

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Решение задачи 10-1

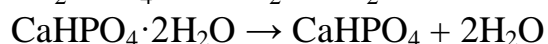
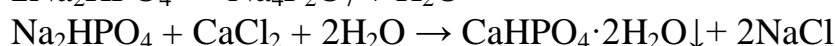
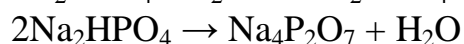
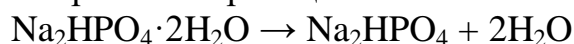
автор: О. Г. Сальников

1. Разумнее всего начать решение с результатов титрования, поскольку только в этом случае можно сразу выйти на количество вещества. Усредним объёмы раствора ЭДТА $V_{\text{cp}}(\text{ЭДТА}) = (14,35 + 14,23 + 14,33)/3 = 14,30$ мл. Поскольку исходный раствор А с ЭДТА не взаимодействует, то ЭДТА расходуется только на титрование ионов кальция. Тогда $v_{\text{ал}}(\text{Ca}^{2+}) = v(\text{ЭДТА}) = 0,1000 \cdot 14,30/1000 = 1,430 \cdot 10^{-3}$ моль Ca^{2+} содержится в одной аликвоте. Общий объём раствора (250,0 мл) в 10 раз больше объёма аликвоты (25,00 мл). Тогда в растворе, оставшемся после фильтрования осадка Г, содержалось $1,430 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 0,0143$ моль Ca^{2+} . В то же время к раствору А было добавлено $0,5000 \cdot 50,00/1000 = 0,0250$ моль CaCl_2 . Это означает, что $0,0250 - 0,0143 = 0,0107$ моль Са находится в составе осадка Г. Более того, столько же Са находится и в составе вещества Д. Тогда можно рассчитать их молярные массы в расчёте на один атом кальция в брутто-формуле: $M(\Gamma) = 1,840 / 0,0107 = 171,9$ г/моль, $M(\text{Д}) = 1,455 / 0,0107 = 136,0$ г/моль. Несложно заметить, что $M(\Gamma) - M(\text{Д}) = 35,9$ г/моль, что вероятно соответствует потере двух молекул кристаллогидратной воды. Кроме того, на остальные элементы (кроме Са) в брутто-формуле Д приходится $136,0 - 40,0 = 96,0$ г/моль. А это соответствует молярной массе сульфат-аниона. Тогда, на первый взгляд $\text{Д} = \text{CaSO}_4$, $\Gamma = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Но сульфат-анион не может давать щелочную среду и синюю окраску универсальной индикаторной бумаги! Другим вариантом является гидрофосфат-анион, который имеет такую же массу, как и сульфат, но при этом действительно способен давать щелочную среду. Также на гидрофосфат указывает то, что вещество Г используется в качестве удобрения. Тогда $\text{Д} = \text{CaHPO}_4$, $\Gamma = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Теперь перейдём к веществу А и его термическим превращениям. Поскольку разложение А протекает в две стадии (при 95 и 300 °С), то вероятно это кристаллогидрат какого-то растворимого гидрофосфата, скорее всего натрия или калия. При 95 °С может происходить потеря кристаллогидратной воды, а при 300 °С – превращение гидрофосфата в дифосфат (пирофосфат). Подтверждением этого является то, что в пункте 4 условия задачи дана теплота образования H_2O , но не даны теплоты образования никаких других веществ (кроме В). Тем не менее, для окончательного подтверждения гипотезы и определения катиона и количества молекул кристаллогидратной воды необходимо воспользоваться термогравиметрическими данными (изменениями масс веществ А и Б при нагревании). По нашей гипотезе вещество Б является безводным гидрофосфатом. Массы навесок относятся как $1,868/1,905 = 0,9806$. Тогда поскольку вторая навеска содержала 0,0107 моль HPO_4^{2-} , то первая навеска должна содержать $0,0107 \cdot 0,9806 = 0,0105$ моль HPO_4^{2-} . Тогда вещество Б содержит $0,0105 \cdot 96 = 1,008$ г HPO_4^{2-} . На металл в веществе Б приходится $1,868 - 0,378 - 1,008 = 0,482$ г, что соответствует молярной массе $0,482/0,0105 =$

45,9 г/моль (в расчёте на 1 моль гидрофосфат-аниона). Под такую массу как раз подходят два атома натрия в брутто-формуле, т.е. **Б** = Na₂HPO₄. Потеря массы 0,378 г при разложении **А** соответствует $0,378/18 = 0,021$ моль H₂O, что в два раза больше, чем количество Na₂HPO₄. Значит, **А** = Na₂HPO₄·2H₂O. При дальнейшем нагревании безводного гидрофосфата должен образовываться дифосфат по уравнению $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Потеря массы должна составлять $0,0105 / 2 \cdot 18 = 0,0945$ г, что совпадает с результатами термогравиметрического анализа. Значит, **В** = Na₄P₂O₇.

2. Уравнения реакций:



3. Рассчитаем объём элементарной ячейки $V = 10,34 \cdot 16,82 \cdot 6,60 = 1148 \text{ \AA}^3$
 $= 1,148 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Тогда масса, приходящаяся на одну элементарную ячейку $m = V \cdot \rho = 1,148 \cdot 10^{-21} \cdot 2,06 = 2,36 \cdot 10^{-21}$ г. Масса 1 моля элементарных ячеек $2,36 \cdot 10^{-21} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1423$ г/моль. Отсюда число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1423/M = 1423/178 = 8$.

4. В соответствии с уравнением реакции разложения **Б**:

$$\Delta_r Q^\circ = Q_f^\circ(\text{В}) + Q_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot Q_f^\circ(\text{Б}).$$

Тогда

$$Q_f^\circ(\text{Б}) = (3188 + 286 - (-0,189)/0,00525) / 2 = 1755 \text{ кДж/моль}.$$

Для реакции разложения **А** $\Delta_r Q^\circ = Q_f^\circ(\text{Б}) + 2 \cdot Q_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - Q_f^\circ(\text{А})$. Отсюда $Q_f^\circ(\text{А}) = 1755 + 2 \cdot 286 - (-0,199/0,0105) = 2346 \text{ кДж/моль}$.

Система оценивания:

- | | |
|--|----------|
| 1. Расчёт количества Са в Г по результатам титрования* | 2 балла |
| Расчёт по данным о потере массы при нагревании Г * | 1 балл |
| Расчёт по данным о потере массы при нагревании А и Б * | 2 балла |
| Формулы веществ А – Д по 1 баллу | 5 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу | 4 балла |
| 3. Вывод формулы (с подстановкой всех чисел, кроме M(А)) | 2 балла |
| Расчёт <i>Z</i> | 1 балл |
| 4. Расчёт $Q_f^\circ(\text{А})$ и $Q_f^\circ(\text{Б})$ по 1,5 балла | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

*Баллы засчитываются за любое аргументированное решение, использующее приведённые в условии численные данные, в том числе и отличное от предложенного автором.

Решение задачи 10-2

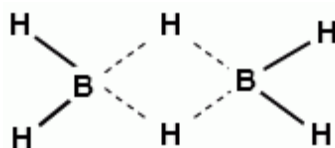
автор: Т. М. Карнаухов

1. Плотность по воздуху около 1 говорит о том, что молярная масса **А** близка к молярной массе воздуха (29 г/моль), что говорит о небольших атомных

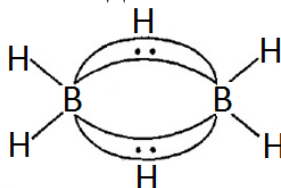
массах входящих в состав молекулы элементов. Это ограничивает спектр вариантов до первых трёх периодов. Большое количество связей и валентных электронов наводит на мысль о том, что в составе **A**, скорее всего, содержится более чем один атом **X**. Высокое содержание лёгкого элемента может говорить о том, что, возможно, в **A** присутствует водород. Полагая для простоты **A** бинарным ($w(\mathbf{X}) = 78,14\%$; $w(\text{H}) = 21,86\%$), рассмотрим возможные варианты:

	1Н	2Н	3Н	4Н	5Н	6Н	7Н	8Н
$M(\mathbf{A}), \text{ г/моль}$	4,61	9,22	13,83	18,44	23,06	27,67	32,28	36,89
Состав A	-	LiH ₂ ?	BH ₃	NH ₄ ?	Be ₂ H ₅ ?	B₂H₆	-	SiH ₈ ?

Самый разумный и более всего подходящий под условия и наши рассуждения вариант – B₂H₆ – **диборан**. Соответственно, элемент **X** – **бор**. Его структурная формула:

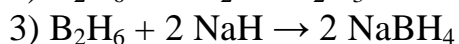
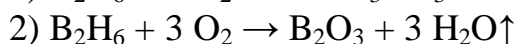
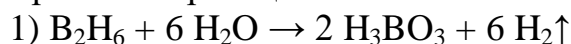


Связи В–Н–В (трёхцентровые двухэлектронные), показанные на рисунке пунктирными линиями, называют «**банановыми**» из-за «изогнутой» области распределения электронной плотности вдоль этих связей.

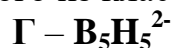


2. Рассчитаем состав кислоты **Б** и вещества **В**. Если атом бора один, то $M(\mathbf{Б}) = 10,811/0,1748 = 61,85$ г/моль, что соответствует ортоборной кислоте **H₃BO₃**. $M(\mathbf{В}) = 10,811/0,2858 = 37,83$ г/моль, и **В** – борогидрид натрия **NaBH₄**, который широко используется в органическом синтезе в качестве мягкого восстановительного агента.

Уравнения реакций:

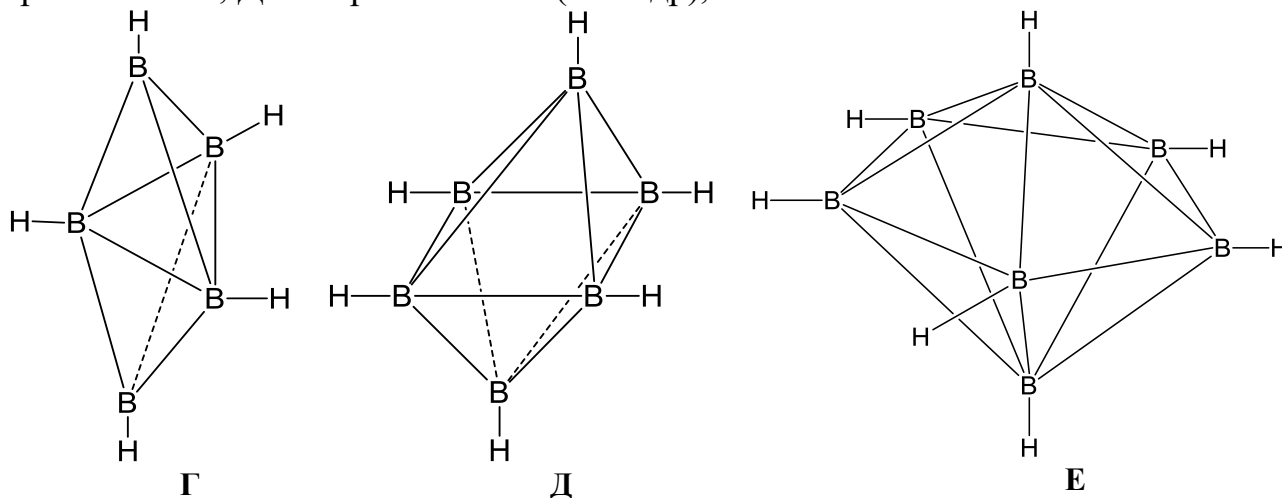


3. Согласно условию, кластерные анионы **Г**, **Д** и **Е** содержат только бор и водород. Т. к. при этом массовые доли элементов в каждом из кластеров равны, то простейшие формулы каждого из них одинаковы, и их молекулярные массы $M = 10,811n/0,9147 = 11,82n$ г/моль, что соответствует формуле (BH)_n. Вклад каждого из атомов бора – 3 валентных электрона, каждого атома водорода – 1 валентный электрон. С учётом того, что каждый из кластеров представляет собой дианион и имеет по 2 дополнительных электрона, получаем формулы каждого из кластеров:



Определим структуру данных соединений. Малое количество сигналов в спектре ЯМР ¹¹B говорит о том, что молекулы этих соединений обладают

высокой симметрией. Это рассуждение, а также количество связей В-В при переборе структур различной геометрии приводят к бипирамидам: Г – тригональная, Д – тетрагональная (октаэдр), Е – пентагональная:



Система оценивания:

- | | | |
|----|--|-----------------|
| 1. | Определение элемента X . | 2 балла |
| | Определение состава и строения A по 2 балла. | 4 балла |
| | «Плод» с объяснением. | 2 балла |
| 2. | Формулы Б и В по 1 баллу. | 2 балла |
| | Применение B . | 1 балл |
| | Уравнения реакций 1-3 по 1 баллу | 3 балла |
| 3. | Формулы Г, Д и Е, пространственное строение и название полиэдров по 2 балла для каждого аниона | 6 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-3

автор: И. В. Еремина

1. Способ 1 – нахождение формул по массовой доле элемента **X**. Ключ к решению – рисунок. Из рисунка видно, что соотношение элементов в соединении **A** – 1 : 3. Исходя из того, что в реакции с серной кислотой образуется только два продукта, можно предположить, что исходное вещество – сульфид ЭS₃, а один из продуктов – сульфат элемента **X**. Конечный продукт разложения сульфата – оксид **D**, обозначим его формулу ЭO_{n/2} (*n* – валентность элемента **X** в оксиде). Дальше можно использовать соотношение для массовых долей элемента в **A** и **D**, из которого следует, что отношение молярных масс равно 1.52:

$$\frac{M(\text{Э}) + 3 \cdot 32}{M(\text{Э}) + 16 \cdot n / 2} = 1.52$$

откуда $M(\text{Э}) = 184.6 - 23.4n$.

При $n = 2$ получается $M = 137.8$, что близко к барии, однако сульфат бария не разлагается до оксида при 900 °С. Кроме того, сульфат бария не удовлетворяет ни одному из условий на потерю массы при разложении.

При $n = 3$ получается $M = 114.5$, что близко к индию. Индий не подходит по данным о потере массы при разложении.

При $n = 4$ находим $M = 91.2$ – это цирконий (элемент **X**), вещество **D** – диоксид ZrO_2 . Формула сульфида ZrS_3 на первый взгляд противоречит валентности циркония, однако из рисунка видно, что в этом соединении есть дисульфид-ион, т. е. формулу можно записать в виде $ZrSS_2$.

При растворении в серной кислоте образуется $Zr(SO_4)_2$ (сульфат цирконила $ZrOSO_4$ не подходит по потере массы) который, судя по ступенчатой потере массы при нагревании, выпадает в виде кристаллогидрата $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ (вещество **C**). При полном разложении до ZrO_2 этот кристаллогидрат теряет $15.21 + 5.07 + 45.05 = 65.33\%$ массы:

$$\frac{91.2 + 16 \cdot 2}{91.2 + 96 \cdot 2 + 18x} = 1 - 0.6533,$$

откуда $x = 4$. Соединение **C** – тетрагидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Газ **B** – SO_2 .

Способ 2 – нахождение формул по данным о потере массы сульфата **C**. Разложение **C** происходит в три стадии, причем на второй из них теряется ровно в 3 раза меньше массы, чем на первой. Можно предположить, что исходное вещество было тетрагидратом, от которого сначала отщепляется три молекулы воды, затем – одна. Молярная масса безводного сульфата составляет $100 - 15.21 - 5.07 = 79.72\%$ от массы тетрагидрата:

$$\frac{M(C) - 18 \cdot 4}{M(C)} = 0.7972,$$

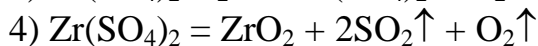
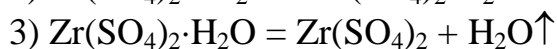
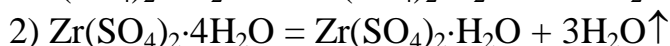
откуда $M(C) = 355$ г/моль, на безводный сульфат приходится $355 - 18 \cdot 4 = 283$ г/моль. Единственный сульфат с такой молярной массой – $Zr(SO_4)_2$. Дальнейшие расчеты очевидны.

Ответ. **X** – Zr, **A** – ZrS_3 , **B** – SO_2 , **C** – $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, **D** – ZrO_2 .

2. Уравнения реакций:

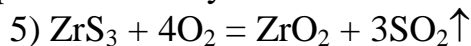


Судя по данным о потере массы, разложение тетрагидрата происходит по схеме: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow ZrO_2$.



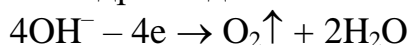
(принимается также разложение до SO_3)

Уравнение получения **D** из **A** в одну стадию:



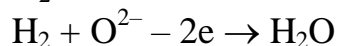
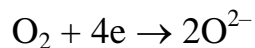
(принимаются также реакции окисления с другими кислородсодержащими окислителями, но не в кислом растворе).

3. Окисление происходит на аноде, где в щелочной среде до кислорода окисляется гидроксид-ион:

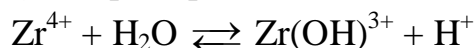


4. Уравнение реакции: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. На катоде восстанавливается O_2 ,

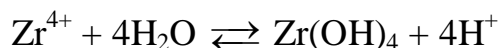
на аноде – окисляется H_2 . Электронно-ионные уравнения полуреакций с участием иона O^{2-} :



5. Ион Zr^{4+} подвержен гидролизу, поэтому среда в растворе – кислая. Принимается любое ионное уравнение реакции гидролиза (включая полный гидролиз), например:



вплоть до



Система оценивания:

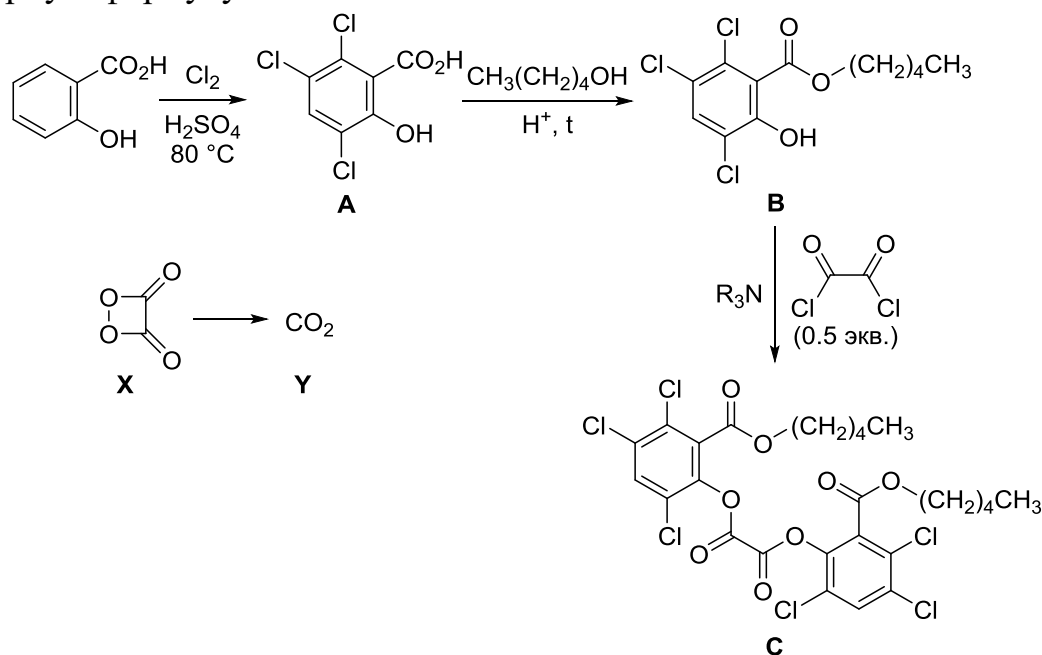
1. Определение **X** – с качественными и количественными аргументами – **1 балл** **8 баллов**
Определение веществ **A**, **C**, **D** на основании расчетов – по 2 балла, всего **6 баллов**
Определение вещества **B** на основании расчетов – **1 балл**.
Примечание: за соединения бария или индия – 1 балл из 8-ми за весь пункт.
2. Уравнение растворения **A** в серной кислоте – **2 балла**, **6 баллов**
Два уравнения последовательной дегидратации – по 1 баллу, всего **2 балла**
Уравнение разложения безводного сульфата – **1 балл**
Уравнение превращения **A** в **D** – **1 балл**.
Примечание: если в уравнении неправильные коэффициенты – 50% баллов.
3. Уравнение окисления с участием ионов OH^- – **1 балл** **1 балл**
Примечание: если полуреакция приведена с участием H^+ – 0.5 балла.
Два уравнения полуреакций с участием O^{2-} – по 1.5 балла, **3 балла** всего **3 балла**.
Примечание: уравнения с участием других ионов или уравнения электронного баланса (со степенями окисления) – по 0.5 балла
Кислая среда – **1 балл** **2 балла**
Ионное уравнение – **1 балл**.

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-4

автор: **О. Г. Сальников**

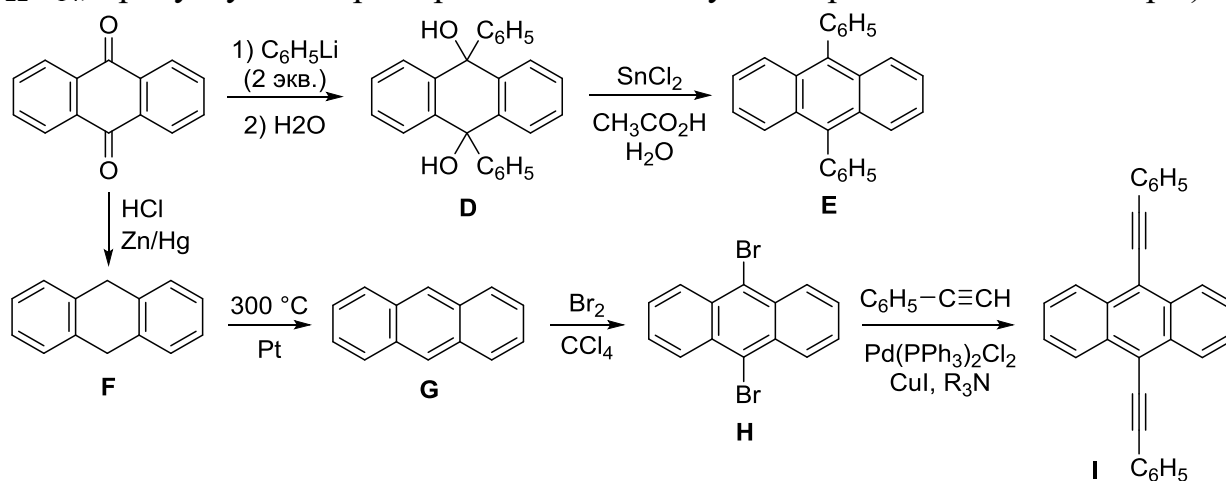
1. Пусть соединение **A** содержит n атомов Cl. Тогда его молярная масса равна $35.45 \times n / 0.4405 = 80.48 \times n$ г/моль. Тогда на все остальные атомы (кроме Cl) приходится $80.48 \times n - 35.45 \times n = 45.03 \times n$ г/моль. Варианты $n = 1$ и $n = 2$ не подходят. В случае $n = 3$ масса остальных атомов составляет 135.09 г/моль, что соответствует фрагменту $C_7H_3O_3$. Таким образом, соединение **A** имеет брутто-формулу $C_7H_3Cl_3O_3$, что говорит о том, что на первой стадии произошло замещение трёх атомов водорода в положениях 3, 5 и 6 фенильной группы на Cl (поскольку по условию положение 4 осталось свободным). Следующая стадия синтеза представляет собой реакцию этерификации. На последней стадии соединение **B** ацилируется оксалилхлоридом по фенольной группе с образованием вещества **C**. Учитывая количество используемого оксалилхлорида, можно сделать вывод, что с одной его молекулой реагируют две молекулы фенола **B**. Газ **Y**, вызывающий помутнение известковой воды – это CO_2 . Поскольку при распаде соединения **X** до **Y** другие продукты не образуются, то **X** имеет брутто-формулу $(CO_2)_m$. С учётом этого факта, а также номенклатурного названия и условия о цикличности **X** можно определить его структурную формулу.



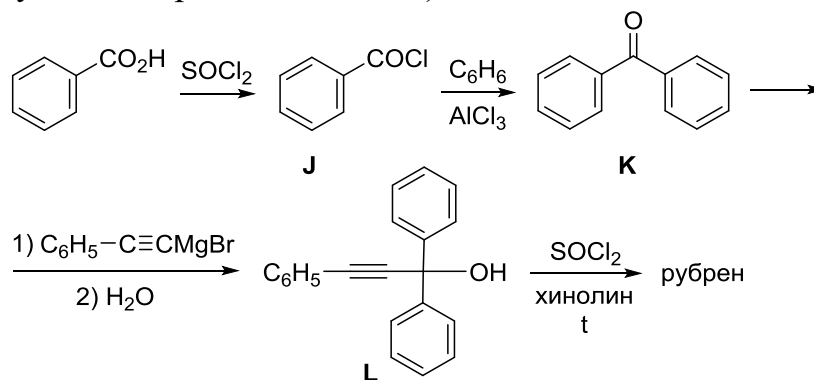
2. На первой стадии фениллитий присоединяется к карбонильным группам антрахинона. После обработки алкоголята водой образуется спирт **D**, восстановление которого хлоридом олова(II) даёт 9,10-дифенилантрацен **E** (это единственный возможный углеводородный продукт восстановления **D**, содержащий конденсированные ароматические циклы).

Восстановление антрахинона по Клемменсену приводит к образованию 9,10-дигидроантрацена **F**, который при нагревании над платиной ароматизуется (дегидрируется) в антрацен **G**. Электрофильное бромирование антрацена идёт по наиболее реакционноспособным положениям 9 и 10 с образованием 9,10-

дибромантрацена **H**, который вступает в реакцию Соногаширы с фенилацетиленом, что позволяет получить конечный продукт **I** (содержание водорода в **I** соответствует формуле $C_{30}H_{18}$, т.е. продукту двойного бромирования антрацена и двойной реакции Соногаширы, но не формуле $C_{22}H_{14}$, продукту монобромирования с последующей реакцией Соногаширы).



На первой стадии синтеза рубрена бензойная кислота превращается в хлорангидрид **J**, который ацилирует бензол по Фриделю-Крафтсу с образованием бензофенона **K**. Далее происходит присоединение металлорганического соединения к карбонильной группе **K** с образованием (после обработки водой) спирта **L**. При нагревании с тионилхлоридом **L** превращается в рубрен по довольно сложному механизму (знание которого, однако, не требуется для решения задачи).



Система оценивания:

1. Структурные формулы А–С – по 1.5 балла. Структурная формула X и формула газа Y – по 1 баллу. **6.5 балла**
2. Структурные формулы D–L – по 1.5 балла **13.5 балла**

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5

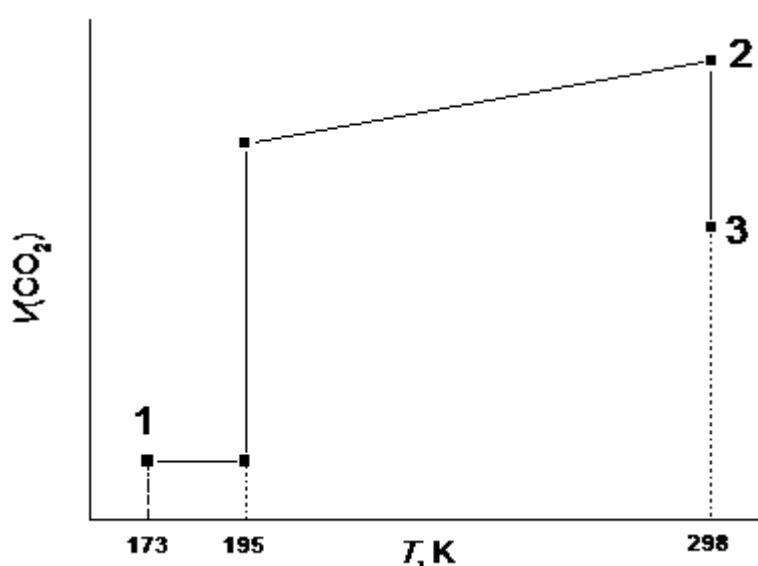
автор: В. В. Еремин

1. Наибольшим объемом CO_2 обладает в газообразном состоянии. Газообразные состояния – 2 и 3, в состоянии 2 давление при той же температуре ниже, поэтому объем больше.

Возьмем 1 моль CO_2 (44 г),
 $V_1 = M / \rho = 44 / 1.56 = 28.2 \text{ см}^3$.
 $V_2 = RT / p = 8.314 \cdot 298 / 101.3 = 24.46 \text{ л} = 24460 \text{ см}^3$.
 $V_2 / V_1 = 24460 / 28.2 = 867$ раз.

2. $1 \rightarrow 2$, один переход тв \rightarrow г,
 $2 \rightarrow 3$, нет переходов, только газ,
 $3 \rightarrow 4$, два перехода: г \rightarrow ж, ж \rightarrow тв,
 $4 \rightarrow 1$, нет переходов, только твердое состояние.

3. При переходе $1 \rightarrow 2$ сначала, в твердом состоянии объем не меняется, затем в процессе сублимации он резко растет при постоянной температуре, потом, когда получится чистый газ, его объем станет расти прямо пропорционально температуре до состояния 2. При переходе из 2 в 3 объем уменьшается при постоянной температуре.



4. Температура и давление – выше критических, поэтому состояние углекислого газа правильно охарактеризовать как сверхкритическое (флюид). Плотность близка к плотности идеального газа (при этих условиях), поэтому можно также считать, что это – газообразное состояние.

5. При низком давлении CO_2 можно считать идеальным газом (как и воздух при обычных условиях). Найдем отношение плотностей при постоянной температуре:

$$\frac{\rho_{\text{Земля}}}{\rho_{\text{Марс}}} = \frac{p_{\text{Земля}} M(\text{возд})}{p_{\text{Марс}} M(\text{CO}_2)} = \frac{1 \cdot 29}{0.01 \cdot 44} = 66.$$

6. $\nu(\text{CO}_2) = 50/44 = 1.14$ моль, тогда объем при комнатной температуре и давлении 1 атм равен 27.8 л. Из них растворится 0.9 л CO_2 (образуется насыщенный раствор), что составляет $0.9 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 298) = 0.037$ моль.

$$C = 0.037 \text{ М},$$

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = 1.3 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{pH} = 3.89.$$

Ответы.

1. Состояние **2**, в 867 раз.
5. В 66 раз.
6. $pH = 3.89$.

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Правильное состояние с обоснованием – 1 балл
(без обоснования – 0 баллов),
расчет отношения объемов – 2 балла | 3 балла |
| 2. По 0.5 балла за каждый переход | 2 балла |
| 3. По 1.5 балла за каждый правильный участок на графике (из 4-х) | 6 баллов |
| 4. Сверхкритическое или газообразное состояние – 2 балла,
если есть качественное или расчетное обоснование.
Если обоснования нет – 0 баллов. | 2 балла |
| 5. Правильная формула – 1 балл, правильный расчет – 2 балла | 3 балла |
| 6. Идея о насыщенном растворе – 1 балл,
расчет концентрации – 1 балл,
расчет pH – 2 балла
(расчет pH с концентрацией 1.14 моль/л – 1 балл из 4-х) | 4 балла |

ИТОГО: 20 баллов