

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (В.Д. Долженко)

Из плотности газа **X9** при н. у. вычисляем его молярную массу:
 $M = \rho \cdot V_M = 1,2353 \cdot 22,4 = 27,67$ г/моль. Небольшая величина молярной массы, заметное отличие от целого значения и тот факт, что соединение этого элемента окрашивает пламя в зеленый цвет (реакция 5), позволяет предположить, что газ **X9** – это B_2H_6 , а элемент **X** – Бор.

При сгорании диборана образуется оксид бора B_2O_3 (**X6**) (реакция 10), а при восстановлении оксида магнием по условию образуется аморфный бор (**X7**) (реакция 7).

Оксид бора образуется также при разложении **X4** (реакция 6), которое в свою очередь образуется из **X1** при подкислении (реакция 2). Это позволяет предположить, что **X4** – это борная кислота H_3BO_3 . При взаимодействии H_3BO_3 с концентрированным раствором плавиковой кислоты образуется BF_4 (**X5**) (реакция 4), что согласуется с расчетом молярной массы:

$$M(\mathbf{X5}) = M(B) / \omega(B) = 10,811 / 0,1231 = 87,82 \text{ г/моль.}$$

X5 является сильной кислотой и при взаимодействии с содой образует натриевую соль $NaBF_4$ (**X8**) (реакция 8), которая при нагревании с оксидом бора и серной кислотой дает фторид бора BF_3 (**X10**) (реакция 9), $M(\mathbf{X10}) = \rho \cdot V_M = 3,0270 \cdot 22,4 = 67,805$ г/моль. При восстановлении этого соединения гидридом лития в диэтиловом эфире образуется диборан B_2H_6 (реакция 11).

При взаимодействии борной кислоты с метиловым спиртом (реакция 3) почти количественно образуется эфир борной кислоты $B(OCH_3)_3$ (**X3**).

Вещество **X1** – это бура. При разложении буры происходит отщепление всех молекул воды (реакция 1), а массовая доля бора в этом соединении позволяет установить его состав:

$M(\mathbf{X2}) = n \cdot M(B) / \omega(B) = n \cdot 50,307$ г/моль, где n – число атомов бора в формульной единице. При $n = 4$ $M(\mathbf{X2}) = 201,23$ г/моль, что соответствует

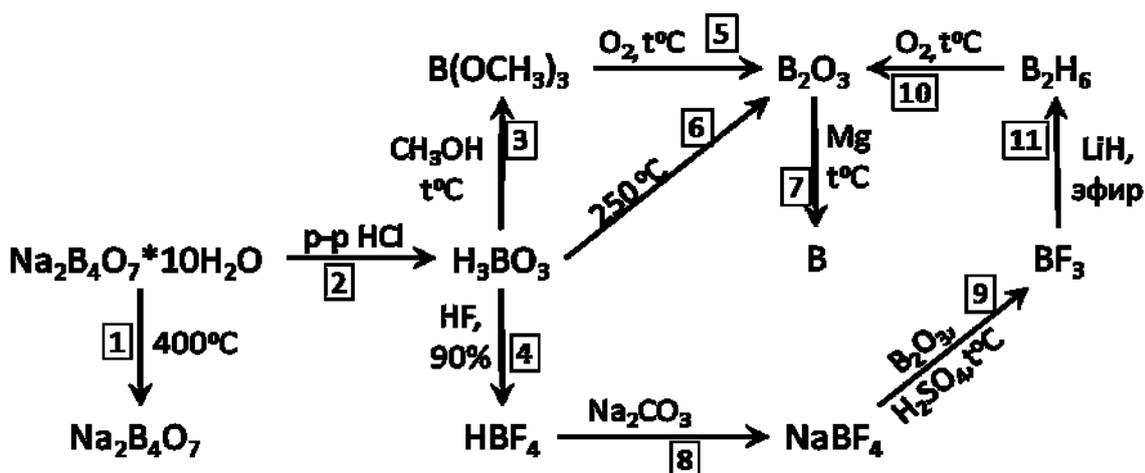
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (X2). Потеря массы составляет $M(\text{X2}) \cdot \omega / (1 - \omega) = 180$ г/моль, что соответствует 10 молекулам воды на формульную единицу: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (X1).

Итак:

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	H_3BO_3	HBF_4	B_2O_3	B	NaBF_4	B_2H_6	BF_3

Уравнения реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \Rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} \Rightarrow \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 9\text{O}_2 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 6) $2\text{H}_3\text{BO}_3 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \Rightarrow 2\text{B} + 3\text{MgO}$
- 8) $2\text{HBF}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow 2\text{NaBF}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $6\text{NaBF}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 8\text{BF}_3 + 6\text{NaHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{BF}_3 + 6\text{LiH} \Rightarrow 6\text{LiF} + \text{B}_2\text{H}_6$



Система оценивания:

Уравнения реакций 1–11 по 1,5 балла,	16,5 балла
Расчет молярной массы (X1 , X2 , X5 , X9 и X10) по 0,5 балла	2,5 балла
Название минерала	1 балл
ИТОГО 20 баллов	

Решение задачи 10-2 (А.В. Задесенец)

1. Окисление аммиака, каталитический дожиг выхлопных газов, каталитический риформинг, органический синтез (гидрирование/дегидрирование, изомеризация, окисление) и др.

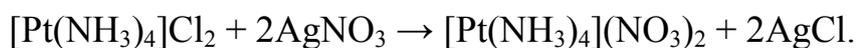
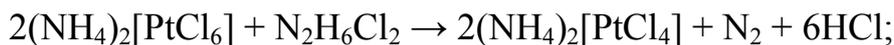
2. Содержание платины в соли **A** составляет 52,30 %. Отсюда можно вычислить молярную массу соли **A**: $M_A = 195,1 / 0,523 = 373,0$ г/моль. За вычетом массы платины и четырех атомов хлора остается $373 - 195,1 - 4 \cdot 35,45 = 36,1$, что с хорошей точностью соответствует двум ионам аммония. Следовательно, **A** – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$.

Для зеленой соли Магнуса **B** (65,02% Pt) получаем $M_B = 195,1 / 0,6502 = 300,1$ г/моль. За вычетом массы платины остается $300,1 - 195,1 = 105$. Поскольку из условия видно, что координационное число платины (II) равно четырем, несложный перебор показывает, что на один атом платины в комплексе приходится два атома хлора и две молекулы координированного аммиака. Однако, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ является не заряженным, а в условии сказано, что соль состоит из комплексных катионов и комплексных анионов. Следовательно, необходимо удвоить простейшую формулу, объединив нейтральные и отрицательно заряженные лиганды вокруг разных атомов платины. Тогда формула **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

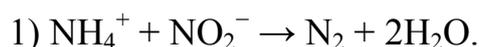
Из способа получения и последующего превращения соли **B** в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ обработкой нитратом серебра следует, что **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Проверка показывает, что наше предположение верно: $195,1 / 334,1 = 0,5840$.

Итак, **A** – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$, **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

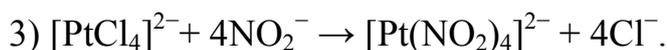
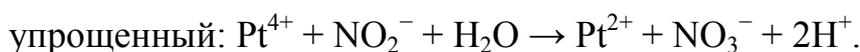
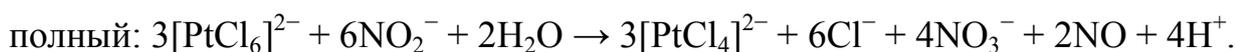
Уравнения реакций:



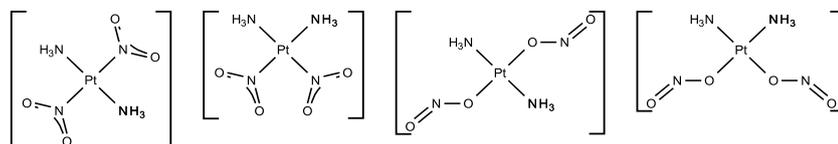
3.



2) Допустимы три варианта представления:



5.



а

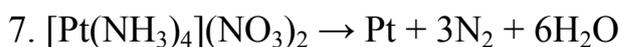
б = Д

в

г

Нитрит-ион может координироваться к ионам переходных металлов как атомом азота (нитрокомплексы), так и атомом кислорода (нитритокомплексы). Второй вариант реализуется гораздо реже, причем это возможно только в кислой среде. Поэтому варианты в) и г) можно отбросить.

Поскольку координированный нитрит-ион обладает значительно более сильным трансвлиянием, чем молекула координированного аммиака, на этом пути получается цис-изомер, т. е. комплекс б).



Система оценивания:

1. 2 примера и более 1 балл 1 балл
1 пример – 0,5 балла
2. Формулы соединений А–В по 1 баллу 7 баллов
Уравнения схемы 1 (4 шт) по 1 баллу
3. Уравнения, иллюстрирующие функции нитрита натрия 4 балла
(4 шт) по 1 баллу
4. Формулы соединений Г и Д по 1 баллу 3 балла
Уравнение реакции Г → Д – 1 балл
5. Структурные формулы а) – г) по 0,5 баллов 3 балла
Указание на структуру б) – 1 балл
6. Уравнение реакции Д → [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ 1 балл
7. Уравнение реакции разложения [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ 1 балл

ИТОГО: 20 баллов**Решение задачи 10-3 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)**

Твердые бинарные соединения прореагировали с водой без выделения газа. Логично предположить, что это оксиды или галогениды, так как содержат в своем составе один и тот же элемент Z. Остановимся на оксидах.

Пусть их формулы A^{a+}O_{a/2} и B^{b+}O_{b/2} тогда из закона кратных отношений найдем:

$$52/A : 48/16 = 1 : a/2 \text{ или } A = 8,67a \text{ и } 56,36/B : 43,64/16 = 1 : b/2 \text{ или } B = 10,33b$$

a	A		цвет	b	B		цвет
1	8,67	Be ?		1	10,33	B ?	
2	17,33	-		2	20,66	Ne ?	
3	26,00	-		3	31,00	P !	белый
4	34,67	Cl ?		4	41,33	-	
5	43,33	-		5	51,66	Cr ?	
6	52,00	Cr !	красный	6	61,99	-	
7	60,67	-		7	72,32	Ge ?	

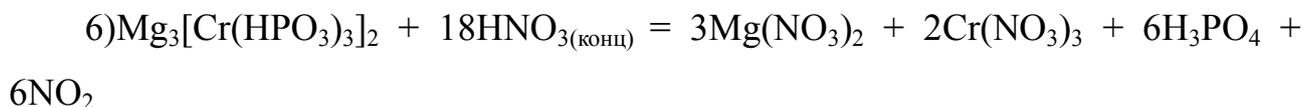
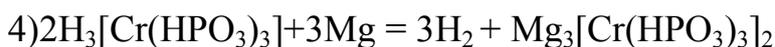
Таким образом получим, что X – это оксид хрома (VI), Y – это оксид фосфора (III),
Z – кислород.

При взаимодействии этих веществ с водой образуются кислоты: хромовая (H_2CrO_4) и фосфористая (H_3PO_3 – двухосновная кислота). При приливании раствора хромовой кислоты к фосфористой кислоте образуется комплексная кислота. Формулу ее аниона можно установить из расчета магниевой соли. Формулу комплексной соли формально можно представить в виде комбинаций оксидов, как это принято в химической технологии: $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\nu(\text{Mg}) : \nu(\text{O}) = 10,98/24 : 43,90/16 = 0,4575 : 2,7438 = 1 : 6$, а соотношение $\nu(\text{P}) : \nu(\text{O}) = 1 : 3$ (из фосфористой кислоты).

Используя массовые доли кислорода и магния найдем соотношение $\nu(\text{Mg}) : \nu(\text{Cr}) : \nu(\text{P}) : \nu(\text{H}) = 3 : 2 : 6 : 6$, или $3\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что соответствует искомой комплексной соли $\text{Mg}_3[\text{Cr}(\text{HPO}_3)_3]_2$.

Исходное предположение о том, что твердые бинарные соединения являлись не оксидами, а галогенидами, не находит подтверждения в расчетах.



Система оценивания:

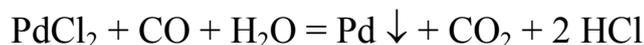
Обоснование элемента Z	1 балл
Определение X и Y по 2 балла	4 баллов
Определение M, N, O по 2 балла	6 баллов
6 уравнений реакций по 1,5 балла	9 баллов

ИТОГО: 20 баллов

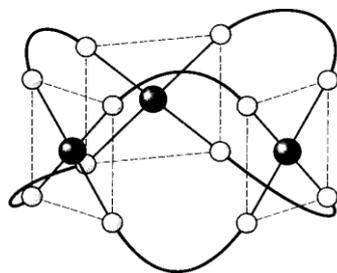
Решение задачи 10-4 (Х.Б. Тухтаев):

1. Можно предположить, что взаимодействие **X** с соляной кислотой представляет собой реакцию обмена, то есть **Y** – хлорид металла. Тогда если металл одновалентный, то молекулярная масса хлорида должна быть равна $35.5/0.40 = 88.75$, а атомная масса металла 53.25. Для соли состава MCl_2 атомная масса металла равна 106.5, для MCl_3 – 159.75, для MCl_4 – 213. Видно, что единственным возможным решением является палладий (атомная масса 106.4), то есть **Y** – $PdCl_2$. Это согласуется с тем, что соль **X** является катализатором реакций кросс-сочетания, поскольку эти реакции катализируются преимущественно комплексами металлов платиновой группы, в первую очередь палладия. Тогда молекулярная масса соли **X** равна $106.4/0.474 = 224.47 \approx 224.4$. Поскольку мы полагаем, что произошла реакция обмена, то соль **X** имеет формулу $Pd(RCO_2)_2$. Тогда на один анион RCO_2^- приходится 59 а. е. м. Легко можно определить, что это – ацетат-ион, то есть **X** – $Pd(OAc)_2$.

2. Определение окиси углерода основано, очевидно, на восстановлении палладия из его хлорида действием CO . Тогда мы можем написать:



3. Координационное число палладия равно 4. Ион палладия в ацетате имеет квадратно-планарное окружение. Учитывая всё это, структуру $Pd_3(OAc)_6$ можно нарисовать так:



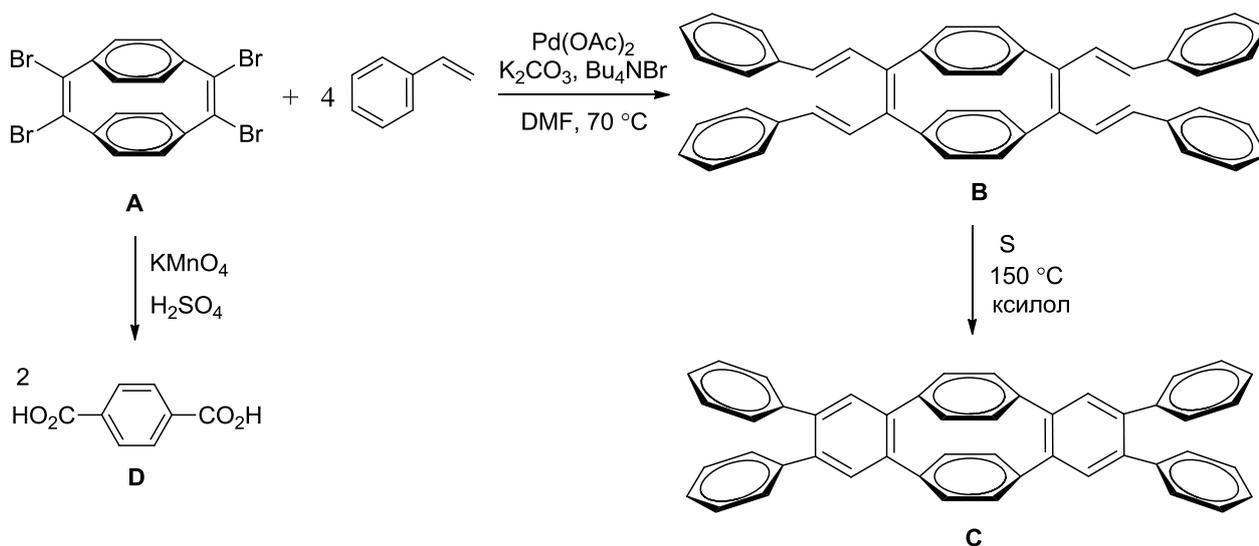
, где \bullet Pd, а \circ CH_3COO^-

4. По содержанию брома в тетрабромиде **A** рассчитываем его молекулярную массу. $80 \times 4 / 0.615 = 520$. То есть на C и H (**A** – производное углеводорода) остаётся $(520 - 320) = 200$ а. е. м. Количество атомов углерода в **A** кратно четырём. То есть на углерод приходится $(48n)$ а. е. м. Единственно

возможная молекулярная формула для **A**: $C_{16}H_8Br_4$.

5. Соединение **A** – производное углеводорода класса циклофанов. Но даже если мы не знаем, что такое циклофаны, можно определить структуру **A** из имеющихся данных. Во-первых, высокая степень ненасыщенности **A** позволяет предположить, что это соединение содержит два бензольных цикла. Поскольку в **A** лишь один тип атомов водорода, то есть все 8 атомов водорода одинаковы, можно сделать вывод, что оба бензольных цикла имеют *para*-замещение, причем эти заместители одинаковы (иначе атомы водорода одного цикла будут отличаться от атомов водорода другого цикла). Но тогда на все 4 заместителя приходится 4 атома углерода и 4 атома брома. Это возможно только в одном случае: каждое из *para*-положений одного бензольного цикла связано с фрагментом CBr , соединённый двойной связью с другим фрагментом CBr из другого цикла. Действительно, в такой молекуле 4 замещённых атома углерода бензольных циклов эквиваленты (первый тип атомов углерода), 4 атома углерода фрагментов $BrC=CBr$ эквивалентны (второй тип атомов углерода) и 8 незамещённых атомов углерода двух бензольных циклов тоже эквивалентны (третий тип атомов углерода). Окисление одной молекулы такого соединения должно приводить к образованию двух молекул терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты, которая действительно содержит два типа атомов водорода в соотношении 2:1. На нейтрализацию 0.008 моль (1.328/166) терефталевой кислоты требуется 0.016 моль КОН. Расчёт показывает, что было использовано именно $17.15 \cdot 1.045 \cdot 0.05 / 56 = 0.016$ моль КОН.

Из условия задачи понятно, что ацетат палладия катализирует взаимодействие между **A** и стиролом по реакции Хека. Это позволяет написать структурную формулу **B**. При нагревании **B** с серой образуется соединение **C**, которое не дает продуктов присоединения при реакции с бромом, а дает исключительно продукты замещения. Это позволяет сделать вывод, что гексатриеновый фрагмент в **C** превратился в еще один бензольный цикл (реакция сопровождается отщеплением водорода, для чего к **B** и добавляли серу). Теперь можно написать все соединения **A–D**.



Система оценивания:

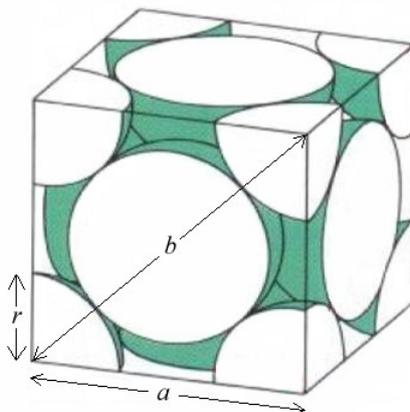
Соли X и Y – по 2 балла	4 балла
Уравнение реакции	2 балла
Пространственное строение тримера X	3 балла
Расчёт молекулярной формулы A	2 балла
Структурные формулы A, B, D – по 2 балла	9 баллов
структурная формула C – 3 балла	

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5 (С.И. Каргов)

1. Объём одного моля палладия равен

$$V_{\text{Pd}} = \frac{M}{\rho} = \frac{106.4}{12.02} = 8.852 \text{ см}^3/\text{моль.}$$



Из рисунка видно, что общее число атомов палладия в элементарной ячейке равно

$$6 \cdot \frac{1}{2} \text{ (на гранях куба)} + 8 \cdot \frac{1}{8} \text{ (в вершинах куба)} = 4.$$

Тогда объём элементарной ячейки равен

$$V_{\text{яч}} = \frac{V_{\text{Pd}}}{N_{\text{A}}} \cdot 4 = \frac{8.852}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 4 = 5.88 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Следовательно, длина ребра элементарной ячейки равна

$$a = \sqrt[3]{V_{\text{яч}}} = 3.89 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 389 \text{ пм}.$$

Из рисунка видно, что диагональ грани куба $b = 4r$. По теореме Пифагора

$$b^2 = a^2 + a^2,$$

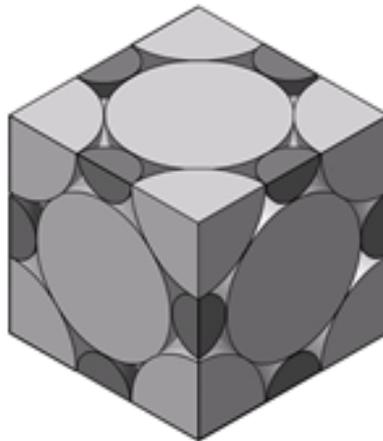
или

$$16r^2 = 2a^2,$$

откуда

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 138 \text{ пм}.$$

2. Самые большие пустоты в кристаллической решётке палладия расположены в центре куба и в серединах его рёбер. (Каждая из этих пустот окружена шестью атомами палладия, занимающими места в вершинах правильного октаэдра, поэтому они называются октаэдрическими пустотами).



Из рисунка видно, что максимальный радиус атома, который может поместиться в эти пустоты, равен

$$r_m = \frac{a - 2r}{2} = \frac{389 - 2 \cdot 138}{2} = 57 \text{ пм}.$$

3. Исходя из размера пустот, можно сделать вывод, что водород находится в кристаллической решётке палладия в виде атомов, поскольку молекулярный водород в пустотах уместиться не может.

4. Общее число октаэдрических пустот в элементарной ячейке палладия равно

$$1 \text{ (в центре куба)} + 12 \cdot \frac{1}{4} \text{ (в серединах рёбер)} = 4.$$

Следовательно, максимальное число атомов водорода, которое может поместиться в элементарной кубической ячейке палладия, равно 4.

5. Из пунктов 1 и 4 следует, что в 1 моль твёрдого палладия теоретически может максимально раствориться 1 моль атомарного водорода, или 0.5 моль молекулярного водорода. Это количество водорода при давлении 1 атм и температуре 25 °С занимает объём

$$V_{\text{H}_2} = \frac{nRT}{p} = \frac{0.5 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.3} = 12.23 \text{ л} = 12230 \text{ см}^3.$$

Тогда

$$\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Pd}}} = \frac{12230}{8.852} = 1380.$$

Следовательно, в одном объёме твёрдого палладия теоретически может максимально раствориться 1380 объёмов газообразного водорода.

6. Между газообразным водородом и водородом, растворённым в палладии, устанавливается равновесие



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{C_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

где C_{H} – концентрация атомарного водорода в металле, p_{H_2} – давление газообразного водорода. Тогда

$$C_{\text{H}}^2 = K \cdot p_{\text{H}_2},$$

откуда

$$C_{\text{H}} = \sqrt{K \cdot p_{\text{H}_2}} = \text{const} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}}.$$

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. По 2 балла за число атомов, длину ребра и радиус атома | 6 баллов |
| 2. Расчет размера полости. За верный расчёт с неверно найденными значениями из п. 1 – полный балл. | 2 балла |
| 3. Верный ответ – 1 балл, объяснение атомизации водорода – 1балл | 2 балла |
| 4. Расчет числа атомов водорода | 4 балла |
| 5. Расчет мольного отношения – 1балл,
расчет объема водорода – 1 балл
За верный расчёт с неверно найденными значениями из пп. 1 и 4 – полный балл | 2 балла |
| 6. Вывод уравнения зависимости концентрации водорода в Pd | 4 балла |

ИТОГО: 20 баллов