

*Из предложенных шести задач, нужно выбрать пять!*

**Указание:** - при расчетах значения атомных масс следует округлять до целых, кроме хлора ( $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ ); в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчёты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов

### Задача 1. История одного сплава

Образец сплава массой 10,0 г, состоящий из атомов двух металлов, которые в соединениях обычно проявляют степени окисления +2 и +3 соответственно, разделили на две порции. Одну из них поместили в избыток раствора гидроксида натрия, при этом она частично растворилась, а из раствора выделилось 730 мл (при н.у.) газа. Не растворившуюся в щёлочи часть первой порции обработали концентрированной соляной кислотой. Она полностью растворилась с образованием 730 мл (при н.у.) газа. Вторую порцию сплава сразу обработали концентрированной соляной кислотой. Она полностью растворилась, а объём выделившегося газа составил 4,380 л (при н.у.).

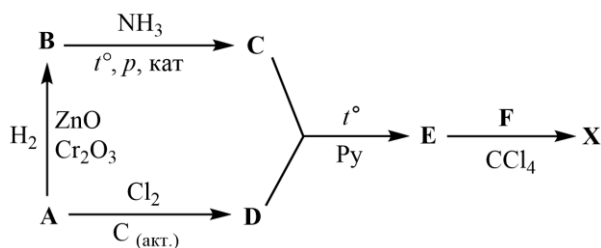
**1.** Какие газы выделяются при растворении образцов сплава в гидроксиде натрия и соляной кислоте? Рассчитайте массу каждой из порций сплава, взятой для экспериментов. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.

**2.** Определите, какие металлы входят в состав сплава и рассчитайте их мольные доли в нём. Запишите уравнения трёх протекающих реакций. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.

**3.** Укажите тривиальное название вещества, получаемого при растворении этого сплава в щёлочи.

### Задача 2. Будьте осторожны!

Однажды на химическом предприятии, производившем вещество **X**, произошла крупная авария, в результате которой в атмосферу были выброшены десятки тонн его предшественника – ядовитого соединения **E**. Общая схема синтеза вещества **X** из токсичного бинарного газа **A** приведена на схеме:

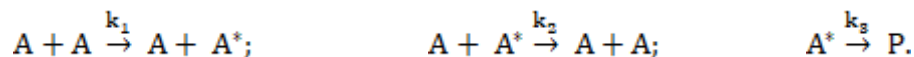


При комнатной температуре и атмосферном давлении вещества **C** и **D** являются ядовитыми газами, а **B** и **E** представляют собой легкокипящие токсичные жидкости ( $t_{\text{кип}} < 65^\circ\text{C}$ ). Бинарный газ **A** в больших количествах образуется при переработке природного газа, а молекула вещества **E** содержит 7 атомов, и её равна  $4,733 \cdot 10^{-22}$  кар. Молекула соединения **F** состоит из атомов трёх элементов, содержит одну гидроксильную группу, связанную с ароматической системой. Массовая доля кислорода в нём составляет 11,1%. В названии этого вещества можно встретить первую букву греческого алфавита. Для справки:  $M(\text{C}) = 60,055$  кар/моль.

**1.** Установите формулы веществ **A-F**, **X**. Ответ обоснуйте или подтвердите расчётом. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.

### Задача 3. Реакции бывают разные...

Скорость мономолекулярных реакций, описываемых общей схемой  $A \rightarrow P$ , может зависеть от концентрации реагента  $A$  достаточно причудливым образом. Для объяснения наблюдаемого явления в подобных реакциях был предложен трёхстадийный механизм подобного превращения, включающий стадию образования активированной частицы  $A^*$ :



1. Используя предложенный механизм реакции и представленные допущения, получите выражение для концентрации активной частицы  $A^*$  в произвольный момент времени и выведите общую зависимость скорости образования вещества  $P$  от концентрации вещества  $A$ . Учтите, что полученные вами выражения могут содержать лишь концентрацию реагента  $C(A)$  и константы скорости каждой из трёх стадий  $k_1$ - $k_3$ .

2. Какой степени концентрации вещества  $A$  будет пропорциональна скорость образования вещества  $P$  при высоких и при низких концентрациях  $A$ ? Для ответа на этот вопрос преобразуйте выражение для скорости к виду  $r = k' \cdot C(A)^x$ , где  $x$  – искомая степень, а  $k'$  – некоторая константа. Ответ обоснуйте.

При решении задачи используйте следующие допущения:

- Скорость каждой элементарной стадии равна произведению соответствующей константы скорости на концентрации реагентов в степенях стехиометрических коэффициентов;
- Скорость образования активированной частицы  $A^*$  равна скорости её расходования.

### Задача 4. Настоящая палитра красок

Воздействие раствора едкого натра на белые кристаллы бинарного вещества  $A$  приводит к образованию жёлтого осадка  $B$  (реакция 1), практически не растворяющегося в концентрированных щелочах. При его окислении бромом в среде едкого кали образуется жёлтое вещество  $C$  (реакция 2). При добавлении к нему цинка и соляной кислоты цвет раствора меняется следующим образом: оранжевый (из-за присутствия вещества  $D$ , реакция 3), коричневый, зелёный (из-за присутствия вещества  $E$ , реакция 4), циановый (суан) и синий (из-за присутствия продуктов растворения вещества  $A$ , реакция 5).

1. Установите состав соединений  $A$ - $E$ . Ответ без обоснования не оценивается.
2. Напишите уравнения реакций 1-5.

### Задача 5. Пластмассовый мир победил!

Современную жизнь человека практически невозможно представить без полимеров, однако далеко не все из них можно получить в ходе полимеризации соответствующих мономеров.

Например, для получения полимера **A**, содержащего 54,55% углерода по массе, используется реакция щелочного гидролиза широко распространённого в быту вещества **B**. Оно, в свою очередь, является продуктом полимеризации мономера **C**, образующегося при окислительном присоединении уксусной кислоты к этилену.

1. Установите структурные формулы веществ **A-C**. Для полимеров укажите структуру мономерного звена. Приведите уравнение реакции образования **C** из исходных веществ в присутствии кислорода. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.

2. Где в быту используется вещество **B**? Приведите одно наиболее распространённое применение.

С похожей целью в быту используется и другое вещество **D**, которое также невозможно получить при полимеризации соответствующего мономера. Основной способ его синтеза заключается в водной обработке вещества **E**, образующегося при взаимодействии простого вещества **F** с хлористым метилом в присутствии хлорида меди(I). Простое вещество **F** является одним из основных компонентов алюмосиликатных руд. Дополнительно известно, что вещество **E** содержит 18,60% углерода и 54,94% хлора по массе.

3. Установите структурные формулы веществ **D-E**. Для полимеров укажите структуру мономерного звена. Определите молекулярную формулу простого вещества **F**. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.

4. Какое свойство простого вещества **F** определяет его применение в микроэлектронике?

5. Приведите тривиальное название группы полимеров, к которой относится **D**.

### Задача 6. Нейтрально или не нейтрально...

Традиционно считается, что нейтральной среде в водном растворе соответствует значение показателя кислотности  $pH_n = 7,00$ . Однако на самом деле  $pH$  нейтральной среды сильно зависит от температуры – при  $0^\circ\text{C}$  он составляет  $pH_0 = 7,48$ , а при  $100^\circ\text{C}$   $pH_{100} = 5,95$ .

1. Сформулируйте более корректное определение нейтральной среды в водном растворе при произвольной температуре.

2. Определите стандартную энтальпию и стандартную энтропию диссоциации воды в предположении, что они не зависят от температуры.

3. При какой температуре  $pH$  нейтральной среды будет соответствовать 5,00? Каким образом можно нагреть жидкую воду до данной температуры?

4. Оцените наименьшее возможное значение  $pH_{\min}$  нейтральной среды в жидкой воде, если координаты критической точки воды составляют  $T_k = 647\text{ K}$  и  $P_k = 22,06\text{ МПа}$ .

#### Справочные данные

$$\Delta_r G_{\text{дисс}}^\circ = -RT \ln K_w,$$

$$\Delta_r G_{\text{дисс}}^\circ = \Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ,$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды при данной температуре,  $T$  – температура,  $R = 8,314\text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ ,  $\Delta_r G_{\text{дисс}}^\circ$  – стандартная энергия Гиббса диссоциации воды,  $\Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ$  – стандартная энтальпия диссоциации воды,  $\Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ$  – стандартная энтропия диссоциации воды.

# LXXXI Московская олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Теоретический тур

16.02.2025 г.

10 класс

***Из предложенных шести задач, нужно выбрать пять!***

**Указание:** - при расчетах значения атомных масс следует округлять до целых, кроме хлора ( $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ )  
- в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчёты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов

## **Задача 1. История одного сплава**

### **Условие**

Образец сплава массой 10,0 г, состоящий из атомов двух металлов, которые в соединениях обычно проявляют степени окисления +2 и +3 соответственно, разделили на две порции. Одну из них поместили в избыток раствора гидроксида натрия, при этом она частично растворилась, а из раствора выделилось 730 мл (при н.у.) газа. Не растворившуюся в щёлочи часть первой порции обработали концентрированной соляной кислотой. Она полностью растворилась с образованием 730 мл (при н.у.) газа. Вторую порцию сплава сразу обработали концентрированной соляной кислотой. Она полностью растворилась, а объём выделившегося газа составил 4,380 л (при н.у.).

1. Какие газы выделяются при растворении образцов сплава в гидроксиде натрия и соляной кислоте? Рассчитайте массу каждой из порций сплава, взятой для экспериментов. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.
2. Определите, какие металлы входят в состав сплава и рассчитайте их мольные доли в нём. Запишите уравнения трёх протекающих реакций. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.
3. Укажите тривиальное название вещества, получаемого при растворении этого сплава в щёлочи.

### **Рекомендации к решению**

Единственный газ, который может выделяться при растворении сплава металлов в растворе гидроксида натрия и в растворе соляной кислоты, – это водород  $\text{H}_2$ . Один из двух металлов, присутствующих в сплаве, образует амфотерные соединения, второй же растворяется лишь в кислотах. При этом обычно и в кислоте, и в щёлочи образуются соединения металла в одной и той же степени окисления. Упрощённо для себя можно представить, что металл реагирует с водой с образованием гидроксида  $\text{M}(\text{OH})_x$ , который дальше взаимодействует с кислотой или щёлочью. Поэтому объём газа, выделяющегося при растворении первого металла в кислоте и щёлочи, будет одинаковым. Поскольку общий объём газа в первом случае (730 мл + 730 мл = 1460 мл) втрое меньше чем во втором (4380 мл), то сплав разделили на порции в массовом соотношении 1:3, то есть массы порций составили 2,5 г и 7,5 г. Пусть в состав сплава входят трёхвалентный металл X и двухвалентный металл Y. Запишем уравнения реакций, протекающих в ходе описанного второго эксперимента:

- $2X + 6HCl \rightarrow 2XCl_3 + 3H_2\uparrow$
- $Y + 2HCl \rightarrow YCl_2 + H_2\uparrow$

В ходе реакций, протекающих во время первого эксперимента, выделяется равное количество водорода для каждого из металлов. При растворении 1 моль трёхвалентного металла в кислоте или щёлочи выделяется 1,5 моль водорода, а при растворении 1 моль двухвалентного металла – 1 моль водорода. Поскольку количества водорода равны, то количества трёхвалентного и двухвалентного металлов в сплаве относятся как 2:3. Таким образом,  $n(X) = 2x$  моль,  $n(Y) = 3x$  моль, тогда количество выделяющегося водорода в ходе каждой реакции равно  $3x$  моль. Общее количество выделяющегося водорода равно  $6x$  моль. Напомним, что масса образца, растворившегося в ходе первого эксперимента, равна 2,5 г, а общий объём выделившегося водорода составил 1,46 л (при н.у.).

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{1,46 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,0652 \text{ моль};$$

$$x = \frac{n(H_2)}{6} = \frac{0,0652 \text{ моль}}{6} = 0,0109 \text{ моль}.$$

Тогда общее количество металлов **X** и **Y** в образце массой 2,5 г составит 0,0545 моль, а средняя молярная масса сплава окажется равна 45,87 г/моль.

Среди возможных вариантов металлов, обладающих степенью окисления +2 или +3 и растворимых в кислоте и щёлочи, можно выделить бериллий Be, алюминий Al, скандий Sc, цинк Zn и галлий Ga. Напомним, что средняя молярная масса сплава может быть вычислена по формуле:

$$0,4 \cdot M(X) + 0,6 \cdot M(Y).$$

Если  $Y = Be$ , то  $M(X) = 101,16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Такой молярной массой обладает рутений Ru, но он не растворим в соляной кислоте.

Если  $X = Al$ , то  $M(Y) = 58,46 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Такой молярной массой обладает никель Ni, который может растворяться в соляной кислоте.

Если  $X = Sc$ , то  $M(Y) = 46,48 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Металла с такой молярной массой не существует.

Если  $Y = Zn$ , то  $M(X) = 16,61 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Металла с такой молярной массой не существует.

Если  $X = Ga$ , то  $M(Y) = 29,97 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Металла с такой молярной массой не существует.

Таким образом, единственный возможный вариант, соответствующий условию задачи, – это сплав, состоящий из 40 мольных % алюминия и 60 мольных % никеля.

Уравнения описанных реакций:

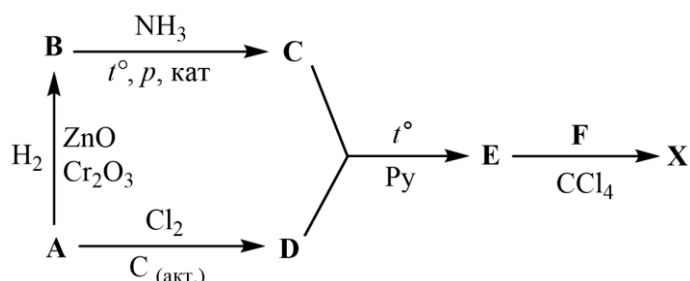
- 1)  $2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$
- 2)  $2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$
- 3)  $Ni + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2\uparrow$

При растворении сплава никеля и алюминия в щёлочи образуется мелкодисперсный никель, носящий тривиальное название никель Ренея ( $Ni_{Ra}$ ) и использующийся в качестве катализатора для гидрирования.

<b>Критерии оценивания</b>	
1. Определение формул газов, выделяющихся при растворении сплава в гидроксиде натрия и соляной кислоте Расчёт масс порций сплава, взятых для экспериментов	по 1 баллу по 2 балла
2. Определение металлов, входящих в состав сплава Расчёт мольных долей металлов в составе сплава	по 4 балла по 2 балла
3. Тривиальное название продукта растворения сплава в щёлочи	2 балла
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>

## Задача 2. Будьте осторожны!

Однажды на химическом предприятии, производившем вещество **X**, произошла крупная авария, в результате которой в атмосферу были выброшены десятки тонн его предшественника – ядовитого соединения **E**. Общая схема синтеза вещества **X** из токсичного бинарного газа **A** приведена на схеме:



При комнатной температуре и атмосферном давлении вещества **C** и **D** являются ядовитыми газами, а **B** и **E** представляют собой легкокипящие токсичные жидкости ( $t_{\text{кип}} < 65^\circ\text{C}$ ). Бинарный газ **A** в больших количествах образуется при переработке природного газа, а молекула вещества **E** содержит 7 атомов и обладает массой  $4,733 \cdot 10^{-22}$  кар. Молекула соединения **F** состоит из атомов трёх элементов, содержит одну гидроксильную группу, связанную с ароматической системой. Массовая доля кислорода в нём составляет 11,1%. В названии этого вещества можно встретить первую букву греческого алфавита. Для справки:  $M(\text{C}) = 60,055$  кар/моль.

1. Установите формулы веществ **A-F**, **X**. Ответ обоснуйте или подтвердите расчётом.  
Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.

### Рекомендации к решению

Традиционный способ переработки природного газа представляет собой паровую конверсию метана с образованием монооксида углерода и водорода. При действии паров воды на катализаторе монооксид углерода может быть превращён в безопасный углекислый газ. Таким образом, токсичное бинарное газообразное вещество **A**, образующееся в больших количествах в ходе переработки природного газа, представляет собой угарный газ **A** – CO. При его взаимодействии с хлором на активированном угле образуется ядовитый газ фосген **D** – COCl<sub>2</sub>, а реакция CO с водородом на оксидных катализаторах приводит к образованию метанола **B** – CH<sub>3</sub>OH. При взаимодействии метанола с аммиаком в присутствии катализатора образуется смесь различных аминов: метиламина CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, диметиламина (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH и триметиламина (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, – один из которых является веществом **C**.

При взаимодействии **C** с фосгеном образуется вещество **E**, молекула которого состоит из семи атомов и обладает массой  $4,733 \cdot 10^{-22}$  кар. Учитывая справочные данные, можно сделать вывод, что 1 кар = 0,2 г. Вычислим молярную массу соединения **E**:

$$m(\text{E}) = 4,733 \cdot 10^{-22} \text{ кар} = 9,466 \cdot 10^{-23} \text{ г};$$

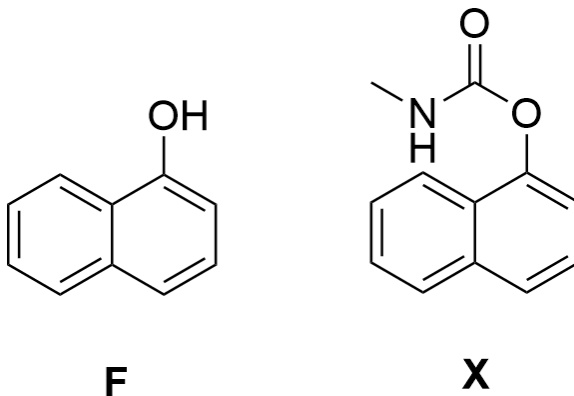
$$M(\text{E}) = m(\text{E}) \cdot N_a = 9,466 \cdot 10^{-23} \text{ г} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 57,0 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса вещества **E** является нечётной, поэтому его молекула содержит нечётное число атомов водорода и не содержит атомов хлора. Молекула вещества **E** достаточно

лёгкая, поэтому, вероятно, в ней находится лишь одна метильная группа, тогда на остаток приходится 42 г/моль, соответствующие фрагменту  $-N=C=O$ . Данный порядок атомов обусловлен тем, что метильная группа должна быть связана с атомом азота. Тогда исходное вещество представляет собой метиламин  $C - CH_3NH_2$ , а продуктом его фосгенирования является метилизоцианат  $E - CH_3NCO$ .

Логично предположить, что в состав вещества **F** входят атомы углерода, водорода и кислорода. В пересчёте на один атом кислорода молярная масса вещества составляет 144 г/моль, тогда на остаток приходится 128 г/моль. Такой молярной массой обладает ароматический фрагмент  $C_{10}H_8$  – нафталин. В таком случае вещество **F** представляет собой гидроксильное производное нафталина, также известное как нафтол. Поскольку в его названии встречается греческая буква  $\alpha$ , то это 1-гидрокси-нафталин –  $\alpha$ -нафтол. При взаимодействии  $\alpha$ -нафтола и метилизоцианата образуется  $\alpha$ -нафтиловый эфир N-метилкарбаминовой кислоты (**X**), известный под коммерческим названием **севин** и использующийся в качестве инсектицида.

Структурные формулы соединений **F** и **X**:



<b>Критерии оценивания</b>	
1. Структурные формулы веществ <b>A-D</b> Структурная формула веществ <b>E-F, X</b> <i>Если ответ не обоснован и не подтверждён расчётом, оценка 0 баллов.</i>	по 2 балла 4 балла
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>

### Задача 3. Реакции бывают разные...

#### Условие

Скорость мономолекулярных реакций, описываемых общей схемой  $A \rightarrow P$ , может зависеть от концентрации реагента  $A$  достаточно причудливым образом. Для объяснения наблюдаемого явления в подобных реакциях был предложен трёхстадийный механизм подобного превращения, включающий стадию образования активированной частицы  $A^*$ :



1. Используя предложенный механизм реакции и представленные допущения, получите выражение для концентрации активной частицы  $A^*$  в произвольный момент времени и выведите общую зависимость скорости образования вещества  $P$  от концентрации вещества  $A$ . Учтите, что полученные вами выражения могут содержать лишь концентрацию реагента  $C(A)$  и константы скорости каждой из трёх стадий  $k_1$ - $k_3$ .
2. Какой степени концентрации вещества  $A$  будет пропорциональна скорость образования вещества  $P$  при высоких и при низких концентрациях  $A$ ? Для ответа на этот вопрос преобразуйте выражение для скорости к виду  $r = k' \cdot C(A)^x$ , где  $x$  – искомая степень, а  $k'$  – некоторая константа. Ответ обоснуйте.

При решении задачи используйте следующие допущения:

- Скорость каждой элементарной стадии равна произведению соответствующей константы скорости на концентрации реагентов в степенях стехиометрических коэффициентов;
- Скорость образования активированной частицы  $A^*$  равна скорости её расходования.

#### Рекомендации к решению

Выразим скорость каждой элементарной стадии через константу скорости соответствующей стадии и концентрации реагентов:

$$r_1 = k_1 \cdot C(A)^2; \quad r_2 = k_2 \cdot C(A) \cdot C(A^*); \quad r_3 = k_3 \cdot C(A^*).$$

Активная частица  $A^*$  образуется в результате первой реакции и расходуется на второй и третьей стадиях. По условию задачи скорость образования активной частицы  $A^*$  равна скорости её расходования, поэтому  $r_1 = r_2 + r_3$ , откуда:

$$k_1 \cdot C(A)^2 = k_2 \cdot C(A) \cdot C(A^*) + k_3 \cdot C(A^*);$$

$$C(A^*) = \frac{k_1 \cdot C(A)^2}{k_2 \cdot C(A) + k_3}.$$

Поскольку вещество  $P$  образуется лишь в третьей реакции, то скорость его образования равна скорости третьей реакции:

$$r = r_3 = k_3 \cdot C(A^*) = \frac{k_1 k_3 \cdot C(A)^2}{k_2 \cdot C(A) + k_3}.$$

При **высоких** концентрациях вещества **A** слагаемое  $k_2 \cdot C(A)$  в знаменателе окажется значительно больше, чем  $k_3$ , поэтому последним можно будет пренебречь:

$$r_{max} \approx \frac{k_1 k_3 \cdot C(A)^2}{k_2 \cdot C(A)} = \frac{k_1 k_3}{k_2} C(A).$$

Таким образом, при **высоких** концентрациях вещества **A** скорость образования продукта реакции **P** будет пропорциональна **первой** степени концентрации вещества.

При **низких** концентрациях вещества **A** слагаемое  $k_2 \cdot C(A)$  в знаменателе окажется значительно меньше, чем  $k_3$ , поэтому первым можно будет пренебречь:

$$r_{min} \approx \frac{k_1 k_3 \cdot C(A)^2}{k_3} = k_1 \cdot C(A)^2.$$

Таким образом, при **низких** концентрациях вещества **A** скорость образования продукта реакции **P** будет пропорциональна **второй** степени концентрации вещества.

<b>Критерии оценивания</b>	
1. Запись выражения для скорости каждой из элементарных стадий	по 2 балла
Выражение для концентрации активной частицы <b>A</b> *	3 балла
Выражение для скорости образования продукта реакции	3 балла
2. Запись приближённых выражений для скорости реакции в каждом из предельных случаев	по 3 балла
Корректное определение параметра $x$ в каждом выражении	по 1 баллу
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>

#### Задача 4. Настоящая палитра красок

Воздействие раствора едкого натра на белые кристаллы бинарного вещества **A** приводит к образованию жёлтого осадка **B** (реакция 1), практически не растворяющегося в концентрированных щелочах. При его окислении бромом в среде едкого кали образуется жёлтое вещество **C** (реакция 2). При добавлении к нему цинка и соляной кислоты цвет раствора меняется следующим образом: оранжевый (из-за присутствия вещества **D**, реакция 3), коричневый, зелёный (из-за присутствия вещества **E**, реакция 4), циановый (суап) и синий (из-за присутствия продуктов растворения вещества **A**, реакция 5).

1. Установите состав соединений **A-E**. Ответ без обоснования не оценивается.
2. Напишите уравнения реакций 1-5.

#### Рекомендации к решению

Задача не содержит численных данных, поэтому в ходе решения приходится опираться лишь на окраску соединений. Подобное разнообразие проявляемых окрасок свидетельствует в пользу соединений переходного металла, образующего жёлтый гидроксид, а также растворы солей жёлтого, оранжевого, зелёного и синего цветов. Коричневая и циановая окраска растворов обусловлена попарным наложением оранжевого и зелёного и синего и зелёного цветов соответственно. Столь разнообразная окраска соединений характерна лишь для двух переходных металлов – ванадия и хрома. Однако растворы солей ванадия в низких степенях окисления окрашены в фиолетовый ( $V^{2+}$ ) или зелёный цвет ( $V^{3+}$ ), вдобавок в сильнощелочной среде в растворах ванадия(V) присутствуют в основном бесцветные орто-ванадат  $VO_4^{3-}$  и мета-ванадат ионы  $VO_3^-$ . Окраска соединения хрома подходит под условие задачи существенно лучше: жёлтый цвет характерен для хроматов  $CrO_4^{2-}$ , оранжевый – для дихроматов  $Cr_2O_7^{2-}$ , зелёный – для раствора хлорида хрома(III) и обусловлен наличием катиона  $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ , а синий – для растворимых солей хрома(II). Поскольку вещество **A** образуется при восстановлении в соляной кислоте, то оно точно содержит хлорид-ионы, а следовательно, является хлоридом хрома(II) **A** –  $CrCl_2$ . При его обработке раствором едкого натра образуется жёлтый осадок гидроксида двухвалентного хрома **B** –  $Cr(OH)_2$ . При его окислении бромом в растворе едкого кали образуется хромат калия **C** –  $K_2CrO_4$ . При добавлении к нему цинка и соляной кислоты протекает быстрая кислотнo-основная реакция, в которой образуется дихромат калия **D** –  $K_2Cr_2O_7$ . Далее он постепенно восстанавливается цинком до хлорида хрома(III) **E** –  $CrCl_3$  и хлорида хрома(II) **A** –  $CrCl_2$ .

Уравнения реакций 1-5:

1.  $CrCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$
2.  $Cr(OH)_2 + 2Br_2 + 6KOH \rightarrow K_2CrO_4 + 4KBr + 4H_2O$
3.  $2K_2CrO_4 + 2HCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$
4.  $K_2Cr_2O_7 + 3Zn + 14HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3ZnCl_2 + 2KCl + 7H_2O$
5.  $2CrCl_3 + Zn \rightarrow 2CrCl_2 + ZnCl_2$

Критерии оценивания	
1. Установление формул соединений <b>A-E</b> , подтверждённое логическим обоснованием	по 2 балла

2. Написание уравнений <i>реакций 1-5</i> с верными коэффициентами <i>Если коэффициенты расставлены неверно, оценка снижается до 1 балла. Если продукты или реагенты неверные, реакция не оценивается</i>	по 2 балла
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>

## Задача 5. Пластмассовый мир победил!

### Условие

Современную жизнь человека практически невозможно представить без полимеров, однако далеко не все из них можно получить в ходе полимеризации соответствующих мономеров.

Например, для получения полимера **A**, содержащего 54,55% углерода по массе, используется реакция щелочного гидролиза широко распространённого в быту вещества **B**. Оно, в свою очередь, является продуктом полимеризации мономера **C**, образующегося при окислительном присоединении уксусной кислоты к этилену.

1. Установите структурные формулы веществ **A-C**. Для полимеров укажите структуру мономерного звена. Приведите уравнение реакции образования **C** из исходных веществ в присутствии кислорода. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.
2. Где в быту используется вещество **B**? Приведите одно наиболее распространённое применение.

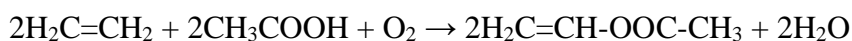
С похожей целью в быту используется и другое вещество **D**, которое также невозможно получить при полимеризации соответствующего мономера. Основной способ его синтеза заключается в водной обработке вещества **E**, образующегося при взаимодействии простого вещества **F** с хлористым метилом в присутствии хлорида меди(I). Элемент, образующий простое вещество **F**, является одним из основных компонентов алюмосиликатных руд. Дополнительно известно, что вещество **E** содержит 18,60% углерода и 54,94% хлора по массе.

3. Установите структурные формулы веществ **D-E**. Для полимеров укажите структуру мономерного звена. Определите молекулярную формулу простого вещества **F**. Ответ без расчёта или обоснования не оценивается.
4. Какое свойство простого вещества **F** определяет его применение в микроэлектронике?
5. Приведите тривиальное название группы полимеров, к которой относится **D**.

### Рекомендации к решению

При гипотетическом присоединении уксусной кислоты к этилену возможно образование этилацетата. В то же время, при добавлении окислителя в систему возможно превращение этильного фрагмента в винильный. Тогда вещество **C**, вероятно, представляет собой виниловый эфир уксусной кислоты  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OOC}-\text{CH}_3$ , известный как винилацетат. В ходе его полимеризации образуется поливинилацетат **B** –  $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OOC}-\text{CH}_3)-)_n$ , являющийся основным компонентом клея ПВА. Его щелочной гидролиз позволяет получить поливиниловый спирт **A** –  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n$ . Массовая доля углерода в нём соответствует значению, приведённому в условии задачи.

Реакция образования вещества **C**:



Простое вещество **F**, используемое в микроэлектронике и состоящее из атомов элемента, который является основным компонентом алюмосиликатных руд, – это кремний **F** – Si. Основными продуктами его взаимодействия с хлористым метилом в присутствии CuCl

являются диметилдихлорсилан  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  и триметилхлорсилан  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ . Приведённым в условии задачи массовым долям углерода и хлора соответствует первый вариант, тогда **Е** –  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ . При его водной обработке образуется полидиметилсилоксан **Д** –  $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$ . Полимеры, относящиеся к группе полидиалкилсилоксанов, также называют силиконами. Кремний используется в микроэлектронике благодаря полупроводниковым свойствам.

<b>Критерии оценивания</b>	
1. Определение структурных формул веществ <b>А-С</b> Уравнение реакции образования <b>С</b> из исходных веществ	по 2 балла 2 балла
2. Указание на применение вещества <b>В</b>	2 балла
3. Определение структурных формул веществ <b>Д-Е</b> Определение формулы вещества <b>Г</b>	по 2 балла 2 балла
4. Область применения вещества <b>Г</b>	2 балла
5. Тривиальное название группы полимеров	2 балла
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>

## Задача 6. Нейтрально или не нейтрально...

### Условие

Традиционно считается, что нейтральной среде в водном растворе соответствует значение показателя кислотности  $pH_n = 7,00$ . Однако на самом деле  $pH$  нейтральной среды сильно зависит от температуры – при  $0^\circ\text{C}$  он составляет  $pH_0 = 7,48$ , а при  $100^\circ\text{C}$   $pH_{100} = 5,95$ .

1. Сформулируйте более корректное определение нейтральной среды в водном растворе при произвольной температуре.
2. Определите стандартную энтальпию и стандартную энтропию диссоциации воды в предположении, что они не зависят от температуры.
3. При какой температуре  $pH$  нейтральной среды будет соответствовать 5,00? Каким образом можно нагреть жидкую воду до данной температуры?
4. Оцените наименьшее возможное значение  $pH_{\min}$  нейтральной среды в жидкой воде, если координаты критической точки воды составляют  $T_k = 647\text{ K}$  и  $P_k = 22,06\text{ МПа}$ .

### Справочные данные

$$\Delta_r G_{\text{дисс}}^\circ = -RT \ln K_w,$$

$$\Delta_r G_{\text{дисс}}^\circ = \Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ,$$

$$K_w = [H^+][OH^-],$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды при данной температуре,  $T$  – температура,  $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$ ,  $\Delta_r G_{\text{дисс}}^\circ$  – стандартная энергия Гиббса диссоциации воды,  $\Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ$  – стандартная энтальпия диссоциации воды,  $\Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ$  – стандартная энтропия диссоциации воды.

### Рекомендации к решению

Константа равновесия эндотермической реакции диссоциации воды существенным образом зависит от температуры, поэтому и связанная с ней величина – показатель кислотности  $pH$  для нейтральной среды – также не является постоянным. Более корректным определением нейтральной среды, учитывающим эту зависимость, является условие равенства равновесной концентрации катионов водорода  $[H^+]$  и гидроксид-анионов  $[OH^-]$ .

Таким образом, в нейтральной среде  $K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2 = 10^{-2 \cdot pH_n}$ . Для нахождения стандартных энтальпии и энтропии диссоциации воды составим систему из двух уравнений при двух различных температурах –  $273\text{ K}$  ( $0^\circ\text{C}$ ) и  $373\text{ K}$  ( $100^\circ\text{C}$ ):

$$\Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ = \Delta_r G_{\text{дисс}}^\circ = -RT \ln K_w = 2RT \cdot pH \cdot \ln 10,$$

$$\begin{cases} \Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ - 273\text{ K} \cdot \Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ = 2 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 273\text{ K} \cdot 7,48 \cdot \ln 10 \\ \Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ - 373\text{ K} \cdot \Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ = 2 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 373\text{ K} \cdot 5,95 \cdot \ln 10 \end{cases},$$

$$\begin{cases} \Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ = 59651 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \\ \Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ = -67,89 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \end{cases}.$$

Согласно условию задачи, при определённой температуре  $T$ ,  $pH_n$  для воды должен оказаться равным 5,00. Рассчитаем это значение, используя полученные значения  $\Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ$  и  $\Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ$ :

$$T = \frac{\Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ}{\Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ + 2R \cdot pH \cdot \ln 10} = \frac{59651 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{-67,89 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} + 2 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 5,00 \cdot \ln 10} = 483 \text{ К.}$$

Жидкая вода может быть нагрета до температуры в 210°C при повышенном давлении, например, в автоклаве.

Минимально возможный  $pH_{\text{min}}$  нейтральной среды в жидкой воде будет достигнут при приближении температуры к критической – 647 К:

$$pH_{\text{min}} = \frac{\Delta_r H_{\text{дисс}}^\circ - T_k \cdot \Delta_r S_{\text{дисс}}^\circ}{2RT_k \cdot \ln 10} = \frac{59651 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - 647 \text{ К} \cdot (-67,89 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}})}{2 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 647 \text{ К} \cdot \ln 10} = 4,18.$$

<b>Критерии оценивания</b>	
1. Формулировка критерия для нейтральной среды в водном растворе	4 балла
2. Расчёт стандартных энтальпии и энтропии диссоциации жидкой воды	по 4 балла
3. Расчёт температуры, при которой $pH_n = 5,00$ Указание на способ создания жидкой воды с такой температурой	3 балла 1 балл
4. Расчёт минимального значения $pH_{\text{min}}$ в нейтральной среде	4 балла
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>