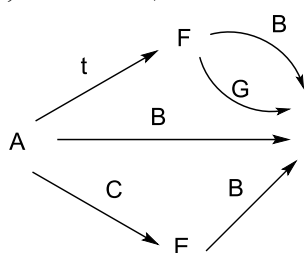


**Общие указания:**

- если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается;
- из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом.

**Задача № 1.**

Вещества **A**, **B** и **C** имеют одинаковое значение молярной массы. Вещество **A** синего цвета, нерастворимо в воде. При взаимодействии вещества **A** с водным раствором вещества **B** происходит образование прозрачного раствора вещества **D**, а при взаимодействии **A** с водным раствором вещества **C** происходит медленное изменение оттенка окраски осадка. Полученное вещество **E** нерастворимо в воде, но растворяется в водном растворе **B** с образованием раствора вещества **D**. Прокаливание вещества **A** приводит к образованию твердого вещества **F** черного цвета, которое так же реагирует с раствором вещества **B**, давая раствор вещества **D**. Вещество **D** может быть также получено при взаимодействии вещества **F** и вещества **G** (бесцветная дымящая жидкость при комнатной температуре), имеющей ту же молекулярную массу, что и вещество **F**.



1. Определите формулы веществ **A – F**
2. Дайте веществам **A – F** названия по международной номенклатуре неорганических веществ
3. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

**Решение.**

То, что **A** – синее нерастворимое в воде вещество, при прокаливании дающее черный порошок **F**, наводит на мысль, что перед нами гидроксид и оксид меди (II) соответственно. Остальные вещества подбираются исходя из их предполагаемого класса и требуемой молярной массы. Полезно, как и в любой «угадайке», нарисовать схему протекающих процессов (см. ниже)

**A** – гидроксид меди(II)  $Cu(OH)_2$

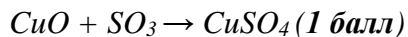
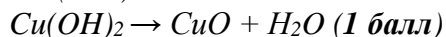
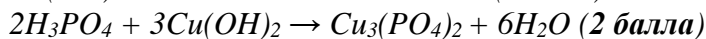
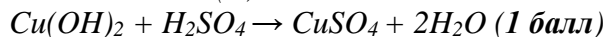
**B** – серная кислота  $H_2SO_4$

**C** – (орто)фосфорная кислота  $H_3PO_4$

**D** – сульфат меди(II)  $CuSO_4$

**E** – (орто)фосфат меди(II)  $Cu_3(PO_4)_2$

**F** – оксид меди(II)  $CuO$



**Критерии оценивания.**

За каждую правильную формулу веществ **A-F** - 1 балл (всего 6 баллов)

За каждое правильное (систематическое, с указанием валентности) название **A-F** - 1 балл (всего 6 баллов, если все верно, но не указаны валентности - 3 балла)

За каждое верное уравнение реакции 1 балл или 2 балла, (см. выше), без коэффициентов 0,5 балла, всего 8 баллов)

**Итого: 20 баллов**

### Задача № 2.

Образец бесцветного газа **Y** разделили на две равные части. При пропускании первой части через избыток раствора нитрата свинца выпадает желтый осадок массой 78,37 г. Вторую часть смешали с бесцветным газом **X**, при этом объемные доли компонентов полученной смеси оказались равны, а массовая доля газа **X** составила 1/3.

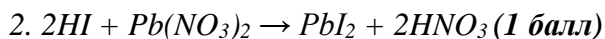
1. Определите вещества **X** и **Y**, учитывая, что оба газа окрашивают раствор лакмуса в красный цвет.
2. Определите массу осадка, полученного при пропускании полученной газовой смеси через избыток известковой воды. Приведите в ответе уравнения всех описанных в задаче реакций.
3. Напишите не более 2 уравнений химических реакций, приводящих к получению газа **X**, и не более 2 уравнений химических реакций, иллюстрирующих его химические свойства.

### Решение.

1. Газ **Y** по описанию химических свойств - иодоводород, осадок - иодид свинца. (3 балла)

Если объемные веществ в смеси равны, а массовая доля вещества **Y** вдвое больше, то молярная масса **X** вдвое меньше, чем у иодоводорода (2 балла), и составляет  $128/2 = 64$  г/моль.

(1 балл) Количества вещества газов при этом равны. Так как реакция иодоводорода с известковой водой к образованию осадка не приводит, то реагирует с образованием осадка именно газ **X**, скорее всего с кислотными свойствами (1 балл). По описанию и молярной массе подходит сернистый газ  $SO_2$ . (2 балла, всего за вывод формулы **X** с логичным обоснованием 6 баллов)



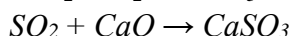
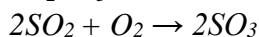
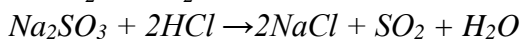
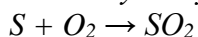
$$n(PbI_2) = 78,37/461 = 0,17 \text{ моль, тогда } n(HI) = 0,34 \text{ моль (1 балл)}$$

так как объемные доли равны, то  $n(SO_2) = 0,34$  моль. (1 балл)

$$n(CaSO_3) = n(SO_2) = 0,34 \text{ моль (1 балл)}$$

$$m = 0,34 * 120 = 40,8 \text{ г (1 балл)}$$

3. Зачитываем **любые два** первых написанных и имеющие химический смысл уравнений по каждому из пунктов (получение и свойства), допустим



Каждое уравнение 1 балл, всего 4 балла (2 балла за реакции получения, 2 балла за иллюстрацию свойств).

**Итого: 20 баллов**

### Задача № 3.

На этикетке старой упаковки со смесью двух сухих веществ указано, что смесь содержит калий азотнокислый и аммоний фосфорнокислый однозамещенный. Также на этикетке имеется надпись: «Содержание действующих компонентов составляет (в % по массе): калия – 10,5 (в пересчете на  $K_2O$ ), фосфора – 47,8 (в пересчете на  $P_2O_5$ )».

1. Приведите современные названия и формулы компонентов смеси.
2. Для чего может применяться данная смесь солей?
3. Определите молярные соотношения солей в смеси.
4. Определите массовые доли калия, фосфора, азота (как химических элементов), а также массовые доли солей в этой смеси.
5. С какой максимальной массой 20% раствора едкого натра может прореагировать 223 г такой смеси солей?

### Решение.

1. Нитрат калия  $KNO_3$ , дигидро(орто)фосфат аммония  $NH_4H_2PO_4$  (названия и формулы по 0,5 баллов, всего 2 балла)

2. Смесь – комплексное удобрение, содержащее все три макроэлемента, необходимые для развития растений – азот, фосфор и калий. (1 балл)

3. Возьмем 100 г смеси (можно любую другую), тогда  $m(P_2O_5) = 47,8$  г,  $n(P_2O_5) = 47,8/142 = 0,336$  моль,  $m(K_2O) = 10,5$  г,  $n(K_2O) = 10,5/94 = 0,1117$  моль

(найлены количества вещества  $P_2O_5$ ,  $K_2O$  для выбранной участником массы смеси - по 1 баллу, всего 2 балла)

$n(K) = 2 n(K_2O) = 0,2234$  моль; (1 балл за верное соотношение количеств атомов и формульных единиц)

$n(P) = 2 n(P_2O_5) = 0,6732$  моль (1 балл за верное соотношение)

$n(KNO_3): n(NH_4H_2PO_4) = n(K):n(P) = 0,2234:0,6732 = 1:3$  (1 балл за принцип, что количества солей относятся как количества атомов калия и фосфора, 2 балла за найденные соотношения), то есть мольное соотношение солей в исходной смеси равно 1:3 (этот любой другой верный способ решения, подтвержденный расчетами – всего 7 баллов)

4.  $m(K) = 39 * 0,2234 = 8,7$  г, отсюда  $\omega(K) = 8,7\%$  (1 балл)

$m(P) = 31 * 0,6732 = 20,9$  г, отсюда  $\omega(P) = 20,9\%$  (1 балл)

$n(N) = n(K) + n(P) = 0,2234 + 0,6732 = 0,8966$  моль

$m(N) = 14 * 0,8966 = 12,6$  г, отсюда  $\omega(N) = 12,6\%$  (2 балла)

$n(KNO_3) = n(K)$ ,  $m(KNO_3) = 101 * 0,2234 = 22,6$  г, отсюда  $\omega(KNO_3) = 22,6\%$ ,  $\omega(NH_4H_2PO_4) = 77,4\%$  (2 балла за массовые доли солей, всего 6 баллов)

5. Со щелочью реагирует только дигидрофосфат аммония

$NH_4H_2PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + NH_3 + 3H_2O$  (1 балл)

$m(NH_4H_2PO_4) = 0,774 * 223 = 172,6$  г, значит  $n(NH_4H_2PO_4) = 172,6/115 = 1,5$  моль (1 балл)

$n(NaOH) = 3n = 4,5$  моль,  $m(NaOH) = 40 * 4,5 = 180$  г, (1 балл)

тогда  $m(p-pa) = m(NaOH)/\omega = 0,2 = 900$  г (1 балл, всего 4 балла)

**Итого: 20 баллов**

### Задача № 4.

Имеются 2 колбы (для определенности **А** и **В**) с бесцветным раствором в каждой из них. Если содержимое колбы **В** медленно переливать в колбу **А**, то раствор в колбе **А** сначала окрасится в малиновый цвет, а затем, по мере дальнейшего приливания, окраска исчезнет. Если содержимое колбы **А** переливать в колбу **В**, устойчивого изменения цвета ни в одной из колб не произойдет.

1. Предложите 2 варианта состава каждой колбы, при которых возможны описываемые наблюдения.

2. Можно ли подобрать состав растворов в колбах **А** и **В** таким образом, чтобы в дополнение к описанным явлениям а) образовывался бы осадок б) выделялся бы газ в) происходило бы разогревание конечного раствора? В каждом случае, если такое, по Вашему мнению, возможно, приведите один пример, если нет – объясните, почему Вы так считаете.

3. Напишите уравнения всех протекающих химических реакций с предложенными Вами веществами

### Решение.

1. Сюжет задачи составлен на основе популярного фокуса в разнообразных химических шоу. Обратимое появление и исчезновение окраски раствора наводит на мысль о присутствии в системе вещества – индикатора (1 балл за наличие идеи об этом в тексте решения), индикаторы, которые известны в 8 классе – кислотно-основные, с учетом окраски,

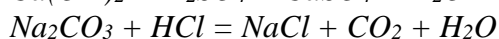
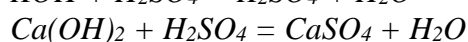
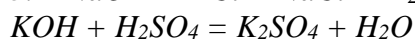
в задаче присутствует фенолфталеин (1 балл за указание на него), бесцветный в кислой и нейтральной средах и малиновый – в щелочной. В колбе А находится раствор щелочи, а в колбе В – раствор кислоты с добавлением индикатора фенолфталеина. Количества веществ в колбах подобраны таким образом, что в конце приливания содержимого колбы В к раствору в колбе А вся щелочь оказывается нейтрализована и индикатор меняет свою окраску обратно на бесцветную. Пример ответа участника: 1) А = NaOH, В = HCl + фенолфталеин 2) А = KOH, В = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + фенолфталеин. (по 3 балла за каждый состав, максимально 6 баллов за пункт, объяснение принципа работы системы от участника не требуется)

2. Можно во всех случаях:

а. Если взять Ca(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при их взаимодействии будет выпадать осадок сульфата кальция (3 балла)

б. Если взять Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> вместо щелочи и HCl, будет выделяться газ (3 балла)

с. Реакция между кислотой и щелочью – экзотермическая, поэтому достаточно взять концентрированные растворы, чтобы эффект был более явным (пример - KOH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (3 балла)



(по 1 баллу за реакцию, всего 5 баллов. Написанных реакций может быть меньше – 4 или 3, если предложенные варианты составов для различных пунктов совпадают)

**Итого: 20 баллов**

### Задача №5.

Основным материалом каркаса и наружной обшивки корпусов вагонов электропоезда ЭГ2Тв «Иволга», используемых на московских центральных диаметрах, является нержавеющая сталь. Точный состав именно этой стали не раскрывается, однако обычно она содержит около 15% по массе металла X, находящегося в IV периоде, способного образовывать все виды солеобразующих оксидов. Один из таких оксидов образует 2 вида средних солей натрия (А и В), ниже в таблице приведены цвет и содержание металлов в этих солях:

	Цвет соли	ω(Na), %	ω(X), %
Соль А	Желтый	28,4	32,1
Соль В	Оранжевый	17,6	39,7

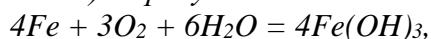
1. Какой металл является основным в этом сплаве? Напишите одно (любое) уравнение реакции его ржавления

2. Установите состав металла X и солей А и В.

3. Известно, что раствор соли В под действием едкого натра способен переходить в раствор соли А, а последний может быть переведен в раствор соли В под действием соляной кислоты, при этом происходит изменение цвета раствора. Напишите уравнения описанных реакций.

### Решение

1. Ржавление – процесс окисления **железа**, являющимся основным компонентом стали (2 балла) в присутствии воды и воздуха. Возможные уравнения:



$4Fe + 3O_2 + 2H_2O = 4FeO(OH)$  – 3 балла за любое верное уравнение, 2 балла – без коэффициентов, 1 балл, если в продуктах указаны соединения железа (II).

2. Судя по всему соли имеют состав  $Na_aX_bO_c$ , где  $X$  – переходный металл (имеет много оксидов различного характера, а также участвует в образовании окрашенных солей). Если  $a=1$ , то  $M(A) = 23/0.284 = 81$  г/моль, т.е. в соли  $A$  на кислотный остаток приходится  $81-23 = 58$  г/моль. Перебор значений с от 1 до 3 (молярная масса 4 атомов кислорода уже превышает 58 г/моль) не дает адекватного  $X$ . Если  $a=2$ , то  $M(A) = 162$  г/моль, тогда  $b \cdot M(X) = 52$  г/моль, при  $b=1$  металл  $X$  – хром, формула соли  $A$  –  $Na_2CrO_4$ . Зная  $X$ , формулу соли  $B$  можно найти, решив стандартную задачу на нахождение формулы вещества по массовым долям составляющих его элементов ( $Na$  – 17.6%,  $Cr$  – 39.7%,  $O$  –  $100-17.6-39.7 = 42.7\%$ ),  $B$  – это  $Na_2Cr_2O_7$ .

**2 балла** за идею о 3 элементах в составе, **1 балл** – за идею кислорода в качестве третьего элемента, по **2 балла** – за каждую формулу  $A$  и  $B$ , по **2 балла** за обоснование каждой формулы, всего за п.2 **11 баллов** максимум.

3.  $Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + H_2O$  (**2 балла**, без коэффициентов – **1 балл**)  
 $2Na_2CrO_4 + 2HCl = 2NaCl + Na_2Cr_2O_7 + H_2O$  (**2 балла**, без коэффициентов – **1 балл**)

**Итого: 20 баллов**

### Задача № 6.

Газы **A** и **B** имеют одинаковую относительную молекулярную массу и содержат одинаковое число протонов в молекуле. Шарик, наполненный газом **A**, поднимается вверх в воздухе. Газ **A** – негорючий, без цвета и запаха, очень плохо растворим в воде. Газ **B** растворяется в воде очень хорошо, полученный раствор окрашивает индикатор лакмус в розовый цвет и должен храниться исключительно в пластиковой таре.

1. Установите состав газов **A** и **B**, укажите значения относительной молекулярной массы и числа протонов в молекулах этих газов.
2. Как при одинаковых внешних условиях относятся массы шариков, наполненные до одинакового объема газом **A** и воздухом?
3. Почему раствор газа **B** должен храниться в пластиковой таре? Запишите уравнение соответствующей реакции.
4. Какова природа химической связи в молекуле **B**? Чем объясняется его хорошая растворимость в воде?
5. Предложите формулу еще одного газа, имеющего такие же значения числа протонов и относительной молекулярной массы, что и газы **A** и **B**.

### Решение.

1. Молекулярные массы газов меньше 29. Газ **B** – кислый, разъедающий стекло. Очевидно, что это фтороводород. Молекула содержит 10 протонов и имеет массу 20 а.е.м. Второй газ – неон. (по **4 балла** за каждую формулу, **1 балл** за относительную молекулярную массу, **1 балл** за число протонов)

2. Поскольку объемы шариков одинаковы, ответ численно будет совпадать с относительной плотностью газа **A** по воздуху:  $D = M(A)/M(\text{возд}) = 20/29 = 0,69$  (**2 балла**, допустима любая другая верная формулировка решения)

3.  $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$  фтороводород разрушает стекло (**2 балла**)

4. Связь в молекуле фтороводорода ковалентная полярная, молекула полярна и хорошо растворяется в полярном растворителе – воде. (**2 балла**)

5. Подходят дейтерированные молекулы, например,  $ND_3$ ,  $CD_4$  (**4 балла**)

**Итого: 20 баллов**



Следовательно, масса выделившегося флогистона равна -17143 г.

б) Опроверг теорию флогистона Антуан Лоран Лавуазье. Горение веществ по Лавуазье заключается во взаимодействии с кислородом воздуха, за счет чего масса продукта реакции больше массы исходного вещества.

Похожие опыты проводил Михаил Васильевич Ломоносов.

### Критерии оценивания:

- 1) Ответ, что больше флогистона в угле – 1 балл. Объяснение - 1 балл.
- 2) Каждая реакция – по 2 балла (всего 8 баллов).
- 3) Объяснение того, что в угле больше флогистона – 2 балла.
- 4) Догадка об отрицательной массе флогистона – 2 балла.
- 5) Расчет массы реагирующего железа – 2 балла. Расчет массы присоединенного кислорода – 1 балл. Масса флогистона – 1 балл.
- б) Фамилия ученого(любого из указанных в решении) – 1 балл. Объяснение – 1 балл.

### Задача №2

В двух прочных запаянных ампулах находится по 1,000 г веществ К, Л. Каждую из них выдерживали в течении нескольких часов при 600°C. При этой температуре в ампулах присутствовали только газы. После охлаждения ампул до 55°C, в каждой их ампул было замечено образование капель жидкости. В таблице ниже представлены некоторые данные по проведенным экспериментам:

	600°C		55°C			
	D <sub>H2</sub> (смеси)	Число газов в смеси	D <sub>H2</sub> (смеси)	Число газов в смеси	m(жид-ти), г	ρ(жид-ти), г/мл
<b>К</b>	10,667	2	14	1	0,5625	1,00
<b>Л</b>	40,625	3	20,667	2	0,6185	13,54

- 1) Определите вещества **К**, **Л**. Ответ подтвердите расчётом. (При расчётах молярные массы атомов необходимо округлять до целых).
- 2) Напишите уравнения реакций разложения исследуемых веществ.

Решение:

#### 1) Вывод вещества К:

Так как  $\rho(\text{жид-ти}) = 1,00 \text{ г/мл}$ , сл-но – эта жидкость представляет собой воду.

После охлаждения ампулы оставшийся газ представляет собой индивидуальное соединение:

$M(\Gamma) = 14 \times 2 = 28 \text{ г/моль}$ , что может соответствовать азоту или угарный газ.

$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,5625/18 = 0,03125 \text{ моль}$ ;  $\nu(\Gamma) = (1-0,5625)/28 = 0,015625 \text{ моль}$

$\nu(\text{H}_2\text{O}) : \nu(\Gamma) = 2 : 1$ , тогда

**К** → 2H<sub>2</sub>O + Γ, если газ – N<sub>2</sub>, то соединение **К** – NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (нитрит аммония)

Уравнение реакции: NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> → N<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O

Вывод о том что жидкость – вода	2 балла
Расчёт M(газа)	2 балла
Вывод соли К	4 балла
Уравнение реакции (без правильных коэффициентов)	2 балла (1 балл)
<b>Итого за вывод соли К</b>	<b>10 баллов</b>

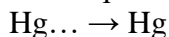
#### 2) Вывод вещества Л:

$M(\text{смеси}, 600^\circ\text{C}) = 40,575 \times 2 = 81,15 \text{ г/моль}$

$M(\text{смеси}, \text{комн. т-ра}) = 20,667 \times 2 = 41,334 \text{ г/моль}$

Резкое уменьшение плотности газовой смеси и высокая плотность жидкости позволяет сделать вывод, что жидкость – это ртуть, следовательно, произошло разложение соли ртути. Тогда один из газов скорее всего кислород.

Схема реакции:



Тогда,  $M(\text{соли}) = 1,000 \times M(\text{Hg})/m(\text{Hg}) = 1 \times 201/0,6185 = 325$  г/моль

$M(\text{кисл. остатка}) = 325 - 201 = 124$  г/моль.

Разлагается с образованием только смеси газов – оксалат, нитрат или карбонат.

Тогда, **L** –  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (нитрат ртути (II)).

Уравнение реакции:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Вывод о том что жидкость – ртуть	4 балла
Вывод соли L (за расчёт M(соли))	4 балла (2 балла)
Уравнение реакции (без правильных коэффициентов)	2 балла (1 балл)
<b>Итого за вывод соли L</b>	<b>10 баллов</b>

**Итого 20 баллов**

### Задача №3

Стержни различных карандашей изготавливают из веществ **A** и **Г**. Эти вещества образуются при разложении (со взрывом) бинарного вещества **Ж** в инертной атмосфере. Массовая доля одного из элементов в **Ж** составляет 10,0%. Рисунки, сделанные карандашом со стержнем, изготовленным из вещества **A**, со временем приобретают коричневый оттенок.

При взаимодействии вещества **A** с концентрированной азотной кислотой образуются вещество **Б**, применявшееся раньше для дезинфекции ран, и газ **В**. Вещество **Б** взаимодействует с раствором гидроксида натрия, при этом образуется соль **С1** и окрашенный осадок **Д**, который разлагается при 300°C на вещество **A** и газ **Е**.

При взаимодействии вещества **Г** с концентрированной азотной кислотой образуется смесь газов **В** и **З**. Если пропускать эту смесь через избыток раствора гидроксида натрия, то образуются соли **С1**, **С2** и **С3**. Если смесь газов **В** и **З** смешать с стехиометрическим количеством газа **Е**, то при пропускании этой смеси через избыток раствора щелочи образуются **С1** и **С2**.

Так же известно, что при взаимодействии растворов веществ **Б** и **С2** образуются **С1** и светло-желтый осадок соли **С4**.

1. Определите формулы вещества **A**, **Г** и **Ж**. Ответ подтвердите расчетом.
2. Объясните, почему рисунки, выполненные карандашами со стержнем из вещества **A**, со временем меняют цвет.
3. Определите формулы остальных веществ.
4. Напишите уравнения всех упомянутых в тексте задачи реакций. Учтите, что во всех упомянутых реакциях **может** участвовать или образовываться вода.

### Решение:

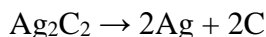
1) Разумно предположить, что один из материалов грифеля карандаша уголь. Тогда можно рассчитать состав вещества **Ж**. Скорее всего приведенная массовая доля – это массовая доля углерода, как достаточно легкого элемента. Состав вещества **Ж** можно представить формулой  $\text{C}_x\text{Э}_y$ . Рассмотрим, вариант, когда в формулярной единице вещества один атом углерода, т.е. состава вещества выражается формулой  $\text{CЭ}_y$ , тогда молярная масса вещества равна:

$$M(\text{CЭ}_y) = \frac{M(\text{C})}{\omega(\text{C})} = \frac{12 \text{ г/моль}}{0,1} = 120 \text{ г/моль}$$

Тогда молярная масса «у» атомов элемента составляет 108 г/моль. Несложно заметить, что это соответствует одному атому серебра. Тогда формулярная единица вещества **Ж** –  $\text{AgC}$ , что

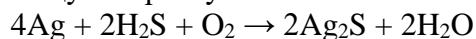


отвечает ацетилениду серебра  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ . Ацетиленид серебра разлагается при нагревании на серебро и углерод (если проводить реакцию не в инертной атмосфере, то будут образовываться их оксиды):



Так как с рисунками, выполненными угольным карандашом, со временем ничего не происходит, то можно сделать вывод, что вещество **Г** – уголь (графит), тогда вещество **А** – серебро.

2) Рисунки, выполненные серебряным карандашом, приобретают коричневую окраску со временем, т.к. серебро реагирует с сероводородом, всегда присутствующим в воздухе даже в небольших концентрациях, в присутствии кислорода, и образующийся устойчивый сульфид серебра обуславливает возникающую окраску:



3) При взаимодействии серебра с концентрированной азотной кислотой образуются нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  (**Б**) и оксид азота (IV) (газ **В**). Нитрат серебра взаимодействует с раствором гидроксида натрия, при этом образуется нитрат натрия (соль **С<sub>1</sub>**) и осадок оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  (**Д**). Оксид серебра разлагается на серебро и кислород  $\text{O}_2$  (газ **Е**).

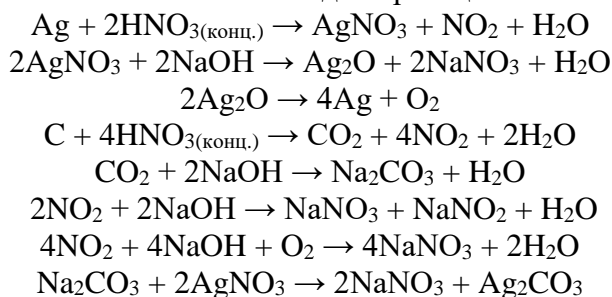
При взаимодействии угля с концентрированной азотной кислотой образуются оксид азота (IV) (газ **В**) и углекислый газ (газ **З**). При пропускании этой смеси через раствор гидроксида натрия в обоих случаях образуется карбонат натрия. Оксид азота (IV) при взаимодействии с щелочью диспропорционирует на нитрат натрия и нитрит натрия, а в присутствии кислорода азот окисляется до степени окисления +5, поэтому образуется только нитрат натрия (соль **С<sub>1</sub>**). Следовательно, соль **С<sub>2</sub>** – карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а соль **С<sub>3</sub>** – нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ .

При смешивании растворов нитрата серебра (**Б**) и карбоната натрия (**С<sub>2</sub>**) образуются нитрат натрия (**С<sub>1</sub>**) и осадок карбоната серебра (**С<sub>4</sub>**).

Итого:

<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>
Ag	$\text{AgNO}_3$	$\text{NO}_2$	С	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{O}_2$
<b>Ж</b>	<b>З</b>	<b>С<sub>1</sub></b>	<b>С<sub>2</sub></b>	<b>С<sub>3</sub></b>	<b>С<sub>4</sub></b>
$\text{Ag}_2\text{C}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaNO}_2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$

4) Уравнения остальных описанных в тексте задачи реакций:



### Критерии оценивания:

1) Любой разумный вывод формулы вещества **Ж** – **2 балла** (1 балл, если написано, что формула **Ж** -  $\text{AgC}$ ). Уравнение разложения вещества **Ж** – **1 балл**.

2) Объяснение факта изменения окраски рисунка, сделанного серебряным карандашом – **1 балл**. Уравнение реакции серебра с сероводородом и кислородом – **1 балл**.

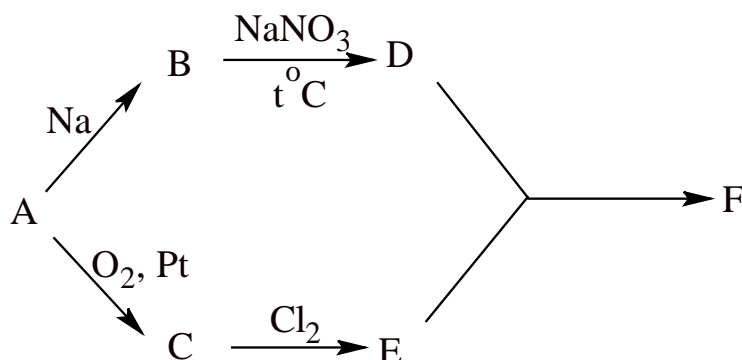
3) Определение остальных веществ – по **1 баллу** (всего **11 баллов**).

4) Написание остальных реакций – по **0,5 балла** (всего **4 балла**).

**Итого 20 баллов**

#### Задача №4

Необычное бинарное соединение **F** было выделено в твёрдом виде только в 1993 году. Данное вещество образуется при взаимодействии твёрдого бинарного вещества **D** ( $\omega(\text{Na}) = 35,38\%$ ) и газообразного вещества **E**. Схема синтеза **F** из вещества **A** ( $\rho_{\text{н.у.}} = 0,759 \text{ г/л}$ ), объёмы производства которого достигают двухсот млн. тонн, приведена на схеме ниже:



- 1) Определите все зашифрованные вещества. Для веществ **A** и **D** приведите необходимый расчёт.
- 2) Напишите уравнения реакций (5 реакций).
- 3) Как называется вещество **F**.
- 4) Приведите структурную формулу вещества **F**.

#### Решение:

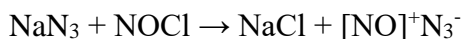
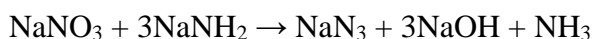
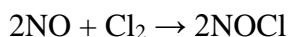
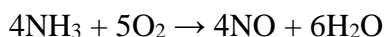
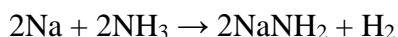
1-2) Уравнения реакций и вещества:

A	B	C	D	E	F
$\text{NH}_3$	$\text{NaNH}_2$	$\text{NO}$	$\text{NaN}_3$	$\text{NOCl}$	$\text{NON}_3 (\text{N}_4\text{O})$

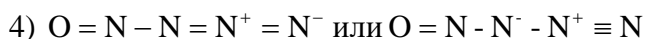
Проверка:

$$M(\text{A}) = 0,759 \times 22,4 = 17 \text{ г/моль}$$

$$\omega(\text{Na})_{\text{D}} = 23/65 = 35,38\%$$



3) Нитрозилазид



#### Критерии оценивания:

За каждое уравнение – 1 балл

(без верных коэффициентов – 0,5 балла)

За каждое вещество **A** – **F** – 2 балла

(если **A** и **D** не подтверждены расчётом, за эти два вещества – 0 баллов)

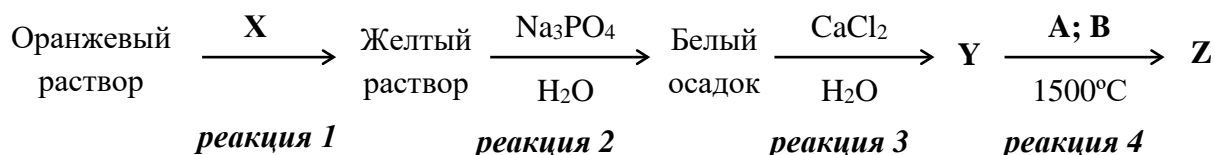
Название – 1 балл

Структура – 2 балла

Итого: 20 баллов

### Задача №5

Ниже представлена схема превращений:



Известно, что:

- 1) Если к исходному оранжевому раствору добавить концентрированную соляную кислоту, то окраска изменится на красную (*реакция 5*).
- 2) При нагревании вещества **X** в инертной атмосфере масса вещества сначала уменьшается на 42,86%, а при дальнейшем прокаливании остатка ещё на 37,50%.
- 3) **Z** – желтоватое воскообразное ядовитое вещество, хранящееся под слоем очищенной воды.
- 4) Если расплавить обезвоженный белый осадок, полученный в ходе реакции 2, и пропускать через расплав постоянный электрический ток, то образуется металл **C**, ещё одно простое вещество и одно сложное (*реакция 6*).
- 5) Одним из возможных продуктов взаимодействия металла **C** с веществом **Z**, является вещество **D** немолекулярного строения (массовая доля металла в **D** равна 18,42%).

Выполните следующее задание:

- 1) Определите вещества **X**, **Y**, **Z**, **A** – **D**, и каким веществом является белый осадок. Запишите их формулы. Какое вещество содержится в исходном оранжевом растворе?
- 2) Напишите уравнения реакций №2, №3, №4, №6. Объясните изменение окраски раствора в ходе реакций №1 и №5.
- 3) Объясните, почему протекает реакция №3.
- 4) Изобразите структуру вещества **D**.

### Решение:

1) Так как окраска желтого раствора меняется на оранжевую при добавлении вещества **X**, то можно предположить, что оранжевый раствор – это раствор, содержащий дихромат-анионы. Это предположение противоречит факту, что при добавлении концентрированной соляной кислоты окраска меняется на красную (для катионов  $\text{Cr}^{3+}$ , которые должны были образоваться, характерна другая окраска раствора). Поэтому в исходном оранжевом растворе содержится другое вещество. Судя по изменениям цветов, под это описание подходит метилоранж, тогда **X** – вещество, являющееся щелочью, или вещество, взаимодействующее с раствором с образованием щелочи. Найдем, что собой представляет вещество **X**. Для этого проанализируем конец цепочки превращений. Веществом **Z**, судя по описанию, может быть белый фосфор, особенно, если учесть, что на предыдущих стадиях участвуют ортофосфат натрия и хлорид кальция. Реакция 4, судя по всему, это реакция получения белого фосфора при спекании ортофосфата кальция, оксида кремния (IV) и угля. Тогда, **Y** – ортофосфат кальция, **A** и **B** – это оксид кремния (IV) и уголь (или наоборот). Тогда белый осадок - это нерастворимая соль ортофосфорной кислоты. С учетом того, что **X** является щелочью или взаимодействует с водой с образованием щелочи, то разумно предположить, что **X** – растворимое основание, разлагающееся при нагревании на оксид и воду, чем обусловлено одно из изменений масс при нагревании. Необходимо проанализировать изменение масс гидроксида лития (единственный гидроксид щелочного металла, который подвергается разложению на оксид и воду), гидроксида таллия (I), гидроксида кальция, стронция и бария при разложении на оксид и воду:

Гидроксид	LiOH	TiOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>
Отношение массы воды к массе гидроксида	0,375	0,044	0,243	0,148	0,105

Таким образом, второму изменению массы вещества **X** при нагревании соответствует разложение гидроксида лития на оксид лития и воду. Поймем, почему меняется масса в начале процесса нагревания вещества **X**. Пусть при нагревании **X** образовался 1 моль гидроксида лития. Тогда его масса равна 24 г, и это составляет 57,14% (100% – 42,86%) от массы вещества **X**. Значит, масса **X** равна:

$$m(X) = m(\text{LiOH}) : 0,5714 = 24 \text{ г} : 0,5714 = 42 \text{ г}$$

Несложно заметить, что разница масс (42 г – 24 г = 18 г) соответствует одному моль воды, тогда **X** – это моногидрат гидроксида лития  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , добавление которого к раствору метилоранжа обуславливает изменение окраски раствора.

Тогда, белый осадок – это ортофосфат лития  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , продуктами электролиза расплава которого являются литий (металл **C**), оксид фосфора (**V**) и кислород.

При взаимодействии лития (**C**) с фосфором (**Z**) возможно образование ряда фосфидов лития. Рассчитаем состав фосфида  $\text{Li}_x\text{P}_y$ , образующегося в нашем случае. Пусть масса фосфида равна 100 г, тогда:

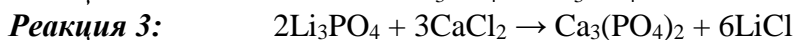
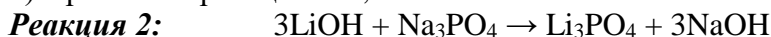
$$\begin{aligned} m(\text{Li}) &= m(\text{Li}_x\text{P}_y) \cdot \omega(\text{Li}) = 100 \text{ г} \cdot 0,1842 = 18,42 \text{ г} \\ m(\text{P}) &= m(\text{Li}_x\text{P}_y) - m(\text{Li}) = 100 \text{ г} - 18,42 \text{ г} = 81,58 \text{ г} \\ n(\text{Li}) &= m(\text{Li}) : M(\text{Li}) = 18,42 \text{ г} : 7 \text{ г/моль} \approx 2,631 \text{ моль} \\ n(\text{P}) &= m(\text{P}) : M(\text{P}) = 81,58 \text{ г} : 31 \text{ г/моль} \approx 2,631 \text{ моль} \end{aligned}$$

Следовательно, соотношение количества атомов лития и фосфора равно 1:1, т.е. формула фосфида лития –  $\text{LiP}$  (вещество **D**).

Итого:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Белый осадок</b>
<b>C</b>	$\text{SiO}_2$	<b>Li</b>	$\text{LiP}$	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	<b>P<sub>4</sub></b>	$\text{Li}_3\text{PO}_4$

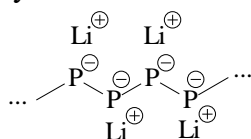
2) Уравнения реакций 2-4, 6:



Изменение окраски метилоранжа в ходе реакции 1 и реакции 5 связано с изменением среды раствора.

3) Реакция 3 протекает в водном растворе, т.к. ортофосфат лития обратимо растворяется, как и любое нерастворимое вещество. Переходящие в раствор ортофосфат-анионы связываются катионами кальция в ортофосфат кальция, который выпадает в осадок. Равновесия смещены в сторону образования ортофосфата кальция, т.к. его растворимость ниже.

4) Структура фосфида лития  $\text{LiP}$  следующая:



### Критерии оценивания:

1) Любой разумный вывод формулы вещества **X** – **4 балла** (2 балла за вывод формулы гидроксида лития, 2 балла за вывод формулы гидрата лития). Расчет формулы вещества **D** – **1 балл**. Определение остальных веществ – по **1 баллу**. Всего – **11 баллов**.

2) Уравнения реакций и объяснение изменения окраски раствора – по **1 баллу**. Всего – **5 баллов**.

3) Объяснение причины протекания реакции 3 – **2 балла**.

4) Структура вещества **D** – **2 балла**.

**Итого 20 баллов**

### Задача №6

Элемент **W** образует три бинарных соединения **A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>**, **A<sub>3</sub>**, имеющих одинаковый стехиометрический состав. Данные вещества имеют широкое применение, например, **A<sub>1</sub>** используется в качестве мягкого восстановителя, **A<sub>2</sub>** и **A<sub>3</sub>** применяются в качестве полупроводников. Однако, прямым взаимодействием получить вещества **A<sub>1</sub>-A<sub>3</sub>** достаточно сложно, так как образуются побочные продукты - соединения **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>**, **B<sub>3</sub>**. Для синтеза соединений **A<sub>1</sub>-A<sub>3</sub>** используют белые кристаллы вещества **K**.

10,000 г вещества **K** аккуратно растворили в 200 мл воды. Образовавшийся раствор разделили на три равные части. К первой части добавили раствор аммиака до pH = 10 (реакция 1). Выпавший осадок отфильтровали и прокалили в атмосфере аргона (реакция 2). При этом получили 1,991 г вещества **A<sub>1</sub>**. К второй части раствора добавили раствор, содержащий 1,05-кратный избыток сульфида натрия (реакция 3). При этом получили 2,227 г вещества **A<sub>2</sub>**. К третьей части раствора добавили 100 мл раствора гидразина N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 1,167 г простого вещества **L** (реакция 4). В результате получили 2,920 г вещества **A<sub>3</sub>**. Во всех случаях, при добавлении нитрата серебра к фильтрату наблюдалось выпадение белого творожистого осадка.

1) Определите элемент **W**, рассчитайте состав веществ **K**, **A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>**, **A<sub>3</sub>** и определите простое вещество **L**. (При расчётах молярные массы атомов необходимо округлять до целых).

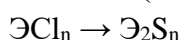
2) Напишите уравнения реакций 1-4.

3) Определите соединения **B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub>** и напишите уравнения реакций их получения взаимодействием соответствующих простых.

### Решение

Т.к. при добавлении к фильтрату нитрата серебра наблюдалось выпадение белого творожистого осадка, то соль **K** – это хлорид.

Тогда можно составить следующую схему синтеза:



Так как исходный раствор разделили на три равные части, то

$v(\text{Э}_2\text{O}_n) = v(\text{Э}_2\text{S}_n)$ , тогда

$$\frac{1,991}{2X + 16n} = \frac{2,227}{2X + 32n} \Rightarrow X = 59,46n$$

При  $n = 2$ ,  $X = 119$  г/моль, что соответствует олову (Sn)

Тогда, **A<sub>1</sub>** – **SnO**, **A<sub>2</sub>** – **SnS**

**A<sub>3</sub>** – **SnL**,  $M(\text{SnL}) = 2,92 \times 135 / 1,991 = 198$  г/моль, **M(L) = 79 г/моль – Se**

**A<sub>3</sub>** – **SnSe**

$$M(\text{K}) = \frac{10 \times 135}{3 \times 1,991} = 226 \text{ г/моль}$$

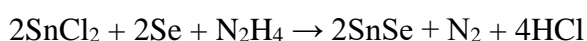
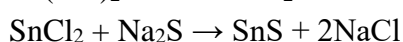
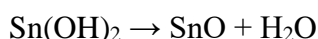
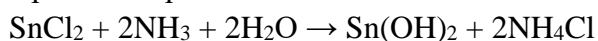
Если **K** – хлорид олова (II),  $M(\text{SnCl}_2) = 119 + 71 = 190$  г/моль.

Тогда  $M(\text{остатка в K}) = 226 - 190 = 36$  г/моль, что соответствует 2 молекулам воды, следовательно **K** – **SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

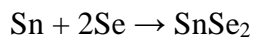
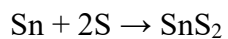
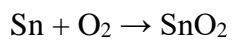
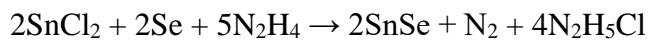
Тогда **B<sub>1</sub>** – **SnO<sub>2</sub>**, **B<sub>2</sub>** – **SnS<sub>2</sub>**, **B<sub>3</sub>** – **SnSe<sub>2</sub>**

<b>W</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>3</sub></b>	<b>L</b>	<b>K</b>	<b>B<sub>1</sub></b>	<b>B<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>3</sub></b>
<b>Sn</b>	<b>SnO</b>	<b>SnS</b>	<b>SnSe</b>	<b>Se</b>	<b>SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	<b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>SnS<sub>2</sub></b>	<b>SnSe<sub>2</sub></b>

Уравнения реакций:



ИЛИ



**Критерии оценивания:**

<i>Расчёт элемента X, вещества L и веществ A<sub>1</sub> – A<sub>3</sub> по 2 балла</i>	<i>10 баллов</i>
<i>Расчёт вещества K</i>	<i>3 балла</i>
<i>Вещества B<sub>1</sub> – B<sub>3</sub> по 0,5 балла</i>	<i>1,5 балла</i>
<i>Реакции 1-4 по 1 баллу</i>	<i>4 балла</i>
<i>Реакции получения B<sub>1</sub> – B<sub>3</sub> по 0,5 балла</i>	<i>1,5 балла</i>

**Итого: 20 баллов**

**Общие указания:**

- если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается;
- из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом.

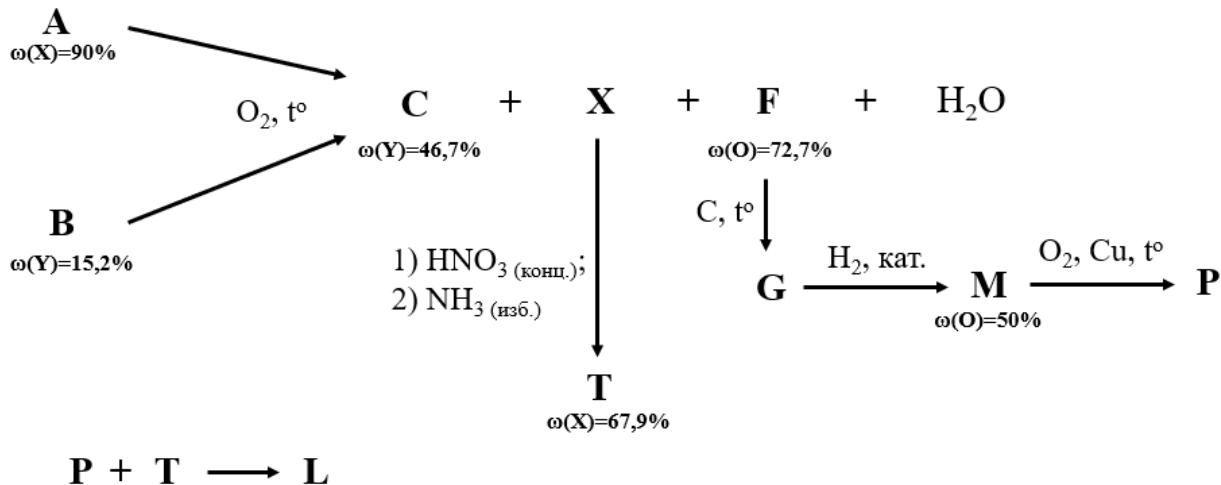
**Задача № 1.**

Имеется смесь двух веществ **A** и **B** с массовыми долями металлов  $\omega(\text{X})=90\%$  и  $\omega(\text{Y})=15,2\%$  соответственно. Известно, что в молекулах веществ **A** и **B** содержится одна тройная связь. После сжигания данных веществ (реакции 1, 2) были получены оксид **C** металла **Y** с массовой долей металла, равной 46,7%, металл **X** серебристо-белого цвета, оксид **F**  $\omega(\text{O})=72,7\%$  и вода, которую сразу же удалили из реакционной смеси. Оксид **F** нагрели в присутствии угля до получения вещества **G** (реакция 3). Вещество **G** прореагировало с водородом при нагревании и повышенном давлении газов в присутствии катализатора, при этом образовалось вещество **M** с массовой долей кислорода равной 50% (реакция 4). При окислении вещества **M** кислородом в присутствии меди и при нагревании образовалось вещество **P** (реакция 5), широко применяемое в промышленности. Металл **X** реагирует с концентрированной азотной кислотой. При обработке продукта этой реакции раствором аммиака образуется вещество **T** с массовой долей элемента **X** равной 67,9% (реакции 6, 7). Вещество **T** взаимодействует с веществом **P** с образованием соли **L** (реакция 8).

1) Определите вещества **A**, **B**, **C**, **F**, **G**, **M**, **P**, **T**, **L**, а также металлы **X** и **Y**. Рассуждения подтвердите расчетами.

2) Напишите уравнения всех приведенных реакций.

3) Приведите по одному примеру применения веществ **M** и **P** в промышленности.



**Решение:**

По расчету оксид **C** –  $\text{Li}_2\text{O}$ , **F** –  $\text{CO}_2$ , металл **X** не окисляется до оксида, а значит, скорее всего, **Ag**.

**A** и **B** содержат, вероятно, углерод, серебро и литий, причем **A** содержит серебро (по массе подходит), а **B** – литий. По расчету подходит **A** –  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , **B** –  $\text{CH}_3\text{CClLi}$ .

**G** –  $\text{CO}$ , **M** –  $\text{CH}_3\text{OH}$ , **P** –  $\text{CH}_2\text{O}$ , **T** –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , **L** –  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Реакции:

- $\text{Ag}_2\text{C}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$ ;
- $2\text{CH}_3\text{CClLi} + 8\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + \text{Li}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$ ;
- $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ ;
- $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ ;

5)  $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  (допускаются и другие реакции);

6)  $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;

7)  $\text{AgNO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ;

8)  $\text{CH}_2\text{O} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{Ag} + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

**М** применяется для увеличения октанового числа бензина, в лакокрасочной промышленности, для производства формальдегида итд., **Р** – для производства фенолформальдегидных смол и другие.

#### Критерии:

Определение **А, В, С, F, G, М, Р, Т, L** а также металлов **Х** и **У** – по 1 баллу (всего **11 баллов**).

При отсутствии расчета там, где есть необходимость им подтвердить ответ – балл не ставить, за исключением соединений **М** и **Т**;

8 реакций – по 1 баллу (без коэффициентов – 0,5 балла, всего **8 баллов**);

Применение **М** и **Р** – по 0,5 балла (всего **1 балл**).

**Итого: 20 баллов.**

#### **Задача № 2.**

Красно-коричневое бинарное соединение **А** содержит элемент **Х**, который проявляет в соединениях только одну степень окисления, отличную от нуля (массовая доля **Х** составляет 32,53%). Данное соединение можно получить взаимодействием благородного металла **М** с сильным окислителем **Б**, в котором массовая доля **Х** равна 31,2% (реакция 1). Вещество **Б** получают взаимодействием соответствующих простых веществ в особых условиях (реакция 2). При нагревании **Б** разлагается с образованием двух газов **В** и **Г** (реакция 3). Газ **В** химически инертен и используется при анестезии. Вещество **Б** является настолько сильным окислителем, что окисляет даже воду (реакция 4), а органические вещества разрушает полностью (реакция 5).

1) Определите элемент **Х**, металл **М**, а также соединения **А-Г**.

2) Напишите уравнения всех указанных реакций. В качестве примера, иллюстрирующего взаимодействие вещества **Б** с органическими соединениями, напишите уравнение реакции **Б** с метаном.

3) Укажите условия, при которых образуется соединение **Б**?

#### **Решение:**

Скорее всего, **Х** – это фтор, поэтому **А** можно найти расчетом –  $\text{AuF}_5$ . **Б** по расчету –  $\text{KrF}_2$ . **В** –  $\text{Kr}$ , **Г** –  $\text{F}_2$ .

#### Реакции:

1)  $2\text{Au} + 5\text{KrF}_2 = 5\text{Kr} + 2\text{AuF}_5$ ;

2)  $\text{Kr} + \text{F}_2 = \text{KrF}_2$ ;

3)  $\text{KrF}_2 = \text{Kr} + \text{F}_2$ ;

4)  $2\text{KrF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Kr} + 4\text{HF} + \text{O}_2$ ;

5)  $4\text{KrF}_2 + \text{CH}_4 = 4\text{Kr} + \text{CF}_4 + 4\text{HF}$ .

$\text{KrF}_2$  может быть получен либо в условиях активации электрическим зарядом, либо нагреванием, либо фотохимическим методом.

#### Критерии:

Элемент **Х** – **1 балл**;

Вещества **А** и **Б** – по 3 балла (без расчета – по 0,5 баллов, всего **6 баллов**)

Вещества **В** и **Г** – по 1 баллу (всего **2 балла**);

5 реакций – по 2 балла (без коэффициентов – по 1 баллу, всего **10 баллов**)

Получение **Б** – **1 балл**.

**Всего: 20 баллов.**



### Задача № 3.

При восстановительном озонолизе в присутствии цинка ациклического углеводорода **X** с запахом базилика, молекула которого не содержит тройных связей, были получены три органических соединения **A**, **B**, **B** с неразветвленным углеродным скелетом. При этом из 1 моль **X** можно получить 1 моль **A**, 1 моль **B** и 2 моль **B**. Соединение **B** содержит один атом кислорода, а массовая доля кислорода в нем равна 53,33%. Массовые доли кислорода в соединениях **A** и **B** соответственно равны 32% и 44,44%. Известно, что соединения **A** и **B** вступают в галоформную реакцию с образованием иодоформа, при этом 1 моль **A** и **B** образуют по 1 моль иодоформа. Соединения **A** и **B** а также вступают в реакцию серебряного зеркала. Если полностью восстановить углеводород **X**, то получится разветвленный алкан **Y**, у которого между двумя третичными атомами углерода содержится еще три атома углерода.

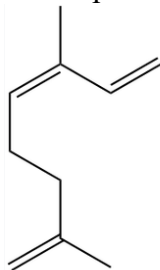
- 1) Определите соединения **A**-**B**, а также углеводороды **X** и **Y**.
- 2) Назовите все органические вещества по номенклатуре ИЮПАК.
- 3) Приведите уравнение реакции серебряного зеркала с веществом **B** и уравнение галоформной реакции с веществом **A**.

### Решение:

При восстановительном озонолизе углеводородов образуются альдегиды и кетоны. По расчету и потому, что содержит 1 атом кислорода, **B** – формальдегид, **A** и **B** содержат по 2 атома кислорода (их углеродные скелеты должны находиться не на концах **X**). **A** (по расчету) –  $C_5H_8O_2$ , при этом содержит альдегидную группу и группу  $-C(O)-CH_3$ . Так как **A** – неразветвленное соединение, то **A** –  $CH_3C(O)CH_2CH_2CHO$  – 4-оксопентаналь.

**B** (по расчету) –  $C_3H_4O_2$ , при этом также содержит альдегидную группу и группу  $-C(O)-CH_3$ . Так как **B** – неразветвленное соединение, то **B** –  $CH_3C(O)CHO$  – 2-оксопропаналь.

По данным об алкане **Y** однозначно восстанавливается структура **X**. Это альфа-оцимен, или 2,6-диметилпентадиен-1,5,7.



Тогда **Y** – 2,6-диметилпентан.

### Реакции:



### Критерии:

Вещества **A**, **B**, **B**, **Y** – по 2 балла (всего **8 баллов**), **X** – **3 балла**;

Названия веществ – по 1 баллу (всего **5 баллов**);

Реакции – по 2 балла (без коэффициентов – 1 балл, всего **4 балла**).

**Всего: 20 баллов.**

### Задача № 4.

Некоторый газ **A** пропустили над нагретым кремнием (реакция 1), при этом масса кремния уменьшилась в три раза. Полученное вещество **B** полностью поглотили водой, при этом наблюдали выпадение осадка **D** (реакция 2). Осадок **D** отделили, а на полученный раствор подействовали гидроксидом калия массой 4,48 г (реакция 3). При упаривании полученного раствора была выделена соль **G** массой 5,96 г. Осадок **D** прокалили, в результате было получено вещество **B** массой 1,2 г (реакция 4).

- 1) Определите газ **A**, вещества **B**, **B**, **G**.
- 2) Вычислите массу кремния, взятого для реакции 1.
- 3) Напишите уравнения реакций, описанных в задаче.

**Решение:**

На нейтрализацию раствора понадобилось 0,08 моль KOH и, вероятно, соль выделилась эквивалентно. То есть  $M(\Gamma) = 74,5$  г/моль, что соответствует KCl. Вероятно, газ А – хлор, а В – оксид кремния, получившийся при прокаливании кремниевой кислоты, что соответствует массе 1,2 г. Кремния прореагировало 0,02 моль, то есть 0,56 г, а значит масса изначального кремния – 0,84 г.

**Реакции:**

- 1)  $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$ ;
- 2)  $\text{SiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 4\text{HCl}$ ;
- 3)  $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

**Критерии:**

Расчет соли Г - KCl – **3 балла** (без расчета – 0 баллов);

Определение газа А – **2 балла** (без расчета хлорида калия – 1 балл);

Определение В – **2 балла** (без расчета хлорида калия – 1 балл);

Определение В – **1 балла** (расчет не обязателен);

Расчет массы кремния (прореагировавшего) – **2 балла**;

Расчет кремния, взятого изначально – **2 балла**;

Реакции – по 2 балла (без коэффициентов – по 1 баллу, всего **8 баллов**).

**Всего: 20 баллов.**

**Задача № 5.**

Для выполнения курсовой работы было необходимо синтезировать неустойчивую в воде соль А и изучить ее физические и химические свойства. Для получения соли А используется вещество Б, которого в лаборатории не было. В состав вещества Б входит металл М, который встречается в природе в самородном виде. Для получения вещества Б было использовано два способа. В качестве источника элемента М использовали вещество В, которое применяется для изготовления минеральных красок. Вещество В образует несколько кристаллогидратов В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и В<sub>3</sub>: массовые доли серы в них составляют 17,98%, 14,95% и 12,8% соответственно.

**1-ый способ.**

Раствор вещества В подвергли электролизу, при этом образовался красноватый осадок М (реакция 1). Его отфильтровали и нагрели в токе оксида азота (I). При этом образовалось вещество Б и газ Г без цвета и без запаха (реакция 2).

**2-ой способ.**

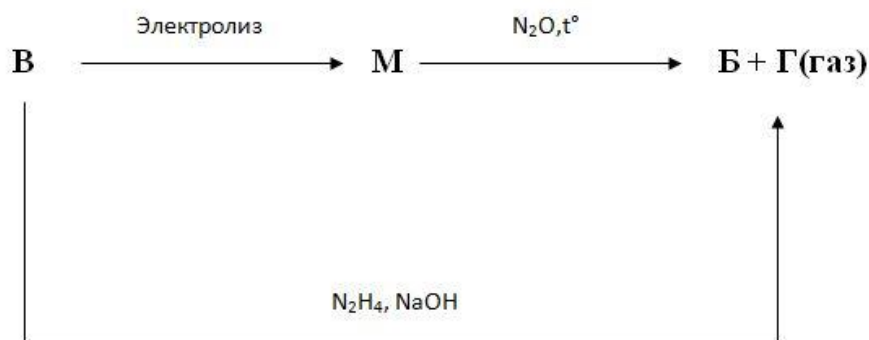
К горячему раствору вещества В массой 31,25 г с массовой долей В, равной 32%, прилили водный раствор гидразина, а затем добавили 20%-ый раствор гидроксида натрия. В результате реакции образовался газ Г (реакция 3). Полученный осадок вещества Б отфильтровали и высушили. Выход реакции составил 87%.

От вещества Б, полученного вторым способом, взяли порцию, составляющую 4% от полученной массы, и растворили в концентрированной соляной кислоте. При этом образовался бесцветный раствор, зеленеющий со временем (реакция 4).

Оставшуюся массу вещества Б обработали диметилсульфатом при нагревании до 160 °С и получили вещество А (реакция 5). Реакция прошла с выходом 39%. Масса полученного вещества А составила 2,277 г. При этом был получен побочный летучий продукт Д, имеющий молярную массу, равную 46 г/моль.

Степень окисления элемента М в соединении Б и в одном из сульфидных минералов одинакова. Известно, что массовая доля М в этом минерале равна 80%.

Схема превращений и массовые доли указаны ниже:



$$\omega\%(\text{S}) \text{ в } \mathbf{B}_1 = 17,98\%$$

$$\omega\%(\text{S}) \text{ в } \mathbf{B}_2 = 14,95\%$$

$$\omega\%(\text{S}) \text{ в } \mathbf{B}_3 = 12,8\%$$

$$\omega\%(\mathbf{M}) \text{ в } \mathbf{M}_x\mathbf{S}_y = 80\%$$

- 1) Определите формулы зашифрованных соединений **А**, **Б**, **В**, **В<sub>1</sub>**, **В<sub>2</sub>**, **В<sub>3</sub>**, **Г**, **Д**, **М**. Ответы подтвердите расчётом.
- 2) Напишите все уравнения реакций.
- 3) Вычислите массу вещества **Б**, полученного вторым способом.

### Решение:

Так как в методике с электролизом указано, что выпадает розово-оранжевый осадок, который является металлом **М**, то можно решить, что это медь. Можно доказать, что **М** – это медь из состава сульфидного минерала:

Содержание серы в сульфидном минерале составляет  $100 - 79,9 = 20,1\%$ . Возьмем 100 г сульфидного минерала, тогда  $n(\text{S})$  в 100 г составляет 0,628 моль. Тогда молярная масса элемента **М** =  $k * 127,23$  г/моль, где  $k$  – соотношение атомов **S** : **М**. Пусть степень окисления элемента **М** = 1, тогда  $k = 0,5 \Rightarrow M(\mathbf{M}) = 63,615$  г/моль, что соответствует меди. При  $k = 1$ , с.о. (**М**) = +2,  $M(\mathbf{M}) = 127,23$  г/моль, что может соответствовать теллуру, однако теллур не подходит под физико-химические свойства металла **М**. При остальных  $k$  расчеты не сходятся со значениями атомных масс элементов. Сульфидный минерал –  $\text{Cu}_2\text{S}$  (халькозин).

**В** – растворимая соль меди, в ее составе содержится медь. На основе этих рассуждений предположим, что это сульфат. Тогда  $M_1(n\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль;  $M_2(n\text{H}_2\text{O}) = 54$  г/моль;  $M_3(n\text{H}_2\text{O}) = 90$  г/моль  $\Rightarrow \mathbf{B}_1 - \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\mathbf{B}_2 - \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mathbf{B}_3 - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Так как в халькозине присутствует медь(I), то и в **Б** она тоже есть. При нагревании меди с  $\text{N}_2\text{O}$  образуется бесцветный газ – это азот. Использование  $\text{N}_2\text{O}$  в методике вместо более распространенного  $\text{O}_2$  объясняется получением продукта с неполным окислением (оксид меди (I)). Предположение об оксиде меди (I) подтверждается химическими свойствами: растворение в  $\text{HCl}$  с образованием бесцветного раствора и получение из сульфата восстановлением гидразином. Пожелтение раствора хлоридного комплекса меди(I) происходит из-за окисления меди до с.о. +2 кислородом воздуха. **Б** -  $\text{Cu}_2\text{O}$ . **Г** –  $\text{N}_2$ .

Масса  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученного в реакции, рассчитывается исходя из уравнения реакции, выхода и массовой доли раствора:  $m(\text{Cu}_2\text{O}) = 3,9$  г.

После опыта с  $\text{HCl}$  осталось  $24/25 * 3,9$  г = 3,744 г. Количество прореагировавшего по основной реакции  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет  $0,39 * 3,744$  г / (143 г/моль) = 0,01021 моль (1,47 г). Летучий продукт, который можно было бы предположить из реакции оксида меди (I) с диметилсульфатом, вероятнее всего, должен иметь метильные группы, так как оксид серы (IV) не подходит по молярной массе, а медь и её соединения нелетучи. Одно из применений

диметилсульфата - реагент для обмена катионов на метильные группы. Тогда летучий продукт Д –  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , а безводная соль А –  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ . Рассуждения можно проверить:  $M(\text{A}) = m(\text{A}) / n(\text{Cu}_2\text{O}) = 223,02 \text{ г/моль}$ . Молярная масса А соответствует молярной массе сульфата меди (I).

Реакции:

- 1)  $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$
- 2)  $2\text{Cu} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$
- 3)  $4\text{CuSO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 + 8\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Cu}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$

Критерии:

Определение меди – **3 балла** (без подтверждения расчетом, но по физическим признакам – 1 балл; без обоснования – 0,5 баллов);

Определение В – 0,5 баллов, В<sub>1</sub>-В<sub>3</sub> – по 0,5 баллов (без расчета – суммарно 0,5 баллов, всего **2 балла**)

Определение Б – **0,5 баллов**, Г – **0,5 баллов**;

Определение массы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученного в реакции – **3 балла**;

Определение А – **4 балла** (без подтверждения расчетом – 0,5 баллов), Д – **1 балл**

Реакции 1, 2, 3, 5 – по 1 баллу (без коэффициентов – по 0,5 баллов, всего **4 балла**).

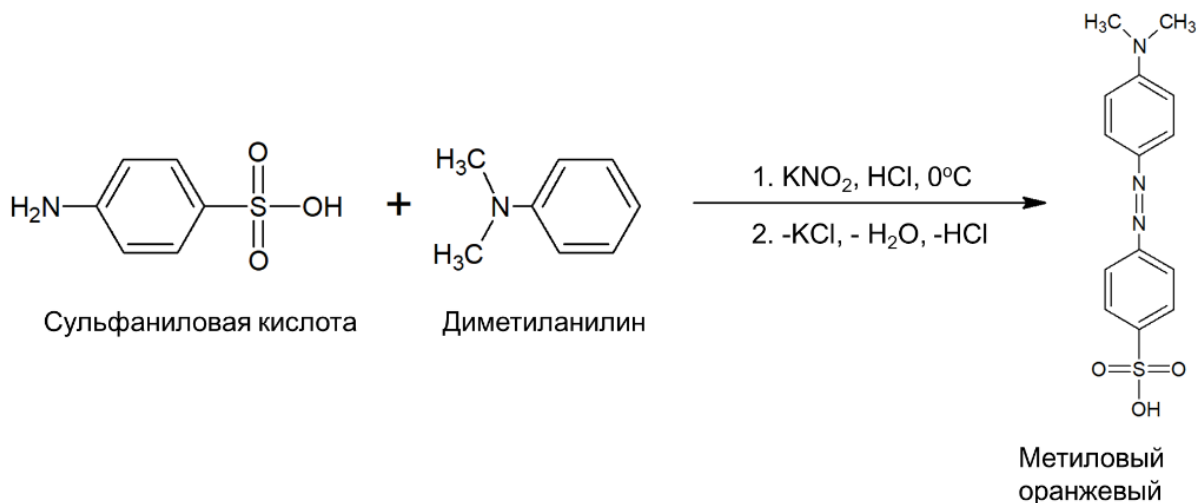
Реакция 4 – **2 балла** (без коэффициентов – 1 балл; если в продуктах указан  $\text{CuCl}$ , то 1 балл, без коэффициентов – 0,5 баллов). **Всего: 20 баллов.**

**Задача № 6.**

В современном химическом анализе большую роль играют инструментальные методы качественного и количественного анализа. Для определения веществ широко используется метод спектрофотометрии. Спектрофотометрия – это экспериментальный физико-химический метод, который позволяет измерить концентрацию растворенного вещества в пробе. Метод основан на измерении оптической плотности исследуемого раствора и раствора сравнения с заранее известной концентрацией целевого вещества. Для оценки результатов строится калибровочная кривая по нескольким растворам сравнения.

Перед юным химиком поставили следующую задачу: используя справочные данные и условия проведения опытов, рассчитать выход реакции получения метилового оранжевого в трех опытах.

*Схема получения метилового оранжевого:*



Сульфаниловая кислота –  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$   
 N,N-диметиланилин –  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$

Таблица 1. Исходные данные для проведения синтеза метилового оранжевого:

№ опыта	$C(NH_2-C_6H_4-SO_3H)$ , моль/л	V раствора ( $NH_2-C_6H_4-SO_3H$ ), мл	$C((CH_3)_2N-C_6H_5)$ , моль/л	V раствора ( $(CH_3)_2N-C_6H_5$ ), мл	Разбавление, раз	Оптическая плотность
1	0,3	25	0,6	2	5000	0,05712
2	0,02	12	0,01	50	120	0,38080
3	0,005	7	0,004	20	10	0,54880

При подготовке пробы к анализу полученный объем реакционной смеси после каждого опыта доводился водой до 100 мл. Из этого раствора отбиралась аликвота, которая затем разбавлялась водой (см. Табл. 1).

Таблица 2. Данные для расчетов из калибровочной кривой

Оптическая плотность	Концентрация метилового оранжевого Объем пробы 1 мл
1,12000	$4 \cdot 10^{-5}$ М
0,22400	$8 \cdot 10^{-6}$ М
0,28000	$1 \cdot 10^{-5}$ М

### Справочная информация

Основным законом, на котором основан количественный спектрофотометрический анализ, является закон Бугера-Ламберта-Бера, который устанавливает связь интенсивности поглощения и концентрации вещества в растворе.

$$A = \varepsilon * c * l.$$

Где:  $A$  – оптическая плотность;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения, л/моль\*см;

$l$  – длина оптического пути, см;

$c$  – концентрация вещества в растворе, моль/л.

Примечание: в задаче оптический путь равен 1 см.

1) Определите выход метилового оранжевого в каждом опыте (калибровочную кривую строить не требуется).

2) Рассчитайте молярный коэффициент поглощения.

3) Укажите, для каких целей используется метиловый оранжевый в химическом эксперименте.

4) Приведите три примера веществ, которые используются для тех же целей, что и метиловый оранжевый.

### Решение:

1-2) Для начала посмотрим на приведенную химическую реакцию, из которой видно, что сульфаниловая кислоты и диметиланилин реагируют 1:1.

Далее следует, исходя из таблицы проведенных синтезов, рассчитать количество реагентов в каждом опыте:

№ Опыта	n(Сульфаниловой кислоты), моль	n(Диметиланилин), моль
1	$25 \cdot 0,3 / 1000 = 7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
2	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
3	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$

Так как реакции следует рассчитывать по недостатку то далее рассматриваем наименьшие количества вещества из пары.

№ Опыта	n(Полученное в реакции), моль	C(Метилового оранжевого) в 100 мл
1	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
2	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$
3	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$

Теперь следует учесть разбавление:

Полученные концентрации после разбавления

№ Опыта	n(После разбавления), моль
1	$2,4 \cdot 10^{-6}$
2	$2,0 \cdot 10^{-5}$
3	$3,5 \cdot 10^{-5}$

Далее оценим, какое значение интенсивности поглощения должны были бы быть, если бы выход был 100%. Посчитать молярный коэффициент поглощения для метилового оранжевого можно, исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

Следовательно,  $\varepsilon = 2.8 \cdot 10^4$  л/моль\*см.

Далее рассчитываем оптическую плотность при 100% выходе

№ Опыта	Оптическая плотность
1	0,06720
2	0,56000
3	0,98000

Следовательно, выход по каждому опыту численно равен отношению оптических плотностей для каждого опыта относительно теоретического:

№ Опыта	Выход
1	85%
2	68%
3	56%

3) Широкое применение метилового оранжевого обусловлено его индикаторными свойствами. Также возможностью необратимого окисления в методах потенциометрического титрования.

4) Примеры веществ: Лакмус, Тимоловый синий, Фенолфталеин, Ализариновый желтый и т.д.

Критерии:

Количества веществ в изначальных растворах – **3 балла**;

Количества веществ после разбавления – **3 балла**;

Молярный коэффициент поглощения – **3 балла**;

Оптическая плотность для каждого из растворов – **3 балла**;

Выход по каждому из опытов – **3 балла**;

Применение метилового оранжевого – **2 балла**;

Примеры веществ – **3 балла** (по баллу за пример).

**Всего: 20 баллов.**

**Общие указания:**

- если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается;
- из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом.

**Задача 1.**

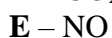
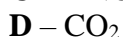
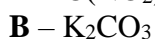
Вещество **A** состоит из трех элементов. При взаимодействии вещества **A** с водным раствором гидроксида калия получается смесь двух солей **B** и **C**. Полученный раствор обработали избытком водного раствора иодоводорода. Наблюдался выделение бесцветных газов **D** и **E**, которые собрали методом вытеснения воды. Плотность по водороду полученной газовой смеси составила 16,4 (растворимость газов **D** и **E** в воде пренебречь). Если для сбора газов вместо воды использовать раствор щелочи, то в приемнике собирается только газ **E**, приобретающий на воздухе оранжевую окраску. Определите вещества **A–E** и запишите уравнения описанных в задаче реакций, если известно, что молярная масса **B** больше молярной массы **C**.

**Решение:**

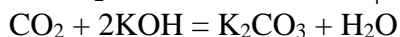
Бесцветный газ **E**, приобретающий на воздухе оранжевую окраску **NO**.

Средняя молярная масса газовой смеси составляет  $15,6 \times 2 = 32,8$  г/моль, следовательно, второй газ в смеси имеет молярную массу больше 32,8 г/моль. Поскольку газ **D** образуется под действием кислоты и поглощается раствором щелочи, бесцветный и плохо растворим в воде (т.к. может быть собран методом вытеснения воды), логично предположить, что газ **D** –  $\text{CO}_2$ . В таком случае газы **D** и **E** образуются в соотношении 1:4. Таким образом, вещество **B** –  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , а вещество **C** –  $\text{KNO}_2$ . Вещество **A** содержит углерод и азот в соотношении 1:4. Поскольку при реакции со щелочью образуются оксосоли, логично предположить, что третий элемент в составе **A** это кислород. Указанному составу соответствует тетранитрометан  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ .

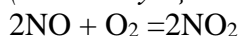
*Формулы веществ:*



*Уравнения реакции:*



*(поскольку щелочь в избытке, образование кислой соли не засчитывается)*



**Критерии оценивания**

*Формулы веществ A–E – по 2 балла (всего 10 баллов)*

*Уравнения реакций – по 2 балла (всего 10 баллов)*

*Неверно уравненные реакции оцениваются в 1 балл*

*Расчеты отдельными баллами не оцениваются.*

**Итого 20 баллов**

### Задача 2.

Вещество **Q** представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. 22,68 г вещества **Q** растворили в воде и добавили к полученному раствору избыток 5% раствора нитрата серебра. При этом выпало 16,45 г желтого осадка **R** (реакция 1), темнеющего на свету (реакция 2). Если такую же массу **Q** ввести в реакцию с избытком йода в среде гидроксида натрия, то выпадет 82,74 г желтого осадка **S**, обладающего характерным «медицинским» запахом (реакция 3). При прокаливании 22,68 г вещества **Q** образуется вещество **T** массой 10,5 г (реакция 4), причем известно, что вещество **T** является одним из продуктов реакции 3.

Определите вещества **Q–T** и запишите уравнения реакций 1–4. К какому классу веществ относится вещество **Q**?

### Решение:

Желтое вещество, темнеющее на свету – по всей видимости – иодид серебра  $\text{AgI}$ .

$$n(\text{AgI}) = 16,45 \text{ г} / 235 \text{ г/моль} = 0,07 \text{ моль}$$

Если считать, что вещество **Q** содержит один атом иода, то молярная масса **Q** составит:

$$M(\text{Q}) = 22,68 \text{ г} / 0,07 \text{ моль} = 324 \text{ г/моль}$$

Поскольку вещество **Q** теряет массу при нагревании, можно предположить, что **Q** – кристаллогидрат неорганического иодида **T**. Тогда молярная масса **T**:

$$M(\text{T}) = 10,5 \text{ г} / 0,07 \text{ моль} = 150 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует иодиду натрия NaI.}$$

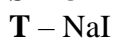
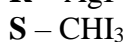
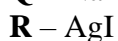
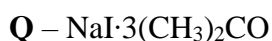
Выпадение желтого осадка с характерным запахом, образующимся при действии йода в щелочной среде на **Q**, указывает на протекание йодоформной реакции, т.е. вещество **S** – йодоформ  $\text{CHI}_3$ .

$n(\text{CHI}_3) = 82,74 \text{ г} / 394 \text{ г/моль} = 0,21 \text{ моль}$ , т.е. в **Q** на 1 моль  $\text{NaI}$  приходится 3 моль некоторого метилкетона. Молярная масса кетона:

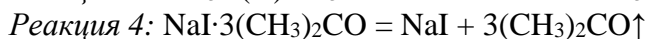
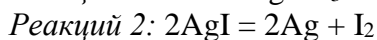
$$M(\text{кетона}) = (M(\text{Q}) - M(\text{NaI})) / 3 = (324 - 150) / 3 = 58 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует ацетону.}$$

Таким образом, вещество **Q** – кристаллосольват  $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

*Формулы веществ:*



*Уравнения реакций:*



### **Критерии оценивания:**

Формула вещества **Q** – 4 балла (без расчетов – 0 баллов)

Формулы веществ **R–T** – по 2 балла (всего 6 баллов)

Уравнения реакций 1-4 – по 2 балла (всего 8 баллов)

Неверно уравненные реакции оцениваются в 1 балл

Класс соединения (кристаллосольват) **Q** – 2 балла

(за ответ «кристаллогидрат» – 1 балл, за ответ «соль» – 0 баллов)

**Итого 20 баллов**



### Задача 3.

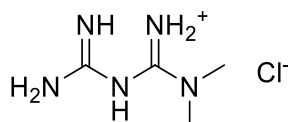
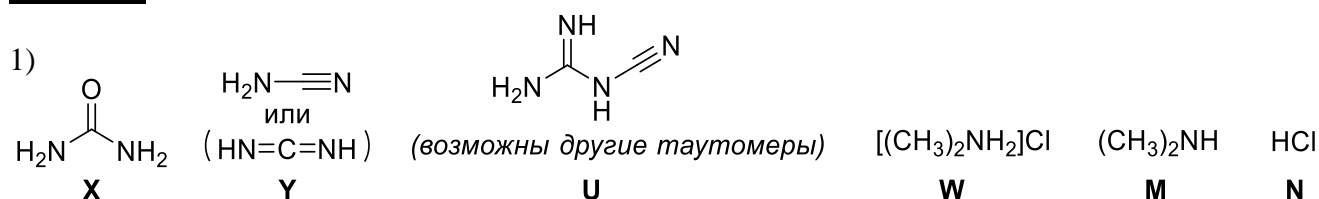
Синтез известного противодиабетического препарата **Z** проводят в две стадии.



На первой стадии вещество **X**, являющееся первым органическим веществом, полученным из неорганического, реагирует с веществом **Y**, состоящим из трех элементов. Известно, что в водном растворе вещества **Y** со временем образуется вещество **X**. Соединение **W** представляет собой белое кристаллическое вещество растворимое в воде, которое при нагревании распадается два газа **M** и **N**. Оба газа обладают резким неприятным запахом, хорошо растворимы в воде и влияют на среду раствора, причем в растворе **M** среда щелочная, а в растворе **N** кислая. Известно, что пары **M** в 1,233 раза тяжелее паров **N**, а раствор **W** дает белый творожистый осадок при взаимодействии с раствором нитрата серебра.

1. Определите неизвестные вещества **X**, **Y**, **Z**, **U**, **W**, **M**, **N**.
2. Из какого неорганического вещества было получено вещество **X**? Приведите уравнение реакции. Как звали ученого, впервые осуществившего это превращение?
3. Газ **M** применяется в синтезе ракетного топлива **O**. Приведите структуру и название соединения **O**.

### Решение:

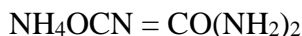


**Метформин**

(возможно протонирование по другому иминному азоту)

**Z**

2) Мочевина была получена немецким химиком Фридрихом Вёлером в 1828 году при нагревании цианата аммония:



3) Диметиламин применяется в синтезе 1,1-диметилгидразина  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ , известного также как гептил, несимметричный диметилгидразин, НДМГ.

### Критерии оценивания:

Структуры соединений **X**, **Y**, **Z**, **U**, **W**, **M**, **N** – по 2 балла (всего 14 баллов)

Формула цианата аммония и уравнение реакции – по 1 баллу (всего 2 балла)

Указание фамилии Вёлера – 1 балл

Структура **O** – 2 балла

Название **O** (любое верное) – 1 балл

**Итого 20 баллов**

#### Задача 4.

В вакуумированный сосуд объемом 10 л поместили 3,96 г фосгена и нагрели его до 250 °С. Определите давление в сосуде, если  $K_p = 2$ . Ответ приведите в атмосферах. Рассчитайте состав равновесной смеси (в мольных процентах). Затем в сосуд ввели 1 моль аргона и нагрели смесь до 300°С и общего давления 1,5 атм.  $K_p$  при таких условиях равна 1,8. Рассчитайте мольные доли всех веществ (в процентах) в полученной системе после установления нового равновесия. Обратите внимание, что после введения аргона объем сосуда мог измениться. Как влияет введение инертного газа на положение равновесия в газофазных реакциях?

#### Решение:

В сосуде протекает следующая обратимая реакция:  $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$

Исходное количество фосгена  $n_{\text{исх}}(\text{COCl}_2) = 3,96 \text{ г} / 99 \text{ г/моль} = 0,04 \text{ моль}$

Исходная концентрация фосгена  $C_{\text{исх}}(\text{COCl}_2) = 0,04 \text{ моль} / 10 \text{ л} = 0,004 \text{ моль/л}$

Концентрационную константу равновесия можно найти из  $K_p$  по формуле  $K_c = K_p/(RT)$  (т.к. изменение количества вещества в данной реакции равно 1). Важно обратить внимание, на то, что парциальные давления в  $K_p$  подставляются в атмосферах, а концентрации в  $K_c$  в моль/л, поэтому универсальную газовую постоянную  $R$  необходимо использовать выраженную в л·атм/(моль·К), а не стандартное значение в СИ 8,314 Дж/(моль·К). В таком случае  $R = 0.0821 \text{ л·атм/(моль·К)}$ ,

$$K_c = 2/(0.0821 \cdot 523) = 0,04658$$

Найдем равновесные концентрации:

	$C(\text{COCl}_2)$	$C(\text{CO})$	$C(\text{Cl}_2)$
Было	0,004	0	0
Прореагировало	x	x	x
Стало	0,004-x	x	x

$$K_c = [\text{CO}][\text{Cl}_2]/[\text{COCl}_2]$$

$$0,04658 = x^2 / (0,004 - x)$$

Получаем квадратное уравнение:  $x^2 + 0,04658x - 0,0001863$ , откуда

$x_1 = -0.05028$ ;  $x_2 = 0.003705$ . Из найденных корней смысл имеет только второй.

Найдем равновесные концентрации и количества веществ

$$[\text{COCl}_2] = 0,004 - 0,003705 = 0,000295 \text{ моль/л}; n(\text{COCl}_2) = 0,00295 \text{ моль}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,003705 \text{ моль/л}; n(\text{CO}) = n(\text{Cl}_2) = 0,03705 \text{ моль}$$

$$\text{Общее количество вещества} = 0,00295 + 0,03705 + 0,03705 = 0,07705 \text{ моль}$$

Мольные доли веществ:

$$\chi(\text{COCl}_2) = 0,00295/0,07705 = 0,0382 = \underline{\underline{3,82\%}}$$

$$\chi(\text{CO}) = \chi(\text{Cl}_2) = 0,03705/0,07705 = 0,4809 = \underline{\underline{48,09\%}}$$

Давление в сосуде рассчитаем по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$p = nRT/V = 0,07705 \cdot 0,0821 \cdot 523 / 10 = \underline{\underline{0,3308 \text{ атм}}}$$

Рассмотрим теперь систему после введения инертного газа:

	$n(\text{COCl}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{Cl}_2)$
Было	0,00295	0,03705	0,03705
Прореагировало	y	y	y
Стало	0,00295-y	0,03705 + y	0,03705 + y
Общее количество вещества	0,00295 - y + 0,03705 + y + 0,03705 + y + 1 (аргон) = 1,07705 + y		

$$K_x = K_p/p_{\text{общ}} = 1,8/1,5 = 1,2$$

$$K_x = \chi(\text{CO}) \cdot \chi(\text{Cl}_2) / \chi(\text{COCl}_2)$$

$$1,2 = \frac{\left(\frac{0,03705 + y}{1,07705 + y}\right)^2}{\left(\frac{0,00295 - y}{1,07705 + y}\right)}$$

Преобразуя данное выражение, получаем квадратное уравнение:

$$2,2y^2 + 1,36302y - 0,00244 = 0, \text{ откуда}$$

$y_1 = -0.6213$ ;  $y_2 = 0.001785$ . Из найденных корней смысл имеет только второй.

Равновесные количества веществ:

$$n(\text{COCl}_2) = 0,00295 - 0,001785 = 0,001165 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{Cl}_2) = 0,03705 + 0,001785 = 0,03884 \text{ моль}$$

$$\text{Общее количество вещества } 1,07705 + 0,001785 = 1,078835 \text{ моль}$$

Мольные доли:

$$\chi(\text{COCl}_2) = 0,001165/1,078835 = 0,0011 = \underline{\underline{0,11\%}}$$

$$\chi(\text{CO}) = \chi(\text{Cl}_2) = 0,03884/1,078835 = 0,036 = \underline{\underline{3,6\%}}$$

$$\chi(\text{Ar}) = 1/1,078835 = 0,9269 = \underline{\underline{92,69\%}}$$

Введение инертного газа в газофазную реакцию действует аналогично понижению общего давления, поскольку при этом уменьшаются парциальные давления участников реакции.

#### **Критерии оценивания:**

*Уравнение реакции – 2 балла*

*Верные значения равновесных мольных долей – по 2 балла (всего 6 баллов)*

*Верные формулы при неверном числовом ответе оцениваются в 2 балла (из 6)*

*Верное значение давления – 2 балла*

*Верные значения мольных долей после введения аргона – по 2 балла (всего 8 баллов)*

*Если на предыдущем этапе участником получены неверные количества веществ, но расчет для системы с инертным газом произведен верно, то за данный пункт ставится полный балл*

*Влияние инертных газов на равновесие – 2 балла*

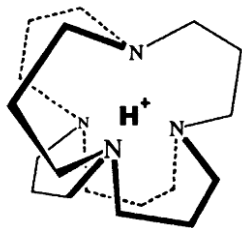
**Итого 20 баллов**

### Задача 5.

Вещество **005**, содержащее 70,13% углерода, 11,69% водорода и 18,18% азота (по массе) и имеет плотность паров по азоту, равную 11. Молекула **005** обладает высокой симметрией, атомы азота в ней образуют тетраэдр. Соединение **005** было использовано в синтезе чрезвычайно необычного вещества **Ы**. На первой стадии **005** ввели в реакцию с эквимолярным количеством бромоводорода и получили вещество **006**. Затем раствор **006** пропустили через колонку, заполненную анионообменной смолой, предварительно промытой концентрированным раствором гидроксиацетата натрия. Получили вещество **007**. Далее вещество **007** прибавили к раствору натрия в смеси жидкого аммиака и метиламина при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом выпал осадок вещества **008**, содержащий 38,33% натрия (по массе). В растворе при этом осталось соединение **Ы**. Аккуратное упаривание летучих компонентов приводит к образованию крайне нестабильных золотистых кристаллов вещества **Ы**. Определите вещества **005** – **008** и вещество **Ы**, а также напишите уравнение реакции получения **Ы**. Вещество **Ы** часто называют «инвертированным **Ъ**». Назовите бинарное соединение **Ъ** и поясните причину такого названия.

### Решение:

На основании данных элементного анализа соединение **005** имеет состав  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4$  или  $\text{N}_4(\text{CH}_2)_{18}$ . Поскольку молекула обладает тетраэдрической симметрией, а тетраэдр имеет 6 рёбер, можно сделать вывод, что атомы азота в **005** соединены мостиками из трех метиленовых групп ( $18/6 = 3$ ).



- вещество **005**. Внутри молекулы **005** есть полость, которая прочно связывает ион водорода.

Вещество **006**:  $[\text{HN}_4(\text{CH}_2)_{18}]^+\text{Br}^-$

На анионообменной смоле происходит замена бромида на гидроксиацетат

Вещество **007**:  $[\text{HN}_4(\text{CH}_2)_{18}]^+\text{HOCH}_2\text{COO}^-$

Осадок **008** – это динатриевое производное гидроксиуксусной кислоты  $\text{NaOCH}_2\text{COONa}$

Вещество **Ы** представляет собой натрид (класс алкалиды):  $[\text{HN}_4(\text{CH}_2)_{18}]^+\text{Na}^-$

Уравнение реакции:



**Ы** называют «инвертированным гидридом натрия», поскольку в его состав входят  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^-$ , в степенях окисления противоположенных таковым в классическом гидриде натрия.

Таким образом, вещество **Ъ** –  $\text{NaNH}$

### Критерии оценивания:

Определение брутто-формулы **005** – 2 балла

Определение веществ **005-008**, **Ы**, **Ъ** – по 2 балла (всего 12 баллов)

Уравнение реакции получения **Ы** – 4 балла (без коэффициентов 2 балла)

Причина названия **Ы** – 2 балла

Итого 20 баллов

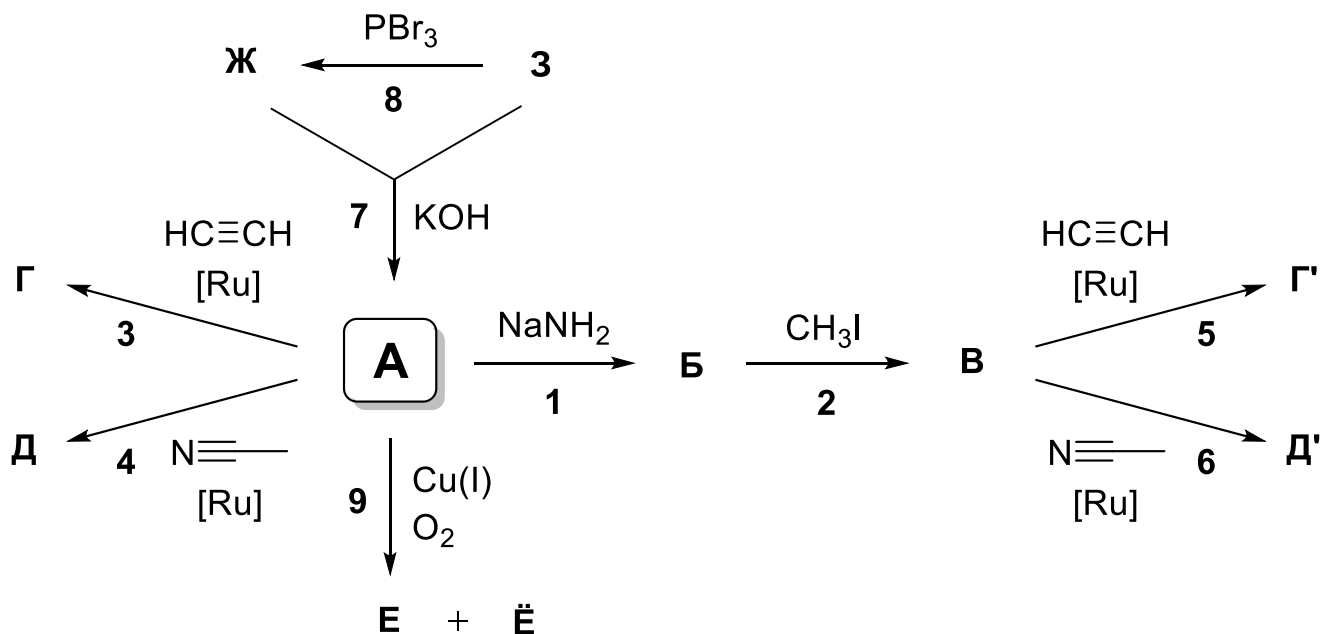
### Задача 6.

Вещество **A** (массовая доля водорода 6,383%) обесцвечивающее бромную воду и подкисленный раствор перманганата калия, при реакции с одним эквивалентом амида натрия дает вещество **B** (реакция 1). **B** вступает в реакцию с метилиодидом с образованием **B** (реакция 2). Вещество **A** взаимодействует с ацетиленом и ацетонитрилом в присутствии рутениевого катализатора с образованием **Г** и **Д**, соответственно (реакции 3 и 4). Соединение **B** также вступает в аналогичные реакции, давая **Г'** и **Д'**, являющиеся гомологами **Г** и **Д** (реакции 5 и 6). Известно, что соединения **Г**, **Г'**, **Д** и **Д'** не обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия.

Вещество **A** получают реакцией **Ж** с **З**, в присутствии одного эквивалента  $\text{KOH}$  (реакция 7). **Ж** можно получить из **З** действием  $\text{PBr}_3$  (реакция 8). Известно, что **З** обладает слабым цветочным запахом.

В концентрированных растворах под действием кислорода и солей меди (I) соединение **A** превращается в **E** с молекулярной массой в несколько тысяч г/моль (реакция 9), при этом также образуется побочный продукт **Ё** (молярная масса менее 200 г/моль), раствор которого не дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра.

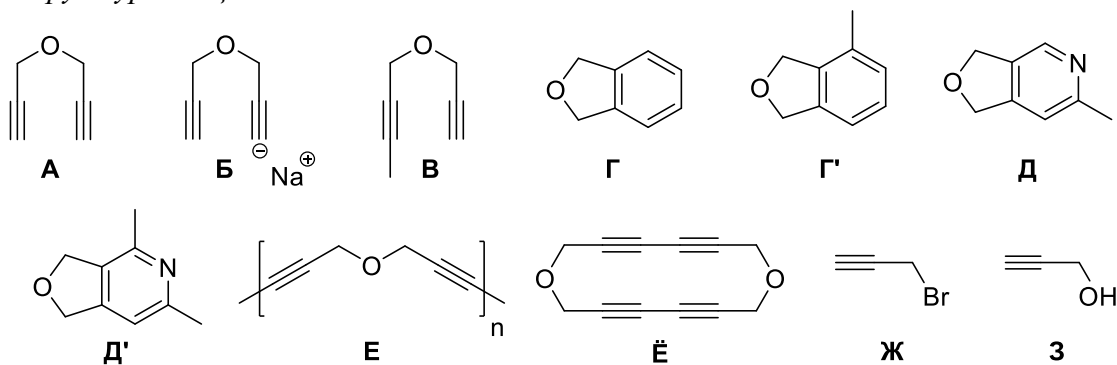
Приведите структурные формулы 11-ти неизвестных веществ и напишите уравнения реакций 1–9.



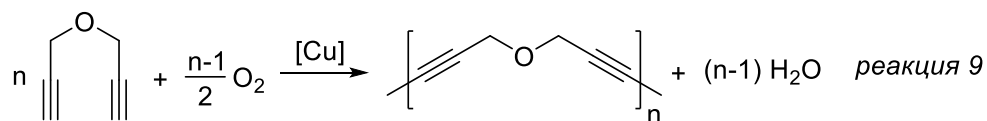
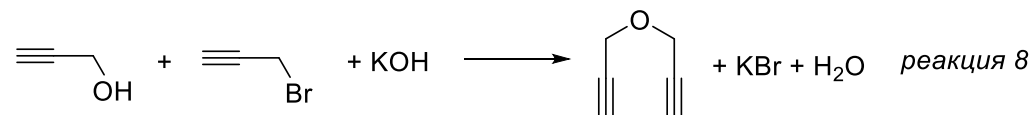
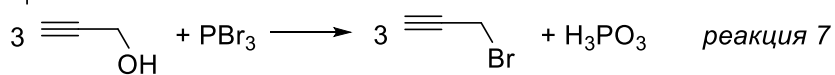
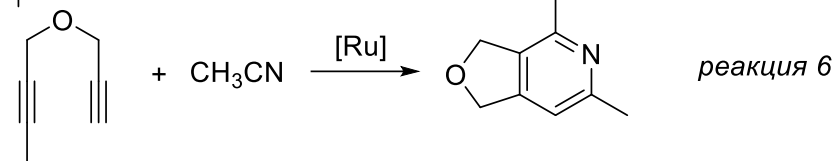
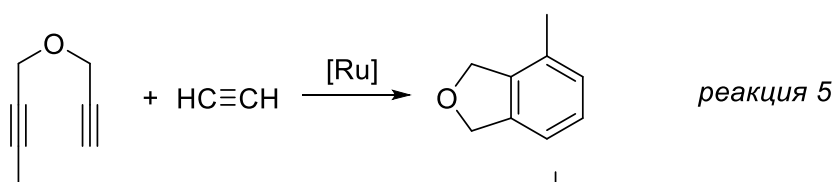
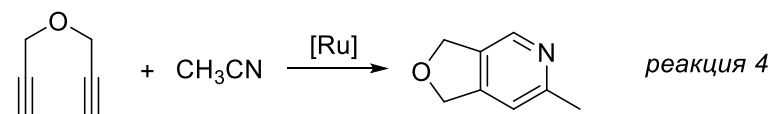
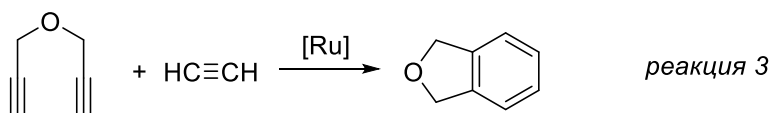
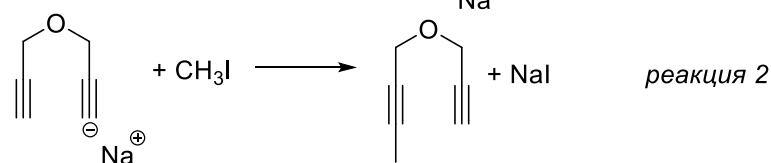
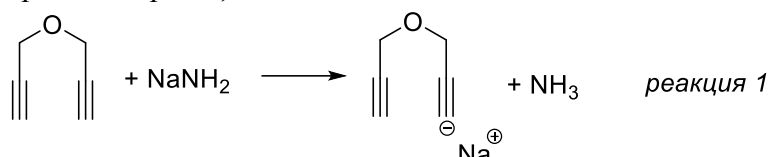
### Решение:

На основании массовой доли водорода найдем молярную массу соединения **A**, получим 15,666 г/моль на каждый атом водорода в молекуле. Следовательно, количество водородов кратно 3. Однако, если в соединении **A** только три атома H, то  $M(\text{A}) = 47$  г/моль, однако нет разумной структуры удовлетворяющей данной молярной массе. Если атомов водорода шесть, то  $M(\text{A}) = 94$  г/моль, что соответствует формуле  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ . По описанным в задаче свойствам можно предположить, что **A** – терминальный алкин, а поскольку данный алкин может полимеризоваться в условиях реакции Глазера (реакция 9), то алкин **A** дважды терминальный, что соответствует дипропаргильному эфиру. Данный факт подтверждается тем, что вещество **A** получают путем взаимодействия спирта и бромпроизводного в присутствии щелочи (реакция 7).

Структуры веществ:



Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Структурные формулы веществ – по 1 баллу (всего 11 баллов)

Уравнения реакций – по 1 баллу (всего 9 баллов)

Итого 20 баллов