

Из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом!

Указания: а) при решении задач используйте точные значения атомных масс, приведенные в периодической системе Д. М. Менделеева, б) в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчеты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов.

Задача 1. Ртуть образует значительное количество как неорганических, так и органических соединений. Многие из них вплоть до конца XX века применялись в медицине, некоторые используются и сейчас. В незначительных количествах ртуть необходима для нормальной жизнедеятельности.

На схеме представлены реакции получения различных соединений ртути. Про некоторые соединения дополнительно известно:

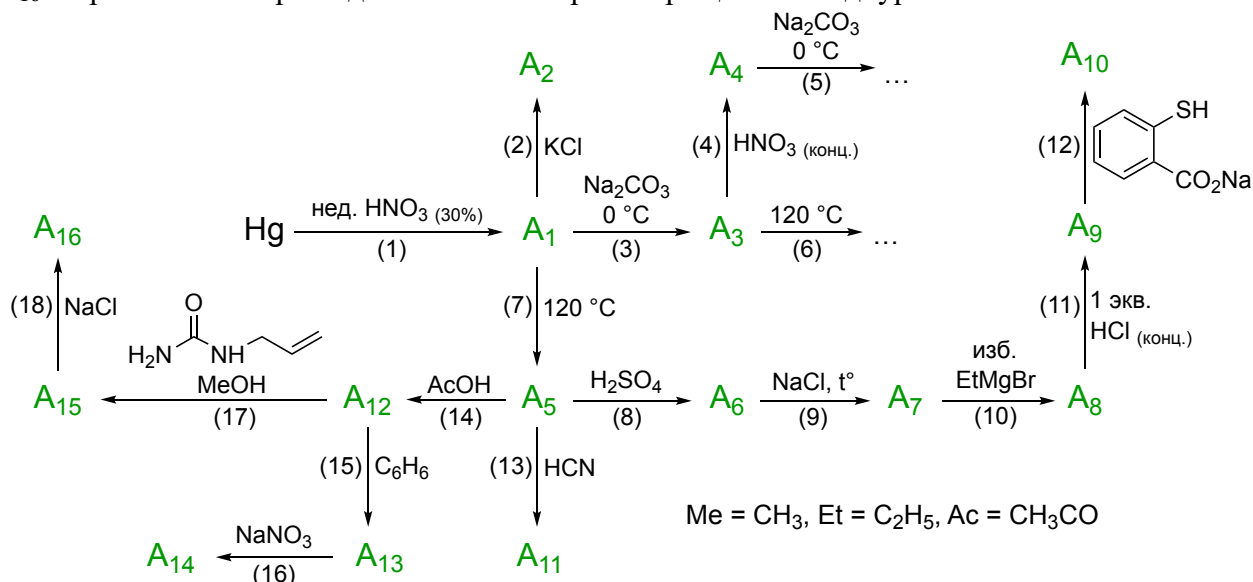
A_2 – применялось как противомикробное средство.

A_{10} – использовалось в качестве консерванта в вакцинах.

A_{11} – применялось для лечения больных сифилисом.

A_{14} – используется в качестве консерванта в глазных каплях.

A_{16} – применялось при недостаточности кровообращения как диуретик.



1. Укажите какая(ие) степень(и) окисления характерна(ы) для ртути.
2. С чем связан практически полный отказ от использования соединений ртути в медицине?
3. Какой химический элемент был открыт, используя соединение ртути?
4. Определите зашифрованные соединения A_1 – A_{16} (всего 16 веществ). Для органических и ртутьорганических соединений используйте структурные формулы.
5. Запишите уравнения реакций (1) – (18) (всего 18 реакций).

Задача 2. Элементы X и Y образуют друг с другом множество соединений, о химии которых пойдет речь в этой задаче. При взаимодействии простых веществ A и B , образованных элементами X и Y , образуется газообразное вещество B , отличающееся крайне низкой реакционной способностью и практически нетоксичное. Бинарное диамагнитное соединение Γ представляет собой бесцветную легкокипящую жидкость, пары которой в несколько раз токсичнее фосгена. При нагревании до $150^\circ C$ вещество Γ распадается с образованием эквимольной смеси бинарных газообразных соединений B и D . Получить газ D можно при взаимодействии соли кобальта E (содержание кобальта 50,84% (по массе)) с простым веществом A . Молекула D содержит связи между элементами X и Y разной длины. Если вместо

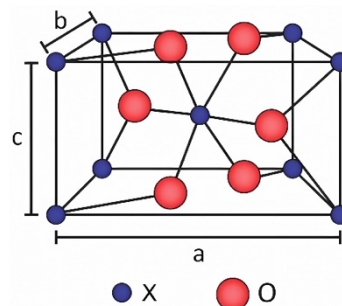
соли кобальта использовать соль серебра **Ж** (содержание серебра 73,95%), то образуется другое бинарное соединение элементов **X** и **Y** – вещество **З**, молекула которого содержит две гетероядерные и одну гомоядерную одинарные связи. При нагревании выше 180 °С газ **З** распадается на простое вещество **A** и газ **Д**. Известно, что вещество **A** в больших количествах получают при переработке нефти.



1. Определите элементы **X** и **Y**, а также неизвестные вещества **A – З** (всего 8 веществ).
2. Для молекул веществ **B, Г, Д, З** изобразите пространственное строение.
3. Запишите уравнения пяти упомянутых реакций.
4. В ходе какой стадии нефтепереработки получают вещество **A**?

Задача 3. Основным минералом металла **X** в природе является оксид **A**, кристаллическая структура которого приведена на рисунке (параметры ячейки: $a = b = 0,4738$ нм, $c = 0,3187$ нм). Плотность идеального кристалла **A** составляет 6,999 г/см³.

1. Определите металл **X** и формулу оксида **A**. Ответ подтвердите расчетом.



Оксид **A** смешали с углем и прокалили в токе хлора, получив жидкость **B** дымящую во влажном воздухе. При атмосферном давлении жидкость **B** имеет температуру кипения 114,15 °С, а ее молярная теплота испарения составляет 38,5 кДж/моль. Перед использованием жидкость **B** решили очистить перегонкой при пониженном давлении.

2. Запишите уравнение реакции получения **B**.

3. Рассчитайте температуру кипения жидкости **B** при давлении 50 мм рт. ст.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения, а p_2 и p_1 – давления насыщенного пара при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Жидкость **B** необратимо гидролизуется водой, однако из подкисленных растворов удается выделить кристаллогидрат **B**, содержащий 33,86% металла **X** (по массе).

4. Запишите уравнение гидролиза **B**.

5. Определите состав кристаллогидрата **B**. Ответ подтвердите расчетом.

В структуре кристаллогидрата **B** часть молекул воды входит в координационную сферу металла **X**, а часть находится во внешней сфере.

6. Запишите формулу комплексной частицы, входящей в состав кристаллогидрата **B**.

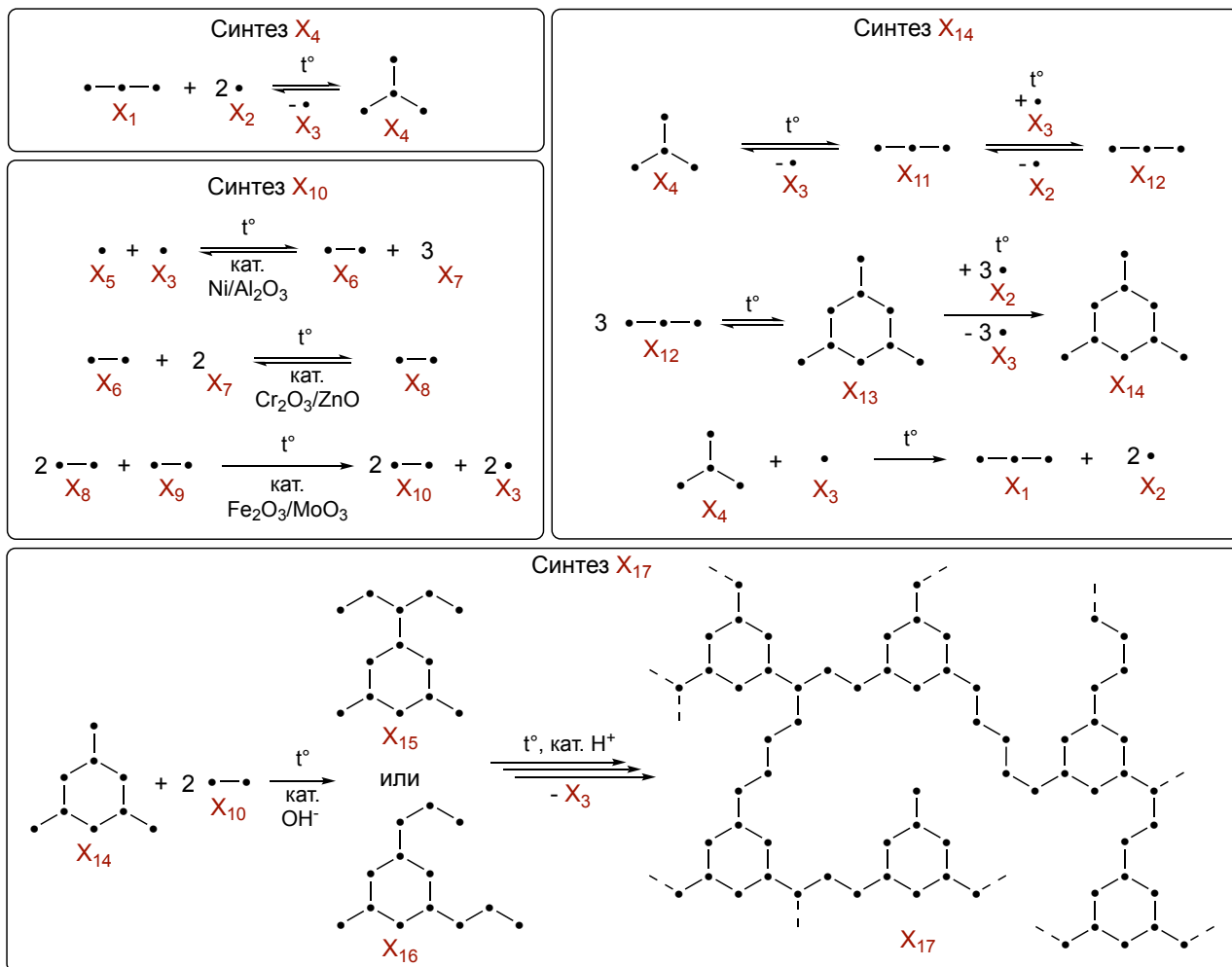
Металл **X** часто используют в виде сплавов с металлом **Y**, с которым он образует интерметаллид **Z**, в котором массовая доля металла **X** составляет 32,528%, а мольная доля металла **X** составляет 20,513%.

7. Определите металл **Y** и формулу интерметаллида **Z**. Ответ подтвердите расчетом.

8. Как называется сплав на основе металлов **X** и **Y**?

Задача 4. Смолы – это собирательное название для полимеров, характеризующихся аморфным стеклообразным состоянием. Одну из таких смол **X₁₇** получают из **X₁₀** и **X₁₄**. В свою очередь **X₁₀** производят в три стадии из компонента природного газа **X₅**. Получение **X₁₄** из **X₄** включает две стадии (образование **X₁₂** и образование **X₁₄**) и протекает при нагревании. Первая стадия требует гетерогенного катализатора кислотного типа (например, цеолитов), вторая стадия протекает без катализатора. В условиях синтеза выделяется вещество **X₃**, при высокой температуре разлагающее **X₄** до **X₁** и **X₂**, в результате чего выход **X₁₄** снижается. Образующиеся **X₁** и **X₂** повторно направляют на синтез **X₄**.

На схеме приведены зашифрованные реакции, соответствующие описанным процессам. При этом символы химических элементов, кроме водорода, заменены на символ «•», а атомы водорода, π-связи и заряды на атомах не показаны (например, молекуле азота будет соответствовать запись «•—•»), а молекуле хлороводорода («•»)). Во всех реакциях указаны все продукты. Все реакции, кроме получения X₁₇, уравнинены. Вещества, участвующие в реакциях, являются крупнотоннажными продуктами (в том числе промежуточными) промышленного синтеза или извлекаются из природных источников.

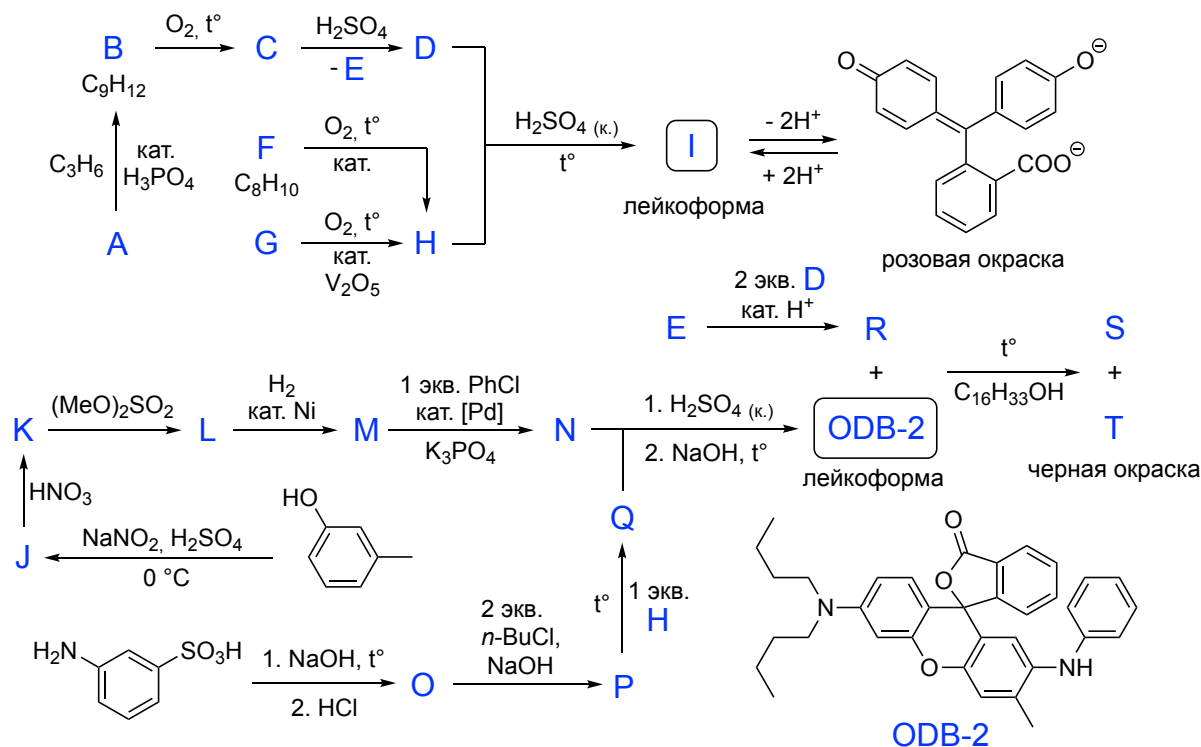


1. Определите структурные формулы веществ X₁ – X₁₇ (всего 17 веществ).
2. Запишите суммарное уравнение реакции синтеза X₁₄ из X₄.
3. Есть ли среди зашифрованных веществ изомеры? Если есть, запишите их, если нет, укажите «нет».
4. Приведите еще один пример смолы, укажите ее название и ее общую структурную формулу.

Задача 5. Лейкокрашители (от греч. *лейко* – белый) – соединения, которые в обычных условиях не имеют цвета, но становятся окрашенным при изменении внешних факторов, таких как температура или pH. Синтез двух таких лейкокрашителей **I** и **ОДВ-2** приведен на схеме ниже.

Соединение **I** является одним из наиболее известных лейкокрашителей, окраска возникает при изменении среды раствора. Появление окраски **ОДВ-2** также происходит при изменении среды. Твердую смесь, состоящую из **ОДВ-2**, слабой кислоты **R** и гексадеканол-1, используют для изготовления термобумаги, например, для кассовых чеков. При нагревании гексадеканол-1 плавится, возникает раствор, в котором кислота **R** протонирует **ОДВ-2**, в результате образуется анион **S** и окрашенный практически плоский катион **T**.

Определите структурные формулы веществ **A** - **T** (всего 20 веществ).



Задача 6. Седиментационный анализ основан на измерении скорости осаждения частиц в жидкости под действием гравитации или центробежной силы. Его применяют для определения размеров частиц, например, для анализа песка для строительных смесей. Этот метод важен, поскольку размер песчинок влияет на прочность бетона и свойства готовых материалов.

В ходе опыта проводили седиментационный анализ суспензии кварцевого песка в воде, содержащей частицы различного радиуса от 20 до 80 мкм ($r_{\text{мин}}$, r_1 , ..., $r_{\text{макс}}$). Высота столба суспензии – 50 см.

1. Какие частицы будут оседать быстрее других, более крупные, или более мелкие?

Время полного осаждения частиц зависит от радиуса частиц. Зависимость описывается законом Стокса (*все величины в СИ*):

$$t = \frac{H}{V} = \frac{k^2 \cdot H}{r^2} = \frac{H \cdot 9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot r^2}$$

где t – время полного осаждения частиц; H – высота столба суспензии; V – скорость оседания частиц; k – константа Стокса; η – вязкость среды (для воды 1 мПа·с); r – радиус сферической частицы; ρ – плотность частиц (для песка 2,5 г/см³); ρ_0 – плотность среды (для воды 1 г/см³); g – ускорение силы тяжести (9,8 м/с²).

2. Запишите выражение для нахождения константы Стокса. Рассчитайте ее значение, укажите размерность.

3. Вычислите время полного осаждения всех частиц в растворе. Ответ приведите в секундах с точностью до целых.

Седиментационный анализ проводят с помощью специальных весов (рис. 2). Полученные данные опыта по осаждению частиц песка этой суспензии привели в виде зависимости веса осевших частиц от времени (фиолетовая линия А на рис. 1). Также на график нанесены некоторые дополнительные построения (с сохранением масштаба). По этим данным можно оценить гранулометрический состав образца – относительное содержание в песке частиц различных размеров.

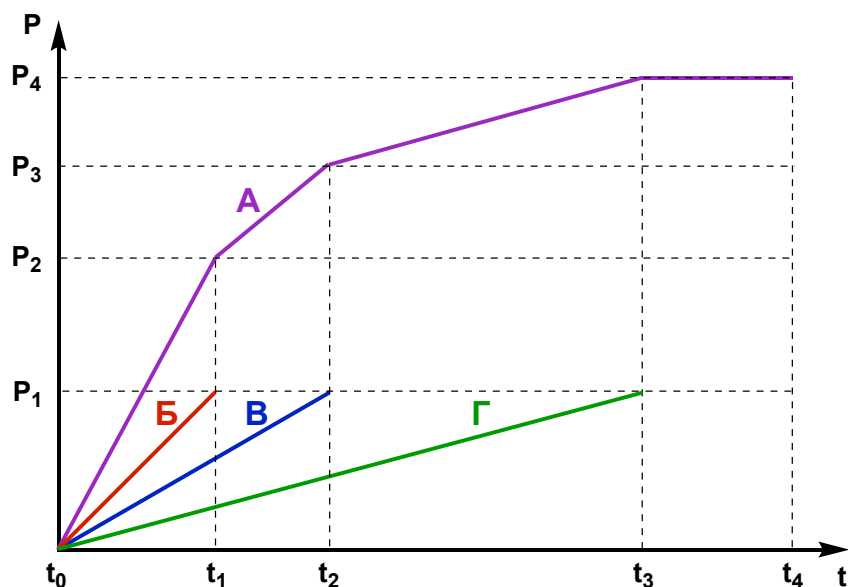


Рис. 1. Полученная зависимость веса осевших частиц от времени.

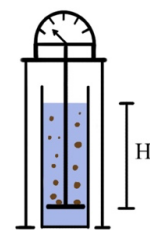


Рис. 2. Весы для седиментационного анализа.

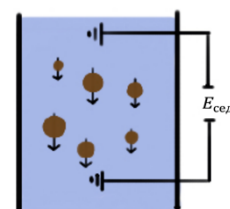


Рис. 3. Возникновение потенциала при движении частиц.

- Ответьте на нижеприведенные вопросы, основываясь на полученных экспериментальных данных (там, где это возможно), все ответы сопроводите размышлениями. Используйте приведенные обозначения: кривая **Б**, вес P_1 , время t_1 , частицы радиусом r_1 и т. д.
4. Чему равен вес образца, использованного для анализа?
 5. За какое время осели частицы всех радиусов?
 6. Сколько типов частиц с различным радиусом входят в состав этого образца песка? Обозначьте их как $r_{\text{мин}}$, r_1 , ..., $r_{\text{макс}}$.
 7. Частицы какого радиуса оседают в промежутке от t_1 до t_2 .
 8. Что показывают кривые **Б**, **В** и **Г**?
 9. Оцените содержание (в массовых процентах) каждой из фракций, состоящей из частиц одного радиуса. Обозначьте их как $\omega(r_{\text{мин}})$, и т. д.

При оседании частиц в жидкости возникает потенциал седиментации (эффект Дорна), связанный с возникновением дипольного момента у движущихся частиц. Рассчитать величину потенциала можно по формуле (все величины в СИ):

$$E_{\text{сед}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^3 \cdot v \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}{3 \cdot \eta \cdot \lambda}$$

где $E_{\text{сед}}$ – потенциал седиментации; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды (для воды = 81); ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); v – число частиц в м^3 суспензии; λ – удельная электропроводность раствора (для воды = 0,1 мСм/м).

10. Рассчитайте величину потенциала, который возникнет при седиментации песка массой 50 г, состоящего только из частиц с радиусом 80 мкм, равномерно распределенных в воде в цилиндре высотой 50 см, диаметром 10 см.
11. Что будет наблюдаться при измерении потенциала седиментации с течением времени?
12. Какое будет значение потенциала через 12 секунд после начала опыта?

Эффект возникновения потенциала седиментации наблюдается на производствах, где осуществляется транспортировка суспензий (технологических растворов). Возникающие при этом разности потенциалов между частями длинных трубопроводов и аппаратов могут стать причинами пожаров и взрывов.

13. Приведите три параметра, которые можно изменить в проделанном опыте для уменьшения значения потенциала седиментации. Ответ сопроводите размышлениями.

LXXXI Московская олимпиада школьников по химии
Заключительный этап Теоретический тур
11 класс
16.02.2025 г.

Из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом!

Указания: а) при решении задач используйте точные значения атомных масс, приведенные в периодической системе Д. М. Менделеева, б) в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчеты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов

Задача 1. Ртуть образует значительное количество как неорганических, так и органических соединений. Многие из них вплоть до конца XX века применялись в медицине, некоторые используются и сейчас. В незначительных количествах ртуть необходима для нормальной жизнедеятельности.

На схеме представлены реакции получения различных соединений ртути. Про некоторые соединения дополнительно известно:

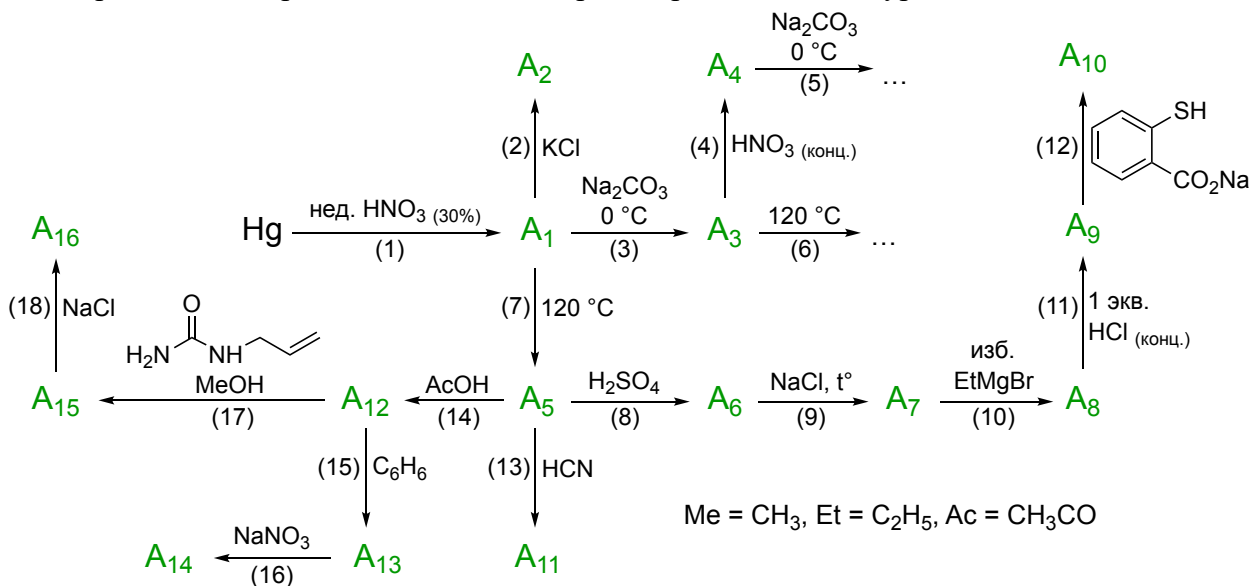
A₂ – применялось как противомикробное средство.

A₁₀ – использовалось в качестве консерванта в вакцинах.

A₁₁ – применялось для лечения больных сифилисом.

A₁₄ – используется в качестве консерванта в глазных каплях.

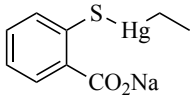
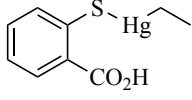
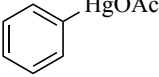
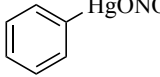
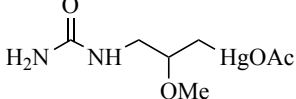
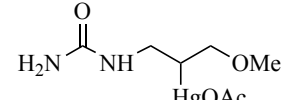
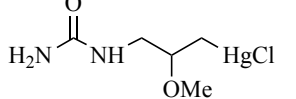
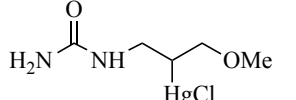
A₁₆ – применялось при недостаточности кровообращения как диуретик.



1. Укажите какая(ие) степень(и) окисления характерна(ы) для ртути.
2. С чем связан практически полный отказ от использования соединений ртути в медицине?
3. Какой химический элемент был открыт, используя соединение ртути?
4. Определите зашифрованные соединения **A₁ – A₁₆** (всего 16 веществ). Для органических и ртутьорганических соединений используйте структурные формулы.
5. Запишите уравнения реакций **(1) – (18)** (всего 18 реакций).

Решение и критерии.

- 0, +1 и +2. 1 балл.
- С высокой токсичностью ртути и ее соединений. 1 балл.
- Кислород. Используя термическое разложение оксида ртути (II), Джозеф Пристли в 1774 году открыл кислород. 1 балл.
-

A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
Hg ₂ (NO ₃) ₂ или HgNO ₃	Hg ₂ Cl ₂ или HgCl	Hg ₂ CO ₃	Hg(NO ₃) ₂	HgO	HgSO ₄
A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂
HgCl ₂	HgEt ₂	EtHgCl	 или 	Hg(CN) ₂	Hg(OAc) ₂
A ₁₃	A ₁₄	A ₁₅		A ₁₆	
		 антитарковниковский продукт – 0 баллов: 		 антитарковниковский продукт – 0,5 балла: 	

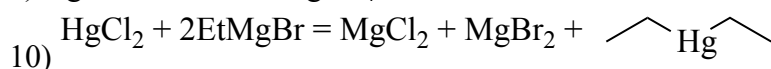
Каждое соединение по 0,5 балла. Всего 8 баллов за пункт 4.

5.

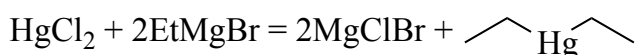
- $6\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Hg}_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$
- $\text{Hg}_2\text{CO}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{HgO} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{NaNO}_3$

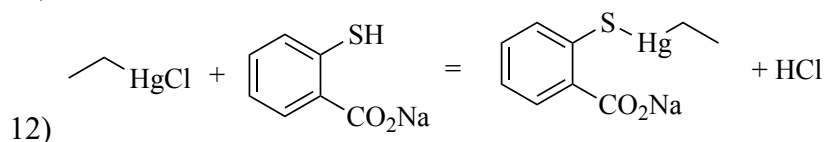
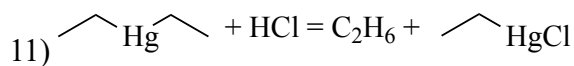
Реакция с образованием оксокарбонатов ртути (II) (например, $\text{Hg}_4\text{O}_3\text{CO}_3$) оценивается полным баллом, а с образованием среднего карбоната ртути (II) – 0 баллов.

- $\text{Hg}_2\text{CO}_3 = \text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2\uparrow$
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 = 2\text{HgO} + 2\text{NO}_2\uparrow$
- $\text{HgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{HgCl}_2\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

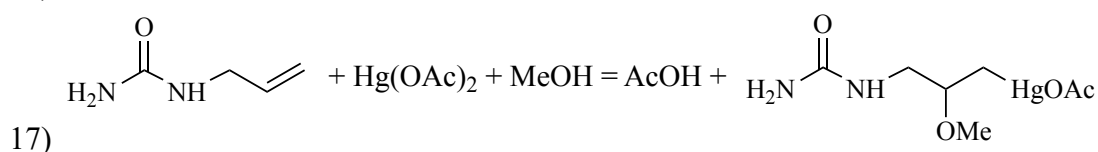
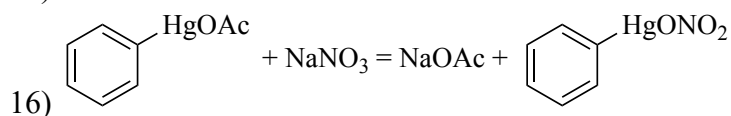
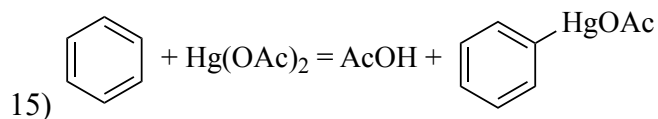
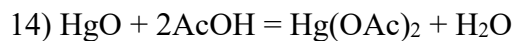
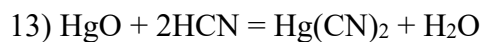


или

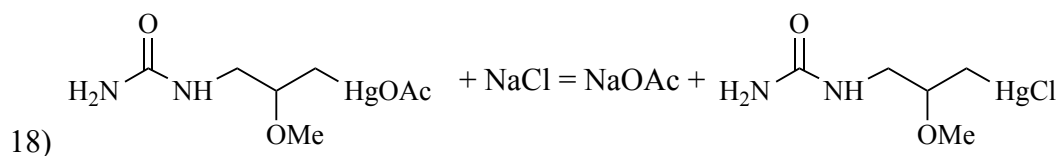




Образование карбоновой кислоты оценивается полным баллом.



Присоединение против правила Марковникова – 0 баллов.



Реакция, записанная с антимарковниковским продуктом – 0,5 балла.

Каждая реакция по 0,5 балла. Если реакция не уравнена или пропущен реагент/продукт – 0 баллов. Полным баллом оцениваются альтернативные решения, не противоречащие условиям задачи. Всего 9 баллов за пункт 5.

Итого $1+1+1+8+9 = 20$ баллов за задачу.

Задача 2. Элементы **X** и **Y** образуют друг с другом множество соединений, о химии которых пойдет речь в этой задаче. При взаимодействии простых веществ **A** и **B**, образованных элементами **X** и **Y**, образуется газообразное вещество **B**, отличающееся крайне низкой реакционной способностью и практически нетоксичное. Бинарное диамагнитное соединение **Г** представляет собой бесцветную легкокипящую жидкость, пары которой в несколько раз токсичнее фосгена. При нагревании до 150 °С вещество **Г** распадается с образованием эквимольной смеси бинарных газообразных соединений **B** и **Д**. Получить газ **Д** можно при взаимодействии соли кобальта **Е** (содержание кобальта 50,84% (по массе)) с простым веществом **A**. Молекула **Д** содержит связи между элементами **X** и **Y** разной длины. Если вместо соли кобальта использовать соль серебра **Ж** (содержание серебра 73,95%), то образуется другое бинарное соединение элементов **X** и **Y** – вещество **З**, молекула которого содержит две гетероядерные и одну гомоядерную одинарные связи. При нагревании выше 180 °С газ **З** распадается на простое вещество **A** и газ **Д**. Известно, что вещество **A** в больших количествах получают при переработке нефти.

(1) $A + B \rightarrow B$; (2) $Г \rightarrow B + Д$; (3) $Е + A \rightarrow Д + \dots$; (4) $Ж + A \rightarrow З + \dots$; (5) $З \rightarrow A + Д$

1. Определите элементы **X** и **Y**, а также неизвестные вещества **A** – **З** (всего 8 веществ).
2. Для молекул веществ **B**, **Г**, **Д**, **З** изобразите пространственное строение.
3. Запишите уравнения пяти упомянутых реакций.
4. В ходе какой стадии нефтепереработки получают вещество **A**?

Решение и критерии.

1. На основе расчетов по массовым долям находим, что соли **Е** и **Ж** – это CoF_3 и AgF_2 , следовательно, один из неизвестных элементов фтор. Простое вещество, получающееся при переработке нефти – сера. Получается, что речь в задаче идет о соединениях серы и фтора.

Х – S

У – F (если перепутаны **Х** и **У** – за каждое по 0,5 балла)

А – S_8 (засчитывать и просто S)

Б – F_2 (если перепутаны **А** и **Б** – за каждое по 0,5 балла)

В – SF_6

Г – S_2F_{10} (ответ SF_5 засчитывать половиной баллов (т.е. 0,5 балла))

Д – SF_4

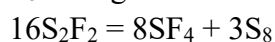
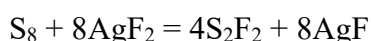
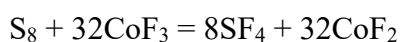
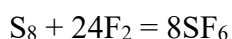
Е – CoF_3

Ж – AgF_2

З – S_2F_2

По 1 баллу за каждое вещество/элемент, всего 10 баллов за пункт 1.

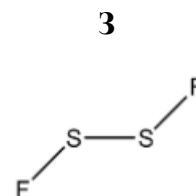
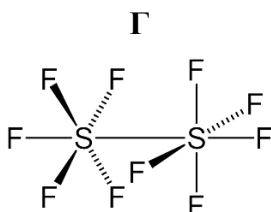
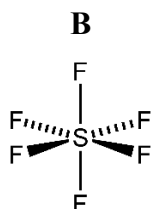
2.



реакции с просто S – полный балл.

По 1 баллу за каждое уравнение реакции. Реакции с неверными коэффициентами или отсутствующими реагентами/продуктами оцениваются в 0 баллов. Всего 5 баллов за пункт 2.

3. Пространственные структуры:



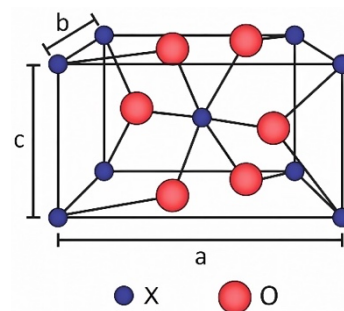
Пространственные структуры других веществ, не соответствующих решению, не оцениваются (т.е. 0 баллов).

По 1 баллу за каждую структурную формулу. Верные валентные схемы, при неверной/неясной геометрии оцениваются в 0,5 балла. Всего 4 балла за пункт 3.

4. Сера получают в ходе десульфуризации (гидрообессеривания) нефти. 1 балл.

Итого $10+5+4+1 = 20$ баллов за задачу.

Задача 3. Основным минералом металла **X** в природе является оксид **A**, кристаллическая структура которого приведена на рисунке (параметры ячейки: $a = b = 0,4738$ нм, $c = 0,3187$ нм). Плотность идеального кристалла **A** составляет $6,999$ г/см³.



1. Определите металл **X** и формулу оксида **A**. Ответ подтвердите расчетом.

Оксид **A** смешали с углем и прокалили в токе хлора, получив жидкость **B** дымящую во влажном воздухе. При атмосферном давлении жидкость **B** имеет температуру кипения $114,15$ °С, а ее молярная теплота испарения составляет $38,5$ кДж/моль. Перед использованием жидкость **B** решили очистить перегонкой при пониженном давлении.

2. Запишите уравнение реакции получения **B**.

3. Рассчитайте температуру кипения жидкости **B** при давлении 50 мм рт. ст.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, а p_2 и p_1 – давления насыщенного пара при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Жидкость **B** необратимо гидролизуется водой, однако из подкисленных растворов удается выделить кристаллогидрат **B**, содержащий $33,86\%$ металла **X** (по массе).

4. Запишите уравнение гидролиза **B**.

5. Определите состав кристаллогидрата **B**. Ответ подтвердите расчетом.

В структуре кристаллогидрата **B** часть молекул воды входит в координационную сферу металла **X**, а часть находится во внешней сфере.

6. Запишите формулу комплексной частицы, входящей в состав кристаллогидрата **B**.

Металл **X** часто используют в виде сплавов с металлом **Y**, с которым он образует интерметаллид **Z**, в котором массовая доля металла **X** составляет $32,528\%$, а мольная доля металла **X** составляет $20,513\%$.

7. Определите металл **Y** и формулу интерметаллида **Z**. Ответ подтвердите расчетом.

8. Как называется сплав на основе металлов **X** и **Y**?

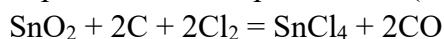
Решение.

1. Из рисунка элементарной ячейки можно понять, что она содержит 2 целых атома ($1 + 8 \cdot \frac{1}{8}$) **X** и 4 атома ($2 + 4 \cdot \frac{1}{2}$) кислорода, то есть простейшая формула соединения **A** – XO_2 (исходя из решетки – X_2O_4). Рассчитаем молярную массу соединения **A**.

$$\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{Z \cdot M / N_A}{a \cdot b \cdot c}, \text{ откуда}$$
$$M = \frac{\rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot N_A}{Z} =$$
$$= \frac{6999 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 0,4738 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 0,4738 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 0,3187 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{2} =$$
$$= 0,1507 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 150,7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Отсюда находим, что $M(\text{X}) = 150,7 - 32 = 118,7$ г/моль, что соответствует олову Sn. Таким образом металл **X** – Sn.

2. В данном случае протекает реакция восстановительного хлорирования оксида олова, с образованием хлорида олова (IV) **B**:

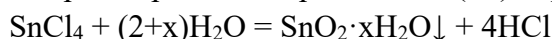


3. При кипении давление насыщенного пара равно внешнему давлению. Поскольку в приведенном уравнении используется отношение давлений, можно использовать любые единицы измерения, в том числе миллиметры ртутного столба. Нормальное атмосферное давление составляет 760 мм рт. ст. Переведем температуру в Кельвины: $114,15 \text{ }^\circ\text{C} = 387,3 \text{ K}$. Подставим все данные задачи в уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{50}{760} = \frac{38500}{8,314} \left(\frac{1}{387,3} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Решая уравнение, находим, что $T_2 = 315,49 \text{ K} = 42,34 \text{ }^\circ\text{C}$

4. При гидролизе хлорида олова (IV) образуется гидратированный оксид олова (IV):

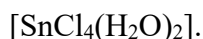


5. Пусть кристаллогидрат **B** содержит m молекул кристаллизационной воды, тогда

$\omega(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn})}{M(\text{SnCl}_4) + m \cdot M(\text{H}_2\text{O})}$, подставляя в данное уравнение численные значения, находим, что

$m = 5$, т.е. формула кристаллогидрата $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

6. Для олова (IV) характерно координационное число 6 и октаэдрическое окружение, поэтому из пяти молекул кристаллизационной воды в координационную сферу олова войдут только две, оставшиеся три будут во внешней сфере. Таким образом, формула комплекса:



7. Запишем формулу интерметаллида как Y_nSn . Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} 0,32528 = \frac{118,71}{n \cdot M(\text{Y}) + 118,71} \\ 0,20513 = \frac{1}{n + 1} \end{cases}$$

Решая данную систему уравнений, находим, что $n = 3,875$, а $M(\text{Y}) = 63,55$ г/моль, что соответствует меди Cu. Формула интерметаллида **Z** – $\text{Cu}_{3,875}\text{Sn}$, что после приведения к целочисленным индексам дает $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$.

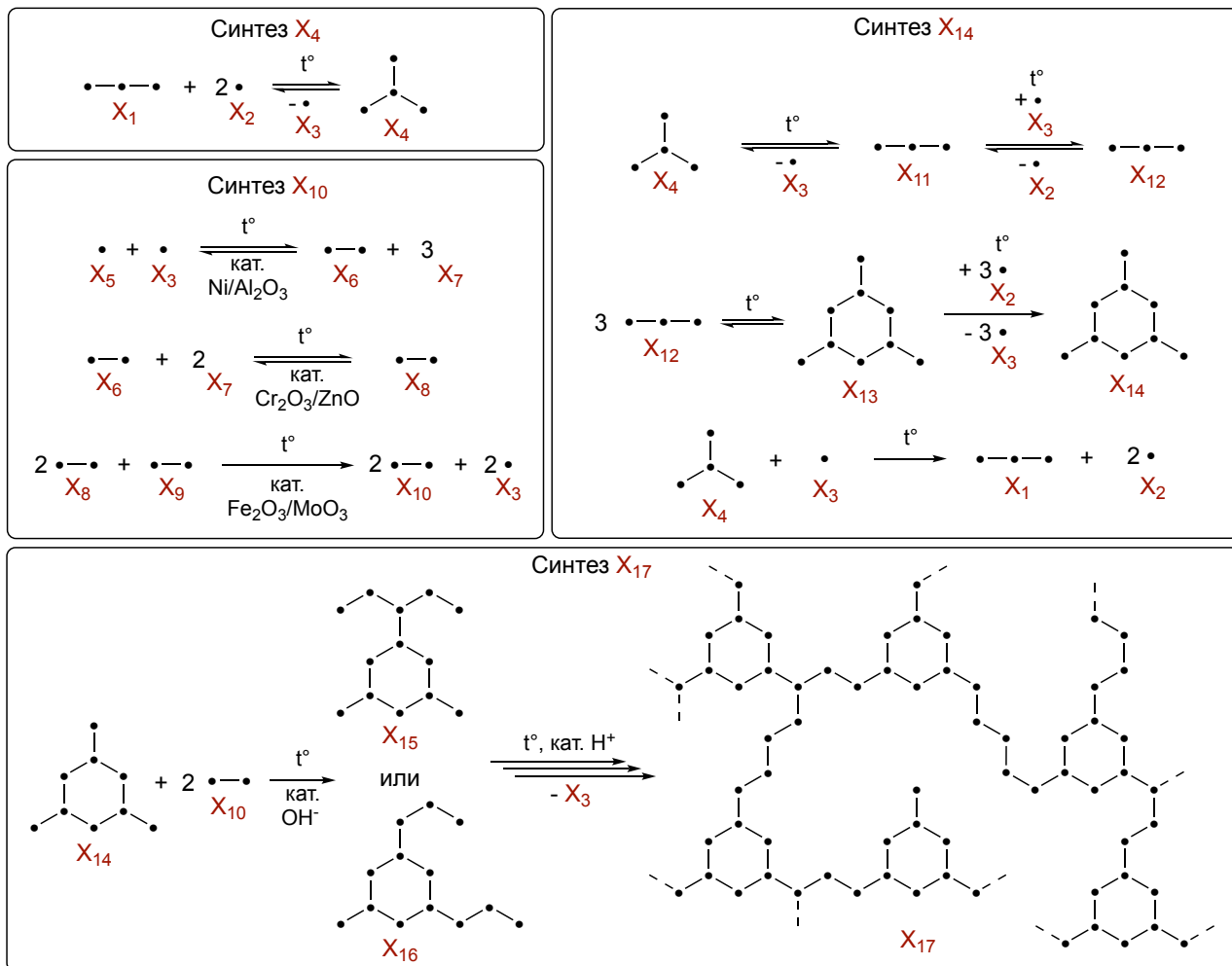
8. Сплав на основе олова и меди называется бронза.

Ответы и критерии.

1. **X** – Sn – 3 балла, **A** - SnO₂ – 1 балл (засчитывать также XO₂). Ответы без расчетов – 0 баллов. Всего 4 балла за пункт 1.
 2. SnO₂ + 2C + 2Cl₂ = SnCl₄ + 2CO – 1 балл. Неправильные коэффициенты – 0 баллов. Вариант с образованием CO₂ засчитывать полным баллом (при правильном уравнивании). Всего 1 балл за пункт 2.
 3. 42,34 °C – 3 балла. Ответ без расчетов – 0 баллов. Всего 3 балла за пункт 3.
 4. SnCl₄ + (2+x)H₂O = SnO₂·xH₂O↓ + 4HCl – 1 балл (вариант с образованием H₂SnO₃ – полный балл, вариант с образованием безводного SnO₂ – 0,5 балла). Всего 1 балл за пункт 4.
 5. SnCl₄·5H₂O – 3 балла. Ответ без расчетов – 0 баллов. Всего 3 балла за пункт 5.
 6. [SnCl₄(H₂O)₂] – 2 балла. Если верно определено координационное число 6, но состав комплекса другой – 1 балл. Всего 2 балла за пункт 6.
 7. **Y** – Cu – 2 балла, **Z** – Cu₃₁Sn₈ – 3 балла (ответ, не приведенный к целым числам – 1 балл). Ответ без расчетов – 0 баллов. Всего 5 баллов за пункт 7.
 8. бронза – 1 балл.
- Итого 4+1+3+1+3+2+5+1=20 баллов за задачу.

Задача 4. Смолы – это собирательное название для полимеров, характеризующихся аморфным стеклообразным состоянием. Одну из таких смол X_{17} получают из X_{10} и X_{14} . В свою очередь X_{10} производят в три стадии из компонента природного газа X_5 . Получение X_{14} из X_4 включает две стадии (образование X_{12} и образование X_{14}) и протекает при нагревании. Первая стадия требует гетерогенного катализатора кислотного типа (например, цеолитов), вторая стадия протекает без катализатора. В условиях синтеза выделяется вещество X_3 , при высокой температуре разлагающее X_4 до X_1 и X_2 , в результате чего выход X_{14} снижается. Образующиеся X_1 и X_2 повторно направляют на синтез X_4 .

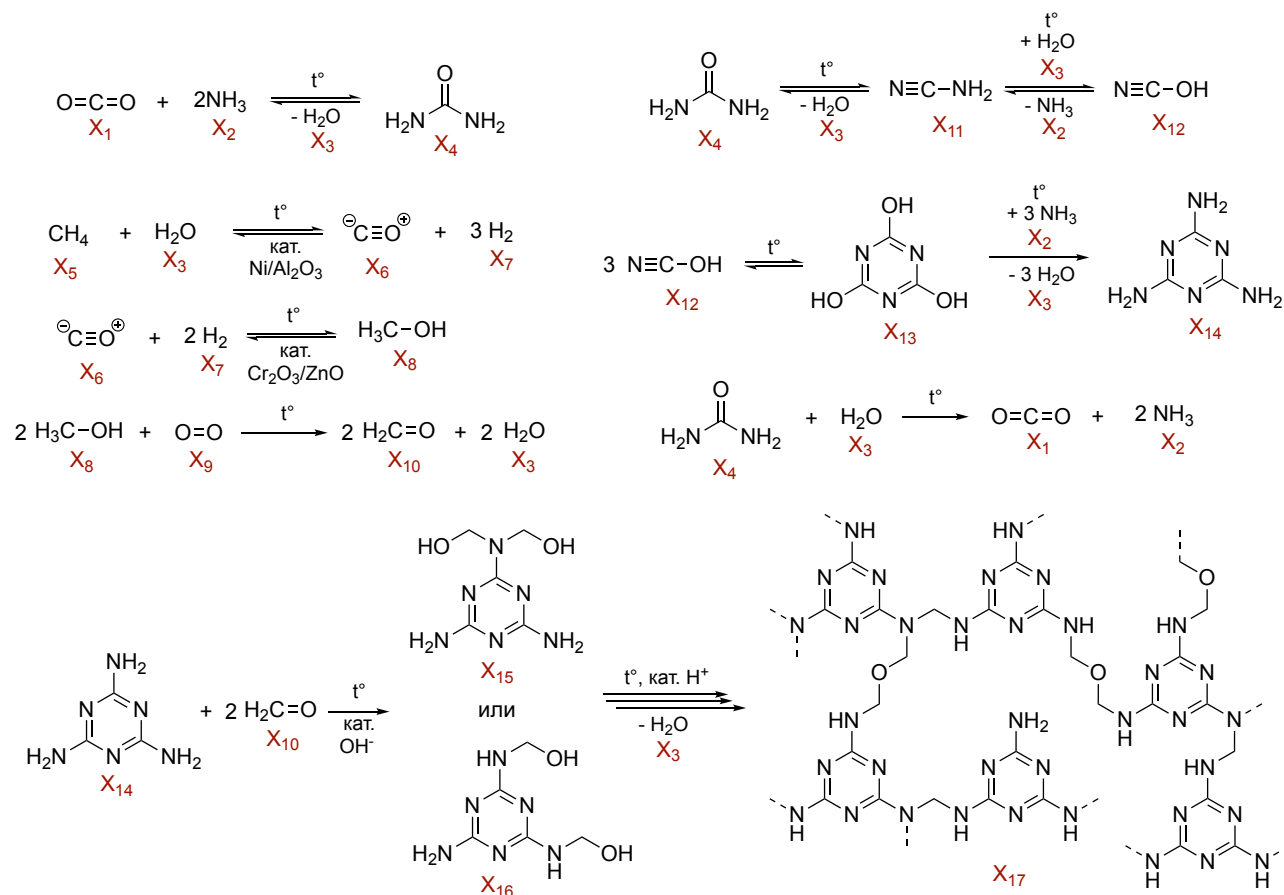
На схеме приведены зашифрованные реакции, соответствующие описанным процессам. При этом символы химических элементов, кроме водорода, заменены на символ «•», а атомы водорода, π -связи и заряды на атомах не показаны (например, молекуле азота будет соответствовать запись «•–•»), а молекуле хлороводорода («•»)). Во всех реакциях указаны все продукты. Все реакции, кроме получения X_{17} , уравнированы. Вещества, участвующие в реакциях, являются крупнотоннажными продуктами (в том числе промежуточными) промышленного синтеза или извлекаются из природных источников.



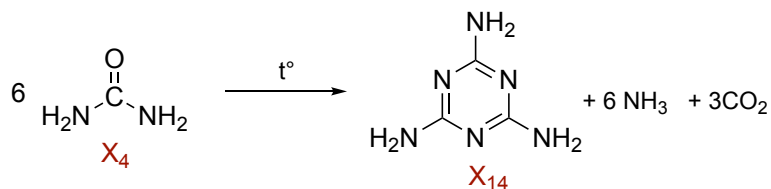
1. Определите структурные формулы веществ $X_1 - X_{17}$ (всего 17 веществ).
2. Запишите суммарное уравнение реакции синтеза X_{14} из X_4 .
3. Есть ли среди зашифрованных веществ изомеры? Если есть, запишите их, если нет, укажите «нет».
4. Приведите еще один пример смолы, укажите ее название и ее общую структурную формулу.

Решение и критерии.

1.



Каждое соединение по 1 баллу. Полным баллом оцениваются также решения, не противоречащие условиям задачи. Всего 17 баллов за пункт 1.



2.

1 балл. Реакция с выделением воды – ноль баллов.

3. X₁₅ и X₁₆ являются изомерами. 1 балл.

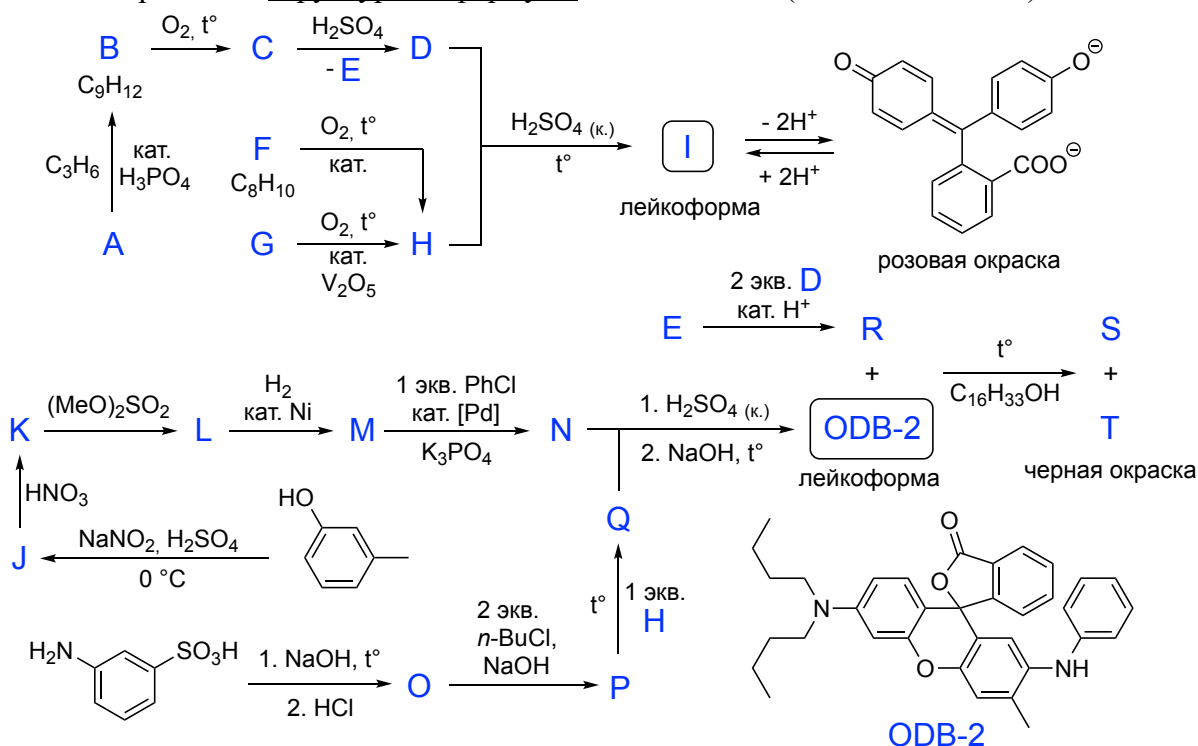
4. Например, фенолформальдегидная, эпоксидная, карбаминоформальдегидная смола. 1 балл.

Итого 17+1+1+1 = 20 баллов за задачу.

Задача 5. Лейкоокрасители (от греч. *лейко* – белый) – соединения, которые в обычных условиях не имеют цвета, но становятся окрашенным при изменении внешних факторов, таких как температура или pH. Синтез двух таких лейкоокрасителей **I** и **ODB-2** приведен на схеме.

Соединение **I** является одним из наиболее известных лейкоокрасителей, окраска возникает при изменении среды раствора. Появление окраски **ODB-2** также происходит при изменении среды. Твердую смесь, состоящую из **ODB-2**, слабой кислоты **R** и гексадеканол-1, используют для изготовления термобумаги, например, для кассовых чеков. При нагревании гексадеканол-1 плавится, возникает раствор, в котором кислота **R** протонирует **ODB-2**, в результате образуется анион **S** и окрашенный практически плоский катион **T**.

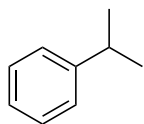
Определите структурные формулы веществ **A - T** (всего 20 веществ).



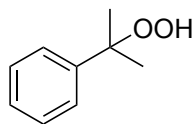
Решение и критерии.



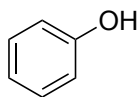
A



B



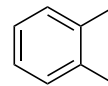
C



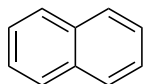
D



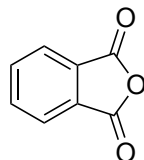
E



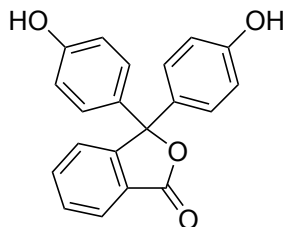
F



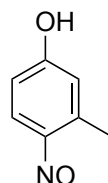
G



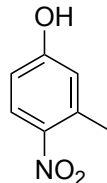
H



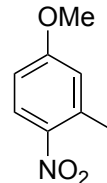
I



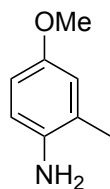
J



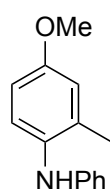
K



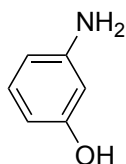
L



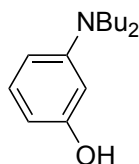
M



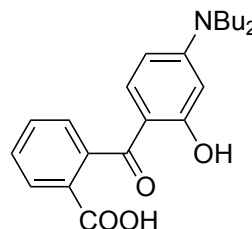
N



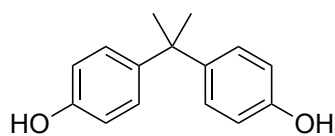
O



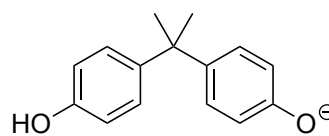
P



Q

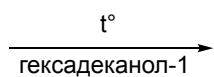


R

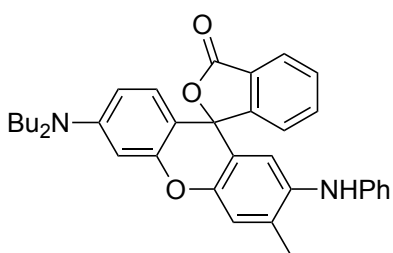


S

+

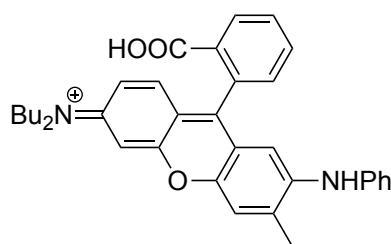


+



ODB-2

лейкоформа



T

черная окраска

Структура T без образования единой π-системы – 0 баллов.

Каждое соединение по 1 баллу.

Итого 20 баллов за задачу.

Задача 6. Седиментационный анализ основан на измерении скорости осаждения частиц в жидкости под действием гравитации или центробежной силы. Его применяют для определения размеров частиц, например, для анализа песка для строительных смесей. Этот метод важен, поскольку размер песчинок влияет на прочность бетона и свойства готовых материалов.

В ходе опыта проводили седиментационный анализ суспензии кварцевого песка в воде, содержащей частицы различного радиуса от 20 до 80 мкм ($r_{\min}, r_1, \dots, r_{\max}$). Высота столба суспензии – 50 см.

1. Какие частицы будут оседать быстрее других, более крупные, или более мелкие?

Время полного осаждения частиц зависит от радиуса частиц. Зависимость описывается законом Стокса (*все величины в СИ*):

$$t = \frac{H}{V} = \frac{k^2 \cdot H}{r^2} = \frac{H \cdot 9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot r^2}$$

где t – время полного осаждения частиц; H – высота столба суспензии; V – скорость оседания частиц; k – константа Стокса; η – вязкость среды (для воды 1 мПа·с); r – радиус сферической частицы; ρ – плотность частиц (для песка 2,5 г/см³); ρ_0 – плотность среды (для воды 1 г/см³); g – ускорение силы тяжести (9,8 м/с²).

2. Запишите выражение для нахождения константы Стокса. Рассчитайте ее значение, укажите размерность.

3. Вычислите время полного осаждения всех частиц в растворе. Ответ приведите в секундах с точностью до целых.

Седиментационный анализ проводят с помощью специальных весов (рис. 2). Полученные данные опыта по осаждению частиц песка этой суспензии привели в виде зависимости веса осевших частиц от времени (фиолетовая линия А на рис. 1). Также на график нанесены некоторые дополнительные построения (с сохранением масштаба). По этим данным можно оценить гранулометрический состав образца – относительное содержание в песке частиц различных размеров.

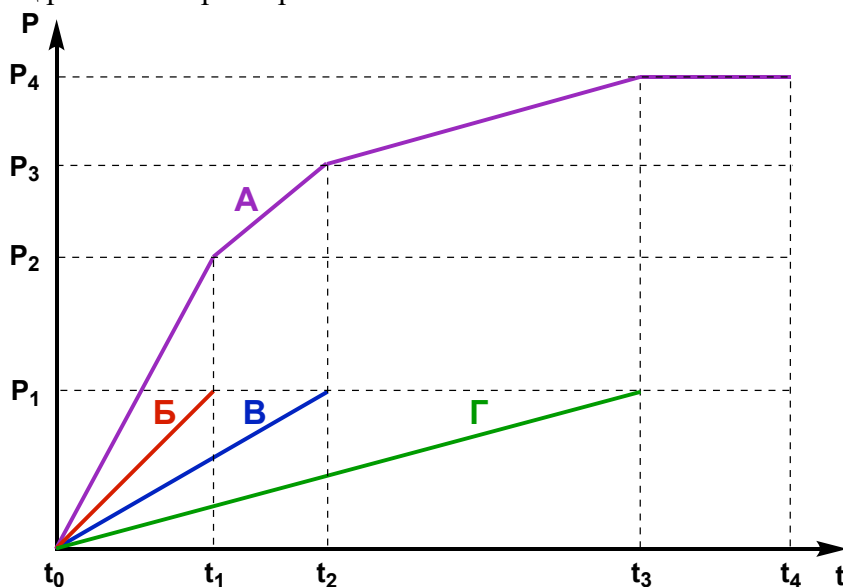


Рис. 1. Полученная зависимость веса осевших частиц от времени.

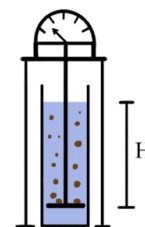


Рис. 2. Весы для седиментационного анализа.

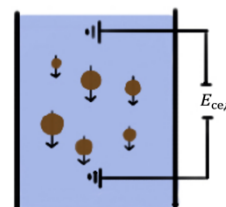


Рис. 3. Возникновение потенциала при движении частиц.

Ответьте на нижеприведенные вопросы, основываясь на полученных экспериментальных данных (там, где это возможно), все ответы сопроводите размышлениями. Используйте приведенные обозначения: кривая Б, вес P_1 , время t_1 , частицы радиусом r_1 и т. д.

4. Чему равен вес образца, использованного для анализа?
5. За какое время осели частицы всех радиусов?
6. Сколько типов частиц с различным радиусом входят в состав этого образца песка? Обозначьте их как r_{\min} , r_1 , ..., r_{\max} .
7. Частицы какого радиуса оседают в промежутке от t_1 до t_2 .
8. Что показывают кривые **Б**, **В** и **Г**?
9. Оцените содержание (в массовых процентах) каждой из фракций, состоящей из частиц одного радиуса. Обозначьте их как $\omega(r_{\min})$, и т. д.

При оседании частиц в жидкости возникает потенциал седиментации (эффект Дорна), связанный с возникновением дипольного момента у движущихся частиц. Рассчитать величину потенциала можно по формуле (все величины в СИ):

$$E_{\text{сед}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^3 \cdot v \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}{3 \cdot \eta \cdot \lambda}$$

где $E_{\text{сед}}$ – потенциал седиментации; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды (для воды = 81); ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); v – число частиц в м^3 суспензии; λ – удельная электропроводность раствора (для воды = 0,1 мСм/м).

10. Рассчитайте величину потенциала, который возникнет при седиментации песка массой 50 г, состоящего только из частиц с радиусом 80 мкм, равномерно распределенных в воде в цилиндре высотой 50 см, диаметром 10 см.
11. Что будет наблюдаться при измерении потенциала седиментации с течением времени?
12. Какое будет значение потенциала через 12 секунд после начала опыта?

Эффект возникновения потенциала седиментации наблюдается на производствах, где осуществляется транспортировка суспензий (технологических растворов). Возникающие при этом разности потенциалов между частями длинных трубопроводов и аппаратов могут стать причинами пожаров и взрывов.

13. Приведите три параметра, которые можно изменить в проделанном опыте для уменьшения значения потенциала седиментации. Ответ сопроводите размышлениями.

Решение и критерии.

1. Более крупные. 1 балл.

2. Подставим в уравнение приведенные значения в СИ:

$$k^2 = \frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g} = \frac{9 \cdot 0,001 \text{ Па} \cdot \text{с}}{2 \cdot (2500 - 1000) \text{ кг/м}^3 \cdot 9,8 \text{ м/с}^2} = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^3 / \text{кг} =$$
$$= 3,1 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2} \right) \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^3 / \text{кг} = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}$$

$k = 5,57 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$ 1 балл за значение (при погрешности более 5% - 0 баллов) и 1 балл за размерность.

3. При полном осаждении осядут все частицы. Наиболее медленно оседают самые мелкие частицы, подставим в уравнение минимальный размер для частиц приведенного песка:

$$t = \frac{k^2 \cdot H}{r^2} = \frac{3,1 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с} \cdot 0,5 \text{ м}}{(20 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2} = 388 \text{ с} \approx 6,5 \text{ мин}$$

1 балл (при погрешности более 5% - 0 баллов).

4. Судя по графику максимальный вес P_4 , это и будет полный вес песка. 1 балл.

5. За время t_3 , после этого вес не менялся. 1 балл (ответ t_4 - 0 баллов).

6. На графике до времени t_3 имеется три линейных участка. Изломы на кривой связаны с тем, что перестают оседать частицы определенного радиуса. На последнем участке от t_2 до t_3 оседают самые мелкие частицы с $r_{\text{мин.}}$. На участке от t_1 до t_2 оседают самые мелкие частицы с $r_{\text{мин.}}$ и более крупные частицы с r_1 . На участке от t_0 до t_1 оседают самые мелкие частицы с $r_{\text{мин.}}$, более крупные частицы с r_1 и самые крупные частицы с $r_{\text{макс.}}$. Всего три типа частиц. 2 балла (ответ без размышлений - 1 балл).

7. На первом участке от t_0 до t_1 осели все крупные частицы, часть частиц с r_1 и часть частиц с $r_{\text{мин.}}$. На участке от t_1 до t_2 оседают частицы с r_1 и продолжают оседать частицы с $r_{\text{мин.}}$. 2 балла (ответ без размышлений - 1 балл).

8. Эти кривые показывают вклад каждой из фракций в вес осадка. К моменту t_1 осели все крупные частицы, их вес оказался равен P_1 . Поскольку в образце песка также присутствуют более мелкие частицы, к этому моменту они также осели, но лишь частично. Вес, соответствующий времени t_1 на кривой **Б** показывает, какой вес частиц данного размера осел к этому моменту времени. Таким образом, вес P_2 складывается из веса P_1 , веса частиц радиуса r_1 , отсекаемых временем t_1 на кривой **Б** и веса частиц радиуса $r_{\text{мин.}}$, отсекаемых временем t_1 на кривой **В**. 2 балла (ответ без размышлений - 1 балл).

9. Фракции имеют равный вес P_1 , равный примерно трети от общего веса P_4 . Тогда: $\omega(r_{\text{мин.}}) = \omega(r_1) = \omega(r_{\text{макс.}}) = 33,3\%$. 1 балл (ответ без размышлений - 0 баллов).

10. Найдем число частиц в м^3 суспензии (частичная концентрация):

$$v = \frac{N_{\text{частиц}}}{V_{\text{среды}}} = \frac{V_{\text{песка}}/V_{\text{частицы}}}{\pi \cdot R^2 \cdot h} = \frac{\left(\frac{0,05}{2500}\right) / \left(\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (80 \cdot 10^{-6})^3\right)}{3,14 \cdot (0,05)^2 \cdot 0,5} = 2,4 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$$

Подставим в уравнение приведенные значения в СИ:

$$E_{\text{сед}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^3 \cdot v \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}{3 \cdot \eta \cdot \lambda}$$
$$= \frac{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (80 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 2,4 \cdot 10^9 \cdot 0,5 \cdot (2500 - 1000)}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \text{ мВ}$$

3 балла за правильный расчет потенциала. За неправильное значение потенциала, но верный промежуточный расчет – частичный балл. Например, за верно рассчитанное значение частичной концентрации – 2 балла.

11. С течением времени значение потенциала будет уменьшаться, так как часть частиц осядет, что приведет к уменьшению частичной концентрации. 1 балл (ответ без размышлений – 0 баллов).

12. Через 12 секунд изменится только частичная концентрация. По формуле из первой части задачи найдем время полного оседания частиц данного радиуса:

$$t = \frac{k^2 \cdot H}{r^2} = \frac{3,1 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с} \cdot 0,5 \text{ м}}{(80 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2} \approx 24,2 \text{ с}$$

Исходя из графика можно понять, что для монодисперсных систем масса осевших частиц прямо пропорциональна времени. Тогда за 12 секунд осядет примерно половина от начального количества частиц. Частичная концентрация уменьшится в два раза, а значит и потенциал седиментации уменьшится в два раза. Значение через 12 секунд $E_{\text{сед}} = 1,1 \text{ мВ}$

2 балла за правильный расчет потенциала. За неправильное значение потенциала, но верный промежуточный расчет – частичный балл. Например, за верно рассчитанное значение времени или скорости оседания частиц данного радиуса – 1 балл.

13. В ходе опыта можно изменить:

- Среду для приготовления суспензии. Например, соленая вода будет иметь значительно более высокую электропроводность, при этом относительная диэлектрическая проницаемость среды практически не изменится (для морской воды $\epsilon \approx 80$, а $\lambda \approx 4 \text{ См/м}$). Увеличение количества солей в воде приведет к уменьшению потенциала.
- Размер частиц суспензии. Более мелкие частицы (при такой же частичной концентрации), будут создавать меньший потенциал.
- Число частиц в м^3 суспензии. Более низкие значения частичной концентрации приводят к более низким потенциалам.
- Плотность частиц суспензии. Менее плотные частицы будут создавать меньший потенциал.
- Высоту оседания частиц. Меньшая высота столба жидкости, в котором происходит процесс седиментации, приводит к меньшим значениям потенциала.

Оцениваются любые три разумных ответа при наличии размышлений. Суммарно 1 балл.

Итого $1+2+1+1+1+2+2+2+1+3+1+2+1=20$ баллов за задачу.