

Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 6 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются, то есть за теоретический тур можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 40 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 140 баллов.

Десятый класс

Задача 10-1 (автор: Кузнецов Д.В.)

1. Серебристо-белое простое вещество скорее всего металл. Такое предположение подтверждает взаимодействие с кислотами (*p-ция 1*) и образование при сжигании нелетучего оксида (*p-ция 2*) (белый «дым», образующийся при сжигании **A** и «философская шерсть», на поверхности металла. Металл и оксид растворяются в щелочи, при этом образуется растворимый гидроксокомплекс, разрушающийся при подкислении сернистым газом, что говорит о кислотными свойствами оксида **B** (*p-ция 3, 4*). Выпадающий при подкислении сернистым газом осадок растворяется в растворе аммиака, молекула которого имеет тригонально-пирамидальное строение и ось третьего порядка => **X** – NH₃, т.е. катион металла образует устойчивые аммиачные комплексы.

Совокупность представленных данных позволяет предположить, что **A** - Zn, **B** – ZnO, **C** – Na₂[Zn(OH)₄].

При растворении цинка в серной кислоте образуется сульфат, при кристаллизации из водного раствора образуется кристаллогидрат **F**. В пользу этого предположения также свидетельствует ступенчатое разложение.

Если по описанию не удалось определить Zn, необходимо провести следующий расчет.

При синтезе **G** ацетилацетон ($5.01/100 = 0.05$ моль) и NaOH ($2/40 = 0.05$ моль) берут в отношении 1 : 1. Можно предположить, что сульфат **F** и ацетилацетон реагируют в отношении 1 : *k*, т.е. $M(\mathbf{F}) = k \cdot \frac{7.19}{0.05} = k \cdot 143.8$.

При разложении сульфата образуется оксид металла. Если предполагать, что при разложении степень окисления не меняется, то из M_zSO_4 образуется M_zO .

$$\omega(M_zO) = \frac{M(M_zO)}{M(M_zSO_4 \cdot nH_2O)} = \frac{z \cdot M + 15.999}{z \cdot M + 32.066 + 4 \cdot 15.999 + n \cdot 18.015} = 1 - 0.7170 = 0.2830$$

$$z \cdot M = 15.6019 + 7.1105 \cdot n$$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
z·M	22.71	29.82	36.93	44.04	51.15	58.26	65.38	72.49	79.60	86.70

Этот расчет позволяет перебором определить и Zn , и число молекул кристаллизационной воды. $F = ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

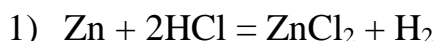
В присутствии ионов железа калий реагирует с аммиаком с образованием амида ($D = KNH_2$) и выделением водорода (*р-ция 5*). Амиды в жидком аммиаке являются основаниями, по аналогии с водным раствором, где цинк растворяется в растворе щелочей с образованием гидроксокомплекса, в жидком аммиаке образуется амидный комплекс ($E = K_2[Zn(NH_2)_4]$) (*р-ция 6*).

G – ацетилацетонат цинка. H не содержит метанол, так как вещество того же состава образуется при возгонке G , это значит, что при возгонке происходит частичное разложение. Т.к. G образуется из водного раствора можно предположить, что в состав молекулы комплекса цинка входит вода. Отличие в молярных массах в 2.8 раза предполагает, что при перекристаллизации из метанола отщепляется молекула воды и образуется тример: $H = \{Zn(acac)_2\}_3$.

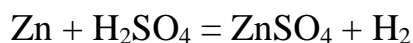
$$\frac{M(G)}{M(H)} = \frac{790.874}{263.63 + n \cdot 18.015} \approx 2.8 \Rightarrow n \approx 1.04 \Rightarrow G = Zn(acac)_2(H_2O)$$

A	B	C	D	E
Zn	ZnO	Na ₂ [Zn(OH) ₄]	KNH ₂	K ₂ [Zn(NH ₂) ₄]
F		G		H
ZnSO ₄ ·7H ₂ O		Zn(acac) ₂ (H ₂ O)		{Zn(acac) ₂ } ₃

2. Уравнения реакций:



или

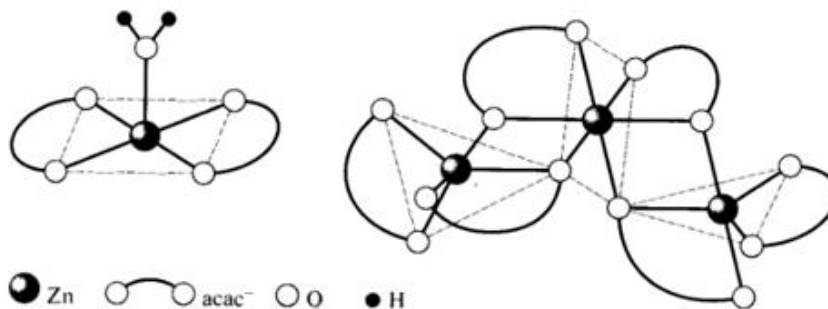


возможна реакция с любой кислотой не окислителем

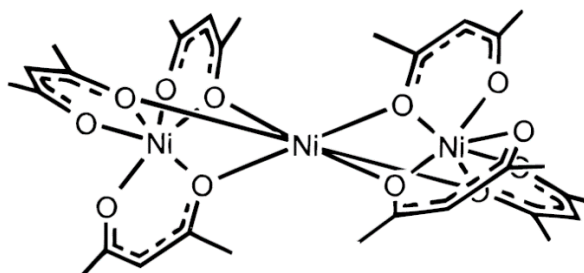
- 2) $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$;
- 3) $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;
- 4) $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$;
- 5) $2\text{K} + 2\text{NH}_3 = 2\text{KNH}_2 + \text{H}_2$;
- 6) $2\text{KNH}_2 + \text{Zn} + 2\text{NH}_3 = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4] + \text{H}_2^1$.

3. При пропускании сернистого газа через щелочной раствор $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ происходит подкисление, что может приводить к образованию гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, сульфит цинка плохо растворим, а значит может образоваться осадок сульфита цинка ZnSO_3 , кроме того, может образоваться гидрокосульфит $\text{Zn}(\text{OH})_{2x}(\text{SO}_3)_{(1-x)}$.

4. Ацетилацетонат – бидентантный лиганд. В $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$, кч цинка равно 5, ион металла находится в квадратно-пирамидальном окружении (искаженную тригональную бипирамиду можно также считать верным ответом). Тример $\text{Zn}_3(\text{acac})_6$, содержит два атома цинка в тригонально-бипирамидальном окружении, один – в октаэдрическом:



В качестве верного ответа можно принять структуру $\text{Ni}_3(\text{acac})_6$:



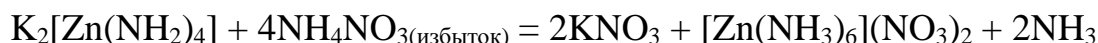
¹ Z. Kristallogr. **2013**, V. 228, pp. 351–358, DOI 10.1524/zkri.2013.1674

В этом случае все ионы металла находятся в октаэдрическом окружении.

5. Ион аммония в жидком аммиаке является кислотой, т.е. при взаимодействии с амидным комплексом может образоваться амид цинка или нитрат:



или



Допустимо в качестве продукта указывать $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

6. ZnS – существующий в виде двух полиморфных модификаций:
сфалерит (цинковая обманка) и вюрцит,

ZnCO_3 – цинковый шпат, смитсонит,

ZnO – цинкит.

Система оценивания:

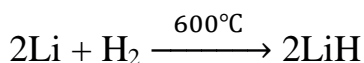
- | | |
|---|-----------------|
| 1. Вещества A – H, X по 1 баллу
<i>состав F, G и H оценивается при наличии расчета</i> | 9 балла |
| 2. Уравнения реакций 1 - 6 по 1 баллу | 6 баллов |
| 3. Указание на $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnSO_3 или $\text{Zn}(\text{OH})_{2x}(\text{SO}_3)_{(1-x)}$. | 1 балл |
| 4. Структурные формулы D и E по 1 баллу | 2 балла |
| 5. Одна из реакций с указанием условий – 1 балл
<i>без указания условий изб./нед. – 0.5 балла
при указании в качестве продукта $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – 0.5 балла</i> | 1 балл |
| 6. Названия минералов (оцениваются любые 2 верных минерала) по 0.5 балла | 1 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Задача 10-2 (автор: Долженко В.Д.)

1. Только один металл имеет плотность ниже плотности воды почти в 2 раза – это литий, в первой группе только один неметалл – это водород, таким образом, **A** – Li, **B** – H_2 . Указанная плотность **B**, позволяет подтвердить выбор: $\rho = 2^{\text{г/моль}} / 22.4^{\text{л/моль}} = 0.0893^{\text{г/л}}$.

При взаимодействии лития и водорода образуется гидрид лития, реакцию проводят при нагревании:



2. Анализ представленных кристаллических структур позволяет вычислить соотношения атомов:

а) $n_{\text{черн. атомов}} : n_{\text{бел. атомов}} = 8 : (8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) = \mathbf{2:1}$

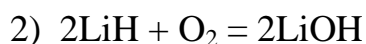
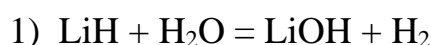
б) $n_{\text{черн. атомов}} : n_{\text{бел. атомов}} = (8 \cdot \frac{1}{4} + 4 \cdot \frac{1}{4} + 1) : (8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) = \mathbf{1:1}$

в) $n_{\text{черн. атомов}} : n_{\text{бел. атомов}} = 8 \cdot \frac{1}{8} : (4 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4}) = \mathbf{1:3}$

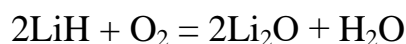
В LiH соотношение атомов равно 1:1. Значит, он имеет структуру б.

3. Известно, что щелочные металлы плавятся при низкой температуре, причем литий самый тугоплавкий из них, однако гидрид лития ионное соединение, поэтому его температура плавления выше: $T_{\text{пл}}(\text{LiH}) > T_{\text{пл}}(\text{Li})$.

4. Реакции гидрида лития с водой и кислородом:



или т.к. оксид лития устойчив при высокой температуре гидроксид может разложиться:



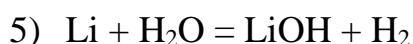
5. Хорошо известно, что Li медленно реагирует с азотом уже при комнатной температуре:



Конечно, литий будет реагировать и с кислородом с образованием оксида:



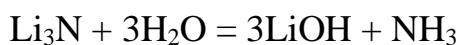
Кроме того, литий, его оксид и нитрид могут реагировать с водой, присутствующей в воздухе:



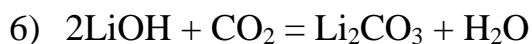
или



или



В воздухе содержится CO_2 , что может приводить к образованию карбоната:



б. Структура а. В этой структуре соотношение различных атомов 1 : 2 (это структурный тип флюорита или антифлюорита), т.к. литий может иметь степень окисления только +1, искать необходимо среди соединений состава Li_2Z , к таковым относится оксид лития, имеющий структуру антифлюорита. *Правильным можно считать любой предложенный вариант ионного соединения с соотношением ионов 1 : 2. Неверным будет пример LiO_2 , и любой другой, содержащий один атом лития в формульной единице, т.к. анион в этом случае будет двухатомным.*

Структура б. Размер гидрид-иона близок к фторид-иону, поэтому фторид лития LiF имеет такую же структуру. Правильным можно считать любой предложенный вариант ионного соединения с соотношением ионов 1 : 1, т.е. все галогениды лития.

Структура в. В этой структуре соотношение 1 : 3, и по аналогии со структурой **а**, формульная единица соединения должна содержать три атома лития Li_3Z , например Li_3N .

Из карбоната оксид лития можно получить при нагревании, в отличие от других щелочных металлов:

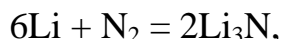


Галогениды лития могут быть получены при взаимодействии карбоната с соответствующей кислотой, например:

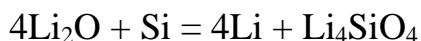
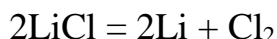


Следует отметить, что все галогениды, кроме LiF, очень гигроскопичны и для получения чистых веществ их необходимо прокалить.

Нитрид лития невозможно получить в одну стадию из карбоната, его получают из металла:



металл электролизом восстанавливают из расплава хлорида или кремнийтермией из оксида:



Синтез хлорида и оксида обсуждался выше.

Система оценивания:

1. Определение веществ **А**, **Б** и **В** с обоснованием по **2 балла**
0.5 бала
Реакция **А** с **Б** - 0.5 балла,
без указания, что реакция протекает при нагревании – 0 баллов
 2. Определение структуры **В** (расчет не оценивается) **1 балл**
 3. Соотношение температур плавления – 1 балл **2 балла**
Обоснование – 1 балла
 4. Уравнения реакций 1 и 2 по 1 баллу **2 балла**
 5. Указание на Li₂O, Li₃N, Li₂CO₃ и LiOH по 1 баллу **7 баллов**
Уравнения соответствующих реакций (**3 – 6**) по 1 баллу
если участник предлагает другие вещества, то оценка снижается на 1 балл за каждое, но не ниже 0 за данный пункт
 6. Выбор 3-х соединений по 1 баллу (с расчетом или **6 баллов обоснованием**),
Синтез веществ со структурой **а**, **б** и **в** по 1 баллу
- ИТОГО: 20 баллов**

Задача 10-3 (автор: Зима А.М.)

1. Из условия следует, что вещества **А** и **Б** широко используются в быту и имеют в своем составе элемент **Х**. Причем из **А** можно получить **Б**. Основными компонентами воздуха являются азот, кислород, углекислый газ

и благородные газы (преимущественно аргон). Из перечисленных газообразных веществ условию задачи удовлетворяет только кислород (А), поскольку азот и благородные газы являются достаточно инертными соединениями, а углекислый газ под действием электрического разряда не способен образовывать соединения, применяемые в быту. Тогда компонент воздуха представляет собой молекулярный кислород O_2 (А) и из него под действием электрического разряда образуется озон O_3 (Б). Озон является сильным окислителем и под действием катализаторов разлагается с выделением атомарного кислорода (функция «активного Х»). Из-за своей высокой окислительной способности озон довольно токсичен для живых организмов (бактерий, плесени, которые пагубно влияют на продукты питания в холодильнике) и поэтому используется для обеззараживания.

2. Начнем с определения веществ, которые зашифрованы в процессе титрования. В тексте условия указано, что речь идет об определении окислителей, значит необходимо рассмотреть различные варианты метода окислительно-восстановительного титрования. Наиболее распространенными видами которого являются перманганатометрия, дихроматометрия и иодометрия. Приведенная в условии стандартная методика, указанные изменения цвета раствора вблизи точки эквивалентности и использование крахмала в качестве индикатора позволяют однозначно сделать выбор в пользу иодометрии. В этом методе титрования к исследуемому раствору сначала добавляют избыток иодида натрия NaI – Ж (в условии задачи сказано, что все соли содержат натрий в качестве катиона), выдерживают раствор в темном месте. В результате образуется коричневый раствор, что однозначно указывает на NaI_3 (З), I_2 не отвечает описанному условию, т.к. это твердое вещество плохо растворимое в воде. Затем раствор NaI_3 титруют тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$ - (И) до исчезновения окраски.

Далее определим соединение **Е**, для чего воспользуемся данными по содержанию кислорода. $M(\mathbf{E}) = 16 \cdot n / 0.2149 = 74.45 \cdot n$ г/моль, где n – количество атомов кислорода в **Е**. Поскольку соединения **Г** – **Е** представляют собой порошки, которые растворяются в воде и активно используются в быту, то логично предположить, что все они представляют собой соли. Считая, что вещество **Е** содержит как минимум по одному атому кислорода и натрия, получим массу оставшейся части, равную $74.45 - 23 - 16 = 35.45$ г/моль, что соответствует хлору и тогда **Е** – гипохлорит натрия NaClO .

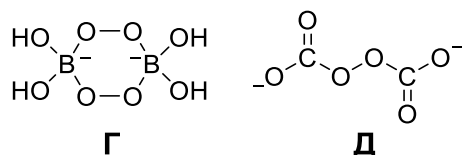
Состав вещества **В** также нетрудно установить, поскольку оно состоит из двух элементов, содержание одного из которых задано. $M(\mathbf{B}) = 16 \cdot n / 0.9407 = 17.01 \cdot n$ г/моль, откуда при $n = 2$ получаем, что **В** – пероксид водорода H_2O_2 . Для установления состава следующих соединений необходимо понять, что означает формула, по которой производится расчет содержания активного кислорода в веществах. После сопоставления приведенной формулы с методикой титрования видно, что содержание активного кислорода определяется как количество вещества пероксидных групп, умноженное на молярную массу кислорода и отнесенное к массе навески вещества, что логично, поскольку из одной молекулы пероксида водорода образуется один атом «активного кислорода». Подтвердим этот вывод, произведя расчет для пероксида водорода. $X_{\mathbf{B}} = 16/34 \cdot 100\% = 47.06\%$, что совпадает со значением из условия. Установим состав вещества **Г**. $M(\mathbf{G}) = 16 \cdot n / 0.6412 = 24.95 \cdot n$ г/моль, отношение содержания кислорода к водороду составляет $0.6412/16 : 0.0202/1 = 0.04 : 0.02 = 2 : 1$, отношение содержания кислорода к «активному кислороду» составляет $0.6412 : 0.1603 = 4 : 1$, причем поскольку содержание «активного кислорода» равно количеству пероксидных групп, то в соединении **Г** содержится минимум один пероксидный фрагмент. Найдем массу остатка при минимальных условиях $24.95 \cdot 4 - 16 \cdot 4 - 1 \cdot 2 = 33.8$ г/моль. Попробуем подобрать разумные соединения, вычитая атомную массу натрия.

Тогда получаем $M = 10.8$ г/моль, что соответствует атомной массе бора. В таком случае простейшей формулой соединения Г будет NaH_2BO_4 , т.к. анион двухзарядный формульная единица Г должна содержать два иона натрия, поэтому делаем вывод, что Г содержит две пероксидные группы и описывается составом $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ (Г). Аналогичным образом найдем состав соединения Д. $M(\text{Д}) = 16 \cdot n / 0.5783 = 27.67 \cdot n$ г/моль, а отношение содержания кислорода к «активному кислороду» составляет $0.5783 : 0.0964 = 6 : 1$, из которых 2 атома входят в пероксидную группу. При $n = 6$ на оставшиеся атомы приходится $27.67 \cdot 6 - 16 \cdot 6 = 70.02$ г/моль. При одном атоме натрия на формульную единицу получаем $M = 47.02$ г/моль (нет разумных вариантов), а при двух – $M = 24.02$ г/моль получаем соответствие двум атомным массам углерода и тогда Д – $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

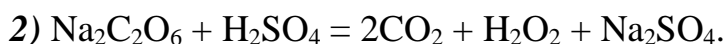
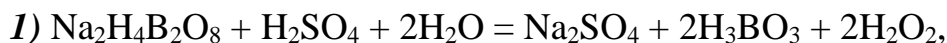
Таким образом:

Х	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
О	O_2	O_3	H_2O_2	$\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$	NaClO	NaI	KI_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

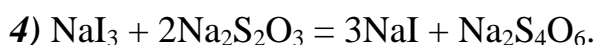
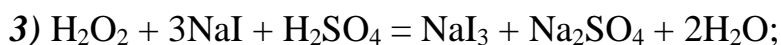
Структурные формулы анионов солей:



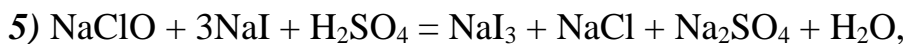
3. Соединения Г и Д неустойчивы в кислой среде и разлагаются с выделением молекул пероксида водорода. Уравнения реакций:



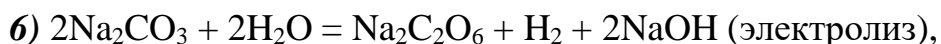
В случае иодометрического титрования для всех соединений В – Д можно записать следующие уравнения протекающих процессов.



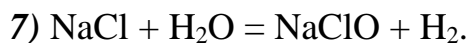
Для вещества **Е** первое из двух уравнений, происходящих при титровании, будет отличаться от предыдущего случая, а второе полностью совпадает с приведенным выше.



4. В настоящее время вещества **Д** и **Е** получают электролизом:



NaClO диспропорционирует при нагревании, поэтому электролиз необходимо вести при охлаждении и без разделения катодного и анодного пространства:



Впервые соединение **Е** получено по реакции диспропорционирования хлора в щелочной среде при низкой температуре:



5. Очевидно, что кислород (**А**) и озон (**Б**), являющиеся газами, в свободном виде находиться в креме не могут, а в связанном состоянии кислород не будет проявлять «активных» свойств. Пероксид водорода (**В**), как известно, проявляет окислительные свойства, под действием катализаторов (ионов переходных металлов, некоторых белков) разлагается с выделением атомарного кислорода и в виде 3%-ного раствора используется для обработки небольших ран. Однако необходимость такого вещества в креме для рук, часто предусматривающем ежедневное использование, вызывает большие сомнения. Использование пероксида водорода в долгосрочной перспективе может вызвать преждевременное старение кожи.

Пероксид водорода является клеточным ядом, поэтому важно предотвращать его наличие в косметических средствах. В силу окислительных свойств пероксида его антагонистами будут являться восстановители («антиоксиданты» из рекламных роликов).

Система оценивания:

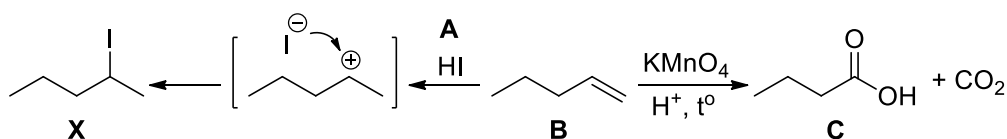
1. Определение веществ A и B и элемента X по 0.5 балла Свойства озона 0.5 балла Функция холодильника 0.5 балла	2.5 балла
2. Состав вещества B 0.5 балла Состав веществ Г – И по 1 баллу Структурные формулы анионов по 0.5 балла	7.5 балла
3. Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу	5 баллов
4. Уравнения реакций получения веществ 6 – 8 по 1 баллу	3 балла
5. Ответ 0.5 балла Пояснение для A и B по 0.25 балла Пояснение для B 0.5 балла Антиоксиданты (восстановители) 0.5 балла	2 балла
ИТОГО: 20 баллов	

Задача 10-4 (автор: Плодукин А.Ю.)

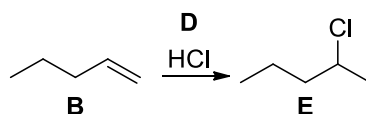
1. В «Химической энциклопедии» правило Марковникова формулируется так: при присоединении протонных кислот или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода.

2. Если предположить, что соединение **A** содержит один атом водорода, то его молярная масса $M(A) = 1.01/0.00788 = 128.2$ г/моль. Отсюда нетрудно догадаться, что **A** – иодоводород HI. Далее определим простейшую формулу углеводорода **B**. Для **B** $\nu(C) : \nu(H) = 85.71/12.01 : 14.29/1.01 = 7.137 : 14.15 = 1 : 1.98 \approx 1 : 2$. Значит, формула **B** C_nH_{2n} . Поскольку в задаче речь идёт о правиле Марковникова, то очевидно, что **B** – это алкен, а не циклоалкан. При окислении алкена перманганатом калия в жёстких условиях происходит разрыв связи $C=C$ с образованием кетонов, карбоновых кислот или CO_2 в зависимости от структуры алкена (при этом CO_2 выделяется при окислении алкенов с терминальной двойной связью). Поскольку **C** проявляет кислотные свойства, то это карбоновая кислота, причём одноосновная, поскольку дикарбоновая кислота может образоваться только при окислении

циклоалкена или диена, но не алкена. Из результатов титрования можно определить количество вещества исходной кислоты $\nu(\text{C}) = \nu(\text{NaOH}) = \text{C}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0.50 \cdot 0.0175 = 0.00875$ моль, откуда $M(\text{C}) = 0.77/0.00875 = 88$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Так как **C** не содержит третичных атомов углерода, то это – масляная (бутановая) кислота, а углеводород **B** – пент-1-ен (или пентен-1). Тогда **X** – 2-иодпентан.



3. По аналогии с определением соединения **A**, $M(\text{D}) = 1.01/0.0276 = 36.6$ г/моль, что соответствует хлороводороду HCl . Действительно, реакция **B** с HCl протекает значительное время, поскольку связь $\text{H}-\text{Cl}$ более прочная, чем связь $\text{H}-\text{I}$ (в частности, поэтому HI проявляет более сильные кислотные свойства, чем HCl). В результате реакции образуется 2-хлорпентан **E**:



Теперь определим соединения **F** и **G**. Для расчёта состава оксида **G** его формулу можно представить как Y_2O_x , а затем выразить известную по условию массовую долю кислорода как $\omega(\text{O}) = 0.4707 = 16.00 \cdot x / (16.00 \cdot x + 2y)$, где y – молярная масса элемента Y . Отсюда легко получить, что $y = 9x$. Переберём различные целочисленные значения x :

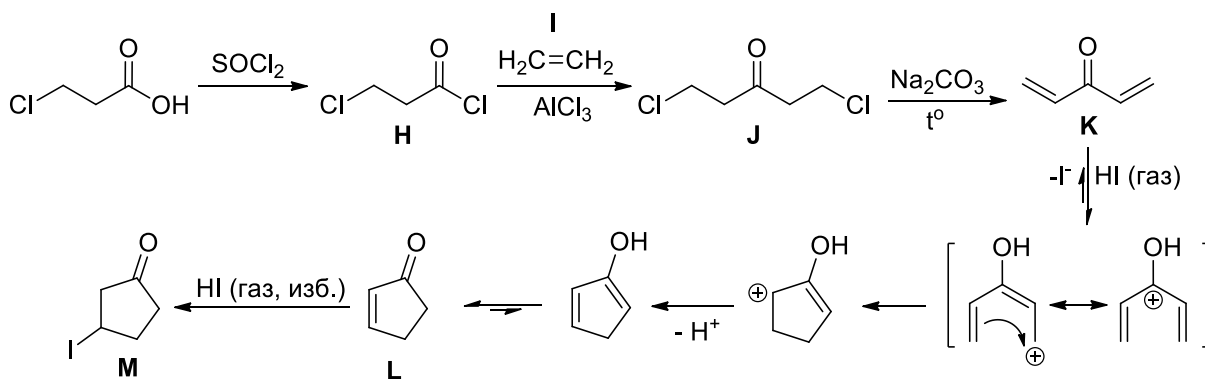
x	1	2	3	4	5	6	7	8
y , г/моль	9 (Be)	18	27 (Al)	36 (~Cl)	45 (Sc)	54	63 (~Cu)	72 (~Ge)

С учётом возможных для этих элементов степеней окисления единственными разумными вариантами является Al и Cl . Однако вариант, что **G** – это ClO_2 , выглядит сомнительно, поскольку, во-первых, ClO_2 не является удобным для использования в органическом синтезе реагентом, а во-вторых, получившаяся масса элемента Y не совсем совпадает с атомной массой Cl (притом, что мы брали все атомные массы с заданной в условии

точностью до 0.01 г/моль). Тогда формула оксида **G** – Al_2O_3 . Предположим, что **F** содержит 1 атом кислорода, тогда $M(\text{F}) = 16.00/0.1345 = 119.0$ г/моль. Очевидно, что вещество **F** также должно содержать хлор, при этом, поскольку молярная масса **F** целочисленная, **F** содержит чётное число атомов хлора. Если в **F** 2 атома хлора, то на остальные элементы (кроме O и Cl) приходится $119 - (71 + 16) = 32$ г/моль, что соответствует сере. Таким образом, **F** – это SOCl_2 . Протекание реакции присоединения HCl при действии SOCl_2 и Al_2O_3 объясняется тем, что используется влажный Al_2O_3 , что приводит к гидролизу SOCl_2 непосредственно в реакционной смеси с образованием HCl. Ускорение реакции в этих условиях предположительно связано с тем, что связь H–Cl ослабляется за счёт образования водородных связей с поверхностью оксида алюминия.

4. При обработке 3-хлорпропионовой кислоты SOCl_2 образуется хлорангидрид **H**, что также можно установить по массовому содержанию хлора. Простейший алкен **I** – это этилен. Предположим, что соединение **J** содержит один атом Cl. Тогда $M(\text{J}) = 35.45/0.4574 = 77.50$ г/моль. На остальные возможные элементы (C, H, O) приходится $77.50 - 35.45 = 42.05$ г/моль. Это может соответствовать C_3H_6 или $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, однако ни один из этих вариантов не является разумным (как минимум, потому что при наличии одного атома хлора **J** должно содержать нечётное количество атомов водорода). Если **J** содержит 2 атома хлора, то $M(\text{J}) = 35.45 \cdot 2/0.4574 = 155.0$ г/моль. На остальные возможные элементы (C, H, O) приходится $155.0 - 35.45 \cdot 2 = 84.11$ г/моль, что может соответствовать $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (вариант с 5 атомами углерода логичен, так как реагенты содержат 3 и 2 атома углерода соответственно). Тогда брутто-формула **J** $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$, что в точности соответствует сумме брутто-формул реагентов. Значит, в ходе реакции произошло присоединение хлорангидрида **H** по связи C=C этилена с образованием симметричного 1.5-дихлорпентан-3-она **J**. Его обработка

основанием (Na_2CO_3) при нагревании приводит к отщеплению двух молекул HCl с образованием пента-1.4-диен-3-она **К** (о наличии связей $\text{C}=\text{C}$ в **К** можно также догадаться исходя из того, что при взаимодействии **К** с HI можно было бы ожидать образования марковниковского продукта). Теперь установим брутто-формулу **Л**. Если **Л** содержит один атом кислорода, то $M(\text{Л}) = 16.00/0.1949 = 82.09$ г/моль, что соответствует формуле $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$. Такую же брутто-формулу имеет соединение **К**, то есть при действии HI произошла его циклизация с образованием циклопент-2-енона **Л** по приведённому ниже механизму (данная реакция называется циклизацией по Назарову). Стоит отметить, что структуру **Л** можно установить и без рассмотрения механизма его образования, поскольку для пятичленного карбоциклического соединения с брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ можно предложить единственную структуру, для которой присоединение HI на следующей стадии шло бы селективно. Далее **Л** реагирует с избытком HI с образованием единственного продукта 3-йодциклопентанона **М**. Региоселективность реакции в этом случае объясняется сильными электроноакцепторными свойствами карбонильной группы.



Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Формулировка правила Марковникова | 1 балл |
| 2. Формула А – 1 балл,
структура Х – 1 балл,
структуры В и С – по 1.5 балла | 5 баллов |
| 3. Формулы Д – Г – по 1 баллу | 4 балла |

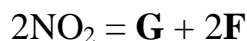
4. Структуры **Н – М** – по 1.5 балла,
объяснение селективности – 1 балл

10 баллов

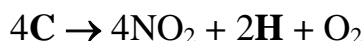
ИТОГО: 20 баллов

Задача 10-5 (авторы: Болматенков Д. Н., Седов И. А.)

1. Приравнивание правых частей реакций **VI** и **VII** даёт выражение:



Из таблицы видно, что вещества **G** и **J** простые – они имеют нулевую энтальпию образования, а **F** – сложное. Поэтому **G** – кислород O_2 , а **F** – NO :
 $2\text{NO}_2 = \text{O}_2 + 2\text{NO}$. Реакция **VII** теперь выглядит как:



Вещество **H** должно содержать кислород, чтобы число его атомов в правой части было кратно 4, при этом разложение любого из оксидов азота не удовлетворяет стехиометрии реакции. Значит, **C** и **H** содержат третий элемент. Наиболее очевидно предположить, что это водород, а реакция – разложение азотной кислоты:



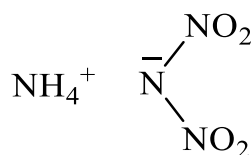
Тогда очевидно, что **J** – азот, так как водород не может выделяться вместе с диоксидом азота. Реакция (**V**) принимает вид:



Отсюда брутто-формула **B** – HN_3O_4 . Приравнивая правые части уравнений **I** и **II**, получаем $\text{B} = \text{C} + \text{D}$, откуда **D** – N_2O . Теперь из уравнения **IV** следует, что **E** – NH_4NO_3 , а из уравнения **III** – что **X** – $\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$. Наконец, из уравнения **I** получаем, что **A** – NH_3 .

Таким образом, **X** – $\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ или $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, **A** – NH_3 , **B** – HN_3O_4 или $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, **C** – HNO_3 , **D** – N_2O , **E** – $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ или NH_4NO_3 , **F** – NO , **G** – O_2 , **H** – H_2O , **J** – N_2 .

2. **X** – динитрамид аммония, соль очень сильной N-H кислоты $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, который при осторожном нагревании может отщеплять аммиак:



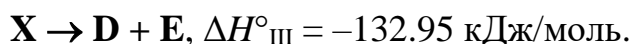
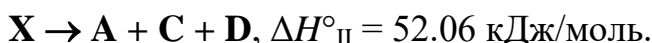
3. Разложение **X** может останавливаться на реакциях **I-III** либо (возможно, частично) продолжаться реакциями **IV-VI**. Необходимо вычислить энтальпии всех этих реакций и сравнить с экспериментальной величиной. Найдём энтальпии реакций **I-III** по закону Гесса:



$$\Delta H^\circ_{\text{I}} = \Delta_f H^\circ_{\text{A}} + \Delta_f H^\circ_{\text{B}} - \Delta_f H^\circ_{\text{X}} = -46.19 + 79.69 - (-150.6) = 184.1$$

кДж/моль.

Аналогично:

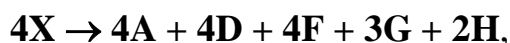


Очевидно, что они очень далеки от экспериментального значения -258 кДж/моль. Теперь найдём энтальпии всех возможных двухстадийных процессов. Динитраминовая кислота **B**, образующаяся в реакции **I**, может распадаться по реакции **V**. Уравнение суммарного процесса с учётом коэффициентов будет следующим:

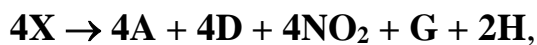


$$\Delta H^\circ_{\text{I+V}} = 115.02 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпия разложения 1 моль **X** в этом случае она составит $115/2 = 57.5$ кДж/моль. Аналогично найдём энтальпии процессов **II + VI**, **II + VII** и **III + IV**:



$$\Delta H^\circ_{\text{II+VI}} = 533.64 \text{ кДж/моль (133.41 кДж/моль на 1 моль X)}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{II+VII}} = 307.72 \text{ кДж/моль (76.93 кДж/моль на 1 моль X)}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{III+IV}} = -257.98 \text{ кДж/моль (-257.98 кДж/моль на 1 моль X).}$$

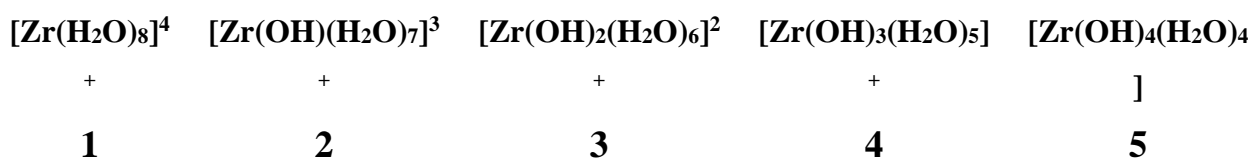
Как видно, последнее значение практически не отличается от экспериментального, в то время как все остальные реакции более эндотермичны, и никакая их комбинация не может дать экспериментального значения энтальпии разложения. Следовательно, динитрамид аммония разлагается нацело по реакциям **III** и **IV**.

Система оценивания:

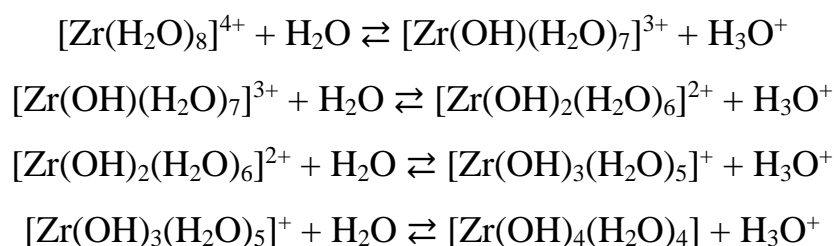
- | | |
|--|------------------|
| 1. За брутто-формулы соединений X, A–J – по 1 баллу | 10 баллов |
| 2. За верную структурную формулу – 1 балл | 1 балл |
| 3. За расчет энтальпии для каждого из возможных путей разложения, всего 7×1 балл = 7 баллов | 9 баллов |
| За доказательство существования и единственности пути разложения III + IV – 2 балла | |
| Итого: | 20 баллов |

Задача 10-6 (автор: Долженко В. Д.)

1) Цирконил-ион – это продукт гидролиза, можно предположить, что в сильно кислой среде будет преобладать $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, тогда при увеличении pH, по аналогии с катионом Al^{3+} , гидролиз будет приводить к замещению части молекул воды на гидроксо-группы в ближней координационной сфере циркония:



Последовательное превращение происходит за счёт отщепления протона от молекулы воды в ближней координационной сфере:



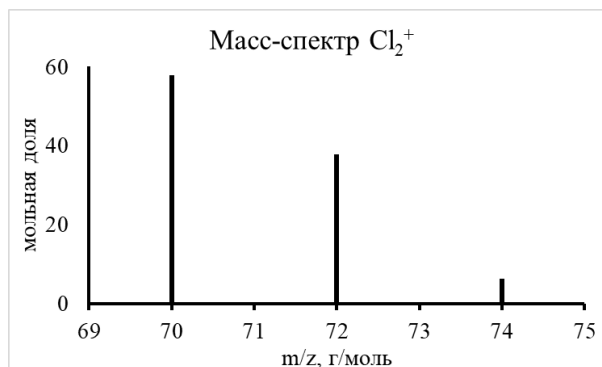
2) Средняя атомная масса хлора равна 35.453 г/моль.

$$35.453 = 34.9689 \cdot x + 36.9659 \cdot (1 - x),$$

где x – мольная доля ^{35}Cl . $\Rightarrow x = 0.7566$

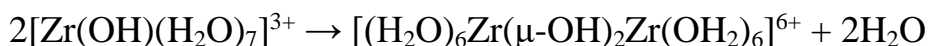
Масс-спектр иона Cl_2^+ должен содержать 3 пика, соответствующих трём типам молекул: $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

Вероятность того, что два атома ^{35}Cl попадут в 1 ион, равна $x^2 = 0.5724$, два атома ^{37}Cl – $(1 - x)^2 = 0.0592$, а вероятность нахождения двух разных атомов равна $2 \cdot (1 - x) \cdot x = 0.3683$ или $1 - 0.5724 - 0.0592 = 0.3684$. Таким образом, самым интенсивным должен быть первый пик, второй – менее интенсивный, а третий самый низкий:

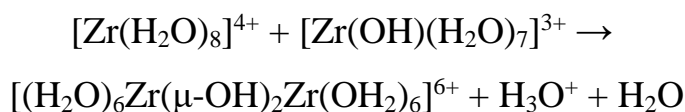


3) При увеличении концентрации частиц в растворе они могут реагировать между собой, с **образованием полиядерных комплексов** (реакции **олигомеризации**). При высоких значениях pH могут образоваться осадки гидроксидов из-за **полимеризации**.

В качестве примера подойдет любая реакция олигомеризации, т. к. в условии указано, что новая частица должна существовать в растворе:



или



4) Все элементы, которые могут присутствовать в составе **A**, кроме хлора, в основном содержат единственный изотоп. Цирконий изотопно чистый по условию задачи, т. е. частицы состоят из ^1H , ^{16}O , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{93}Zr . Наиболее распространённым изотопом хлора является более лёгкий из двух – ^{35}Cl . Удобно считать по самой маленькой массе $M(\text{A}) = 503 \cdot 2 = 1006$ г/моль для иона, содержащего только ^{35}Cl . Состав катиона **A** можно представить в виде: $[\text{Zr}_a(\text{OH})_b(\text{H}_2\text{O})_c\text{Cl}_d]^{2+}$.

$$M(A) = 93a + 17b + 18c + 35d = 1006.$$

Вероятность обнаружить только атомы ^{35}Cl в составе частицы равна $(0.7566)^d$:

d	Доля ^{35}Cl
1	0.7566
2	0.5724
3	0.4331
4	0.3277
5	0.2479
6	0.1876
7	0.1419

Судя по спектру, интенсивность первого пика меньше 20 % и больше 15 %, значит, ион содержит 6 атомов хлора.

Заряд катиона накладывает дополнительные ограничения на число анионов в частице:

$$4a - b - d = 2, \text{ т. к. } d = 6, b = 4a - 8, \text{ значит } a \geq 2.$$

В результате выражение для молярной массы A упростилось:

$$93a + 17(4a - 8) + 18c + 35 \cdot 6 = 161a + 74 + 18c = 1006$$

$$c = (932 - 161a) / 18$$

a	b	c
2	0	33.889
3	4	24.944
4	8	16
5	12	7.056
6	16	-1.889

Целое положительное значение достигается только при $a = 4$, значит



5) «Полуцелые» пики соответствуют нечётным молярным массам, которые могут возникать из-за наличия в составе молекулярного иона редких изотопов водорода и кислорода, отличающихся по массе на 1. Массы

стабильных изотопов хлора отличаются на 2 а цирконий присутствует в виде единственного изотопа по условию задачи.

Так, кислород имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , содержание которых в природной смеси составляет 99.759 %, 0.037 % и 0.204 %, соответственно, а водород – два устойчивых изотопа с содержанием 99.988 % и 0.012 %. Нечетные молярные массы могут получаться при замещении ^{16}O на ^{17}O или ^1H на ^2H . В природной смеси изотопов водорода дейтерий содержится в мизерных количествах, но т. к. в ионе А содержится большое количество атомов водорода (40 шт), вероятность, того, что один из них окажется дейтерием составляет ~0.5 %, аналогично для изотопа кислорода ^{17}O .

Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Состав частиц – по 1 баллу за каждую
Четыре уравнения гидролиза по 1 баллу | 9 баллов |
| 2. Расчет мольной доли ^{35}Cl – 2 балла
Схематичное изображение трёх пиков – 1 балл
Верное соотношение их интенсивностей – 1 балл | 4 балла |
| 3. Упоминание реакций олигомеризации или полимеризации –
1 балл
<i>Любая</i> реакция образования полиядерной частицы из
моноядерной – 2 балла | 3 балла |
| 4. Верное определение числа атомов хлора в А – 1 балл
Состав А – 2 балла | 3 балла |
| 5. Указание на редкие изотопы кислорода и/или водорода как
причину возникновения «полуцелых» пиков | 1 балла |
| | ИТОГО: 20 баллов |