

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Решение задачи 11-1

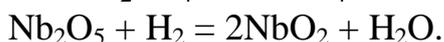
автор: Д. Г. Гулевич

1. Определить металл **A** можно из данных о его плотности и молярном объеме: $M(A) = V_m \cdot \rho = 1.08 \cdot 10^{-5} \cdot 8.57 \cdot 10^6 = 92.6$ г/моль, что соответствует молярной массе ниобия. Установить металл **A** можно и другим способом, из данных о реакции восстановления его высшего оксида водородом. Находим массовое содержание кислорода в оксиде **C** (обозначим его через x):

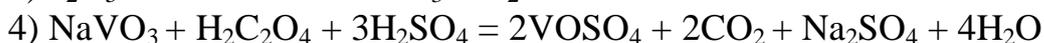
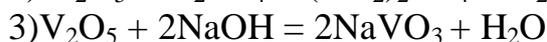
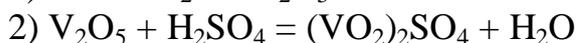
$$(x - 0.256)/x = 0.15. \Rightarrow x = 0.30.$$

Так как степень окисления +5 наиболее устойчива для **A**, предположим, что **C** это A_2O_5 . $(5 \cdot 16)/(5 \cdot 16 + 2 \cdot A_r(A)) = 0.3$. Отсюда $A_r(A) = 93$ г/моль – молярная масса ниобия. **C** – Nb_2O_5 . В реакцию не вступило $2.88 - 1.02 = 1.86$ г, т. е. 0.02 моль ниобия. Определим второй металл: $M(B) = 1.02/0.02 = 51$ г/моль, что соответствует ванадию.

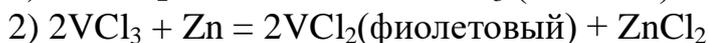
Уравнения реакций:



2. Уравнения реакций:



3. При взаимодействии метаванадата аммония с цинком и соляной кислотой сначала образуется хлорид ванадила голубого цвета. Далее в растворе могут протекать реакции:



4. **J** – $(VO_2)_2SO_4$ сульфатдиоксованадия (**V**);

I – $VOSO_4$ сульфат оксованадия(IV) (или ванадила);

L – $VOCl_2$ хлорид оксованадия(IV) (или ванадила).

Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------|
| 1. Определение A 2балла, B 1 балл, C , D и E по 0.5балла, уравнения реакций по 1баллу | 6,5 баллов |
| 2. Уравнения 9 реакций по 1 баллу | 9 баллов |
| 3. Уравнения реакций по 1.5 балла (если указаны только вещества, то по 1 баллу) | 3 балла |
| 4. Названия веществ по 0.5 балла | 1,5 балла |

Решение задачи 11-2**автор: И. А. Седов**

1. Низкие значения массовых долей элемента Э₂ наводят на мысль о том, что Э₂ – водород (H). Уже для следующего в порядке увеличения атомной массы элемента – лития – массовая доля в 0,189 % означала бы, что вещество с формулой **IV** имеет огромную молярную массу – как минимум $6,94 / 0,00189 = 3670$ г/моль. Рассчитаем массы элементов Э₁ и Э₃, приходящиеся на 1 атом водорода согласно формулам **I–VI**:

Формула	$w(\text{Э}_1)/w(\text{Э}_2) \cdot M(\text{H})$	$w(\text{Э}_3)/w(\text{Э}_2) \cdot M(\text{H})$
I	7,0	63,4
II	14,0	253,8 (=4·63,4)
III	9,3	127,0 (=2·63,4)
IV	23,4	508,9 (=8·63,4)
V		
VI	12,4	211,5 (=3,33·63,4)

Мы видим, что в большинстве случаев масса элемента Э₃, приходящаяся на 1 атом водорода, кратна 63,4 а. е. м. Это приблизительно соответствует массе 1 атома меди или 1/2 массы атома иода, либо 1/3 массы атома осмия. Тогда в бинарном соединении с формулой **V** на 63,4 а. е. м. Э₃ приходится $63,4 \cdot 3,55 / 96,45 = 2,33$ а. е. м. Э₁. Этой величине кратна атомная масса азота ($6 \cdot 2,33 = 14$) и кремния ($12 \cdot 2,33 = 28$). Получаем следующие варианты формулы **V**: Cu₆N, I₃N, Os₂N, Cu₁₂Si, I₆Si, Os₄Si, из которых с учетом получения вещества в водном растворе из простого вещества возможной является только I₃N. Таким образом, Э₁ – N, Э₃ – I. Остальные брутто-формулы легко определить по данным о процентном содержании элементов, например, для **III** N : H : I = $(6,80/14,007) : (0,734/1,008) : (127,0/126,9) = 2 : 3 : 3$, откуда **III** – N₂H₃I₃ – аддукт нитрида иода с аммиаком, который выпадает в осадок при взаимодействии раствора аммиака (**A**) с иодом (**B**).

Современная формула **X** – I₃N·NH₃, **I** – NH₂I, **II** – NHI₂, **III** – N₂H₃I₃, **IV** – N₅H₃I₁₂, **V** – NI₃, **VI** – N₈H₉I₁₅.



3. I₃N·NH₃ в сухом состоянии чрезвычайно легко взрывается, поэтому его невозможно было взвесить и тем более прокалить. Поэтому анализируемый осадок содержал примеси исходных реагентов, а анализ проводился методами, не дающими количественного выхода определяемых продуктов.



5. На 1 атом иода в **Y** приходится, по грубой оценке, $127 / (14 / 0,175 - 14) = 1,92$ атома азота (если не учитывать массу водорода). С учетом присутствия водорода это соотношение должно быть больше и, вероятно, равно 2. Тогда формула **Y** – N₂IH_x, а $x = 2 \cdot 14 / 0,175 - 127 - 2 \cdot 14 = 5$. Брутто-формуле N₂IH₅ соответствует обогащенный аммиаком аддукт I₃N·5NH₃.

Условия получения – реакция в жидком аммиаке при низкой температуре.

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Нахождение элементов Э ₁ , Э ₂ и Э ₃ по 1,5балла.
Верная формула X – 1,5балла,
Брутто-формулы I–VI по 0,5балла, | 9 баллов |
| 2. Реакция образования X | 2 балла |
| 3. Верное объяснение сложности определения состава | 2 балла |
| 4. Вещества B и Г по 2 балла | 4 балла |
| 5. Брутто-формула Y – 1 балл, верная формула – 2 балла
Идея о синтезе в жидком аммиаке – 1 балл | 3 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение задачи 11-3

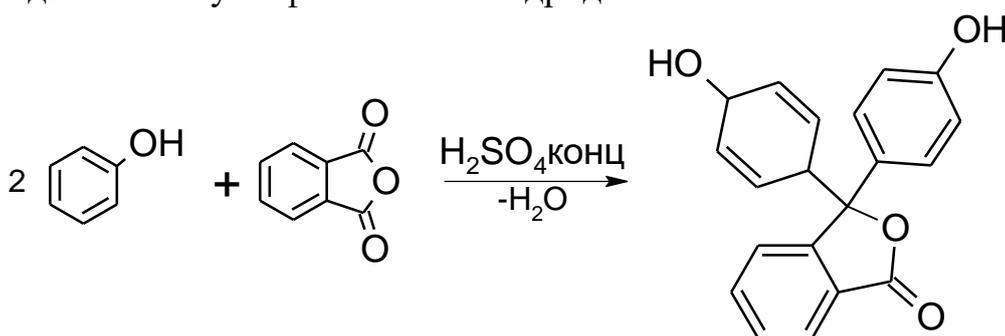
автор: П. А. Демаков

1. В дистиллированной воде отсутствуют какие-либо ионы, кроме «собственных» протонов и гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды. Для соблюдения электронейтральности их концентрации должны быть равны, поэтому $K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2$, откуда $[H^+] = 10^{-7}$, рН = 7, что и является его общеизвестным значением.

При стоянии дистиллированной воды на воздухе ее рН существенно понижается (примерно до 5,5) за счет растворения CO₂ из воздуха и частичной диссоциации «угольной» кислоты:



2. Широко известный индикатор, в щелочной среде принимающий малиновую окраску и обладающий слабительным действием – фенолфталеин (А). Молекула фенолфталеина образуется при конденсации двух молекул фенола и одной молекулы фталевого ангидрида.



В соответствии с массовыми долями углерода **Б** – фенол, **В** – фталевый ангидрид.

3. Для большей понятности по структурам можно воспроизвести брутто-формулы изображенных частиц:

- A₁ – C₂₀H₁₄O₄
- A₂ – C₂₀H₁₂O₄²⁻
- A₃ – C₂₀H₁₃O₅³⁻ (C₂₀H₁₂O₄(OH)³⁻)
- A₄ – C₂₀H₁₅O₄⁺

Соответственно, протонированная форма A_4 соответствует самому кислому интервалу а, нейтральная A_1 – б, дважды депротонированная A_2 – в, и, наконец, присоединившая еще один OH^- A_3 – г.

4. В соответствии с описанием фенолфталеин при $\text{pH} < 0$ имеет оранжевую окраску, при $0 < \text{pH} < 8,2$ он бесцветен, при $8,2 < \text{pH} < 12$ – малиновую, при $\text{pH} > 13$ снова бесцветен

а) $\text{pH} = 11$, окраска – малиновая (расчет $\text{pOH} = -\lg 0,001 = -\lg 10^{-3} = -(-3) = 3$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$)

б) $\text{pH} = 2$, раствор бесцветный (расчет $\text{pH} = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2$)

в) $\text{pH} \sim 15$, раствор бесцветный

г) $\text{pH} \sim -1$, раствор оранжевый

д) Из-за частичного гидролиза Ni^{2+} среда слабокислая, фенолфталеин бесцветен, однако ион Ni^{2+} в водном растворе имеет зеленую окраску, поэтому раствор зеленый.

е) Из-за частичного гидролиза карбонат-иона ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) среда щелочная ($\text{pH} \sim 11$), поэтому окраска малиновая. Для подтверждения можно привести следующие расчеты:

$$K_{\text{гидролиза}} = K_{\text{в}}/K_{\text{а}} = 10^{-14}/4,7 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Степень гидролиза: } \alpha = \sqrt{K_{\text{гидролиза}}/[C_{\text{соли}}]} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4}/0,01} = 0,14$$

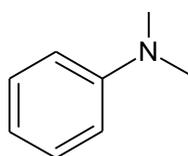
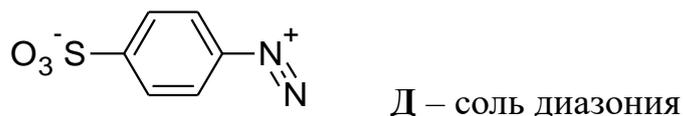
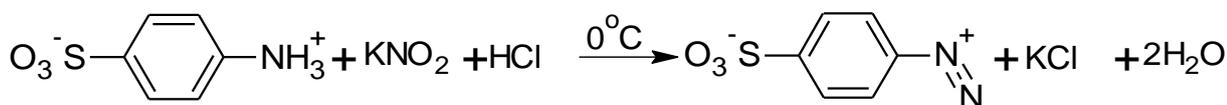
$$[\text{OH}^-] \approx \alpha \cdot [C_{\text{соли}}] = 1,4 \cdot 10^{-1} \cdot 0,01 = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg[1,4 \cdot 10^{-3}] = 2,85, \text{ pH} = 14 - 2,85 = 11,15$$

ж). Возможный поспешный вывод о том, что $\text{pH} = 10$ ошибочен, так как при сильном разбавлении кислот и оснований pH их раствора стремится к его значению для чистой воды, потому что основной вклад в концентрацию протонов начинает давать собственная диссоциация воды (см. пункт 1). Поэтому pH с большой точностью равен 7, раствор бесцветный.

з). K_2SO_4 является солью сильной (даже по второй ступени) кислоты и сильного основания, поэтому pH раствора очень близок к 7 (точный расчет с учетом $\text{Ka}_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ дает значение около 7,13), фенолфталеин бесцветен.

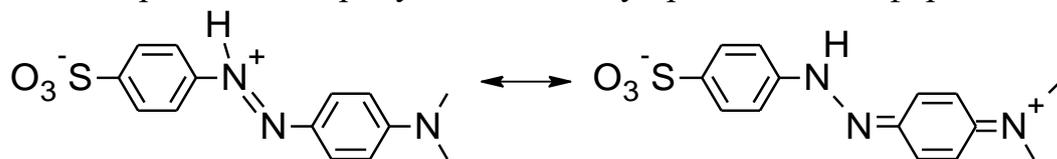
5) а) Уравнение реакции diazotирования:



Е – диметиланилин

в) Метилоранжевый в щелочной среде имеет желтую окраску, в кислой - красную.

г) Протонирование основной формы метилоранжа в кислой среде приводит к образованию продукта в виде двух резонансных форм:



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. рН воды – 0,5 балла | 1 балл |
| Обоснование изменения рН за счет CO ₂ – 0.5 балла | |
| 2. 3 индикатора по 0,5 балла | 1,5 балла |
| 3. Верное отнесение каждой структурной формулы по 1 баллу | 4 балла |
| 4. Каждый верно указанный цвет с обоснованием по 1 баллу | 8 баллов |
| 5. Реакция диазотирования – 1 балл | 5,5 балла |
| Структурные формулы Г, Д, Е – по 0,5 балла | |
| Верные цвета Метилового оранжевого при рН < 3 и рН > 3 – по 0.5 балла | |
| Изображение 2-х таутомерных форм – по 1 баллу | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-4

автор: А. М. Швед

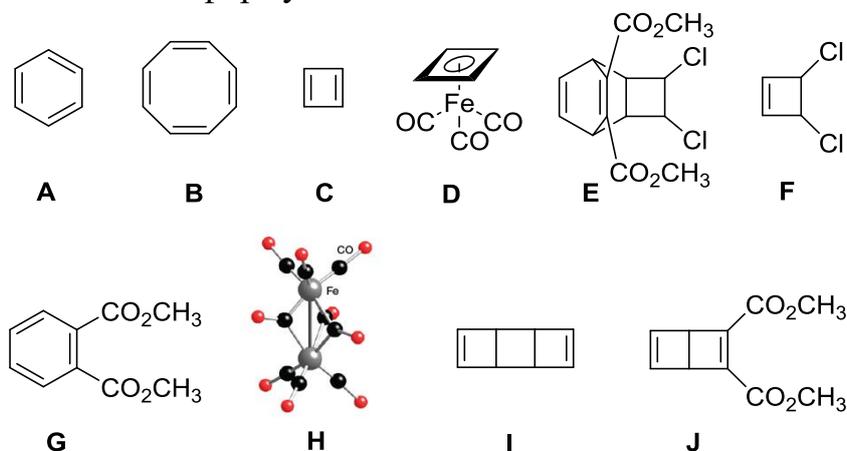
Первая стадия на схеме – хлорирование **В** с образованием продукта состава C₈H₈Cl₂, причем по условию при действии электрофилов **В** дает продукты присоединения. Значит, моноциклическое соединение **В** имеет формулу C₈H₈, что соответствует циклооктатетраену. Тогда соединение **А**, имеющее ту же простейшую формулу, но дающее при действии электрофилов продукты замещения, – бензол, C₆H₆. Можно логично предположить, что **С**, неустойчивый в свободном виде, но существующий в комплексах в виде дианиона – циклобутadiен, C₄H₄.

При облучении Fe(CO)₅ образуется соединение **Н**, содержащее 30.7 % железа. Это соединение имеет ось симметрии 3-го порядка и два типа карбонильных групп в соотношении 2 : 1. Вместе это вполне ясно показывает, что в **Н** имеется 9 карбониллов. Учитывая процентное содержание железа, получаем формулу Fe₂(CO)₉. Правило Сиджвика будет выполняться, если каждый атом железа связан с 6 карбонилами, причем три карбонила одного типа (связаны только с одним атомом железа, предоставляя ему по 2 электрона), а три карбонила – другого типа (связаны с обоими атомами железа, предоставляя каждому по 1 электрону. В сумме 6 карбонильных групп одного типа и три другого (2:1). Поскольку у атома железа 8 электронов, то для достижения оболочки ближайшего инертного газа (18 электронов), каждому атому железа

при этом не хватает по 1 электрону. Следовательно, в молекуле $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ также имеет связь Fe–Fe.

Соединение **D**, следовательно, является карбонильным комплексом железа, одним из лигандов которого является дианион циклобутадиена. Состав этого комплекса $[(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ можно определить либо из правила Сиджвика (дианион циклобутадиена предоставляет 6 π -электронов, значит в молекуле должно быть $(18 + 2 - 8 - 6)/2 = 3$ карбонила, либо по содержанию в нем железа. Название *riano stool* описывает геометрию комплекса: три карбонильных группы выступают «ножками табурета», а дианион циклобутадиена – «сиденьем».

При действии нитрата аммония церия соединение **D** распадается с выделением нестабильного **C**. В отсутствие реакционного партнера, **C** может реагировать только сам с собой. Поскольку **I** является изомером **B**, то есть имеет формулу C_8H_8 , то этот процесс – димеризация циклобутадиена по реакции Дильса–Альдера, в которой одна молекула **C** выступает в роли 1,3-диена, а другая – в роли диенофила. В присутствии внешнего диенофила (диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты) циклобутадиен (**C**) вступает с ним в реакцию Дильса–Альдера, образуя продукт **J**, являющийся производным так называемого бензола Дьюара. При нагревании **J** изомеризуется в соответствующее производное бензола **G**. Действительно, реакция интермедиата, приведенного на схеме, с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты должна вести к образованию трициклического аддукта Дильса–Альдера **E**, при нагревании которого протекает ретро-реакция Дильса–Альдера с отщеплением диметилфталата ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$) и образованием 3,4-дихлорциклобутена, предшественника циклобутадиенового фрагмента в комплексе **D**. К данному выводу можно прийти также, сравнивая молекулярные формулы открытого интермедиата, диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и соединения **G** (тогда на **F** остается 4 атома углерода, 4 атома водорода и два атома хлора, а **D** образуется из **F** и карбонила железа **H**). Таким образом, можно написать формулы всех соединений.



Система оценивания:

1. Структурные формулы А–J – по 2 балла.

20 баллов

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-5

автор: В. В. Еремин

1. Полностью поглощается $20 - 3.5 = 16.5$ мл H_2 , объем палладия равен $0.2048 / 12.02 = 0.017 \text{ см}^3 = 0.017$ мл.

$$V(H_2) : V(Pd) = 16.5 : 0.017 = \mathbf{970}.$$

2. $v(H_2) = 16.5 / 24.46 = 0.675$ ммоль,

$$v(H) = 2 \cdot 0.675 = 1.35 \text{ ммоль},$$

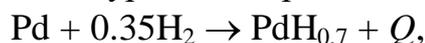
$$v(Pd) = 204.8 / 106.4 = 1.92 \text{ ммоль}.$$

$$x = v(H) : v(Pd) = \mathbf{0.70}.$$

$PdH_{0.70}$.

3. Из данных при $t = 0, 10, 25$ мин видно, что объем H_2 убывает линейно, т. е. поглощение идет с постоянной скоростью 0.5 мл/мин. При составе $PdH_{0.5}$ должно поглотиться $1.92 \cdot 0.25 = 0.48$ ммоль H_2 , или 11.75 мл. Это произойдет через $11.75 / 0.5 = \mathbf{23.5}$ мин.

4. Запишем уравнение реакции в виде:



$Q = 0.060 \text{ кДж} / 1.92 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 31.25 \text{ кДж/моль}$. В этой реакции разрывается 0.35 моль связей $H-H$ и образуется 0.7 моль связей атомов H с Pd (природа связи не имеет значения):

$$0.7 E(PdH) - 0.35 \cdot 436 = 31.25 \text{ кДж},$$

$$E(PdH) = \mathbf{263 \text{ кДж/моль}}.$$

5. Реакция гидрирования происходит на поверхности, а атомы D в силу маленького размера легко мигрируют в объем кристалла, куда не могут попасть молекулы этилена, поэтому реакция не идет.

6. Средняя молярная масса смеси: $M_{cp} = 1.35 \cdot 24.46 = 33 \text{ г/моль}$.

Основной ожидаемый продукт реакции – $C_2H_4D_2$ ($M = 32 \text{ г/моль}$), очевидно, что он есть в смеси вероятно с более тяжелыми дейтерозамещенными $C_2H_3D_3$ ($M = 33 \text{ г/моль}$) и $C_2H_2D_4$ ($M = 34 \text{ г/моль}$), которые могли образоваться на поверхности в результате изотопного обмена.

Пусть для опыта взяты 1 моль C_2H_4 и a моль D_2 , а образовалось x моль $C_2H_4D_2$, y моль $C_2H_3D_3$, z моль $C_2H_2D_4$, тогда

$$x + y + z = 1$$

$$32x + 33y + 34z = 33$$

Решить эту систему нельзя, но исходное количество дейтерия найти можно:

$$a = x + 1.5y + 2z.$$

Если из второго уравнения системы вычесть первое, умноженное на 30 , и результат поделить на 2 , найдем:

$$a = (33 - 30 \cdot 1) / 2 = 1.5 \text{ моль}.$$

Исходное соотношение: **$C_2H_4 : D_2 = 1 : 1.5$** .

7. в) $C_2H_4(адс) + D(адс) \rightleftharpoons C_2H_4D(адс) \rightleftharpoons C_2H_3D(адс) + H(адс)$

г) $C_2H_4D(адс) + D(адс) \rightarrow C_2H_4D_2(г)$

Очевидно, что обратимой должна быть третья стадия: именно за счет нее и происходит изотопный обмен атомами водорода между молекулой и катализатором, причем судя по составу продуктов реакции этот обмен – неоднократный ($C_2H_2D_4$). Если бы эта стадия была лимитирующей, то 4 атома дейтерия не успевали бы войти в состав молекулы. Следовательно, лимитирующей является последняя стадия, в которой присоединяется последний атом D и дейтерозамещенный этан десорбируется с поверхности.

Ответы.

1. 970.
2. 0.7.
3. 23.5 мин.
4. 263 кДж/моль.
6. 1 : 1.5

Система оценивания:

- | | | |
|---------------|---|------------------|
| 1. | Объем поглощенного водорода – 1 балл,
отношение объемов – 1 балл | 2 балла |
| 2. | Число молей H – 1 балл, значение x – 1 балл | 2 балла |
| 3. | Идея о постоянной скорости – 1 балл,
расчет объема H_2 по составу $PdH_{0.5}$ – 1 балл,
время – 1 балл | 3 балла |
| 4. | Уравнение реакции в любой форме с расчетом теплового эффекта – 2 балла. Правильный термохимический цикл (или закон Гесса) – 1 балл, расчет – 1 балл. | 4 балла |
| 5. | Любое разумное объяснение | 1 балл |
| 6. | Средняя молярная масса – 1 балл,
продукты – 3 по 0.5 балла = 1,5 балла, расчет a – 1.5 балла | 4 балла |
| 7. | Каждая стадия – по 1 баллу, определение обратимой стадии с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0 баллов), определение лимитирующей стадии с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0 баллов) | 4 балла |
| ИТОГО: | | 20 баллов |