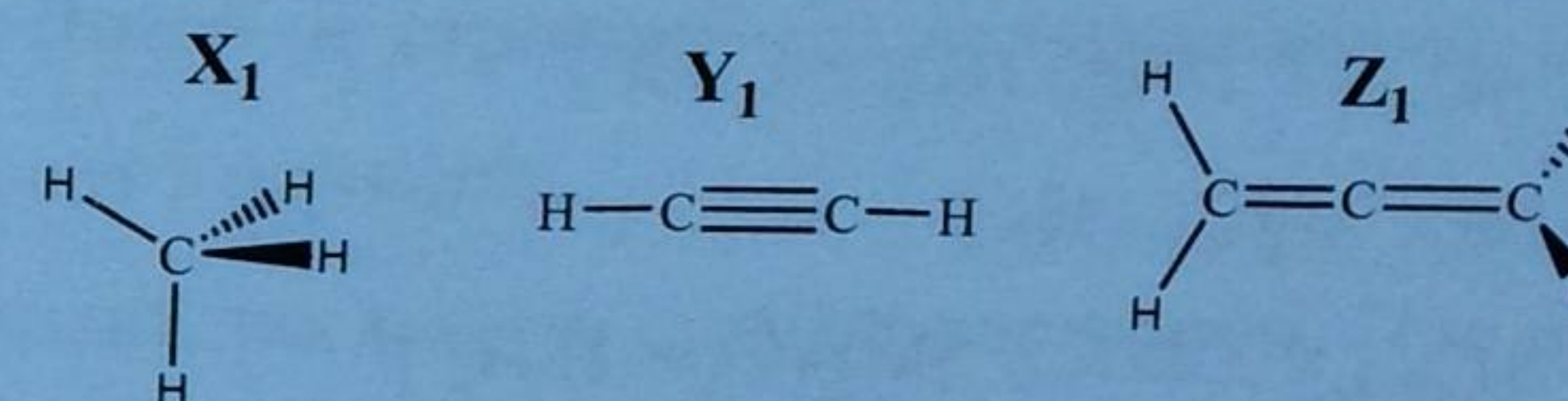
в соединении. $n = 2$ дает $M = 14$ (азот), что не подходит по валентности, поэтому $n = 4$, $M = 12$ (A – углерод) и $X_1 = \text{CH}_4$ – метан. Следовательно, Y_1 , Z_1 и Z_2 – углеводороды.

Пусть $Y_1 = C_pH_q$, откуда из $12p + 1q = 26$ находим $p = 2$, $q = 2$. $Y_1 = \text{C}_2\text{H}_2$ ацетилен, $Z_1 = C_mH_n$, откуда $12m + 1n = 40$, находим $m = 3$, $n = 4$. Состав $Z_1 = \text{C}_3\text{H}_4$, равноценность связей $B-A$ возможна в том случае, если в продукте гидролиза все атомы H равноценны $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 - Z_1$.

Состав $Z_2 = C_xH_y$ определим из пропорции

$$C : H = \frac{wC}{12} : \frac{wH}{1} = \frac{(100\% - 16.67\%)}{12} : \frac{16.67\%}{1} = 6.944 : 16.67 = 1 : 2.4 = 5 : 12 \Rightarrow$$

$Z_2 = \text{C}_5\text{H}_{12}$. Структурные формулы веществ:

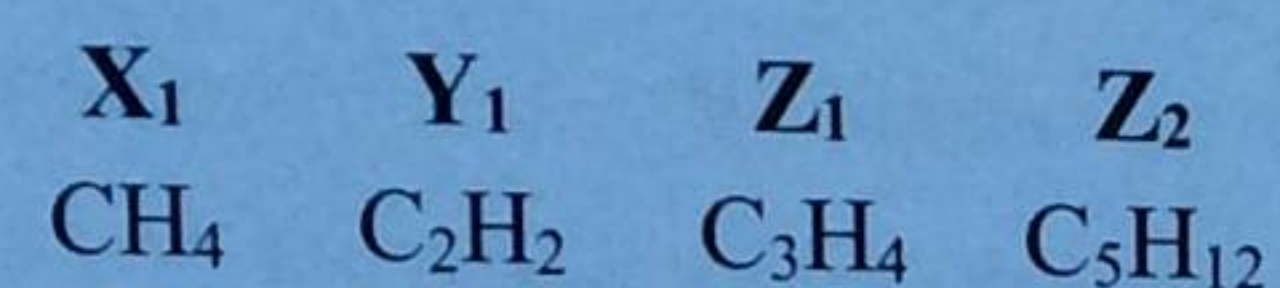
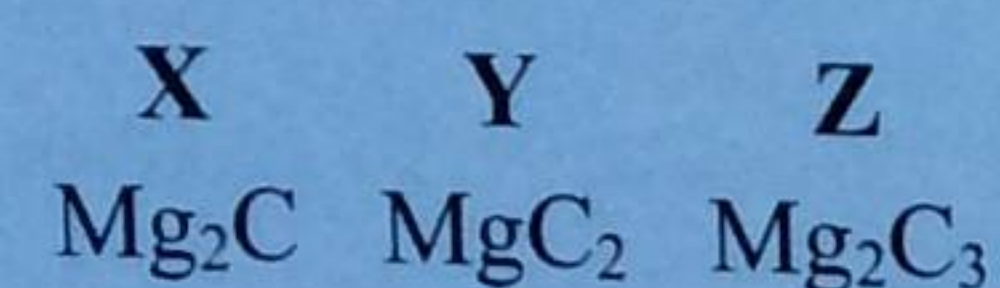


2. Неизменность степени окисления атомов A при гидролизе свидетельствует, о том, что валентность аниона в составе исходных веществ совпадает с числом атомов водорода в соответствующем продукте гидролиза. X_1 образовался из аниона C^{4-} , Y_1 из C_2^{2-} , а Z_1 из C_3^{4-} .

Определим вещество, в составе которого массовые доли элементов одинаковы. Поскольку B принадлежит к главной подгруппе, то состав вещества X : $B_4^{a+}(C^{4-})_a$, предположим что массовые доли одинаковы именно в составе этого вещества, тогда $M(B) = 12a/4 = 3a$ г/моль (где a - заряд катиона металла). Бериллий (9 г/моль, $a = 3$) не бывает трехвалентным, других вариантов состава нет. Рассмотрим вещество Y : $B_2^{a+}(C_2^{2-})_a$, тогда $M(B) = 12 \cdot 2a/2 = 12a$ г/моль. Подходит магний (24 г/моль, $a = 2$) и титан (48 г/моль, $a = 4$), последний исключаем, т.к. по условию A и B являются элементами главных подгрупп. Проверим также вещество Z : $B_4^{a+}(C_3^{4-})_a$ на равенство массовых долей: $M(B) = 12 \cdot 3a/4 = 9a$ г/моль. По валентности подходит алюминий (27 г/моль, $a = 3$), но он не подходит по условию, т. к. при его гидролизе следует ожидать образования гидроксида алюминия, который

растворим в щелочах. Таким образом, речь идет о соединениях магния (В).

Итого:



Уравнения реакций:

- 1) $2\text{Mg} + \text{C} = \text{Mg}_2\text{C}$
- 2) $\text{Mg}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4 \uparrow$
- 3) $\text{MgC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$
- 4) $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_3\text{H}_4 \uparrow$
- 5) $\text{Mg} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{MgC}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
- 6) $10\text{Mg} + 3\text{C}_5\text{H}_{12} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 5\text{Mg}_2\text{C}_3 + 18\text{H}_2 \uparrow$
- 7) $2\text{MgC}_2 = \text{Mg}_2\text{C}_3 + \text{C}$

3. Составим уравнения взаимодействия веществ с серной кислотой, взятой в избытке по условию:

- 8) $\text{Mg}_2\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MgSO}_4 + \text{CH}_4 \uparrow$
- 9) $\text{MgC}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$
- 10) $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MgSO}_4 + \text{C}_3\text{H}_4 \uparrow$

Количество вещества MgC_2 в навеске массой 1.00 г:

$$v(\text{MgC}_2) = 1/48 = 0.0208 \text{ моль.}$$

Масса кислоты, оставшейся в растворе после завершения реакции 9:

$$m_{\text{ост}} = (0.1m - 98v) = 2.09 \text{ г}$$

Масса раствора после завершения реакций $m_{\text{р-р к}} = m + v_k \cdot (M_{\text{в-ва к}} - M_{\text{газа к}})$:

$$m_{\text{р-р 2}} = m + (48 - 26) \cdot v = 41.8 \text{ г};$$

Массовая доля кислоты в растворе, $w_k = m_{\text{ост}}/m_{\text{р-р к}}$:

$$w = 2.09/41.8 = \underline{0.05 \text{ (или 5\%)}};$$

Система оценивания:

1. Вещества $\mathbf{X}_1, \mathbf{Y}_1, \mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2$ по 1 баллу
Структурные формулы веществ $\mathbf{X}_1, \mathbf{Y}_1, \mathbf{Z}_1$ по 1 баллу 7 баллов
2. Вещества $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$ по 1 баллу
7 уравнений реакций по 1 баллу 10 баллов
3. 3 уравнения реакций, по 0.5 балла
Расчет массовой доли кислоты – 1.5 балла 3 балла

ИТОГО: 20 баллов

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

1. Судя по окраске пламени, можно предположить, что вещества \mathbf{X}_3 и \mathbf{X}_4 , а также \mathbf{X}_1 содержат кальций, для которого характерна кирпично-красная окраска пламени. Литий и стронций также окрашивают пламя в красные цвета. Рассмотрим все 3 варианта.

Литий не подходит, так как его сульфат растворим. При реакции \mathbf{X}_3 и \mathbf{X}_4 с серной кислотой в осадок (\mathbf{X}_5) может выпадать двуводный сульфат кальция или сульфат стронция.

Если предположить, что $v(\mathbf{Y}) = v(\mathbf{X}_5)$, то $v(\mathbf{Y}) = 0.2926/22.4 = 0.01306$ моль, $M(\mathbf{X}_5) = 2.249/0.01306 = 172.2$ г/моль, что соответствует дигидрату сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Другие мольные отношения \mathbf{Y} и \mathbf{X}_5 не позволяют получить разумный ответ. Таким образом, \mathbf{X} – это кальций.

Найдем молярную массу вещества \mathbf{X}_3 . Предполагая, что $v(\mathbf{Y}) = v(\mathbf{X}_3)$

$$M(\mathbf{X}_3) = 1/0.01306 = 76.57 \text{ г/моль}$$

В опытах 1 и 3 не выделяется газообразных продуктов, т.е. реагируют твердые вещества \mathbf{X}_1 и \mathbf{X}_2 между собой. В опытах 2 и 4 кальций (\mathbf{X}) реагирует с \mathbf{X}_1 и газом \mathbf{Y} , т.к. его давление в ходе реакции уменьшается.

Вычислим кол-во вещества \mathbf{Y} , вступившего в реакцию во втором опыте:

$$v(\mathbf{Y})_1 = pV/RT = \frac{17.06 \cdot 101.325 \cdot 0.1}{8.314 \cdot 297} = 0.0700 \text{ моль}$$

$$v(\mathbf{Y})_2 = pV/RT = \frac{14.87 \cdot 101.325 \cdot 0.1}{8.314 \cdot 297} = 0.0610 \text{ моль}$$

$$v(\mathbf{Y})_2 - v(\mathbf{Y})_1 = 0.0090 \text{ моль}$$

$$v(\text{Ca}) = \frac{0.360}{40.078} = 0.0090 \text{ моль},$$

т. е. Y и Ca реагируют в мольном отношении 1:1. Если предположить, что X₂ также используется 0.0090 моль, то его молярная масса $M(\text{X}_2) = 1/0.009 \approx 111 \text{ г/моль}$, что соответствует хлориду кальция CaCl₂, который используется в качестве осушителя. Таким образом в состав X₃ входят кальций, хлор и элемент, образующий газ Y. $M_r(\text{X}_3) - M_r(\text{Ca}) - M_r(\text{Cl}) = 76.57 - 35.453 - 40.078 \approx 1$, т. е. газ Y – это водород H₂.

Вещество X₁ должно содержать кальций и водород, т. е. это гидрид кальция CaH₂.

В третьем опыте, используя массы реагирующих веществ, определяем мольное отношение $\text{CaCl}_2 : \text{CaH}_2 = \frac{1}{111.33} : \frac{2.27}{42.094} = 1 : 6$, в условии сказано, что все реакции проходят количественно, тогда X₄ – это соединение состава CaCl₂·6CaH₂ или Ca₇H₁₂Cl₂².

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{CaCl}_2 + \text{CaH}_2 = 2\text{CaHCl}$
 - 2) $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} + \text{H}_2 = 2\text{CaHCl}$
 - 3) $\text{CaCl}_2 + 6\text{CaH}_2 = \text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$
 - 4) $\text{CaCl}_2 + 6\text{Ca} + 6\text{H}_2 = \text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$
 - 5) $\text{CaHCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}_2$
 - 6) $\text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O} = 7\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} + 12\text{H}_2$
2. CaSO₄·2H₂O встречается в природе в виде минерала – *гипса* или *селенита*.
3. В узлах кристаллической решетки гидрид-хлоридов кальция находятся катионы кальция (Ca²⁺), гидрид (H⁻) и хлорид-анионы (Cl⁻).

² Reckeweg O., DiSalvo F. J. *New Calcium Hydride Halides with Familiar Structures. Syntheses and Crystal Structures of Ca₇H₁₂Cl₂ and Ca₂H₃Br* // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2010. – Bd. 65. – №. 4. – SS. 493-498.

Итого:

X	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y
Ca	CaCl ₂	CaH ₂	CaHCl	Ca ₇ H ₁₂ Cl ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	H ₂

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Определение X, X ₃ , Y по 2 балла,
Определение X ₁ , X ₂ , X ₄ , X ₅ по 1.5 балла | 12 баллов |
| 2. Уравнения реакций 6 шт. по 1 баллу | 6 баллов |
| 3. Название минерала | 1 балл |
| 4. Строение кристаллов X ₃ и X ₄ | 1 балл |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-5 (автор: Еремин В.В.)

1. Найдём молярный объем и молярную массу А. Один моль содержит $N_A/4$ кубических элементарных ячеек с длиной ребра 0.567 нм. Молярный объем:

$$V_m(\text{A}) = (0.567 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} / 4 = 27.4 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Молярная масса:

$$M(\text{A}) = \rho \cdot V_m = 1.02 \cdot 27.4 = 28 \text{ г/моль}.$$

Из условия следует, что В – простое вещество, так как все связи в нем одинаковы, следовательно А – тоже простое вещество. Молярную массу 28 г/моль имеет единственное простое вещество – N₂.

А – N₂, В – N.

2. $V_m(\text{B}) = (0.345 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} / 4 = 6.18 \text{ см}^3/\text{моль}.$

$$\rho(\text{B}) = M / V_m = 14 / 6.18 = 2.27 \text{ г/см}^3.$$

Уравнение реакции: $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$.

Из двух молей N объемом $2 \cdot 6.18 = 12.36 \text{ см}^3$ образуется один моль N₂ объемом (при н. у.) 22.4 л. Объем увеличивается в $22400 / 12.36 = 1810$ раз.

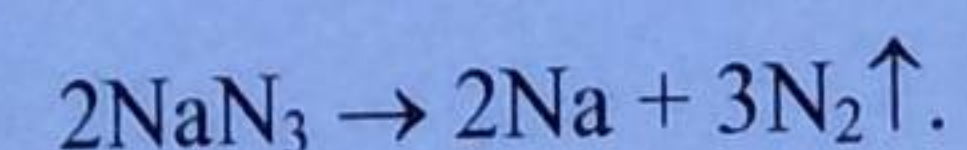
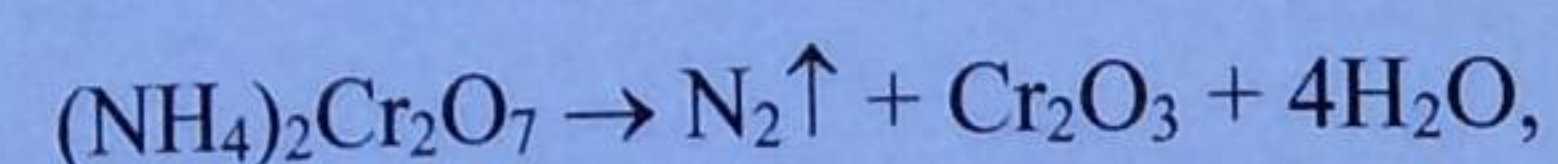
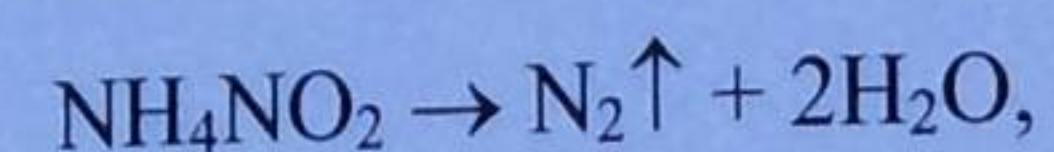
3. Азот трёхвалентен, поэтому в 2 молях твёрдого N имеется 3 моля связей N–N. Найдём теплоту реакции $2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$:

$$Q = E(\text{N}\equiv\text{N}) - 3E(\text{N}-\text{N}) = 945 - 3 \cdot 160 = 465 \text{ кДж}.$$

Из 1 грамма N выделяется $465 / 28 = 16.6 \text{ кДж}$ энергии.

При испарении твёрдого N_2 разрываются все межмолекулярные связи, но новых связей не образуется, энергия только потребляется, процесс – эндотермический.

4. Азот можно получить разложением солей аммония или азидов:



Система оценивания:

1. Молярный объем **A** – 2 балла, молярная масса **A** – 1 балл. Формулы **A** и **B** – по 1 баллу. (Формулы **A** и **B** без расчётов – 0 баллов.) **5 баллов**
2. Молярный объем **B** – 2 балла, плотность – 1 балл, отношение объёмов – 2 балла. **5 баллов**
3. Правильное число разрываемых связей в **N** – 2 балла, расчёт теплоты на 1 моль – 2 балла, расчёт теплоты на 1 г – 1 балл. Эндотермичность испарения с обоснованием – 2 балла, ответ «нет» без обоснования – 0 баллов. **7 баллов**
4. Каждое уравнение – по 1 баллу. **3 балла**

ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Эшмаков Р.С.)

1. В начале задачи дано прозрачное указание на соответствие **A** малахиту, которому обыкновенно приписывают известную формулу $(CuOH)_2CO_3$. Если указание на «Малахитовую шкатулку» П. П. Бажова в условии не помогло определить металл с первых строк, то можно воспользоваться расчётом по массовой доле кислорода в **B**.

$$w(O) = \frac{n \cdot M_r(O)}{2M_r(M) + n \cdot M_r(O)} \Rightarrow M_r(M) = \frac{n \cdot M_r(O)}{2} \left(\frac{1}{w(O)} - 1 \right)$$

n	M (M), г/моль	n	M (M), г/моль
1	31.78	5	158.90 (Tb)
2	63.56 (Cu)	6	190.68 (Os)
3	95.34 (Mo)	7	222.45
4	127.12	8	254.23

Под описание подходит только оксид меди CuO , т. к. для **Mo** и **Os** степени окисления +3 и +5 не подходят, а тербий на воздухе не образует диоксида, кроме того все эти металлы являются достаточно редкими и рассеянными, и не могут образовывать минералов, являющихся поделочными камнями. Значит, **B** – CuO .

Теперь, пользуясь известным соотношением масс **A** и **B**, подтвердим состав **A**, полагая его формулу соответствующей известной $(CuOH)_2CO_3$:

$$M((CuOH)_2CO_3)/M(CuO) = 221.11/79.545 = 278. \text{ – состав A подтвержден.}$$

При растворении оксида меди (II) в разбавленной соляной кислоте образуется хлорид меди (II) $CuCl_2$ (**Г**), который в водном растворе имеет голубую окраску, благодаря образованию аквакомплекса меди (II).

При растворении солей или оксида меди (II) в концентрированных галогеноводородных кислотах могут образоваться тетраэдрические комплексы состава $H_2[Cu(Hal)_4]$ или октаэдрические $H_2[CuHal_4(H_2O)_2]$ – в зависимости от природы галогенид-иона и его концентрации. При наличии катиона щелочного металла в растворе можно выделить из раствора соответствующие комплексные соли. Рассчитаем состав соли **Д** по массовой доле калия в ней.

Из схемы реакций (получение Д из Г) следует, что в Д есть калий, вода, медь и хлорид-анион (других в системе нет), т. е. состав Д может быть выражен формулой $K_xCuCl_{2+x} \cdot nH_2O$.

$$w(K) = \frac{x \cdot M_r(K)}{M_r(D)} = \frac{x \cdot 39.098}{x \cdot 39.098 + 63.546 + (2+x) \cdot 35.543 + n \cdot 18.015} =$$

$$= \frac{x \cdot 39.098}{x \cdot 74.641 + 134.632 + n \cdot 18.015} = 0.2444$$

$$32.904 + n \cdot 4.403 = x \cdot 20.856$$

$$x = 1.578 + n \cdot 0.211$$

Целые значения достигаются при $n=2$ $x=2$, тогда состав соли Д – $K_2[CuCl_4(H_2O)_2]$.

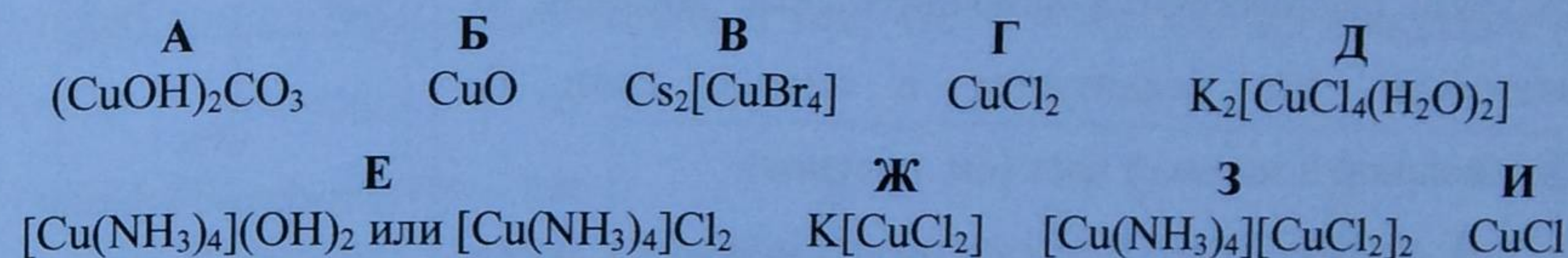
Образование соли В происходит в схожих условиях, только источником меди служит её оксид, лигандом является бромид-ион, а в качестве катиона используется цезий. Также известно, что воды в составе нет. Состав соли В – $Cs_2[CuBr_4]^3$.

При выдерживании Д над медью без доступа воздуха происходит сопропорционирование с образованием хлоридного комплекса меди (I), по аналогии с соединениями серебра (I) для меди (I) характерно к. ч. = 2 $Ж = K[CuCl_2]$. При разбавлении раствора, концентрация хлорид-ионов снижается, комплекс разрушается и выпадет осадок И = $CuCl$.

Соли меди (II) реагируют с растворами аммиака с образованием квадратных комплексов состава $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, т.к. речь идет о растворе, то для написания уравнения реакции в качестве анионов можно выбирать OH^- или Cl^- . $Е = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ или $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$.

Реакция синтеза З из Ж и Е с точки зрения химии – это обыкновенная реакция обмена координационными сферами между $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ и $K[CuCl_2]$, которая при избыточной концентрации ионов аммония и хлорида (в синтезе используется NH_4Cl) приводит к осаждению из раствора при

охлаждении соли состава $[Cu(NH_3)_4][CuCl_2]_2$. Её состав можно подтвердить, используя массовую доли меди: $\omega(Cu) = \frac{63.546 \cdot 3}{400.934} = 0.4755$, что согласуется с данными задачи.



Уравнения реакций:

1. $(CuOH)_2CO_3 = 2 CuO + CO_2 + H_2O$
 2. $CuO + 2 HBr + 2 CsBr = Cs_2[CuBr_4] + H_2O$
 3. $CuO + 2 HCl = CuCl_2 + H_2O$
 4. $CuCl_2 + 2 KCl + 2 H_2O = K_2[CuCl_4(H_2O)_2]$
 5. $K_2[CuCl_4(H_2O)_2] + Cu = 2 K[CuCl_2] + 2H_2O$
 6. $K[CuCl_2] = KCl + CuCl \downarrow$
 7. $CuCl_2 + 6 NH_3 + 2 H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 2 NH_4Cl$
 8. $2 K[CuCl_2] + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 = [Cu(NH_3)_4][CuCl_2]_2 + 2 KOH$
2. Если к растворам солей меди (II) добавлять иодид калия, то будет протекать окислительно-восстановительная реакция:
- $$2 CuCl_2 + 4 KI = 2 CuI \downarrow + 4 KCl + I_2$$
- или $2 CuCl_2 + 5 KI = 2 CuI \downarrow + 4 KCl + KI_3$
- А в избытке KI выпадающий в осадок CuI растворяется:
- $$CuI \downarrow + KI = K[CuI_2]$$
3. Объяснение различий структур можно привести с позиций стерии (использование представлений о размерах частиц) и энергии (оперирование теорией кристаллического поля или теорией поля лигандов). Первый подход является простым и в данном случае достаточным. Однако не воспрещается использовать и более сложный второй вариант. При этом оба варианта оцениваются одинаковым числом баллов.

³ Morosin B., Lingafelter E.C., *The crystal structure of cesium tetrabromocuprate(II)* // Acta Cryst., 1960, V. 13, p. 807

Для ионов Cu^{2+} характерно квадратное окружение, однако часто этот квадрат условный, т. к. на больших расстояниях на оси перпендикулярной плоскости квадрата располагаются дополнительные лиганды. В частности, это реализуется в анионе соли **Д**, окрашенной в зеленый цвет (см. рисунок).



В анионе соли **В** отсутствуют молекулы воды,



кроме того, эта соль имеет красную окраску, которая сильно отличается от синей или зеленой, характерной для солей меди (II). Изменение окраски связано с изменением строения, так, тетраэдрический анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ окрашивает соли в оранжевый цвет, а $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ – в красный.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Определение веществ А – И с обоснованием по 1 баллу | 17 баллов |
| Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу | |
| 2. Реакции с иодидом меди по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Структуры анионов В и Д по 0.25 балла | 1 балл |
| Идея о связи строения и цвета – 0.5 балла | |

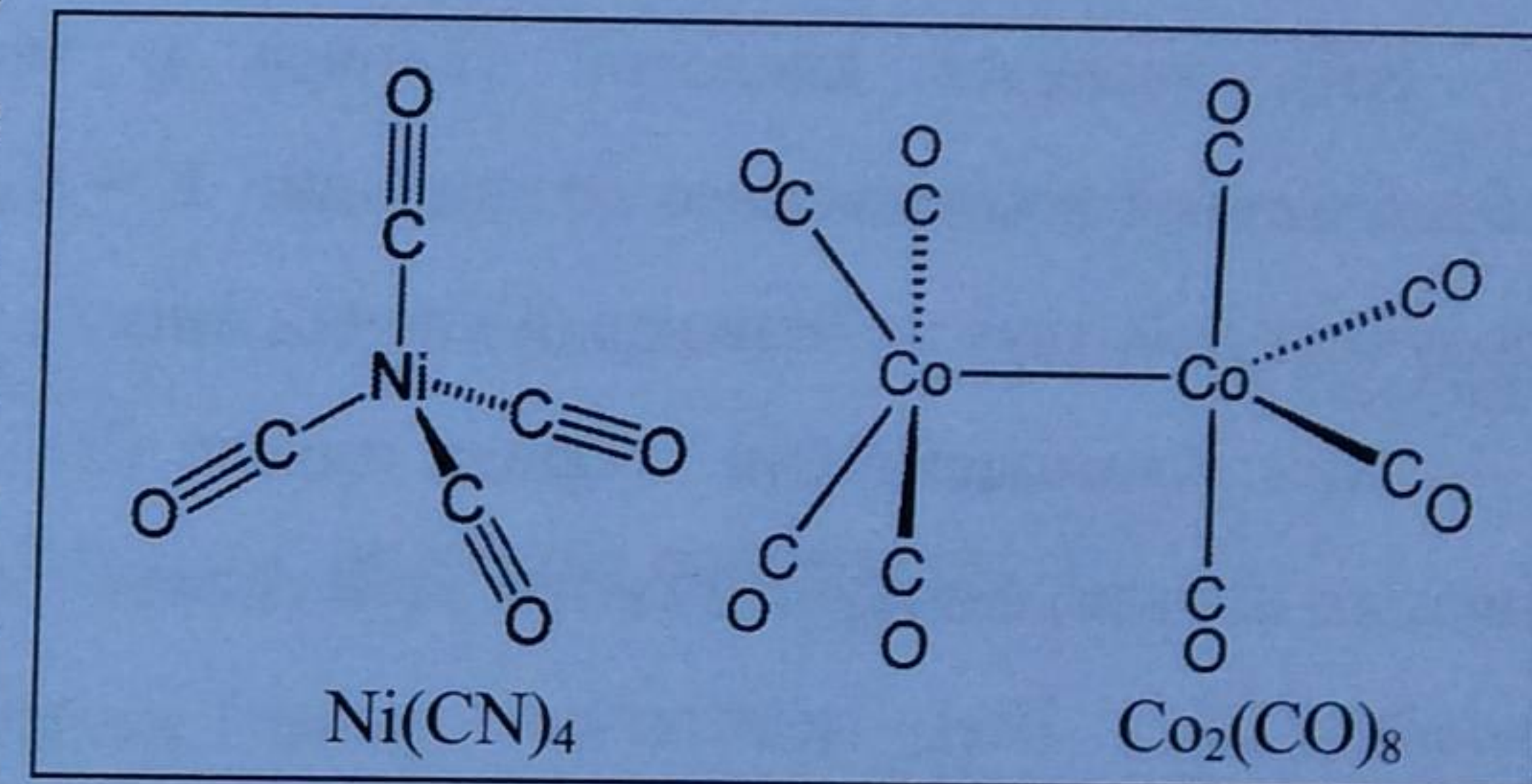
ИТОГО: 20 баллов

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

1. Хлорид **А** по условию задачи является гексагидратом, что позволяет легко определить его состав. $M_r(\text{A}) = n \cdot M_r(\text{Cl}) / \omega(\text{Cl}) = 118.85 \cdot n$, где n – число атомов хлора на формульную единицу. $M_r(\text{A}) = M_r(\text{X}) + n \cdot M_r(\text{Cl}) + 6 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow M_r(\text{X}) = 83.40 \cdot n - 108.09$, при $n = 1$ $M_r(\text{X}) < 0$.

n	2	3	4
$M_r(\text{X})$	58.7	142.1	225.5
X	Ni, Co		Ra

Разумный ответ можно получить только при $n = 2$. При реакции **X** с угарным газом получается либо тетракарбонилникель – $\text{Ni}(\text{CO})_4$ либо октакарбонилдикообальт – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; КЧ кобальта в его карбониле не 4, а 5, поэтому можно однозначно сказать о том, что **X** = **Ni**. Так же догадаться о никеле можно из предисловия к задаче, где говорилось о применении никеля в стекловарении для получения стёкол зеленого цвета. Кобальт, в отличие от никеля, окрашивает стёкла в синий цвет. **A** = $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



При добавлении оксалата калия к хлориду никеля образуется оксалат никеля, который разлагается с образованием пирофорного никеля. $M(\text{C}) = 58.693 / (1 - 0.6788) = 182.73 \text{ г/моль}$, что соответствует гидрату оксалата никеля. **D** = $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Пирофорный никель используется при получении тетракарбонилникеля (**E** = $\text{Ni}(\text{CO})_4$).

При умеренном нагревании гидрат хлорида никеля обезвоживается (**B** = NiCl_2).

Рассчитаем состав вещества **H** по массовым долям элементов $\omega(\text{Xe}) = 42.00\%$; $\omega(\text{F}) = 48.62\%$; $\omega(\text{X}) = 9.38\%$;

	M_r	ω	ω / M_r	
Ni	58.693	9.38	0.1598	1
Xe	131.29	42.00	0.3199	2
F	18.998	48.62	2.5592	16

Получаем брутто-формулу $\text{Xe}_2\text{F}_{16}\text{Ni}$. Если предположить, что это комплексное соединение, содержащее анион $[\text{NiF}_6]^{2-}$, тогда состав катиона $[\text{Xe}_2\text{F}_{10}]^{2+}$. Обычно в состав ионов входит один центральный атом, значит два катиона $[\text{XeF}_5]^+$, тогда **H** = $(\text{XeF}_5)_2[\text{NiF}_6]$.

Фторид мышьяка (**V**) является кислотой Льюиса и вытесняет фторид

никеля (IV), содержащий 5 атомов на формульную единицу ($I = NiF_4$), который разлагается при температуре выше $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Потеря массы составляет 14.1 %, это соответствует отщеплению одного атома фтора и образованию трифторида никеля ($J = NiF_3$).

NiF_4 является кислотой Льюиса и может реагировать с KF с образованием комплексного соединения $C = K_2[NiF_6]$, которое также можно получить действуя на безводный хлорид никеля (II) хлоридом калия и фтором.

При взаимодействии хлорида никеля (II) с цианидом калия образуется цианид никеля, движущей силой этой реакции является образование осадка $F = Ni(CN)_2$. Под действием калия в жидком аммиаке происходит восстановление никеля.

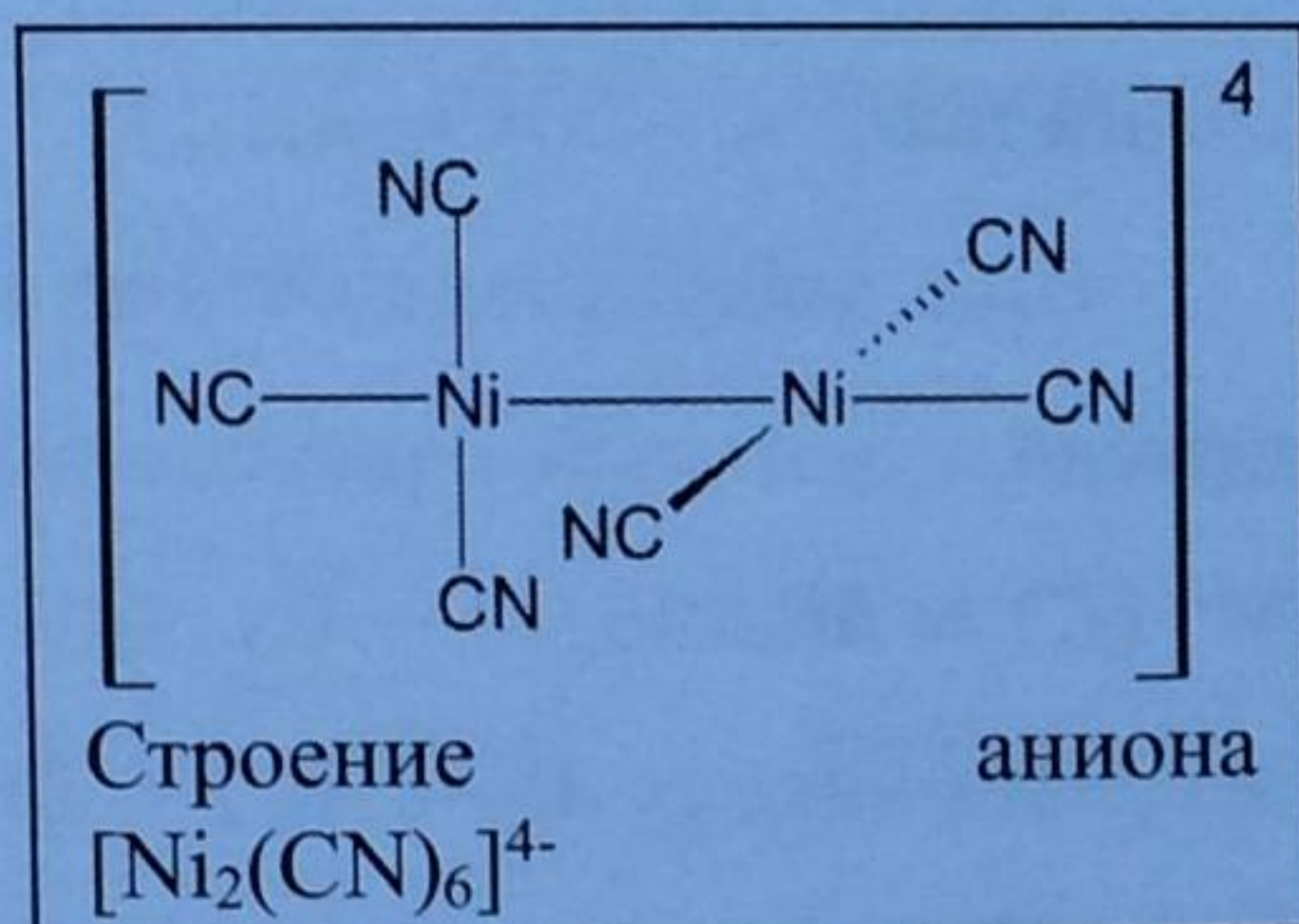
$M(G) =$

$58.693/0.2731 = 214.91\text{ г/моль}$, что

отвечает формуле $K_2Ni(CN)_3$, однако в

условии указано, что КЧ никеля равно 4, которое может быть реализовано в димерном

анионе $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ (см. рисунок). $G =$



Итого:

A $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	B $NiCl_2$	C $K_2[NiF_6]$	D $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$	E $Ni(CO)_4$
F $Ni(CN)_2$	G $K_4[Ni_2(CN)_6]$	I NiF_4	H $(XeF_5)_2[NiF_6]$	J NiF_3

2. Уравнения реакций:

- $(XeF_5)_2[NiF_6] + 2AsF_5 = 2XeF_5[AsF_6] + NiF_4$;
- $2NiF_4 = 2NiF_3 + F_2$
- $NiF_4 + 2KF = K_2[NiF_6]$
- $NiCl_2 + 2KCl + 3F_2 = K_2[NiF_6] + 2Cl_2$

⁴ Jarchow, O., Schulz, H. and Nast, R., Structure of the Anion in Solid $K_4[Ni_2(CN)_6]$. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1970, V. 9, p.71. doi:10.1002/anie.197000711

- $NiCl_2 + 2KCN = Ni(CN)_2 \downarrow + 2KCl$
- $2Ni(CN)_2 + 2KCN + 2K = K_4[Ni_2(CN)_6]$
- $NiCl_2 \cdot 6H_2O = NiCl_2 + 6H_2O$
- $NiCl_2 + K_2C_2O_4 + 2H_2O = NiC_2O_4 \cdot 2H_2O \downarrow + 2KCl$
- $NiC_2O_4 = Ni + 2CO_2$
- $Ni + 4CO = [Ni(CO)_4]$

Система оценивания:

- Вещества **A** и **X** по 0.5 балла
B – J по 1 баллу
если для **G** не указано димерное строение аниона, то 0.5 балла **10 баллов**
- Уравнения реакций (1–10) по 1 баллу **10 баллов**

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Качественных данных недостаточно для уверенного ответа на вопрос о природе металла **M**, поэтому воспользуемся численными данными задачи. Состав соли **B** не вполне ясен. Так как **D** образуется при термическом разложении **A**, **B** и **G**, это позволяет предположить, что **D** – это оксид **M**.

Запишем общую формулу оксида M_2O_n , где n – заряд катиона металла.

$$\omega_M = \frac{2 \cdot M_r(M)}{2 \cdot M_r(M) + n \cdot M_r(O)} \Rightarrow M_r(M) = \frac{n \cdot M_r(O) \cdot \omega_M}{2 \cdot (1 - \omega_M)}$$

откуда $M_r(M) = 35.03 \cdot n$

n	Формула оксида	$M_r(M)$	Оксид	n	Формула оксида	$M_r(M)$	Оксид
1	$Э_2O$	35.03	Cl	5	$Э_2O_5$	175.15	Lu
2	$ЭO$	70.06	Ga	6	$ЭO_3$	210.18	At
3	$Э_2O_3$	105.09		7	$Э_2O_7$	245.21	
4	$ЭO_2$	140.12	Ce	4	$ЭO_4$	280.24	Rg

Лучше всего по массе подходит оксид церия (IV). Остальные элементы не подходят под условие задачи: хлор – неметалл, GaO – не может образоваться при разложении на воздухе, лютетий не может быть окислен до с. о.+5, а At и Rg из-за их малой доступности и радиоактивности не могут

применяться в аналитике и синтезе. Таким образом, М – Се.

2. Из предыдущего пункта ясно, что Д – CeO_2 . Проанализируем схему синтеза А. Для церия в водных растворах известно только две степени окисления +3 и +4. На первой стадии при добавлении щелочи к раствору соли Б образуется гидроксид Се(III). То, что в соли Б содержится Ce^{3+} следует из реакции 9. Далее гидроксид окисляют гипохлоритом до гидроксида Се(IV). В – это гидроксид церия (III), Г – это гидроксид церия (IV). При растворении гидроксида в кислоте образуются соли, в данном случае нитрат церия (IV). Далее А осаждают нитратом аммония, значит, А может быть кристаллогидратом нитрата или смешанным нитратом церия-аммония.

Из 1 г А может быть получено 0.314 г CeO_2 , следовательно, если предположить, что в формульную единицу входит только один атом церия $M(\text{A}) = M_r(\text{CeO}_2) \cdot 1/0.314 = 548.15 \text{ г/моль}$.

Поскольку сказано, что в формуле А содержится комплексный анион, содержащий центральный атом, в качестве которого может выступать только церий, то катионом может быть церий или ион аммония. В первом случае молярную массу необходимо удвоить, а формула А при этом должна выглядеть как $\text{Ce}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, из рассчитанной молярной массы $x = 17.78$. Во втором случае формула А должна выглядеть как $(\text{NH}_4)_n[\text{Ce}(\text{NO}_3)_{4+n}]$. Молярная масса соответствует рассчитанной при $n = 2$. Второй вариант более предпочтительный, т.к. в первом получилось большое и не целое количество молекул кристаллизационной воды.

Г разлагается с образованием CeO_2 . $M(\text{Г}) = M(\text{CeO}_2) \cdot 1.209 = 208.09 \text{ г/моль}$, что соответствует формуле $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

Аналогично $M(\text{Б}) = M(\text{CeO}_2) \cdot 2.523 = 434.25 \text{ г/моль}$. При разложении Б происходит окисление церия. Согласно условию, Б является нитратом, т.к. образуется при растворении оксида в азотной кислоте. Это позволяет определить состав кристаллогидрата $\text{Б} = \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

А – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, Б – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, В – $\text{Ce}(\text{OH})_3$, Г – $\text{Ce}(\text{OH})_4$, Д – CeO_2 .

3. Уравнения реакций:

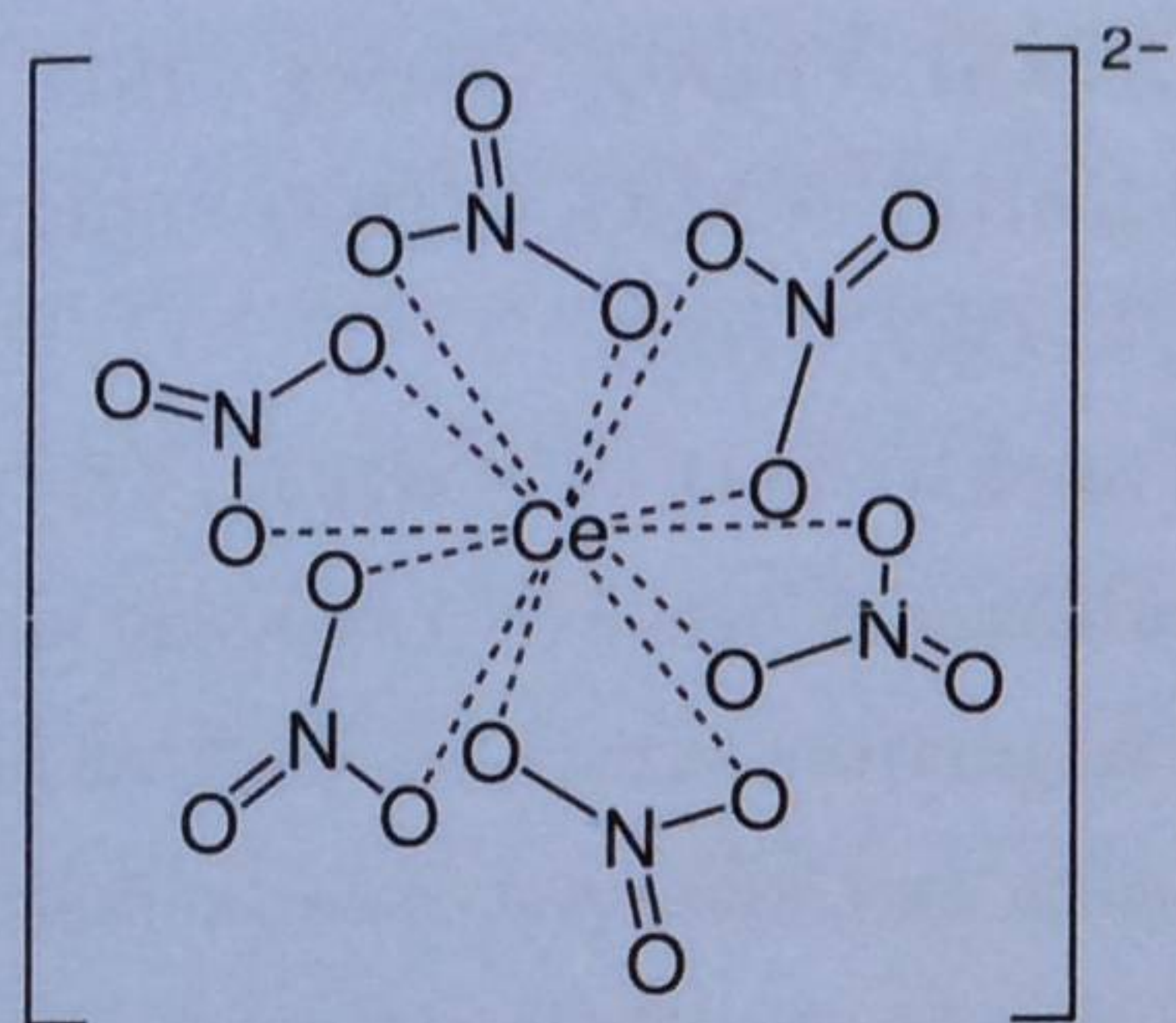
- 1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3$;
- 2) $2\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{NaCl}$;
- 3) $\text{Ce}(\text{OH})_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \downarrow$;
- 5) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2$;
- 6) $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 8) $\text{Ce}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{CeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 9) $2\text{CeO}_2 + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

В реакции разложения церий (IV) аммоний нитрата в виде газообразных продуктов могут выделяться различные комбинации N – H – O: оксиды азота (N_2O , NO, NO_2), вода, азот, кислород, аммиак. Водным раствором щелочи при этом не поглощаются O_2 , N_2 , N_2O , NO. Аммиак очень хорошо растворим в воде (до 700 объемов), он выделяется из раствора при добавлении щелочи, однако для полного удаления аммиака раствор необходимо долго кипятить, и аммиак, наряду с кислотными оксидами, будет поглощаться водным раствором щелочи. Сумма молярных масс продуктов разложения равна $M((\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]) - M(\text{CeO}_2) = 376.10 \text{ г/моль}$, а их средняя молярная масса равна $M_{\text{ср}} = 2.016 \cdot 17.091 = 34.46 \text{ г/моль}$, т.е. число моль газа равно $376.10/34.46 \approx 11$. В виде газов уходят 16 атомов кислорода, 8 – азота и 8 – водорода. Рассмотрим несколько возможных вариантов:

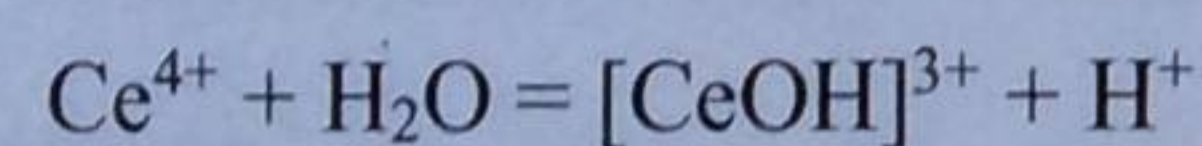
1. Образуется 2 молекулы аммиака и 1 молекула воды (такая комбинация уравнивает водород), тогда остаются 15 атомов кислорода и 6 – азота, из которых необходимо сконструировать 8 молекул, причем так, чтобы только одна из них не поглощалась раствором щелочи, а это невозможно из-за большого числа атомов кислорода.
2. Образуется 4 молекулы воды, тогда остаются 12 атомов кислорода и 8 – азота, из которых легко собираются 6NO_2 и N_2 . Расчет средней

молярной массы для этой смеси не даст дополнительной информации, т.к. её мы уже использовали для определения числа молекул.

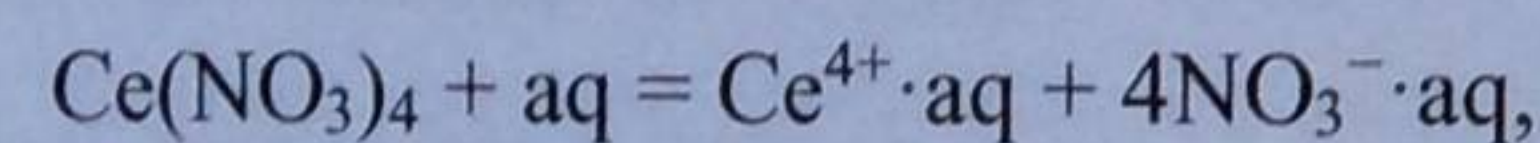
4. Центральный атом – Ce, лиганды – NO₃⁻, для ионов РЗЭ характерны большие координационные числа (больше 6), поэтому дентатность лигандов равна 2. Исходя из этого, можно изобразить структурную формулу аниона [Ce(NO₃)₆]²⁻:



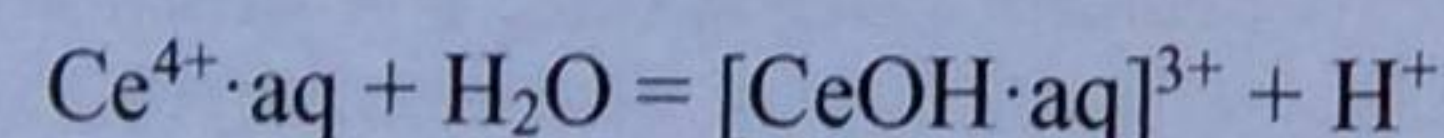
5. Безводный нитрат (IV) церия, как и большинство безводных солей высокочarged катионов, неустойчив из-за протекающего на воздухе гидролиза по катиону Ce⁴⁺.



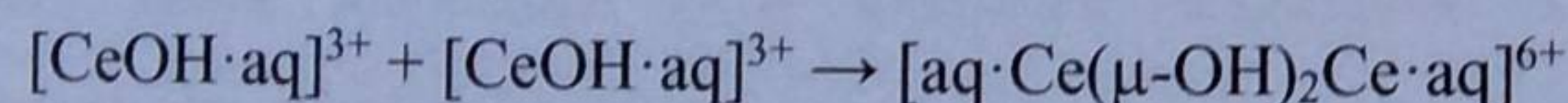
В воде протекают диссоциация:



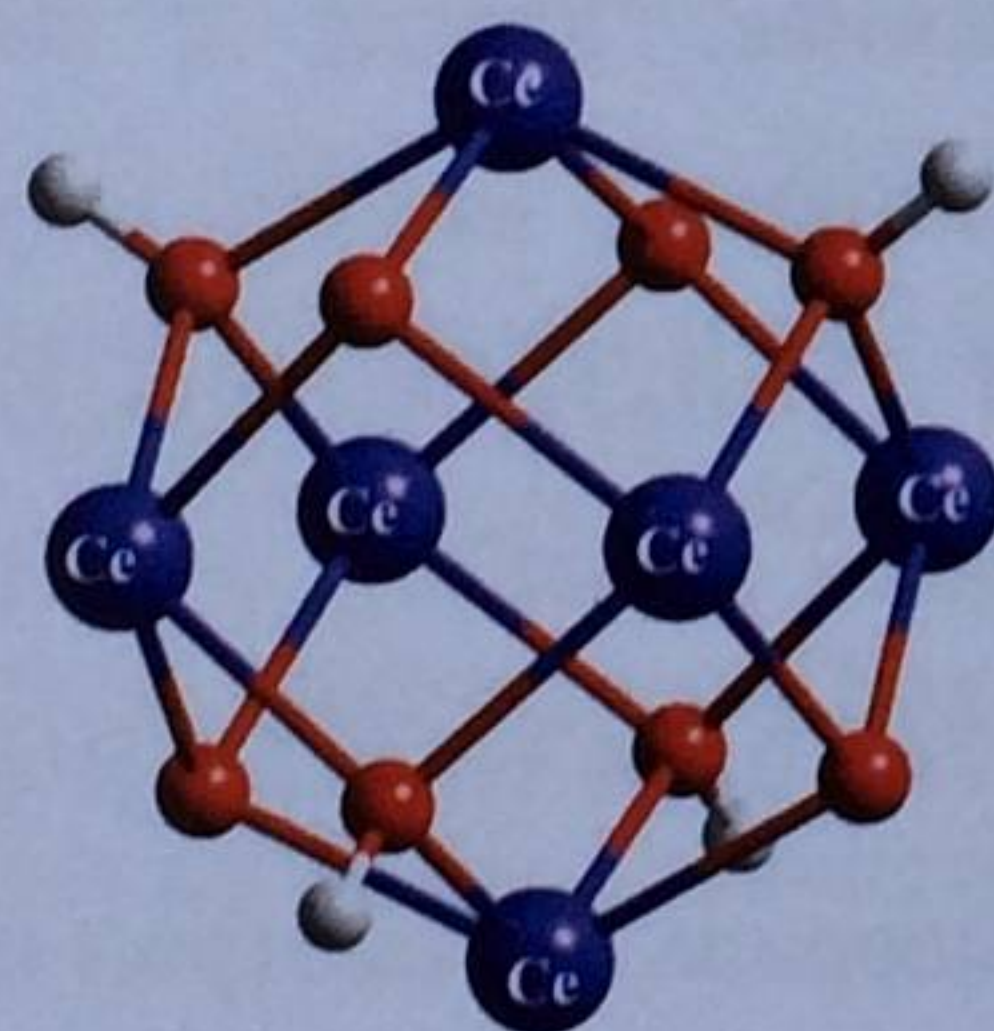
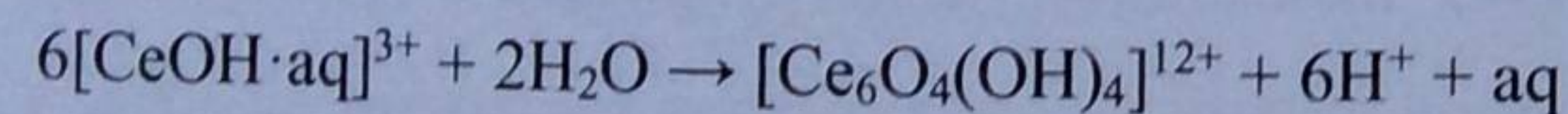
гидролиз:



олигомеризация и полимеризация:



μ обозначает мостиковый лиганд.



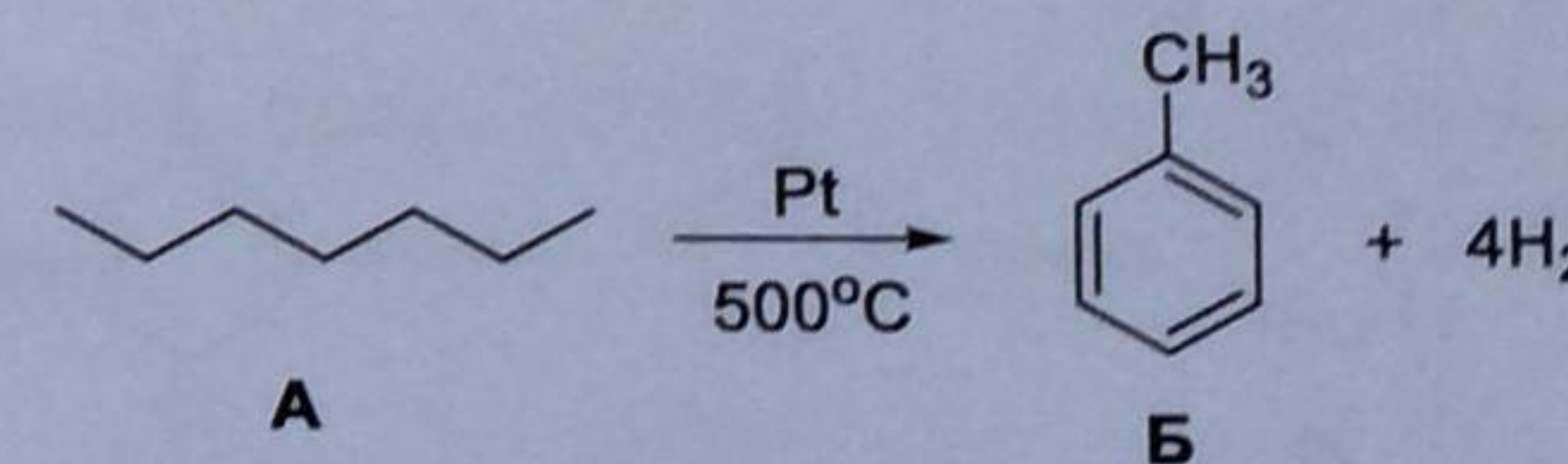
Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Металл М – церий | 0.5 балла |
| 2. Формулы веществ А – Д по 1 баллу
из них за указание, что Б – соль церия (III) – 0.5 балла | 5 баллов |
| 3. Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу
Расчет состава газовой смеси, образующейся при
разложении А – 1 балл | 10 баллов |
| 4. Структурная формула аниона [Ce(NO ₃) ₆] ³⁻ , лиганд и его
дентатность, координационный центр по 0.5 балла | 2 балла |
| 5. Гидролиз – это причина нестабильности – 1 балл
Упоминание диссоциации, гидролиза и олигомеризации
или полимеризации по 0.5 балла | 2.5 балла |

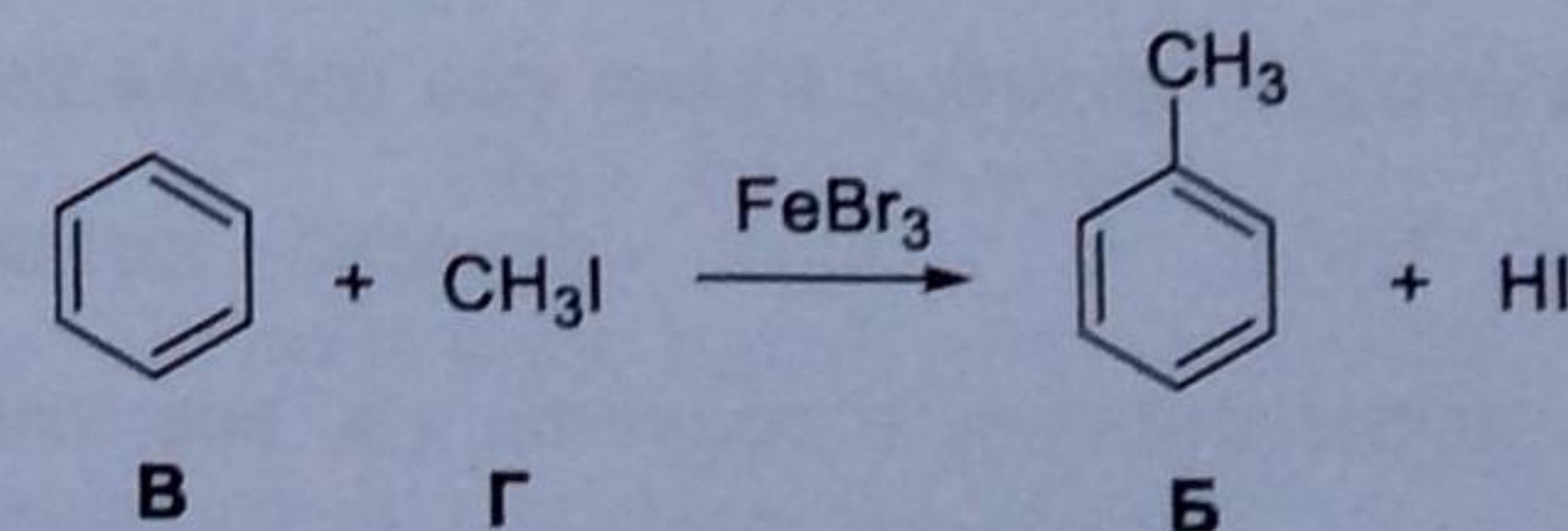
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-4 (автор: Плодехин А.Ю.)

По содержанию углерода в углеводороде Б определяем его формулу как C₇H₁₄; поскольку этот углеводород неразветвленный, это *n*-гептан. Каталитическое дегидрирование на платиновом катализаторе *n*-гептана приводит к образованию ароматического продукта. Таким образом, А – толуол.

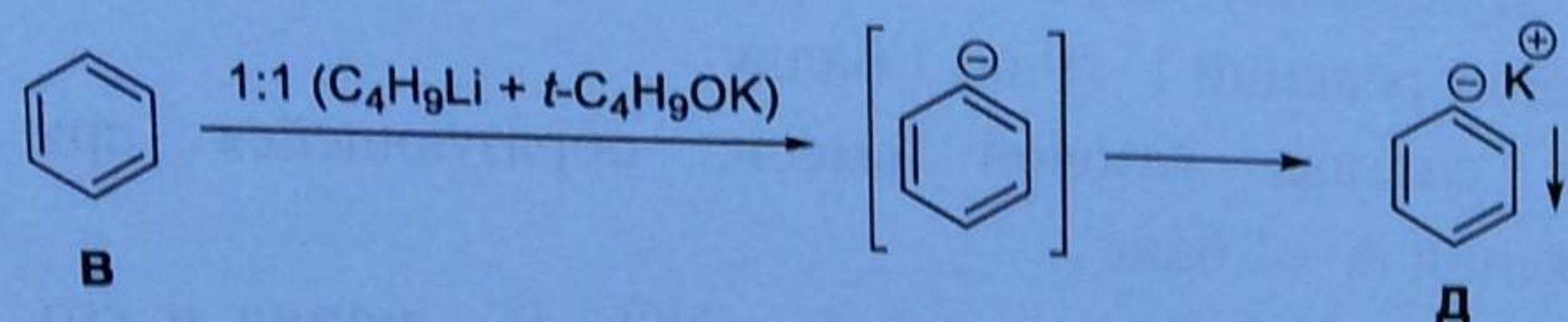


Бромид железа (III) – явная подсказка на реакцию алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Тoluол можно получить алкилированием бензола (В) метилгалогенидом (однако, реакция алкилирования обычно сопровождается образованием побочных продуктов переалкилирования). По массовой доле водорода можно определить, что Г – метилиодид:

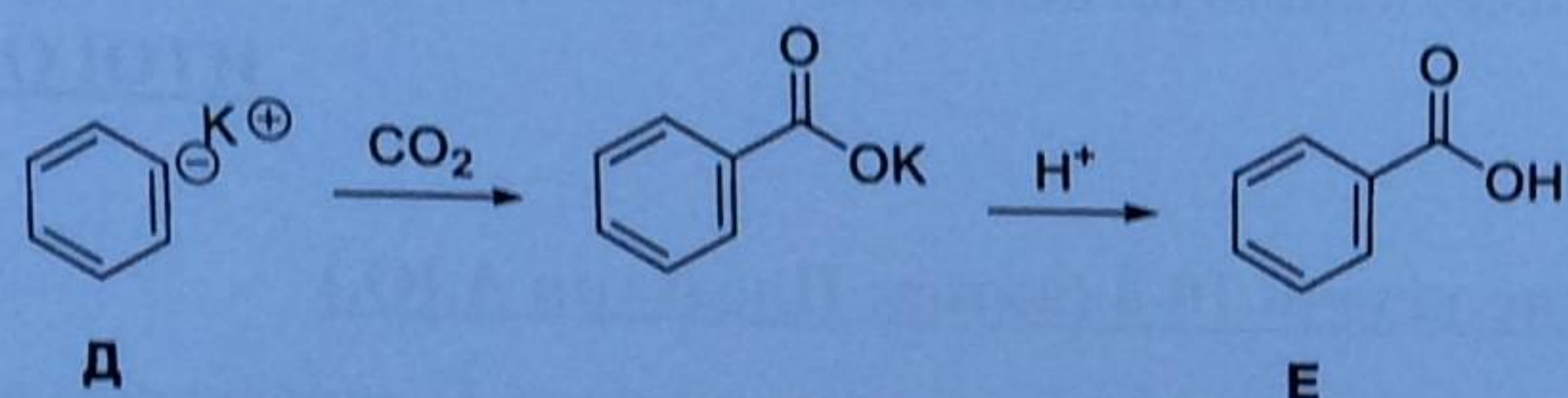


Единственный путь депротонирования бензола – отщепление одного из

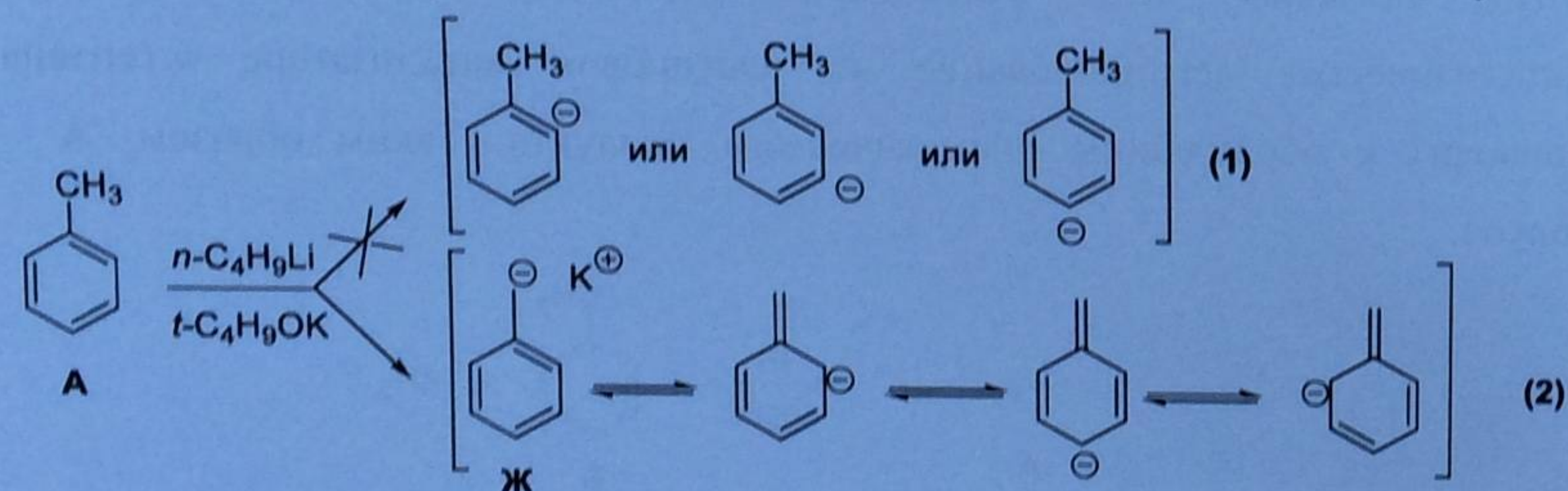
протонов ароматического ядра. При этом образуется устойчивый при комнатной температуре анион $C_6H_5^-$. По массовой доле металла X можно определить, что X – калий, а соль D имеет следующее строение:



При взаимодействии D с углекислым газом (в препаративных целях используют сухой лёд) образуется бензоат калия, дающий при подкислении бензойную кислоту:

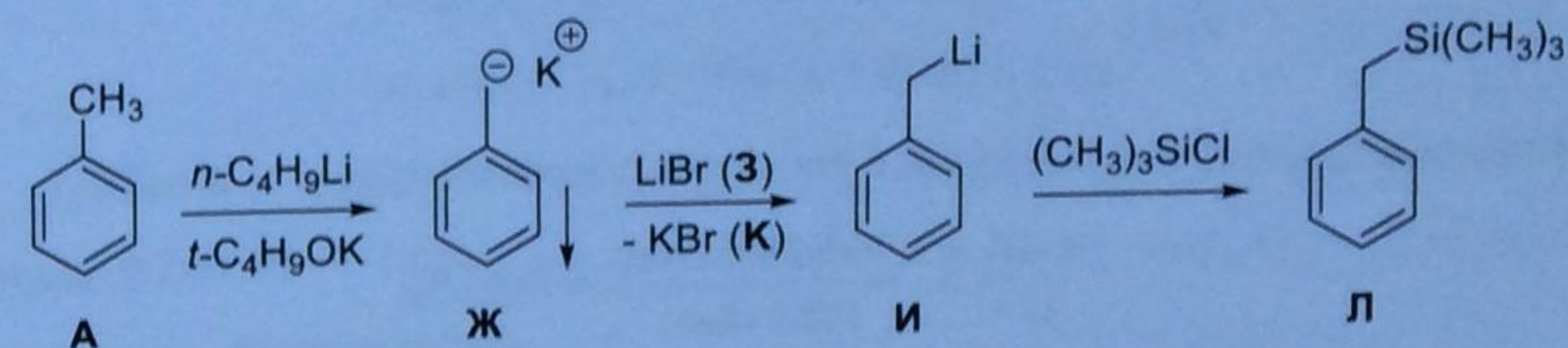


Депротонирование толуола может протекать по двум возможным путям:



Депротонирование ароматического цикла не реализуется, так как образовавшийся анион менее стабилен, чем бензильный анион, в котором возможна делокализация отрицательного заряда в ароматическом ядре. Неорганическая соль Z , окрашивающая пламя в карминово-красный цвет – соль лития. Взаимодействия $Ж$ с Z – явно реакция обмена, в результате которой образуется осадок бромида калия (по содержанию калия определяем природу галогена). Тогда Z – $LiBr$ (бромид лития). Все соединения, содержащие калий, нерастворимы в толуоле, т.к. все эти соединения ионные; напротив, соединения лития имеют менее выраженную степень ионности,

поэтому образовавшийся бензиллитий оказывается в растворе. Соединение L состоит из трех элементов. Следовательно, единственно возможным вариантом является замещение лития на триметилсилильный фрагмент.



Система оценивания:

Структурные формулы соединений $A-G$, E , I , L – по 2 балла за **14 баллов** каждую.

Структурные формулы солей D , $Ж$ и формулы солей Z и K – по **6 баллов** 1.5 балла за каждую.

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5 (автор: Каргов С.И.)

1. Из формулы $\Delta T = K_K \cdot m$ получим

$$m = \frac{\Delta T}{K_K} = \frac{1.27 \text{ К}}{14.1 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}} = 0.090 \text{ моль/кг.}$$

Масса растворителя равна 0.100 кг. Тогда кажущаяся молярная масса фенола в растворе равна

$$M^* = \frac{1.30 \text{ г}}{0.090 \text{ моль/кг} \cdot 0.100 \text{ кг}} = 144 \text{ г/моль.}$$

Кажущуюся молярную массу M^* фенола в растворе можно выразить через молярные массы мономера и димера (M_1 и M_2) и их мольные доли (x_1 и x_2):

$$M^* = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2,$$

или

$$144 = 94 \cdot x_1 + 188 \cdot x_2.$$

Поскольку $x_1 + x_2 = 1$, получаем $x_1 = 0.468$, $x_2 = 0.532$.

Моляльности мономера m_1 и димера m_2 равны

$$m_1 = m \cdot x_1 = 0.090 \cdot 0.468 = 0.0421 \text{ моль/кг,}$$

$$m_2 = m \cdot x_2 = 0.090 \cdot 0.532 = 0.0479 \text{ моль/кг.}$$

Масса раствора фенола, содержащего 1 кг растворителя, равна 1.013 кг. Объём этого раствора равен $1.013 / 2.90 = 0.349$ л. Тогда молярные концентрации мономера c_1 и димера c_2 равны

$$c_1 = 0.0421 / 0.349 = 0.121 \text{ моль/л,}$$

$$c_2 = 0.0479 / 0.349 = 0.137 \text{ моль/л.}$$

Степень димеризации фенола в растворе равна

$$\frac{x_2 M_2}{M^*} = \frac{0.532 \cdot 188 \text{ г/моль}}{144 \text{ г/моль}} = 69.5 \%$$

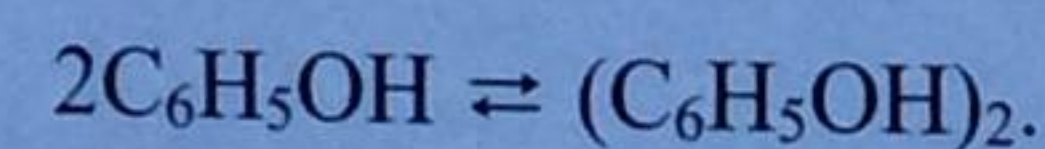
2. Фенол в растворе димеризуется из-за образования водородных связей между молекулами.

3. В водном растворе молекулы фенола будут образовывать водородные связи с молекулами воды. Поскольку молекул воды в растворе гораздо больше, чем молекул фенола, степень димеризации фенола уменьшится.

4. Образование водородных связей – процесс экзотермический, значит, $\Delta H < 0$. При образовании димера беспорядок в системе уменьшается, значит, $\Delta S < 0$.

5. Поскольку для реакции димеризации $\Delta H < 0$, то по принципу Ле Шателье при повышении температуры степень димеризации фенола будет уменьшаться.

6. Между мономером и димером фенола в растворе устанавливается равновесие:



Константа равновесия K_c реакции димеризации фенола, выраженная через молярные концентрации, равна

$$K_c = \frac{c_2}{c_1^2} = \frac{0.137}{(0.121)^2} = 9.36 \text{ л/моль.}$$

Пусть исходная молярность фенола равна c . Если 60% фенола димеризовалось, то молярная концентрация мономера равна $0.4c$, а димера $0.6c / 2 = 0.3c$. Тогда

$$K_c = \frac{0.3c}{(0.4c)^2} = 9.36 \text{ л/моль,}$$

откуда $c = 0.200$ моль/л. Масса растворённого фенола равна

$$\frac{0.200 \text{ моль/л} \cdot 0.100 \text{ кг} \cdot 94 \text{ г/моль}}{2.90 \text{ кг/л}} = 0.648 \text{ г.}$$

7. Масса 1 л раствора фенола равна 2.90 кг, масса содержащегося в нем фенола $0.200 \cdot 94 = 18.8$ г, масса растворителя $2.90 - 0.0188 = 2.88$ кг. Тогда молярность фенола равна

$$m = \frac{0.200 \text{ моль}}{2.88 \text{ кг}} = 0.0694 \text{ моль/кг.}$$

Общая молярность раствора равна

$$(m_1 + m_2) = 0.4m + 0.3m = 0.7m = 0.7 \cdot 0.0694 = 0.0486 \text{ моль/кг.}$$

Тогда

$$\Delta T = K_K \cdot m = 14.1 \cdot 0.0486 = 0.685 \text{ К.}$$

Примечание: как правильные принимаются пересчёты молярности в молярность и обратно как с учётом массы растворённого фенола, так и без её учёта.

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------------|
| 1. Молярные доли мономера и димера – 2 балла | 5 баллов |
| Молярности мономера и димера – 1 балл | |
| Молярности мономера и димера – 1 балл | |
| Степень димеризации фенола – 1 балл | |
| 2. Верное объяснение (водородные связи) | 2 балла |
| 3. Верный ответ с объяснением – 2 балла. Без объяснения – 0 | 2 балла |
| баллов. | |
| 4. Верные знаки с объяснением – по 1 баллу. Без объяснения – 0 | 2 балла |
| – 0 баллов. | |
| 5. Верный ответ с объяснением – 2 балла. Без объяснения – 0 | 2 балла |
| баллов. | |
| 6. Идея о константе равновесия и её расчёт – 3 балла. | 6 баллов |
| Расчёт массы фенола – 3 балла. | |
| 7. Расчёт ΔT | 1 балл |

Итого: 20 баллов

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Трофимов И.А., Долженко В.Д.)

1. d-металл X образует бесцветные соли, его оксид имеет белую окраску, проявляет амфотерные свойства. Сравнительно высокое содержание в земной коре позволяет предположить, что это 3d-металл, т.к. тяжелые металлы, как правило, имеют низкое содержание в земной коре. Под это описание подходит всего несколько металлов: Sc, Zn, Ti. Однако указание на объем его мирового производства (всего 50 кг в год), однозначно свидетельствует в пользу **скандия**.

Этот вывод можно подтвердить расчетом состава фосфатного минерала Б. Если предположить, что минерал имеет состав $X_{3/n}(PO_4) \cdot mH_2O$, то массовая доля кислорода может быть выражена следующим образом:

$$\omega(O) = \frac{15.999 \cdot (4 + m)}{\frac{3}{n}M(X) + 30.974 + 15.999 \cdot 4 + m \cdot (1.008 \cdot 2 + 15.999)}$$

$$M(X) = n \left(\frac{21.332 + 5.333 \cdot m}{\omega(O)} - 31.657 - 6.005m \right)$$

$$M(X) = n(7.449 + 3.771 \cdot m)$$

$n \backslash m$	1	2	3	4
1	11.22	22.44	33.66	44.88
2	14.99	29.98	44.97	59.96
3	18.76	37.52	56.29	75.05
4	22.53	45.07	67.60	90.13

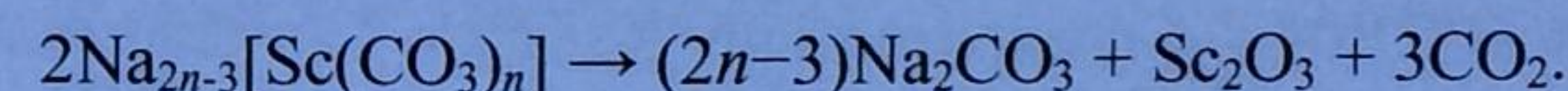
Перебор по n и m позволяет прийти к тому же выводу, что и на основании приведенного в задаче описания, X – **скандий**. Силикатный минерал А – $Sc_2Si_2O_7$, фосфатный минерал Б – $ScPO_4 \cdot 2H_2O$, а оксид В – Sc_2O_3 .

При растворении оксида в соляной кислоте образуются хлориды, низкое содержание скандия свидетельствует в пользу образования кристаллогидрата $ScCl_3 \cdot mH_2O$ с молярной массой $M(\Gamma) = \frac{44.956}{0.1621} = 277.35 \frac{г}{моль}$, что соответствует $\Gamma = ScCl_3 \cdot 7H_2O$.

Указание на склонность к гидролизу позволяет предположить, что кристаллизоваться может основная соль: $Sc(OH)_nCl_{3-n} \cdot mH_2O$. Массовая доля Sc позволяет вычислить $M(D) = \frac{44.956}{0.1866} = 240.92 \frac{г}{моль}$, что соответствует $D = Sc(OH)Cl_2 \cdot 6H_2O^5$.

При добавлении гидрокарбоната натрия выпадающий осадок может содержать карбонат-анион, однако, для среднего карбоната $Sc_2(CO_3)_3$ отношение Sc : O = 2 : 9. Дополнительные молекулы воды лишь увеличат долю кислорода, поэтому следует рассмотреть вариант гидрокарбоната: $Sc(OH)CO_3$, простейший вариант соответствует условию задачи. $E = Sc(OH)CO_3$.

Растворение осадка в избытке гидрокарбоната натрия может происходить за счет образования карбонатного комплекса $Na_{2n-3}[Sc(CO_3)_n]$. При его разложении могут образоваться карбонат натрия и оксид скандия:

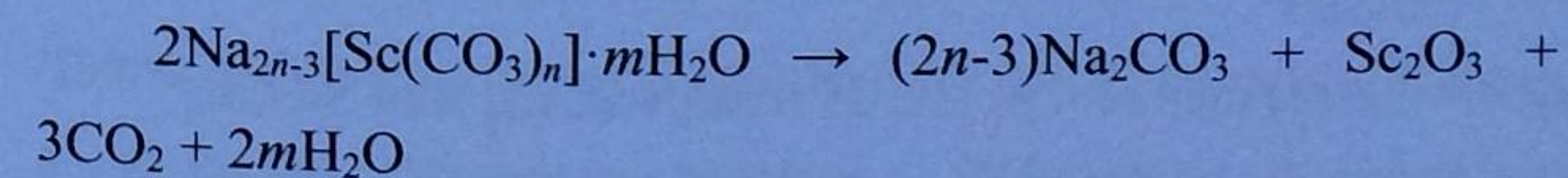


Потеря массы связана с CO_2 и равна

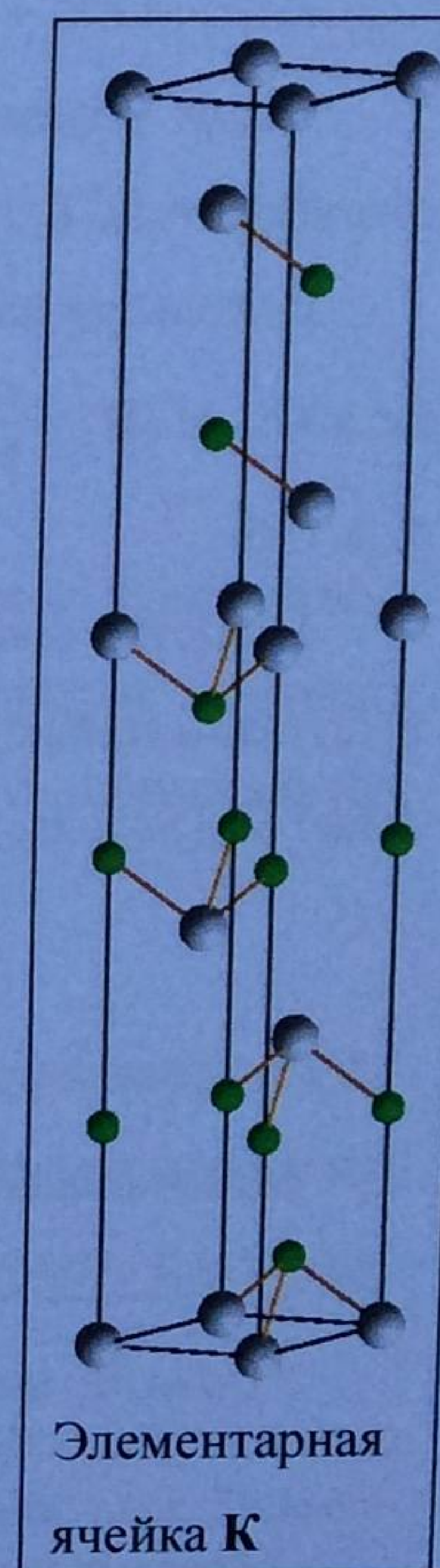
$$\frac{1.5 \cdot 44.009}{(2n-3) \cdot 22.990 + 44.956 + n \cdot 60.008} = \frac{66.014}{105.988n - 24.014} = 0.23406 \Rightarrow$$

$n=2.88$, что далеко от целого значения.

Из водного раствора могут также выпадать кристаллогидраты: $Na_{2n-3}[Sc(CO_3)_n] \cdot mH_2O$. В этом случае потеря массы будет связана еще и с водой:



$$\frac{1.5 \cdot 44.009 + m \cdot 18.015}{(2n-3) \cdot 22.990 + 44.956 + n \cdot 60.008 + m \cdot 18.015} = \frac{66.014 + m \cdot 18.015}{105.988 \cdot n - 24.014 + m \cdot 18.015} = 0.23406$$



⁵ Илюхин А.Б., Петросянс С.П. Синтез и кристаллическая структура $[Sc(OH)(H_2O)_5]_2X_4 \cdot 2H_2O$ (X = Cl, Br). //Ж. Неорг. Химии, Т. 39, № 9, сс. 1517-1521.

$$m = 1.798 \cdot n - 5.192$$

n меньше 3 не имеет смысла, при $n = 3$ $m = 0.2$;

при $n = 4$ $m = 2.000$, т.е. $\text{Ж} = \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^6$.

Для скандия устойчивы только соединения в степени окисления +3, поэтому $\text{З} = \text{ScCl}_3$.

Определить состав К можно по картинке. В элементарной ячейке представлено три типа атомов: в вершинах, на рёбрах и в объёме ячейки:

	Доля	Зел		Сер	
В вершинах	1/8	0	0	8	1
На рёбрах	1/4	8	2	4	1
В объёме	1	4	4	4	4
ИТОГО:			6		6

Таким образом, Sc и Cl входят в состав этого соединения в мольном отношении 1 : 1, т.е. $\text{К} = \text{ScCl}^7$.

Используя массовую долю Sc в И , можно определить мольное отношение Sc к Cl. $M(\text{И}) = \frac{44.956}{0.4249} = 105.804 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, следовательно, $\text{Sc} : \text{Cl} = 1 : \frac{105.804 - 44.956}{35.453} = 1 : 1.716$.

В состав соединения входит катион и анион, в качестве катиона может выступать только Sc^{3+} , значит формула хлорида И может быть представлена в виде: $\text{Sc}_n[\text{Sc}_m\text{Cl}_{2m}]$, отношение $\text{Sc} : \text{Cl} = (n + m) : 2m = 1 : \frac{2m}{n+m}$.

$$2 \cdot m = 1.716 \cdot n + 1.716 \cdot m;$$

$$m = \frac{1.716}{0.284} \cdot n = 6 \cdot n$$

Минимальному $n = 1$ отвечает $m = 6$, т.е. $\text{И} = \text{Sc}[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]$ или $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}^8$

⁶ Dahm, M. and Adam, A. (2001), *Ab-initio-Berechnung des Tetracarboxatoscandiat-Ions in $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Einkristallstrukturbestimmung, Schwingungsspektren und thermischer Abbau.* // Z. anorg. allg. Chem., Bd.627, ss. 2023–2031.

⁷ Poeppelmeier K.R., Corbett J.D. *Metal-Metal Bonding in Reduced Scandium Halides. Synthesis and Crystal Structure of Scandium Monochloride* // Inorganic Chemistry, Vol. 16, № 2, p. 1977

⁸ Corbett J.D., Daake R.L., Poeppelmeier K.R., Guthrie D.H. *Metal-Metal Bonded Clusters in Transition Metal Groups 3 and 4. Synthesis and Structure of Three M_6X_{12} -Type Clusters for Scandium and Zirconium* // J. Am. Chem. Soc., Vol. 100, № 2, pp. 652–654

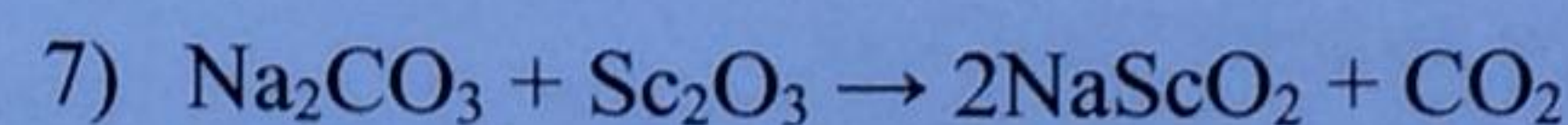
Итого:

А $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Б $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	В Sc_2O_3	Г $\text{ScCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Д $\text{Sc}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Е $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$	Ж $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	З ScCl_3	И $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$	К ScCl

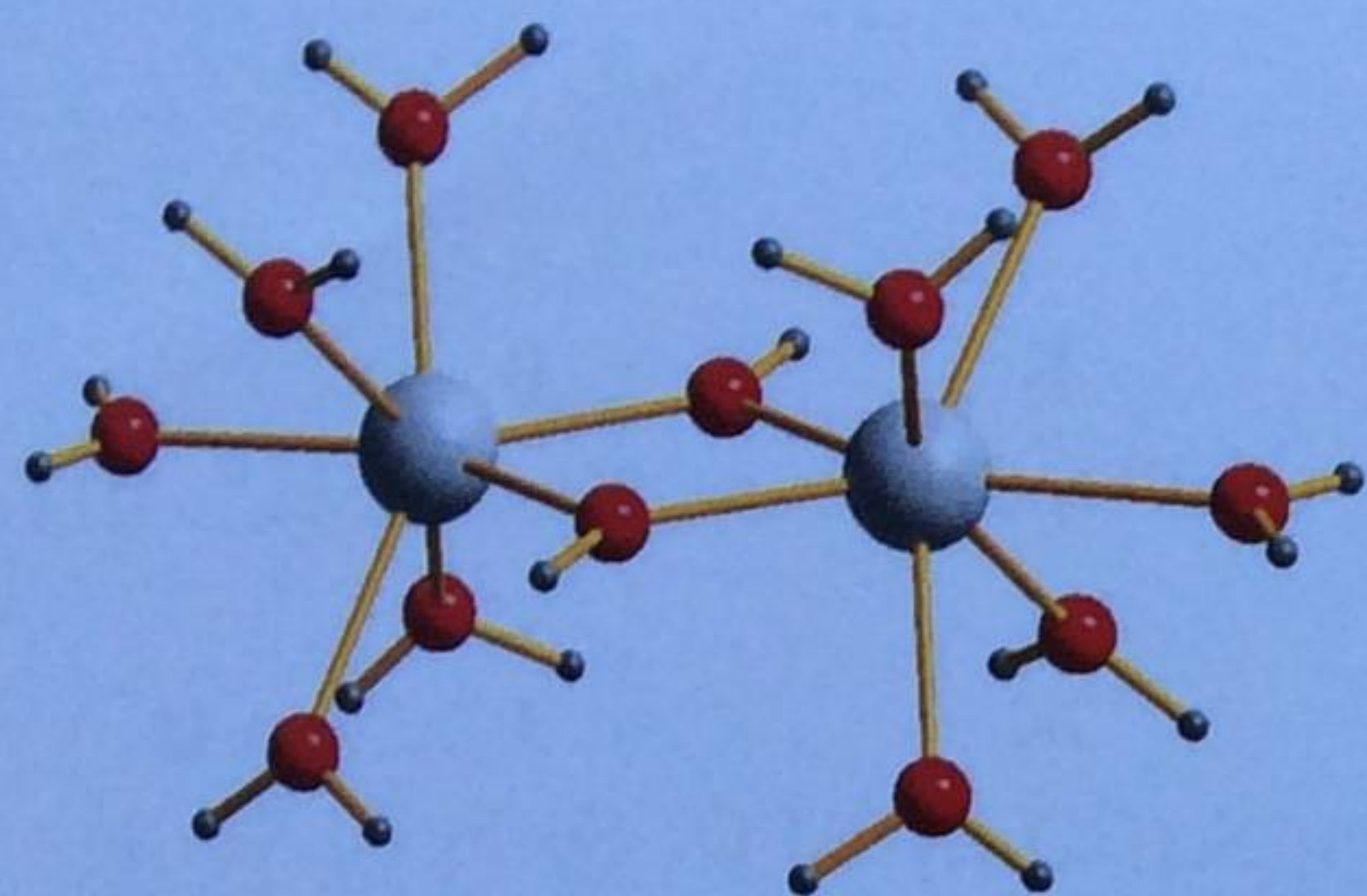
2. Уравнения реакций:

- $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Sc}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
или $\text{ScCl}_3 + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$;
- $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 5\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$;
или $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 5\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
- $4\text{ScCl}_3 + 3\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$;
- $\text{ScCl}_3 + 2\text{Sc} \rightarrow 3\text{ScCl}$;

Оксид скандия, как отмечалось в начале, проявляет амфотерные свойства, поэтому при длительном прокаливании можно ожидать взаимодействия карбоната натрия и оксида скандия с образованием смешанного оксида:

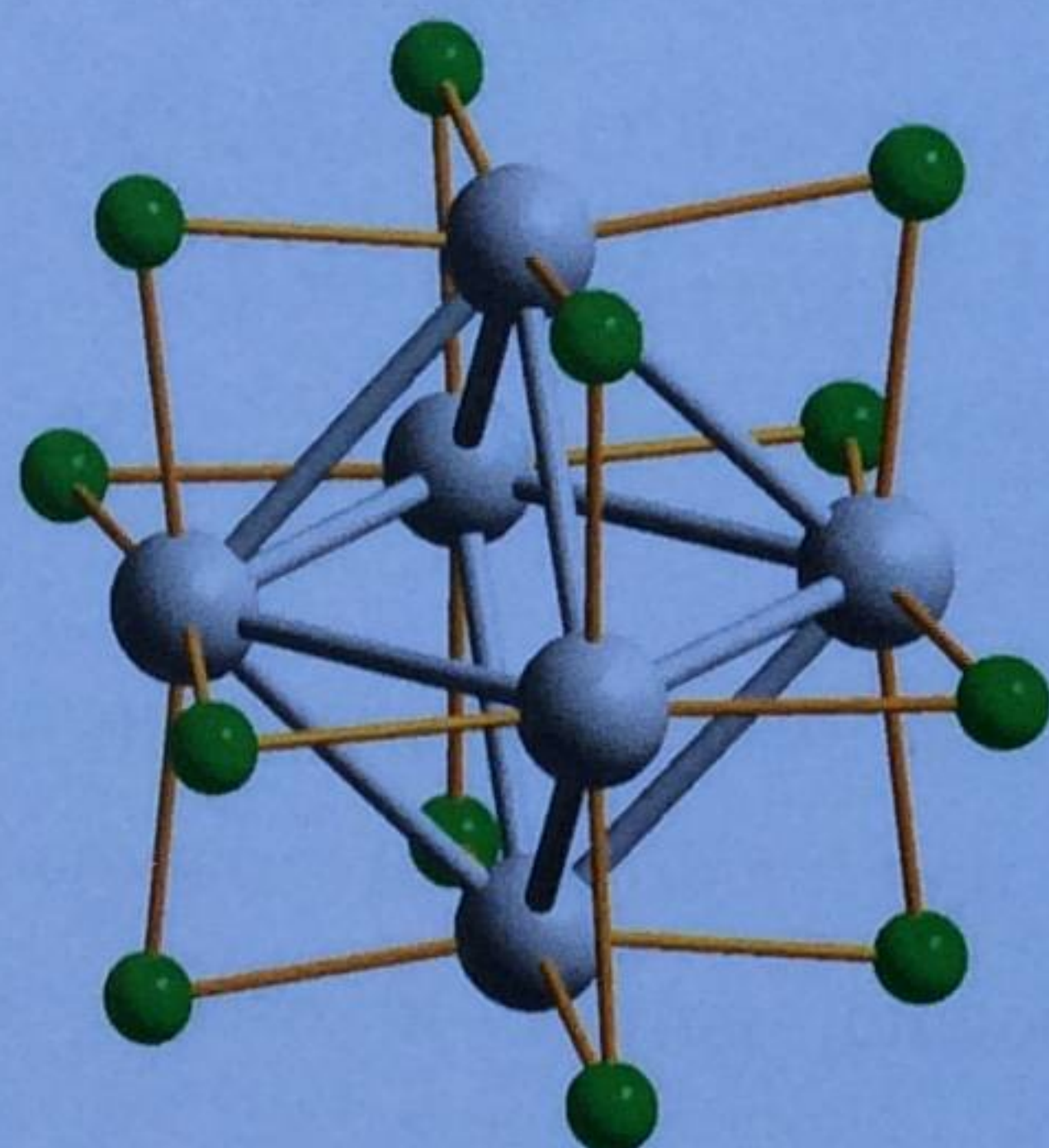


3. К атому скандия могут быть координированы молекулы воды и OH-группы, пять одинаковых расстояний могут соответствовать только молекулам воды, более короткое расстояние – OH-группе. А самое длинное – кислороду OH-группы, координированной к соседнему атому скандия:



Структура катиона $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{Sc}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$

Анион $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ имеет характерное для низших галогенидов переходных металлов строение. Атомы металла связаны между собой и расположены в вершинах октаэдра, а атомы хлора выступают в качестве мостиков, располагаясь над каждым ребром октаэдра, которых ровно 12.



Структура аниона $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Обоснованный выбор элемента X – 1 балл | 11 баллов |
| Формулы веществ A – K по 1 баллу | |
| 2. Уравнения реакций 1–7 по 1 баллу | 7 баллов |
| 3. Структура катиона $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2]^{4+}$ – 1 балл | 2 балла |
| Структура аниона $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ – 1 балл | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Беззубов С.И.)

1) Расчет формулы произведем по рисунку 1б из условия. На одну ячейку

приходится 1 атом типа **B**, так как он находится в центре куба, $8 \cdot 1/8 = 1$ атом типа **A**, так как эти атомы, находящиеся в вершинах куба, принадлежат восьми ячейкам, и наконец, $6 \cdot 1/2 = 3$ атома типа **C**, так как последние находятся в центре граней куба, а одна грань принадлежит двум элементарным ячейкам. Итого, формула ABC_3 . Каждый атом типа **B** имеет шесть ближайших соседей (типа **C**), значит, его координационное число (КЧ) равно 6. По рис. 1а определяем КЧ атомов типа **A** – оно равно 12, так как вокруг каждого такого атома ровно 12 ближайших атомов другого сорта (а именно, типа **C**). Для того, чтобы определить КЧ атомов типа **C**, надо внимательно посмотреть на рис 1б и установить, что атом типа **C**, лежащий, скажем, на правой боковой грани куба, имеет на этой грани в вершинах квадрата 4 ближайших соседа типа **A**, а также одного соседа типа **B** в центре куба. Однако, если вспомнить, что кристалл составлен из периодически повторяющихся одинаковых фрагментов (элементарных ячеек), то станет ясно, что справа к рассматриваемой грани примыкает такая же ячейка, а, значит, у искомого атома типа **C** есть еще один сосед типа **B** в соседней ячейке. Отсюда, $\text{КЧ}(\text{C}) = 6$.

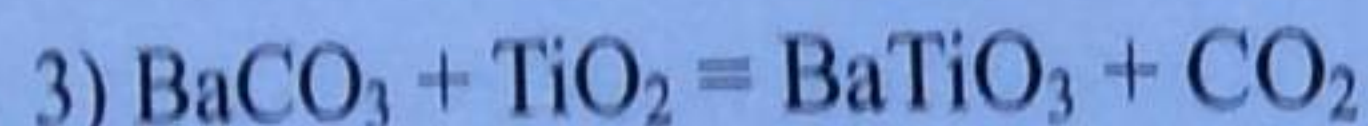
В кристаллических структурах ионных соединений, ввиду электростатического характера взаимодействий, катионы окружены анионами и наоборот. В рассматриваемой структуре оба типа ионов: и **A** и **B** – окружены ионами типа **C**, а в титанате бария два типа катионов и один тип анионов. Значит, анионы O^{2-} – типа **C**. Катион Ba^{2+} существенно крупнее катиона титана в любой разумной степени окисления, а, следовательно, он должен иметь значительно большее КЧ. Поэтому, Ba^{2+} – тип **A**, а титан – тип **B**. Тогда формула титаната бария: BaTiO_3 , откуда следует, что степень окисления титана +4.

Таким образом, $\text{КЧ}(\text{Ba}^{2+}) = 12$, $\text{КЧ}(\text{Ti}^{4+}) = 6$, $\text{КЧ}(\text{O}^{2-}) = 6$, степень окисления титана +4.

Барий – зеленый шар, титан – синий шар, кислород – красный шар.

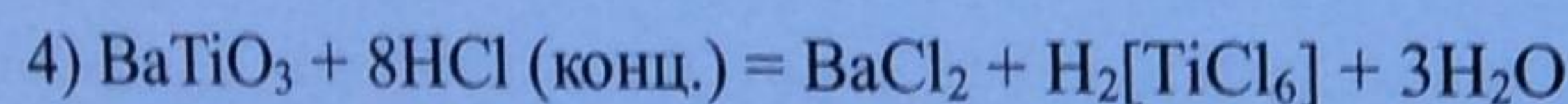
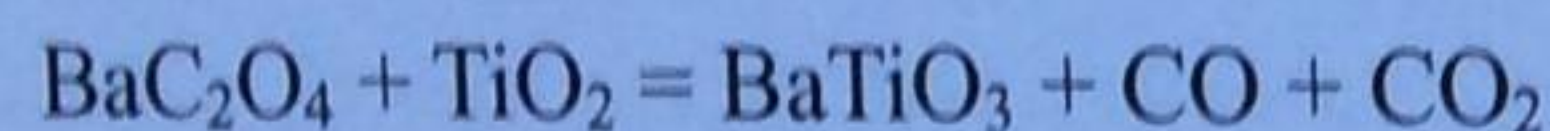
2) Согласно поясняющему рисунку, на ребрах элементарной ячейки катион Ti^{4+} соприкасается с анионом кислорода, тогда:

$$r(Ti^{4+}) = 1/2 \cdot \{a - 2 \cdot r(O^{2-})\} = \\ = 1/2 \cdot (3.996 - 2 \cdot 1.40) = 0.60 \text{ \AA}.$$



Удобно использовать соль бария, которая может разлагаться до оксида с выделением газа, чтобы равновесие смещалось в сторону продуктов реакции.

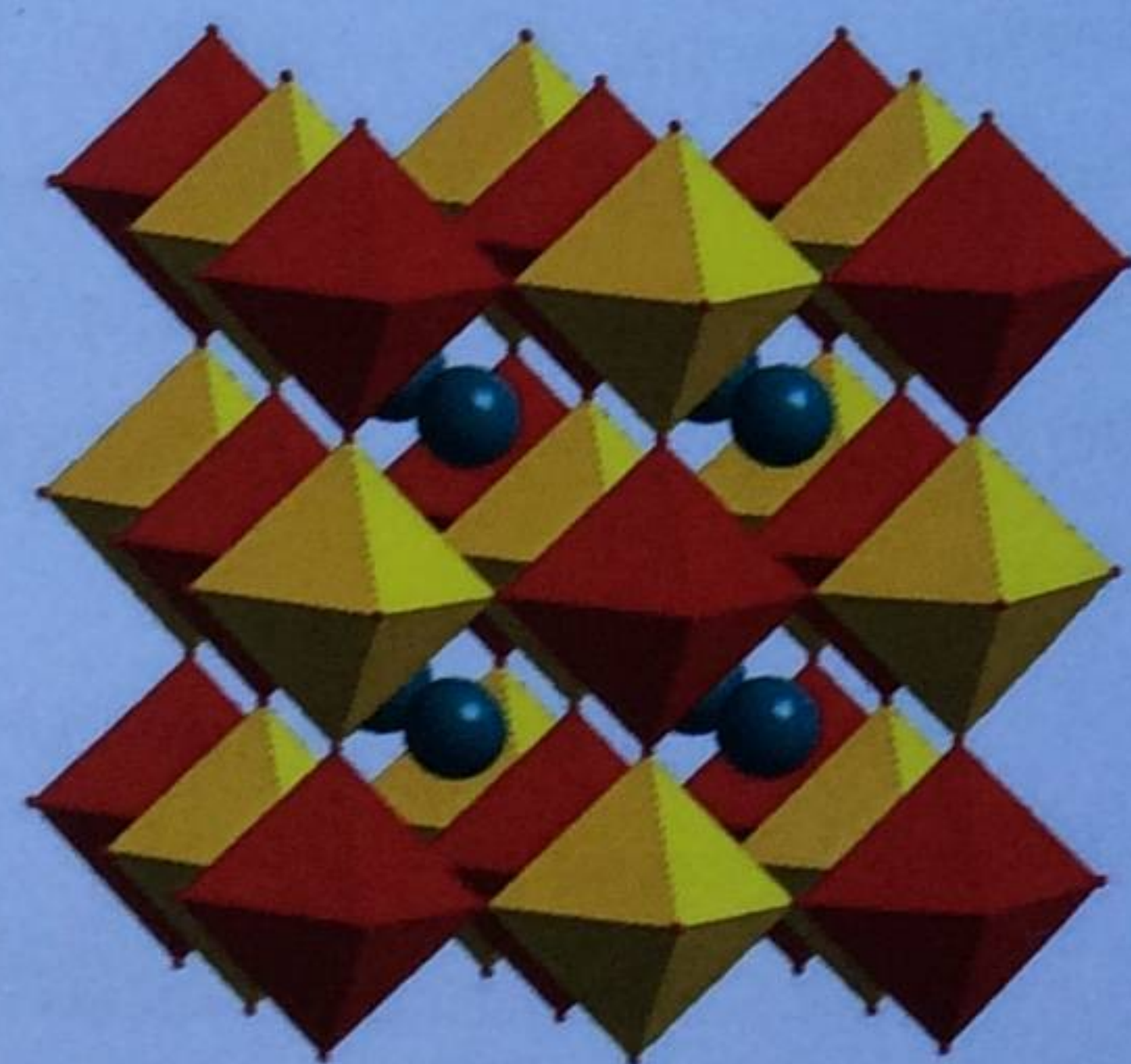
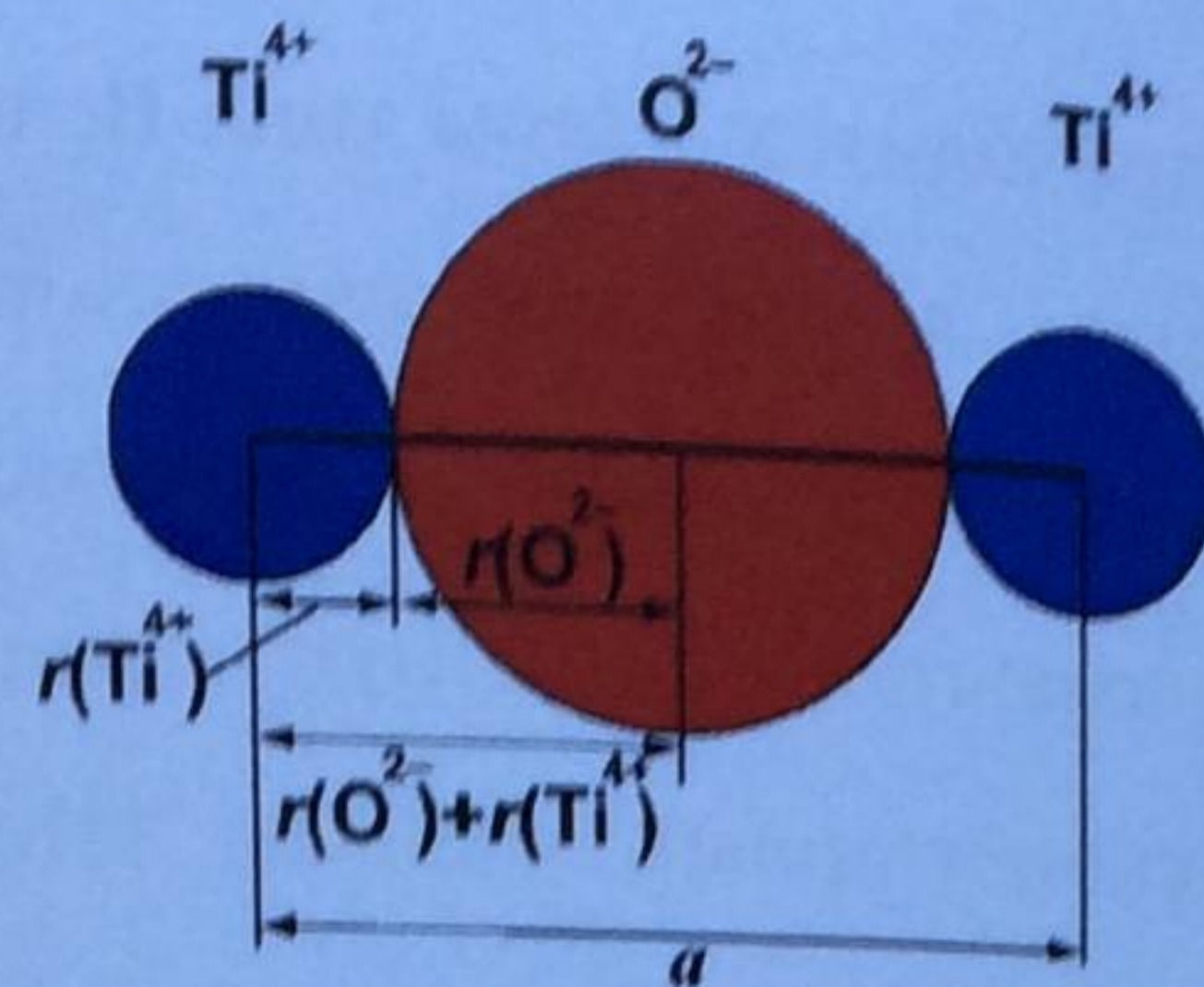
Подойдет, например, оксалат:



Реакция возможна, так как в ходе нее образуется комплексное соединение титана – гексахлортитановая кислота, – что смещает равновесие в сторону продуктов реакции. Концентрированная азотная кислота растворяет многие осадки, например, нерастворимые в воде сульфиды металлов, за счет протекания окислительно-восстановительных процессов. В титанате бария металлы находятся в своих наивысших степенях окисления, а устойчивые комплексы титан (IV) с нитрат-анионами не образует, – поэтому заметное растворение в азотной кислоте не происходит.

5) Элементарная ячейка – это минимальный повторяющийся фрагмент в кристалле. После замены катионов титана на пару ионов повторяющийся фрагмент становится в восемь раз больше (рис. справа), т.е. объем примерно увеличивается в 8 раз. Значит, параметр кубической ячейки (ребро куба) увеличится приблизительно в два раза (так как $2 = \sqrt[3]{8}$, а приблизительно, потому что радиусы новых катионов не в точности совпадают с радиусом Ti^{4+}).

6) После замены катионов титана формулу «двойного» перовскита



можно представить так $Ba_2VV'O_6$, где V и V' – новые катионы в позиции титана. Так как в удвоенной ячейке заменили два катиона титана(IV) на V и V' , то для соблюдения электронейтральности сумма степеней окисления V и V' должна быть равна +8. Учитывая условие, накладываемое на разность степеней окисления V и V' , получаем пары: V^{+1} и V'^{+7} , V^{+2} и V'^{+6} . Соответственно, можно выбрать, например, Li_2O и Re_2O_7 , FeO и MoO_3 , где радиус катионов близок к радиусу Ti^{4+} .

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Подписи трех типов шаров – по 0.5 балла. | 8 баллов |
| Формула титаната бария, основанная на расчете количества атомов в ячейке – 3 балла, без использования структуры – 1 балл. | |
| Координационные числа Ba, Ti и O – по 1 баллу. | |
| Степень окисления титана – 0.5 балла. | |
| 2. Определение верного значения $r(Ti^{4+})$ – 2 балла. | 2 балла |
| 3. Два уравнения реакции – по 1 баллу за каждое | 2 балла |
| 4. Уравнение реакции растворения – 1 балл, Объяснение различий в растворимости $BaTiO_3$ в HCl и HNO_3 – 1 балл | 2 балла |
| 5. Обоснованный ответ об удвоении элементарной ячейки – 2 балла, без обоснования – 1 балл. | 2 балла |
| 6. Обоснованный выбор пар катионов – по 2 балла за каждую пару, но не более 4-х баллов за вопрос. Правильный ответ (т.е. с верной суммой с. о.) без обоснования – по 1 баллу за пару. | 4 балла |

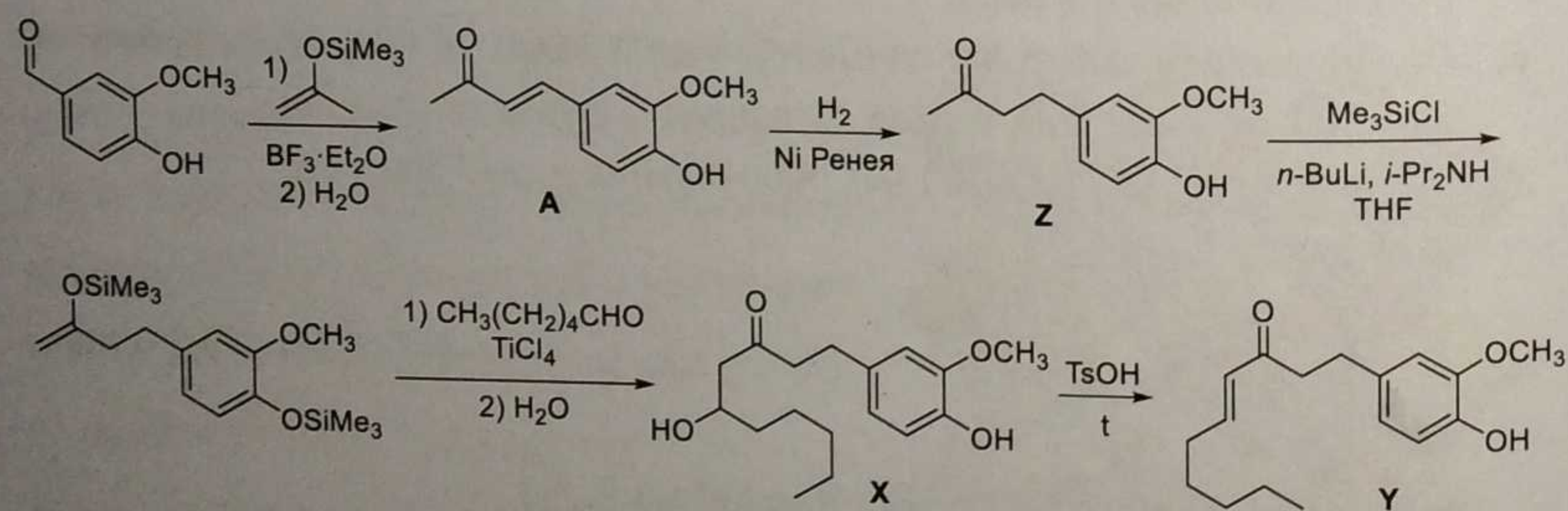
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Сравнивая молекулярную формулу соединения Z и продукта его силилирования, можно сделать вывод, что структура Z аналогична, но вместо двух триметилсилильных групп в ней имеются два атома водорода. Однако в

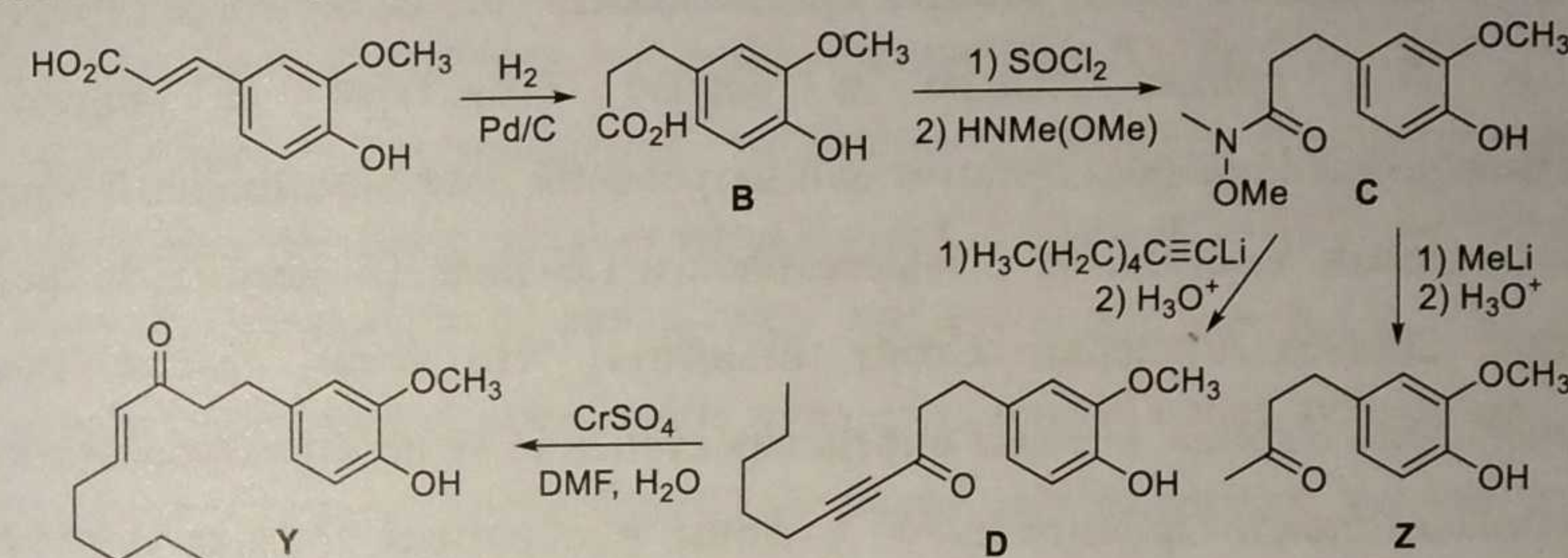
этом случае мы должны были бы нарисовать структуру, содержащую фрагмент енола. Известно, что енолы нестабильны и изомеризуются в соответствующие кетоны (которые в реакции с силилгалогенидами в присутствии основания дают силиловые эфиры енолов). Установив структуру **Z**, можно сказать, что 8 из имеющихся в нем атомов углерода пришли из ванилина, а еще 3 – из силоксипропена. При конденсации этих соединений возможно два варианта – образование альдоля (β -гидроксикетона) или α,β -ненасыщенного карбонильного соединения. Поскольку на следующей стадии соединение **A** гидрируют на никеле Ренея, а в **Z** присутствует карбонильная группа, можно сделать вывод, что конденсация приводит к образованию α,β -ненасыщенного карбонильного соединения. При этом связь C=C в продукте **A** должна иметь *транс*-конфигурацию из-за большей термодинамической стабильности такого продукта.

Взаимодействие открытого на схеме силилового эфира с гексаналем в сходных условиях, очевидно, протекает аналогично, однако, как следует из молекулярной формулы **X**, изменение используемой кислоты Льюиса меняет хемоселективность реакции: в этом случае образуется β -гидроксикетон. Дегидратация происходит на следующей стадии при действии *пара*-толуолсульфокислоты, о чём можно догадаться также из условия задачи, где говорится, что **Y** образуется из **X** при сушке на воздухе. Вторая схема подтверждает этот вывод.

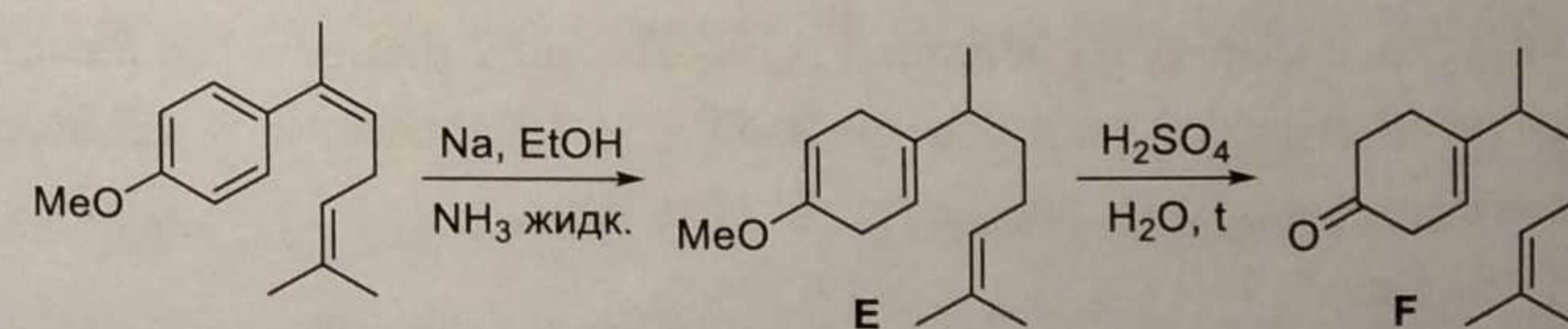


2. Второй способ синтеза **Y** и **Z** начинается с гидрирования C=C связи производного коричной кислоты. При взаимодействии продукта **B** с SOCl_2

образуется хлорангидрид, который затем превращают в амид **C** (амиды, полученные из *N,O*-диметилгидроксиламина, называют амидами Вайнреба; часто они проявляют реакционную способность, не характерную для других амидов). Реакция **C** с метиллитием приводит к зингерону **Z**, а при взаимодействии **C** с литиевой солью гептина-1 образуется кетон **D**, восстановление тройной связи в котором до *транс*-алкена дает шогаол **Y**.

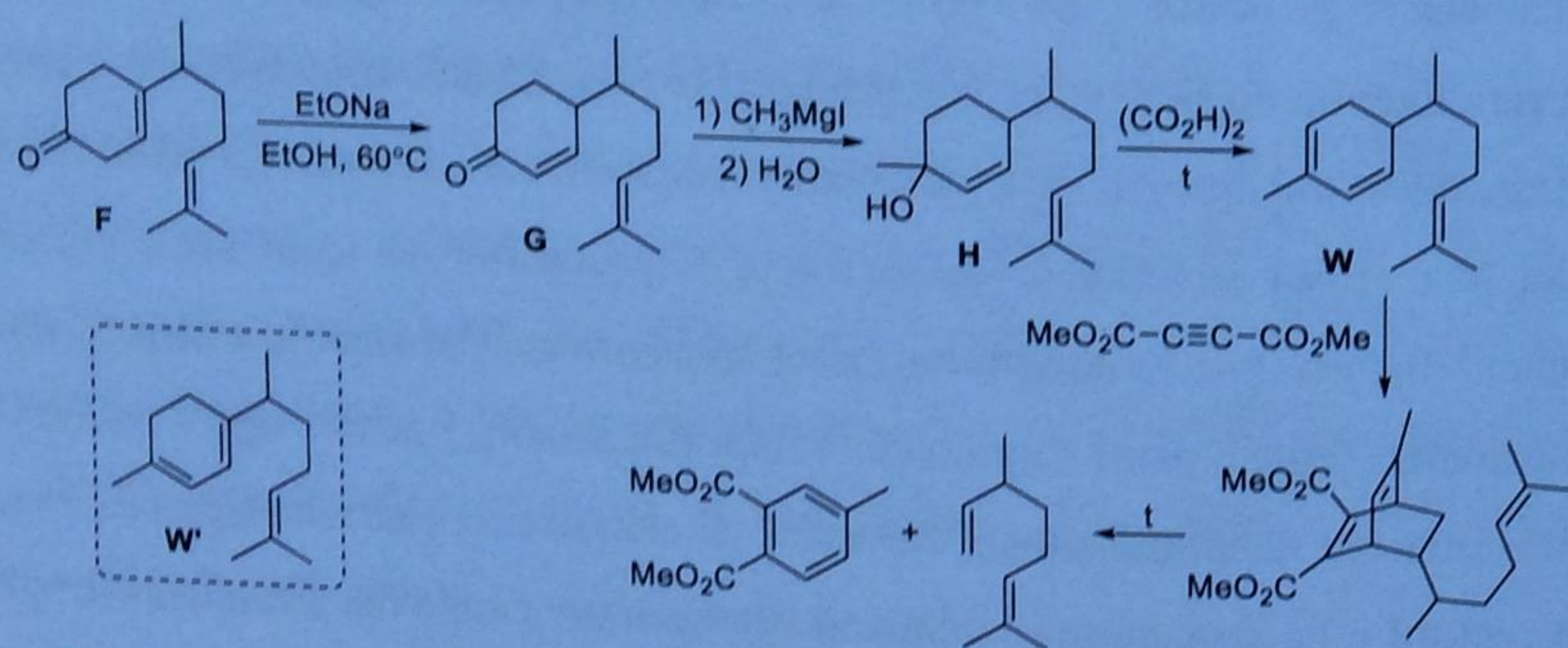


3. Первая реакция в синтезе цингиберена представляет собой восстановление по Бёрчу ароматического кольца до циклогекса-1,4-диенового. Однако брутто-формулы **E** и исходного соединения отличаются на четыре, а не на два атома водорода. Кроме того, **E** содержит на один атом углерода меньше. Значит, кроме восстановления ароматического кольца в ходе реакции происходит еще один процесс. Действительно, если при одной из образующихся изолированных связей C=C оказывается метоксигруппа, то при нагревании с разбавленной кислотой происходит гидролиз метилового эфира енола до кетона (соединение **F**).



По условию соединения **F** и **G** является изомерами, то есть нагревание **F** в присутствии основания (этилата натрия) приводит к образованию термодинамически более устойчивого α,β -ненасыщенного кетона **I** (реакция идёт через промежуточное образование енолят-иона). На следующей стадии реактив Гриньяра может присоединяться либо только к карбонильной группе,

либо вначале к сопряжённой с ней связи C=C, а уже затем к карбонильной группе. Однако в последнем случае соединение **W** будет содержать 16, а не 15 атомов углерода. Значит, **J** представляет собой замещённый аллиловый спирт. Судя по брутто-формуле **W**, при нагревании с щавелевой кислотой произошло отщепление молекулы воды. При этом из условия следует, что цингиберен образует аддукт с диметилацетилендикарбоксилатом, то есть он представляет собой сопряжённый диен. Можно предположить две возможных структуры (**W** и **W'**), однако только в случае структуры **W** аддукт с диметилацетилендикарбоксилатом при нагревании даст диметиловый эфир 4-метилфталевой кислоты и 3,7-диметил-окта-1,6-диен (в результате ретро-реакции Дильса-Альдера). Стоит отметить, что схему также можно расшифровать с конца, вначале определив строение **W** по структуре аддукта с диметилацетилендикарбоксилатом, а затем в обратном порядке структуру других соединений.



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы веществ A, X-Z – по 2 балла | 8 баллов |
| 2. Структурные формулы веществ B-D – по 1,5 балла | 4,5 балла |
| 3. Структурные формулы веществ E-H и W – по 1,5 балла | 7,5 балла |

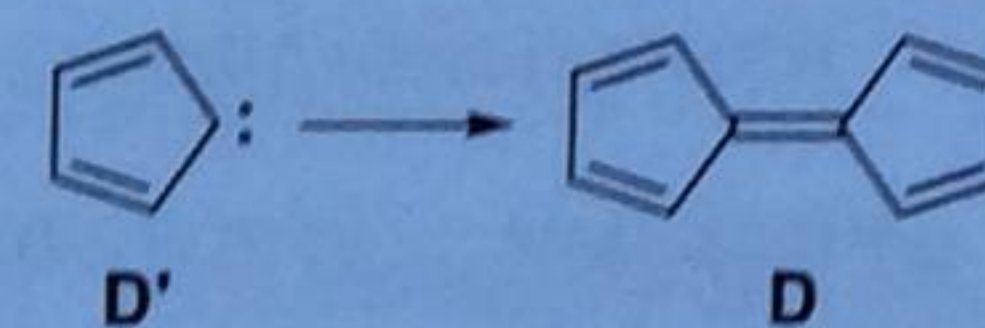
ИТОГО: 20 баллов

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

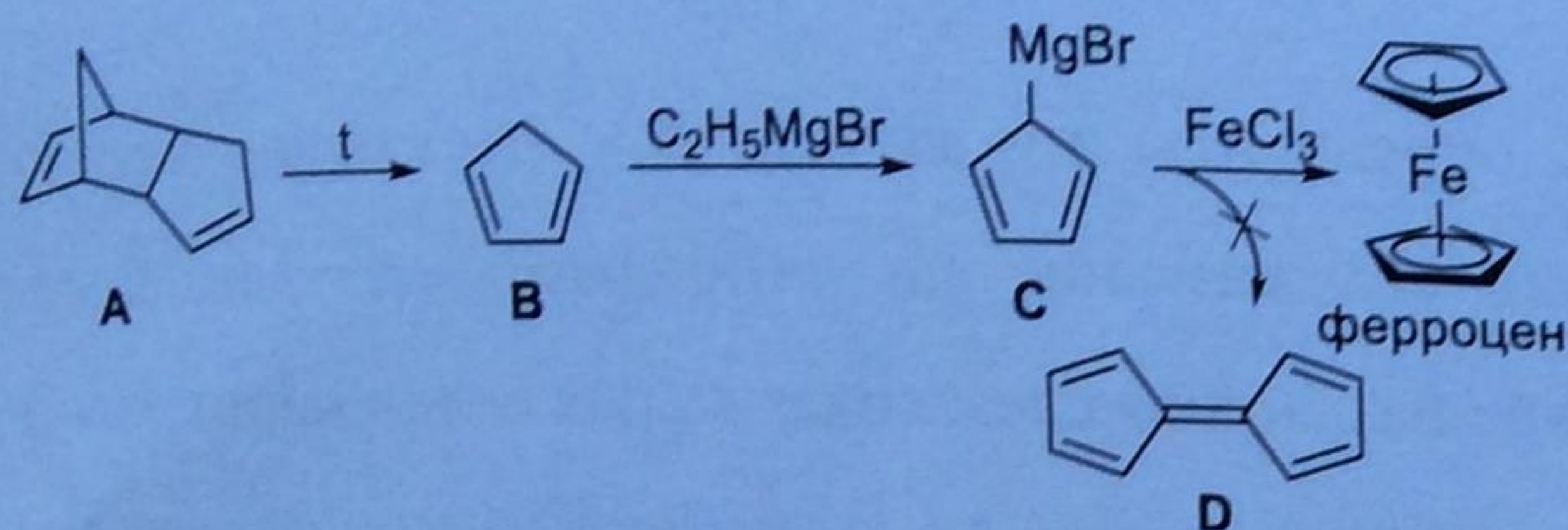
1. Название «ферроцен» (англ. *ferrocene*) возникло благодаря сходству реакционной способности данного соединения с бензолом (англ. *benzene*). В

свою очередь, определить, что элемент **X** – это именно железо (Fe), можно, например, зная его название на латинском – *ferrum*. Достаточно также вспомнить такие названия железосодержащих соединений, как ферроцианиды или гексацианоферраты ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), ферраты (FeO_4^{2-}), такое свойство, как ферромагнетизм и многие другие понятия, где звуковая аналогия с латинским названием железа очевидна. Отсюда, или просто зная структуру самого ферроцена, получаем, что элемент **X** – Fe.

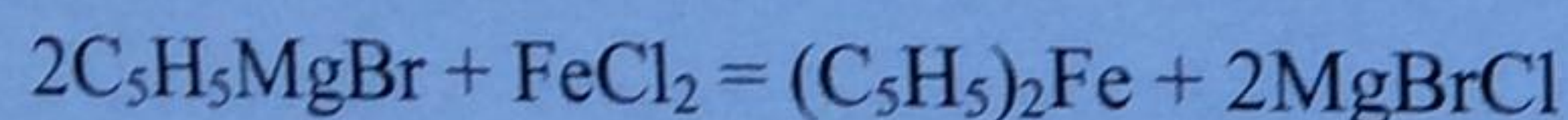
Поскольку **D** – углеводород, то можно установить его эмпирическую формулу, зная массовую долю углерода, т. е. $\text{C} : \text{H} = w(\text{C})/M(\text{C}) : w(\text{H})/M(\text{H}) = 93.71/12.01 : (100-93.71)/1.008 = 7.80 : 6.24 = 1.25 : 1 = 5 : 4$. Так как в структуре ферроцена присутствуют циклопентадиенильные фрагменты, то **D** и **C**, вероятнее всего, также будут содержать этот фрагмент. Удовлетворяют данному условию и формуле C_5H_4 неустойчивый карбен **D'**, который при образовании сразу же будет димеризоваться, а также продукт этой димеризации, и являющийся искомым соединением **D**.



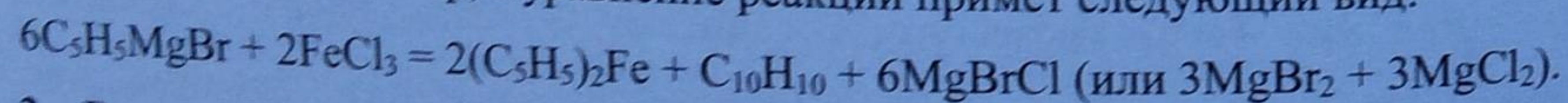
Как уже было упомянуто, соединение **C** также должно содержать циклопентадиенильный фрагмент, а EtMgBr – достаточно сильное основание, поэтому можно предположить, что **C** – это циклопентадиенилмагнибромид ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$), полученный при депротонировании свободного циклопентадиена (C_5H_6), соединения **B**. Циклопентадиен получают прямо перед использованием в связи с его склонностью к димеризации по реакции Дильса-Альдера. Так как **A** и **B** имеют одинаковый количественный состав, то **A** и является димером циклопентадиена, который при нагревании вступает в ретро-реакцию Дильса-Альдера. Таким образом, схема данной последовательности превращений:



2. Если бы в реакцию образования ферроцена вступал FeCl_2 (т. е. $n = 2$), то по уравнению реакции сложно представить образование побочного углеводорода:



Хотя по такой реакции действительно можно получать ферроцен, более того, делать так даже целесообразнее, исторически первой была реакция с использованием FeCl_3 ($n = 3$), так как авторы предполагали, что хлорид железа (III) выступит как окислитель вещества C, что приведёт к образованию D. Так как B имеет эмпирическую формулу C_5H_6 , D – C_5H_4 , а образующийся по реакции углеводород имеет промежуточное значение массовой доли углерода, то логично предположить, что его эмпирическая формула – C_5H_5 . Этой формуле соответствует циклопентадиенил-радикал (нечётное число атомов водорода), тогда искомым углеводородом будет $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ – соответствующий димер, а уравнение реакции примет следующий вид:



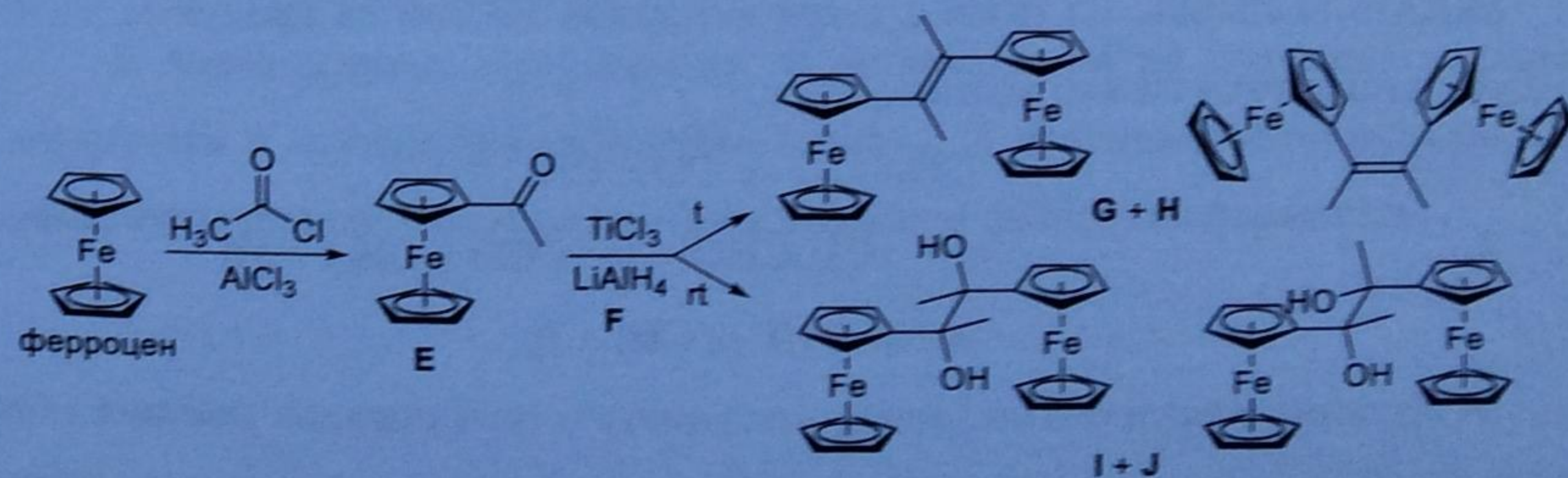
3. В условии сказано, что ферроцен обладает свойствами, аналогичными бензолу, поэтому можно сделать вывод, что его реакция с CH_3COCl представляет собой типичную реакцию ацилирования ароматических соединений, т. е. E – ацетилферроцен (FcCOCH_3 , Fc = ферроценил). Данная реакция проходит в присутствии кислоты Льюиса, которая по условию представляет собой хлорид трёхвалентного металла ($n = 3$). Часто в этой роли выступает AlCl_3 , тогда металл Y – скорее всего алюминий (убедиться в этом можно будет далее, при определении вещества F).

Массовая доля Z в ZCl_3 составляет 31.04 %, т. е. $w(\text{Cl}) = 100 - 31.04 = 68.96$ (%). Следовательно, $M(\text{Z}) = 3M(\text{Cl})/w(\text{Cl}) - 3M(\text{Cl}) = 3 \cdot 35.453/0.6896 -$

$3 \cdot 35.453 = 47.87$ (г/моль) – это Ti, т. е. Z – титан, а соль – TiCl_3 . В органической химии в качестве восстановителей часто используют комплексные гидриды металлов, одним из наиболее ярких представителей которых является алюмогидрид лития LiAlH_4 , массовая доля Al в котором как раз составляет $26.98/(6.941 + 26.98 + 4 \cdot 1.008) = 0.7109$ или 71.09 %. Также это позволяет лишний раз удостовериться в том, что кислота Льюиса в реакции ацилирования – именно AlCl_3 .

Взаимодействие карбонильных соединений с солями титана в присутствии восстановителей представляет собой реакцию МакМурри. В данном случае реагентами служат TiCl_3 и LiAlH_4 , но часто используют, например, комбинацию TiCl_4 и Zn. Продуктами являются алкены или гликоли в основном в зависимости от температуры проведения реакции. Массовая доля Fe в G (H) составляет 26.34 %, то есть их молярная масса кратна $55.85/0.2634 \approx 212$ (г/моль), что соответствует фрагменту FcCCH_3 . Значит, диастереомеры G и H – это *цис*- и *транс*- алкены $[\text{FcCCH}_3]_2$.

Ещё одним элементом, помимо C, H и Fe, в составе I и J может быть кислород, оставшийся при восстановлении E. Тогда молярная масса I (J) должна быть кратна $16.00/0.0698 \approx 229$ (г/моль), что больше, чем молярная масса FcCCH_3 на 17 г/моль, т. е. как раз на OH-группу. Таким образом и определяется, что I (J) – соответствующий двухатомный спирт $[\text{FcC}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$. Общая схема:



4. Так как ферроценильный заместитель достаточно объёмный, то по стерическим причинам значительно преобладать будет *транс*-изомер.

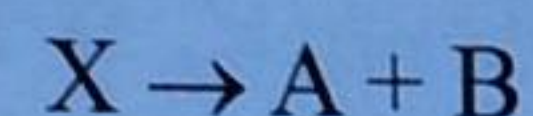
Система оценивания:

- Структурные формулы **A–D** – по 1.5 балла;
Определение либо указание **X** – 1 балл. **7 баллов**
- Установление состава XCl_n – 1 балл;
Определение углеводорода – 0.5 балла за $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$,
0.25 балла за C_5H_5 ;
Уравнение реакции с коэффициентами – 0.5 балла. **2 балла**
- Структурные формулы **E–J** – по 1.5 балла;
Определение YCl_n и ZCl_n – по 0.75 балла. **10.5 баллов**
- Верный ответ с объяснением – 0.5 балла,
без объяснения – 0.25 балла. **0.5 балла**

ИТОГО: 20 баллов

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

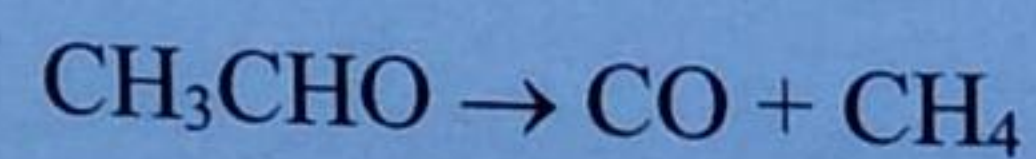
1. С одним реагентом возможна ассоциация, разложение или изомеризация. В первом случае молярная масса газа будет увеличиваться, что маловероятно, так как газы легче воздуха не склонны к ассоциации. В последнем случае молярная масса не меняется, поэтому остается разложение. Рассмотрим простейшую возможность – разложение на 2 продукта:



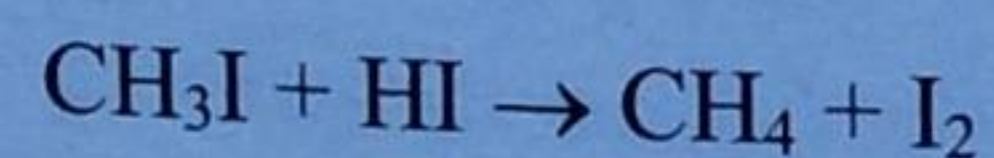
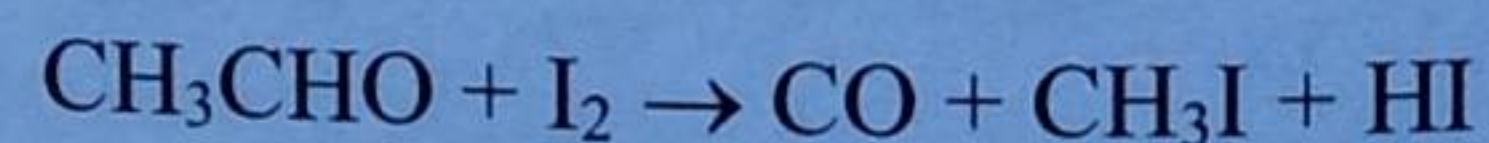
Пусть вещества X было 1 моль, тогда разложилось 0.517 моль, а в образовавшейся смеси содержится $1 - 0.517 = 0.483$ моль X и по 0.517 моль A и B, всего 1.517 моль. Молярная масса смеси:

$$M_{\text{см}} = \frac{M(\text{X})}{1.517} = 29 \text{ г/моль},$$

$M(\text{X}) = 44$ г/моль. Из газов с такой молярной массой на продукты легче воздуха разлагается только ацетальдегид:



2.



3. Из зависимости $r(t)$ очевидно, что кинетический порядок реакций – не первый. Выразим скорость через давление реагента, используя закон действующих масс:

$$r(t) = kP^n,$$

$$\frac{1}{P^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{P_0^{n-1}}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} \left((n-1)kt + \frac{1}{P_0^{n-1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} = 0.40 \cdot (1.25 \cdot t + 3.3)^3$$

Отсюда $\frac{n}{n-1} = 3$, $n = 1.5$. Реакция имеет полуторный порядок.

Константа скорости: $k = 1/0.40 = 2.5 \text{ бар}^{-1/2}\text{ч}^{-1}$.

Начальное давление: $1 / P_0^{1/2} = 3.3$, $P_0 = 0.092$ бар.

При полном разложении количество газа увеличивается в 2 раза, конечное давление: $P_\infty = 0.184$ бар.

Найдем время полураспада. При $n = 1.5$

$$kt = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{P}} - \frac{1}{\sqrt{P_0}} \right) = \frac{2\sqrt{2}-2}{\sqrt{P_0}},$$

$$t = \frac{0.828}{2.5 \cdot \sqrt{0.092}} = 1.1 \text{ ч.}$$

4. Применим уравнение Аррениуса к каталитической и некаталитической реакции:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = 10^4 = \frac{A_{\text{кат}}}{A_{\text{некат}}} \exp \left(\frac{E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}}{RT} \right) = \frac{A_{\text{кат}}}{A_{\text{некат}}} \exp \left(\frac{55000}{8.314 \cdot 773} \right),$$

$$\frac{A_{\text{кат}}}{A_{\text{некат}}} = 1.9.$$

В присутствии катализатора предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса примерно в 2 раза выше, чем без него.

5. Ацетальдегид – канцероген. В организме он не содержится, однако образуется в печени при окислении этанола. В дальнейшем он окисляется в уксусную кислоту. Обе реакции протекают под действием ферментов.