

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

РЕШЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Белгород
21-28 апреля 1998 г.

*"Попадись мне, кто это придумал,
Я бы сам его здесь придушил,
Только поздно..."*

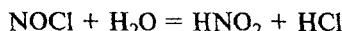
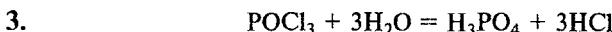
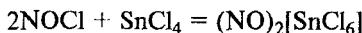
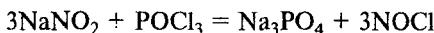
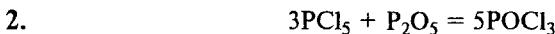
Борис Гребенщиков

9 класс

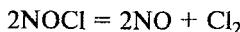
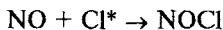
Задача 1. (автор А.И. Жиров)**1. Состав III:**

$\text{Cl} : \text{Sn} = (54,34 : 35,45) : (30,33 : 118,71) = 1,533 : 0,2555 = 6 : 1$, что соответствует аниону $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, который обычно образует прочную (антифлюоритную) решетку с однозарядными катионами.

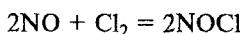
$M_r \text{K}^+ = 60 : 2 = 30$ (фосфор не может входить в состав однозарядного катиона, следовательно катион может состоять из атомов азота и кислорода). Таким катионом может быть NO^+ ($14 + 16 = 30$), тогда окрашенный газ II - NOCl (хлористый нитрозил), образующийся в результате взаимодействия нитрита натрия и оксохлорида фосфора (V) — соединение I. III — $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$.



4. NOCl интенсивно поглощает (судя по скорости фотолиза) синюю часть видимого света, соответственно будет окрашен в дополнительный цвет — красный.



5. Получить NOCl можно прямым взаимодействием оксида азота (II) и хлора, однако эту реакцию нельзя инициировать фотохимически (для образования радикалов Cl^* необходимо воздействовать ультрафиолетовым излучением, которое будет приводить к распаду NOCl), поэтому взаимодействие необходимо проводить при нагревании и с использованием катализатора (активированный уголь):

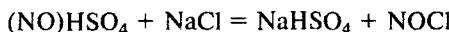


Всероссийская Олимпиада школьников по химии-1998

Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

Другой путь получения нирозилхлорида — обменные реакции с использованием доступных реагентов, содержащих нитрозил — катион: нитрозилгидросульфат:



Задача 2. (автор Ю.Н. Медведев)

1-2.

$$v_{\text{экв.}}(I) = v_{\text{экв.}}(Na_2S_2O_3) = 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-2} \text{ (моль)}$$

$$M_{\text{экв.}}(I) = m/v_{\text{экв.}} = 0,0198/4 \cdot 10^{-4} = 49,5 \text{ (г/моль)}$$

$M(I) = 49,5 \cdot z$ (где z — число принимаемых электронов)

Плохо растворимая калиевая соль, изоструктурная $KMnO_4$, видимо, содержит тетраэдрический анион и представляет собой $K_{8-n}An^{+}O_4$ с молярной массой $M(I) = (8-n) \cdot 39 + A + 4 \cdot 16 = 376 - 39n + A$.

Очевидно, что $A = 49,5 \cdot z + 39n - 376$.

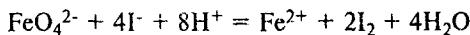
Из общих химических соображений следует, что $n = 6 + 7$, $z = 3 + 5$.

Найдем A перебором:

n	Z	3	4	5
6		6,5	56	105,5
7		45,5	95	144,5

Итак, при $z = 4$ и $n = +6$ это Fe

Соль I — K_2FeO_4



Для определения II воспользуемся расчетом по водороду.

0,269 л H_2 составляет 0,024 моль эквивалентов H_2 , столько же $v_{\text{экв.}}(B)$.

Тогда $M(B) = 1,17/0,024 \cdot z = 48,8z$

Перебор по целочисленным значениям z не дает приемлемого результата. Очевидно, что выделение водорода нестехиометрично (идут побочные реакции).

Расчет по HCl .

$$v(HCl)_{\text{исх.}} = 36,5 \cdot 0,1 / 36,5 = 0,1 \text{ (моль)}$$

$$m(p-pa) = m_{p-pa}(HCl) + m(B) - m(H_2) = 36,5 + 1,17 - 0,024 = 37,65 \text{ (г)}$$

Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

$$v(\text{HCl})_{\text{конеч.}} = 37,65 \cdot 0,058 / 36,5 = 0,06 \text{ (моль)}$$

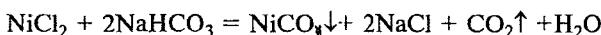
Вступило в реакцию 0,04 моль HCl.

$$v_{\text{экв.}}(B) = v_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 0,04 \text{ моль}$$

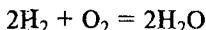
$$M(B) = 1,17 / 0,04 \cdot z = 29,25z, \text{ для } z = 2 M = 58,5 \text{ Ni}$$

По условию II — скорее всего $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$$\omega(\text{Ni}) = 59 / (119 + 18n) = 0,26, n = 6 \quad \text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$



5. Каталитический процесс на поверхности никеля:



приводит к уменьшению объема водорода. В результате реального эксперимента металлический никель выделяет не более 50-60% водорода из раствора соляной кислоты.

6. Учтем массу кислорода. Должно выделяться водорода $1,17 : 58,7 = 0,02$ моль. Практически выделилось 0,012 моль. С кислородом прореагировало $(0,02 - 0,012)$ моль водорода. Тогда $v(\text{O}_2) = 0,004$ моль или 0,128 г. $m(p - pa) = 37,65 + 0,128 = 37,77$ (г).

Задача 3. (автор Ю.Н. Медведев)

1. Закись азота N_2O (как и все другие оксиды азота) — эндотермичное соединение: соединение, которое образуется из простых веществ с поглощением теплоты. Поэтому в реакциях с участием N_2O выделяется больше теплоты по сравнению с реакциями с O_2 (т.е. дополнитель но выделяется энергия, как бы запасенная N_2O при образовании из простых веществ).



3. Один из способов:



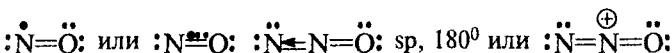
Найдем из а) энталпию образования P_2O_5 :

$$\Delta H_{\text{обр.}}(P_2O_5) = 1/2(-3956 + 10.91) = -1523 \text{ кДж/моль, тогда из б)}$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}(N_2O) = 1/5(-1523 + 1928) = +81 \text{ кДж/моль}$$

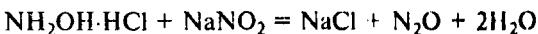
4. Меньшая прочность связей в N_2O (по сравнению с NO) и в силу этого — меньшая термическая устойчивость N_2O .

5. Строение молекул можно изобразить так:

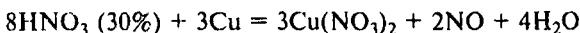
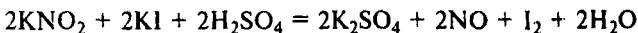


6. N_2O и CO_2 являются изоэлектронными (16 валентных электронов на молекулу) и, соответственно, имеют одинаковое строение (линейны) и близкие параметры межмолекулярного взаимодействия.

7. Для получения N_2O используются реакции сопропорционирования:

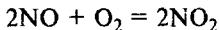


Для получения NO можно использовать реакции восстановления соединений азота более высоких степеней окисления:

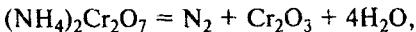
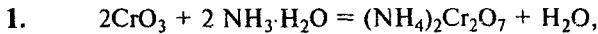


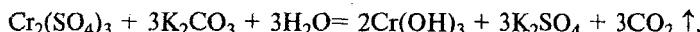
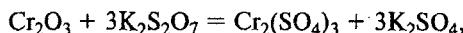
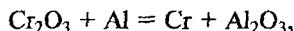
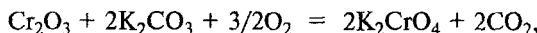
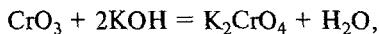
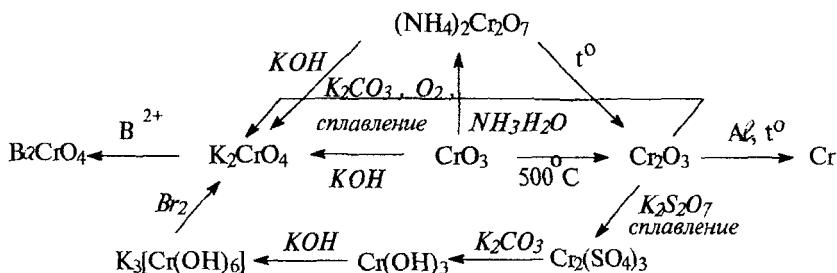
8. “Азотный наркоз” или “азотное опьянение” — физиологическое действие молекулярного азота, растворенного в крови, которое проявляется при высоком давлении (глубоководное погружение). Но даже при высоком давлении не происходит взаимодействия азота с кислородом, закись азота образоваться не может.

9. O_2 и N_2O можно различить после добавления к ним NO . В случае кислорода будет образовываться оксид азота (IV) — бурое окрашивание:



Задача 4. (автор Д.А.Бондарь)





2. Ba^{2+} и Al (алюмотермия).

Задача 5. (автор Д.А. Бондарь)

1. Из приведенных в таблице соединений А — жидкость, В и С — твердые вещества, D — газ, для которого из данных плотности можно рассчитать значение молярной массы.

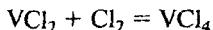
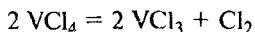
$M = \rho RT/P = 2,9 \cdot 8,31 \cdot 298/101 = 71$ (г/моль), что соответствует хлору и согласуется с приведенными в таблице данными.

Тогда А, В, С — хлориды общего состава ЭCl_x (где $x - 1, 2, 3, 4\dots$).

Э, %	26,4	32,4	41,8
Cl, %	73,6	67,6	58,2
$A_f(\mathcal{E})/x$	12,7	17,0	25,5
	1	1,34	2,01
x	4	3	2
$A_f(\mathcal{E})$	50,8	51,0	51,0

Таким образом, второй элемент — ванадий.

2. A — VCl₄; B — VCl₂; C — VCl₃; D — Cl₂.



3. Строение VCl₄ в газовой фазе — тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы хлора, а в центре — атом ванадия.
4. Cl₂ — двухатомная линейная молекула, дипольный момент равен нулю (неполярная). Тетраэдрическая молекула VCl₄, обладая полярными связями V — Cl, имеет нулевой дипольный момент.
5. Неполярный хлор будет хорошо растворяться в неполярном растворителе VCl₄. (Подобное растворяется в подобном).

Задача 6. (автор А.И. Жиров)

- 1.-2. Масса темно-красной жидкости $1,5 \cdot 3,24 = 4,86$ (г).

Количество гидроксида натрия, используемого в реакции

$$\frac{65}{1000} = 0,065 \text{ (моль)}.$$

Если бы темно-красная жидкость была бромом, то ее количество составило бы $4,86 : 159,8 = 0,0304$ (моль), т.е. щелочи достаточно для протекания реакции:



$$v(\text{NaBrO}_3) = 1/3 v(\text{Br}_2) = 0,0101 \text{ (моль)},$$

$$m(\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2) = 393 \cdot 0,0101/2 = 1,99 \text{ (г)}$$

$$v(\text{NaBr}) = 5/3 v(\text{Br}_2) = 0,0507 \text{ (моль)}, m(\text{AgBr}) = 187,8 \cdot 0,0507 = 9,52 \text{ (г)}.$$

Полученные значения не согласуются с условием задачи, кроме того растворение части осадка (приблизительно половины) в аммиаке, говорит о том, что при добавлении нитрата серебра выпадают в осадок две соли серебра. Из галогенидов серебра в аммиачный раствор переходит хлорид, а иодид серебра, имеющий меньшую растворимость, не растворяется.

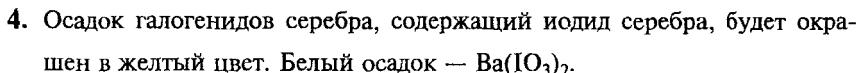
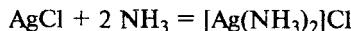
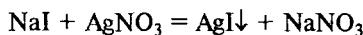
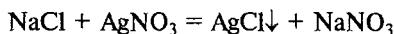
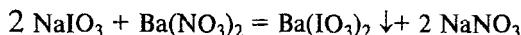
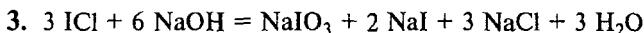
$$v(\text{AgCl}) = 4,3/143,3 = 0,03 \text{ (моль)}$$

$$v(\text{AgI}) = 4,695/234,8 = 0,02 \text{ (моль)}$$

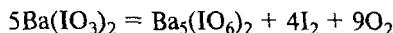
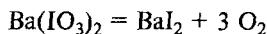
Количество бариевой соли $v(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 2,436/487,1 = 0,05 \text{ (моль)}.$

Тогда в исходном соединении были иод и хлор в соотношении $(0,02 + 2 \cdot 0,005) : 0,03 = 0,03 : 0,03 = 1 : 1$, т.е. исходное соединение — ICl ($v = 4,86/162 = 0,03 \text{ моль}$).

Монохлорид иода ICl и трихлорид иода ICl_3 были получены еще в 1814 г. Гей-Люссаком и Деви. Бром был открыт Баларом в 1826 г. Существует легенда, что Гей-Люссак, впервые выделив бром за несколько лет до его открытия Баларом, поместил его среди своих реактивов, подписав его “ ICl ”. Эти вещества действительно внешне чрезвычайно похожи: они имеют практически равные межатомные расстояния в молекулах, поэтому обладают близкими параметрами межмолекулярного взаимодействия (хотя ICl имеет небольшой дипольный момент и вклад диполь-дипольного взаимодействия приводит к более высоким значениям температуры плавления: для β -модификации ICl $t_{\text{пл.}} = 13,9^\circ \text{C}$, у брома эта величина $-7,3^\circ \text{C}$).



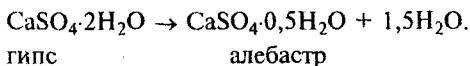
Термическое разложение иодата бария, как и хлората калия (бертолетовой соли), может приводить к образованию периодата, так и распаду на кислород и иодид:



10 класс

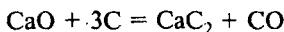
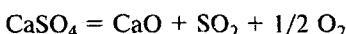
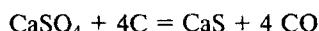
Задача 1. (автор А.А. Сибиркин)

1. Из карьера добывали гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В продовольственном магазине Смекалкин покупал муку (или крахмал).
 2. Смекалкин обжигал гипс до альбастра:

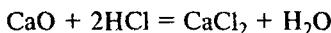
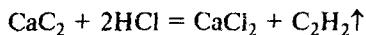
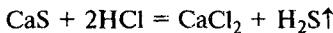


Далее алебастр смешивался с мукою, и полученная смесь предлагалась грызунам. Мыши и крысы узнавали муку и принимали её внутрь вместе с алебастром, а алебастр довольно скоро затвердевал в пищеводе или желудке животных. Непроходимость желудочного тракта являлась причиной смерти грызунов.

3. Тужилкин не знал тонкостей обжига гипса. При температуре 128 °C гипс превращается в алебастр, который быстро схватывается с водой и затвердевает. При температуре 163 °C происходит отщепление всей оставшейся воды и получается CaSO_4 , который не имеет такой способности. По-видимому, Тужилкин перестарался, проводя обжиг гипса при слишком высокой температуре.
 4. При нагревании мука или крахмал обугливаются, после чего происходит восстановление CaSO_4 углем. Протекают реакции:



В смеси твердых веществ присутствуют уголь, сульфид, карбид и оксид кальция. При растворении в соляной кислоте протекают реакции:



Нерастворимый остаток — уголь. Его масса 1,44 г.

Количество вещества хлорида кальция:

$$v_{\text{CaCl}_2} = \frac{19,98 \text{ г}}{(40 + 71) \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,18 \text{ моль} = v_{\text{CaS}} + v_{\text{CaC}_2} + v_{\text{CaO}}$$

Количество вещества газообразных продуктов:

$$v = \frac{3,548 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,16 \text{ моль} = v_{\text{CaS}} + v_{\text{CaC}_2}$$

Следовательно, $v_{\text{CaO}} = 0,18 \text{ моль} - 0,16 \text{ моль} = 0,02 \text{ моль}$,

и $m_{\text{CaO}} = 0,02 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 1,12 \text{ г}$.

Обозначим x молярную долю H_2S в смеси. Тогда, по определению молярной массы смеси

$$34x + (1-x) \cdot 26 = 29 \cdot 1,000$$

$$x = \frac{29 - 26}{34 - 26} = \frac{3}{8}$$

$$v_{\text{H}_2\text{S}} = 0,16 \text{ моль} \cdot \frac{3}{8} = 0,06 \text{ моль} = v_{\text{CaS}}$$

$$v_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,16 \text{ моль} - 0,06 \text{ моль} = 0,10 \text{ моль} = v_{\text{CaC}_2}$$

$$m_{\text{CaS}} = 0,06 \text{ моль} \cdot 72 \text{ г/моль} = 4,32 \text{ г},$$

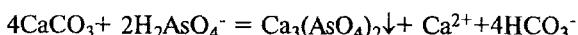
$$m_{\text{CaC}_2} = 0,10 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 6,40 \text{ г}.$$

Расчет массовых долей веществ:

$m_{\Sigma} =$	1,44 +	1,12 +	4,32 +	6,40	= 13,28 г
	C	CaO	CaS	CaC ₂	
ω	10,8%	8,4%	32,6%	48,2%	

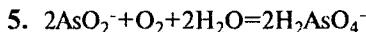
Задача 2. (автор Д.М. Жилин)

1. NaAsO_2 , Na_3AsO_3 , $\text{Na}[\text{As}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{As}(\text{OH})_6]$, различные полиарсениты.
2. AsO_2^- , т.к. AsO_3^{3-} существует только в щелочной среде. В нейтральной среде (а именно такова среда питьевой воды) этот ион гидролизуется с последующей потерей H_2O .
3. Эти соединения должны быть достаточно сильными окислителями, устойчивыми в твердом состоянии. Желательно, чтобы они легко разлагались в воде, хотя бы при кипячении. Совсем хорошо, если они будут связывать мышьякодержащие продукты реакции в нерастворимое соединение. Лучше всего этим критериям удовлетворяет хлорная известь $\text{CaOCl}_2 \cdot x \text{CaCO}_3$:

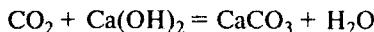


Возможно использовать NaClO_2 .

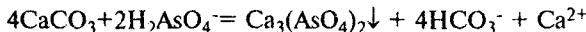
4. Таблетки нужно добавлять в воду за некоторое время до ее употребления. После этого воду желательно прокипятить и отстоять.



6. Арсенаты образуют нерастворимые соединения с солями кальция. Поэтому можно предложить использовать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с последующей прокачкой воздуха для нейтрализации остатков щелочи.



Можно также предложить использовать известняк (дешевле, хотя и не так эффективно):



Задача 3. (автор Ю.Н. Медведев)

1. $3\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{CaCO}_3 \downarrow + 3\text{NaCl} + 3\text{NaOCl} + 2\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O}$

В растворе — NaCl , NaOCl , NaOH , часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и избыток соды.

Активный компонент — NaOCl .

При хранении: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$



2. Получается “Лабарракова вода” — раствор гипохлорита натрия. Лабаррак в 1820 г. получал белильный раствор, пропуская хлор в раствор соды.

3. Водный раствор гипохлорита калия. Впервые промышленный способ его приготовления использован К.Бертолле в 1792 г. в г. Жавелле близ Парижа (пропускание хлора в раствор поташа). Реакция:



4. $\omega = \frac{m(\text{NaOCl})}{m(p-p_a)}$.

Пусть 1 фунт содержит Z граммов, тогда:

$$v(\text{хл. изв.}) = (0,5 \cdot Z \text{ г}) / 545 \text{ г/моль} = 9,17 \cdot 10^{-4} \cdot Z \text{ (моль)}$$

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (1 \cdot Z) / 106 \text{ г/моль} = 9,4 \cdot 10^{-4} \cdot Z \text{ (моль)} — \text{избыток}$$

$$v(\text{NaOCl}) = 3v(\text{хл. изв.}) = 27,51 \cdot 10^{-4} \cdot Z \text{ (моль)}$$

$$m(\text{NaOCl}) = 27,51 \cdot 10^{-4} \cdot Z \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 2049 \cdot 10^{-4} \cdot Z = 0,2 \cdot Z \text{ (г)}$$

Всероссийская Олимпиада школьников по химии-1998

Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

$$m(p-pa) = m(H_2O) + m(Na_2CO_3) + m(хл.изв.) - m(CaCO_3) - m(Ca(OH)_2)$$

$$m(p-pa) = 3,9 \cdot Z + 1 \cdot Z + 0,5 \cdot Z - 49,17 \cdot 10^{-4} \cdot Z \cdot 100 \text{г/моль} - 9,17 \cdot 10^{-4} \cdot Z \cdot 74 \text{г/моль} =$$

$$= 3,9 \cdot Z + Z + 0,5 \cdot Z - 0,37 \cdot Z - 0,068 \cdot Z = 4,96 \cdot Z \approx 5 \cdot Z$$

$$\omega(NaOCl) = 0,2/5 = 0,04 (4\%)$$

5. Пусть $m(Cl_2) = a$ (г), $m(хл. изв.) = b$ (г),

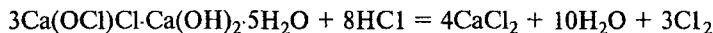
$$V(Cl_2) = \frac{a}{71} \cdot 22,4 = 0,32 \cdot a \text{ (л)}$$

содержание “активного хлора” = $(a/b) \cdot 100\%$ (в %)

содержание “активного хлора” = $(0,32 \cdot a/b) \cdot 1000$ (в ‰)

Легко видеть, что 1% = $3,2\text{‰}$ или $1\text{‰} = 0,31\%$.

Оценим содержание “активного хлора” в белильной извести:

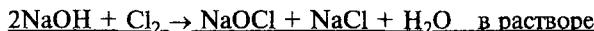


$$545 \text{ г/моль} \qquad \qquad \qquad 71 \text{ г/моль}$$

$$\% = m(Cl_2) \cdot 100\% / m(хл. изв.) = 3 \cdot 71 \cdot 100 / 545 = 39,1\%$$

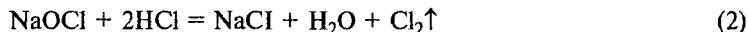
$$\text{‰} = 1000 \cdot 3,22,4 / 545 = 123,3\%$$

6. Электролиз: $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow$ на электродах



Условия: без диафрагмы

Выделение “активного хлора”:



$$\text{По условию: } m(Cl_2) / m(\text{раств.}) = 0,01$$

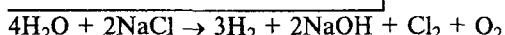
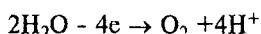
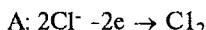
$$\text{Пусть } m_{\text{исх. р-па}} = 1 \text{ кг, тогда } v(NaCl)_{\text{исх.}} = 1000 \cdot 0,1 / 58,5 = 1,71 \text{ моль}$$

Подверглись электролизу a моль $NaCl$, выделилось водорода a моль или $2a$ г, следовательно, по уравнению (1) и (2)

$$0,01 = 71 \cdot a / (1000 - 2a), \text{ и } a = 0,14 \text{ моль}$$

Подверглись электролизу $0,14 \cdot 100\% / 1,71 = 8,2\%$ соли

В более разбавленных растворах: K: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$



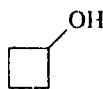
3

1

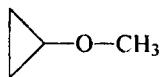
Задача 4. (автор С.С. Чуранов)

1. Общая формула этих соединений $C_xH_{2x}O$ отличается от общей формулы производных насыщенных углеводородов $C_xH_{2x+2}O$ (спирты и простые эфиры) на два атома Н. Потеря двух атомов водорода соответствует или появлению в структуре молекул двойной связи $C=C$ или $C=O$ или образованию насыщенного карбо- или гетероцикла. Поэтому соединения с молекулярной формулой C_4H_8O могут принадлежать к девяти классам органических веществ:

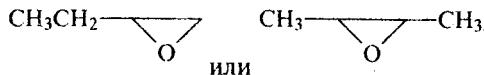
- 1) альдегиды, например, $C_3H_7-CH=O$,
- 2) кетоны — $CH_3-CO-C_2H_5$,
- 3) ненасыщенные спирты (алкенолы) — $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$.
- 4) простые эфиры алkenолов (алкоксиалкены), например,
 $CH_2=CH-CH_2-O-CH_3$ или $CH_2=CH-O-C_2H_5$,
- 5) гидроксипроизводные циклоалканов (циклоалканолы), например,



- 6) простые эфиры циклоалканолов (алкоксициклоалканы), например,



- 7) эпоксиды (трехчленные гетероциклы, альфа-окиси, оксираны)



- 8) четырехчленные гетероциклы (оксетаны), например, $CH_3-\text{cyclic four-membered ring}-O$



- 9) пятичленный гетероцикл (оксолан, тетрагидрофуран)



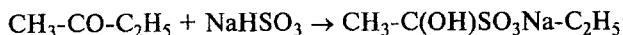
2. Для различения при одновременном присутствии в смеси целесообразно выбирать соединения различных классов, которые заметно отличаются по своим реакциям. Оптимальный выбор — альдегид, кетон и в качестве третьего класса — алкоксиалкен, для которых легко предложить избирательные реакции:



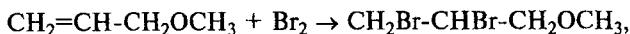
Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

(выпадение осадка металлического серебра — реакция серебряного зеркала — специфична для альдегидов). Органические вещества (кетон и третье соединение) могут быть отделены от водного раствора образовавшейся соли экстракцией эфиром. После удаления эфира отгонкой в смеси остаются кетон и третье выбранное вещество. Присутствие кетона может быть обнаружено с помощью образования кристаллического бисульфитного производного



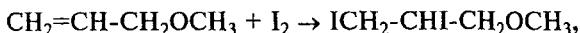
Осадок отделяют фильтрованием, а в остающемся водном растворе доказывают наличие третьего изомерного соединения. Если в качестве третьего вещества был выбран непредельный спирт или простой эфир, то теперь они могут быть обнаружены по обесцвечиванию бромной воды или раствора KMnO_4



(Заметим, что определение непредельного соединения в исходной смеси с помощью этих реакций невозможно, т.к. как бромная вода, так и раствор KMnO_4 будут реагировать с альдегидом и с кетоном — кетон устойчив к действию нейтрального раствора KMnO_4 , но в присутствии щелочи, образующейся при окислении непредельного соединения, будет также легко окисляться. Не удастся обнаружить и непредельное соединение, если для обнаружения кетона воспользоваться иодоформной реакцией



поскольку при ее проведении прореагирует и непредельное соединение

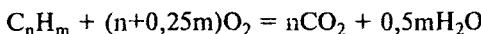


а образующееся галогенопроизводное простого эфира смешается с йодоформом (возможно, растворит его), и доказать, что исходная смесь содержала еще и непредельный эфир, будет достаточно трудно).

Обдумывая предложенный Вами состав смеси, подумайте — а не реагировали ли с выбранными реагентами одновременно несколько соединений, и удалось ли Вам однозначно доказать присутствие всех трех веществ в смеси...

Задача 5. (автор С.С. Чурнов)

1. Поскольку $n/n_0 = pV\text{RT}_0/p_0V_0\text{RT}_1 = VT_0/V_0T = 1,092 \cdot (273/298) = 1$, то при охлаждении газовой смеси конденсации паров какого либо из углеводородов не происходит, то есть углеводороды газообразны при 0 °C. Сгорание углеводородов происходит по уравнению



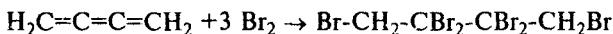
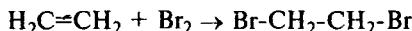
Для газообразных веществ (пары воды) смесь исходных веществ будет иметь объем $1 + n + 0,25m = n + 0,5m$, равный объему продуктов сгорания для любого углеводорода общей формулы C_nH_4 , причем газообразность углеводородов дает $n = 1:4$.

Из изменения объема после конденсации паров воды

$$n/(n+2) = 0,6 \text{ или } 2/(n+2) = 0,4$$

следует $n = 3$. Смесь не содержит предельного углеводорода CH_4 (она полностью поглощается бромной водой). Среднее значение числа атомов углерода $n = 3$ для смеси трех веществ может быть получено только при одновременном присутствии 3 углеводородов состава C_2H_4 (этилен), C_3H_4 (аллен или метилацетилен) и C_4H_4 (винилацетилен или бутатриен).

В состав этой смеси не входят углеводороды с терминальной (концевой) связью $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (пропин и винилацетилен), которые должны были дать металлическое производное с комплексным соединением серебра. Следовательно, смесь содержит этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, аллен $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ и бутатриен $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, которые реагируют с бромом по уравнениям



Если 1 моль смеси содержит x молей этилена ($M=28$), y молей пропадиена (аллена) ($M=40$) и z молей бутатриена ($M=52$), то из величины M смеси и количества прореагировавшего брома получаем систему трех алгебраических уравнений

$$x + y + z = 1,$$

$$28x + 40y + 52z = 40,$$

$$x + 2y + 3z = 2,$$

$$\text{откуда } x = 0,25, y = 0,5, z = 0,25.$$

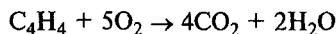
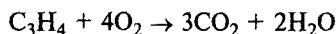
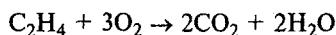
Следовательно, в состав смеси входило 25% этилена, 50% аллена, и 25% бутатриена.

Молекулы этилена имеют плоскую форму. Может существовать два типа структурно изомерных дизамещенных производных этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}_2$ и $\text{HXC}=\text{CHX}$, которые могут существовать в форме цис- и транс-изомеров.

Молекула аллена имеет центральный атом углерода в sp^2 -валентном состоянии. Три атома углерода находятся на одной прямой, а концевые атомы водорода расположены в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях, то есть в целом молекула имеет форму вытянутого по оси тетраэдра. Может существовать два структурно изомерных типа молекул дизамещенных алленов $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CX}_2$ и $\text{HXC}=\text{C}=\text{CHX}$, причем 1,3-дизамещенные производные будут существовать в форме пространственных (зеркальных) антиподов.

Молекула бутатриена, подобно молекуле этилена, является плоской. Все 4 атома углерода (концевые в sp^2 -гибридизации и центральные в sp -гибридизации) расположены на одной прямой. Существует два структурно изомерных типа молекул дизамещенных бутатриенов $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CX}_2$ и $\text{HXC}=\text{C}=\text{CHX}$, причем 1,4-дизамещенные будут существовать β формах цис- и транс-изомеров.

Сгорание этих углеводородов происходит по уравнениям



На сгорание 0,25 моль C_2H_4 требуется 0,75 моль O_2 , на сгорание 0,5 моль C_3H_4 необходимо 2 моль O_2 , на сгорание 0,25 моль C_4H_4 расходуется 1,25 моль O_2 . Для полного сгорания 1 моль исходной смеси следует взять 4 моль O_2 . Общее количество веществ — 5 моль и объемные доли компонентов смеси, (равные мольным долям), равны $\text{C}_2\text{H}_4 — 5\%$, $\text{C}_3\text{H}_4 — 10\%$, $\text{C}_4\text{H}_4 — 5\%$, $\text{O}_2 — 80\%$.

Задача 6. (автор Д.М. Жилин)

1. Найдем брутто-формулы упомянутых соединений.

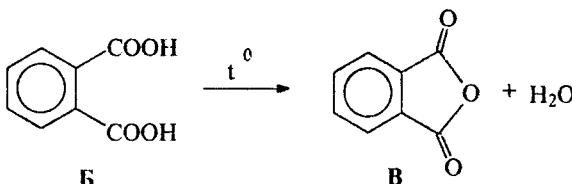
Соединение Г, Д и Е кроме всего прочего содержит 100%-49,5%-3.09%-14.4% = 33% кислорода.

$$\text{C:H:N:O} = \frac{49,5}{12} : 3,09 : \frac{14,4}{14} : \frac{33}{16} = 4,12 : 3,09 : 1,03 : 2,06 = 4:3:1:2$$

Кислота Б содержит 100%-58,5%-3,66% = 37,8% кислорода.

$$\text{C:H:O} = \frac{58,5}{12} : 3,66 : \frac{37,8}{16} = 4,875 : 3,66 : 2,36 = 4:3:2$$

Судя по большой степени ненасыщенности, с одной стороны и устойчивости к кислому раствору бихромата калия, с другой стороны, кислота Б должна быть ароматической и не содержащей алкильных заместителей. Под имеющейся брутто-формулой подходит одна из бензодикарбоновых кислот $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Из них только фталевая более или менее легко теряет воду при нагревании:

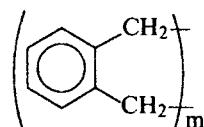


Поскольку при обработке соединения А углекислый газ не выделяется,

А состоит из нескольких фрагментов  , и при том только из них,

ибо любые другие фрагменты окислились бы кислым раствором бихромата с выделением CO_2 или дали бы примесь к фталевой кислоте при окислении А. Брутто-формуле C_nH_n отвечают соединения формулы, приведенной справа. Из брутто-формул следует, что нитропроизводные имеют формулу $(\text{C}_8\text{H}_6(\text{NO}_2)_2)_m$. Чтобы таких нитропроизводных было 3, должно быть $m=3$.

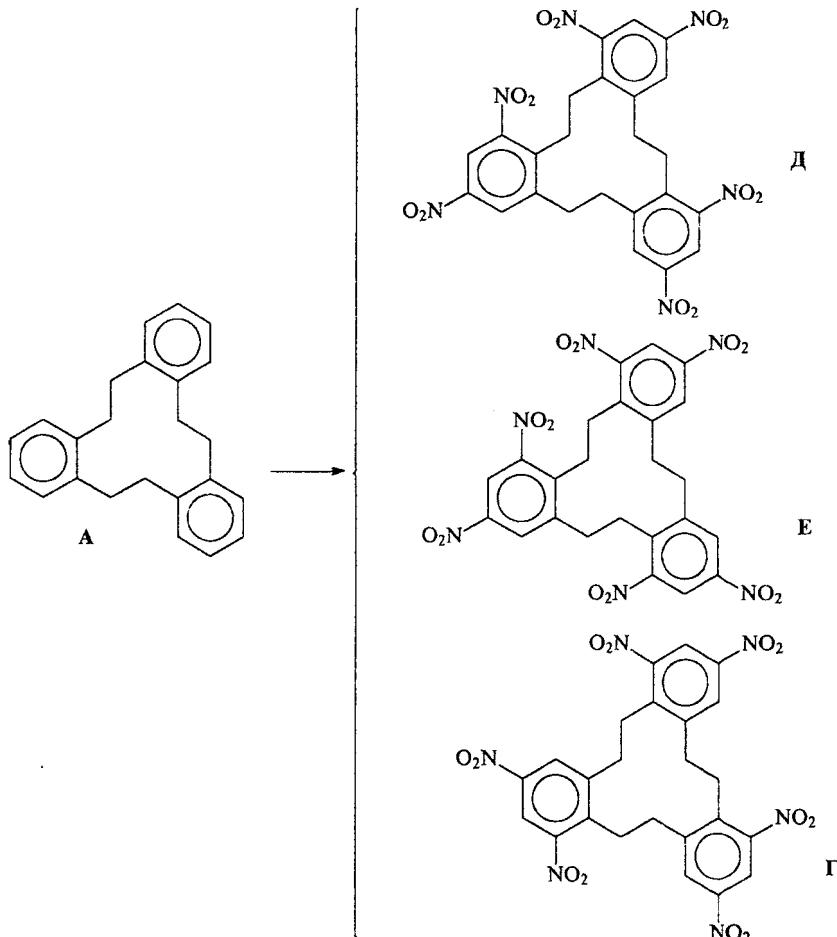
Поскольку мета-ориентирующее влияние нитрогруппы гораздо более сильно, чем орто-пара-ориентирующее влияние алкильной группы, введение в кольцо одной нитрогруппы направит вторую в мета-



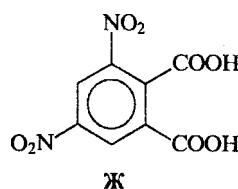
Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

положение к ней. А поскольку введение нитрогруппы в одно бензольное кольцо практически не влияет на ее введение в другие кольца, соотношение полученных веществ будет 1:1:1.



При окислении любого из гексанитрофталевидных образуется 2,4-динитрофталевая кислота Ж



11 класс

Задача 1 (автор С.С. Чуранов)

1. А является органическим веществом, В — галогенопроизводным. Если В содержит 1 атом иода, то молярная масса иодпроизводного C_xH_yI равна $M=127/0,852=149$, и можно составить неопределенное уравнение для ее вычисления:

$$M = 12x + y + 127 = 149$$

При решении этого уравнения получаем $12x+y=22$.

В целых числах x и y уравнение химически осмыслиенного решения не имеет (дает формулу CH_{10}).

Для дииодпроизводного уравнение $12x+y+254=298$ дает выражение $12x+y=44$ ($x=3$, $y=8$) и формулу $C_3H_8I_2$. Такого вещества существовать не может, но результат объясним, если В представляет собой смесь CH_3I и C_2H_5I . Эти данные согласуются с составом жидкости С.

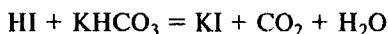
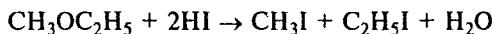
$C:H=\frac{1,314}{44}:\frac{0,897}{9}=3:10$, жидкость С содержит кислород, т.к. сумма

масс углерода и водорода в продуктах сгорания меньше массы взятой навески, а помимо углерода и водорода в состав продуктов сгорания входит только кислород. С учетом разности масс, приходящейся на кислород, соотношение числа атомов $C:H:O=3:10:2$ удовлетворяет эквимолярной смеси $CH_3OH+C_2H_5OH$.

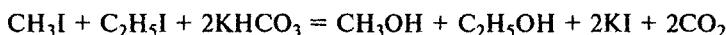
Материальный баланс первой реакции

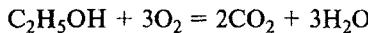
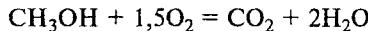


позволяет предположить для А формулу C_3H_8O и строение метилэтилового эфира, который при нагревании с избытком HI дал смесь алкилгалогенидов, а затем при их гидролизе — смесь спиртов:

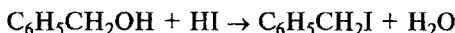


или для эквимолярной смеси галогенопроизводных:

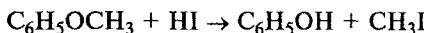




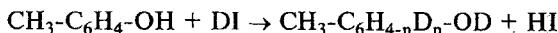
2. Изомерами ароматических соединений состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ являются бензиловый спирт, метиловый эфир фенола (анизол) и изомерные (о-, м-, п-) крезолы (метилфенолы), которые при нагревании с иодоводородной кислотой подвергаются следующим превращениям:



(возможно также алкилирование с образованием бензилбензиловых спиртов ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{CH}_2\text{OH}$ и иодпроизводных),

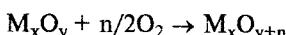


(замена группы OH в феноле в отличие от спиртов не происходит, реакция используется как количественный метод определения групп $\text{CH}_3\text{O}-$ в ароматических производных), у метилфенолов возможен обмен атомами водорода (может быть обнаружен при использовании меченой кислоты DI, но с обычной кислотой никаких изменений наблюдаться не будет)



Задача 2. (автор А.А. Зайцев)

1. 1) Вещество A — соль переходного элемента (это можно предположить из-за наличия слабой окраски). При добавлении водного раствора аммиака выпадает осадок гидроксида, который на воздухе легко окисляется (осадок растворяется, если катион образует аммиачные комплексы). Вещество, полученное после прокаливания осадка в токе азота — оксид. При прокаливании осадка в токе кислорода также образуется оксид, в котором металл находится в более высокой степени окисления. Исходя из бледно-розовой окраски, можно предположить, что A — соль марганца (не подходит, например, кобальт, т.к. гидроксид кобальта (II) обладает розовой или синей окраской в зависимости от модификации). С водным раствором аммиака образуется легко окисляющийся на воздухе $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Докажем расчетом, что это марганец:



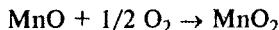
Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

$$m(M_xO_y) = 12,8 \text{ г}; m(M_xO_{y+n}) = 15,7 \text{ г}; m(O_2) = 15,7 - 12,8 = 2,9 \text{ г.}$$

$$M_{(M_xO_y)} / 12,8 = 16n / 2,9; M_{(M_xO_y)} = 70,62n \approx 71n$$

При $n=1$ подходит MnO



Молярная масса соли A равна: $M_A = m_A / n_A$; $n_A = 2n_{MnO}$;
 $n_{MnO} = 0,128 \cdot m_A / M_{MnO}$; $M_A = 71 / 2 \cdot 0,128 = 277 \text{ г/моль.}$

Не будем исключать возможность кристаллогидратов и проверим возможные варианты для растворимых солей марганца:

Вещество	Количество кристаллизационной воды на 1 моль вещества
MnF_2	10,22
$MnCl_2$	8,39
$MnBr_2$	3,44
MnI_2	—
$MnSO_4$	7
$Mn(NO_3)_2$	5,44
$Mn(HCOO)_2$	7,33
$Mn(CH_3COO)_2$	5,78

В случае MnI_2 его молярная масса > 277 г/моль. Таким образом, наиболее вероятный вариант $MnSO_4 \cdot 7H_2O$.

- 2) Определим формулу газа, образовавшегося в результате разложения вещества B:

$$pV = nRT; \quad M = mRT/pV = \rho RT/p$$

$$M = \frac{1,55 \cdot 8,314 \cdot (273 + 20)}{745 \cdot 101325 / 760} = 0,038 \text{ кг/моль} = 38 \text{ г/моль, что соответствует } F_2$$

вует F_2

Определим состав B:

$$n(MnSO_4 \cdot 7H_2O) = 1,50 / 277 = 5,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_B = 1/2n(MnSO_4 \cdot 7H_2O) = 2,71 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M_B = 0,67 / 2,71 \cdot 10^{-3} = 247 \text{ г/моль}$$

Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

В имеет формулу $\mathcal{E}_x\text{MnF}_y$ и, полагая, что степень окисления марганца в реакции не изменилась, $y > 4$ (вероятнее всего 5 или 6), $x=1$ (при $y=5$ Э — щелочной металл, при $y=6$ Э — щелочноземельный металл) или $x=2$ (при $y=6$ Э — щелочной металл).

Для $y = 5$ ни один из вариантов не подходит.

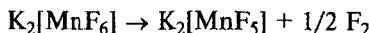
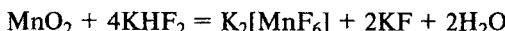
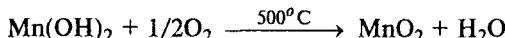
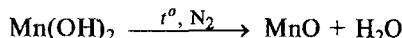
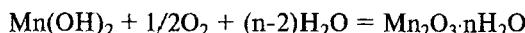
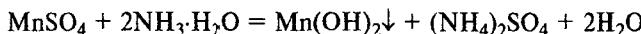
Для $y = 6$ и $x = 2 A_r(\mathcal{E}) = 39$ — подходит калий, т.е. В — $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$.

Тогда Б — кислая фторсодержащая соль калия, например KHF_2 , KH_2F_3 и др.

$$3) n(\text{F}_2) = \frac{\frac{745 \cdot 101325}{760} \cdot 33,26 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot (273 + 20)} = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{K}_2[\text{MnF}_6]) = 2,71 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$n(\text{K}_2[\text{MnF}_6])/n(\text{F}_2) = 2$, т.е. 1 моль $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ выделяет 1/2 моль F_2 , а сухой остаток представляет собой $\text{K}_2[\text{MnF}_5]$.



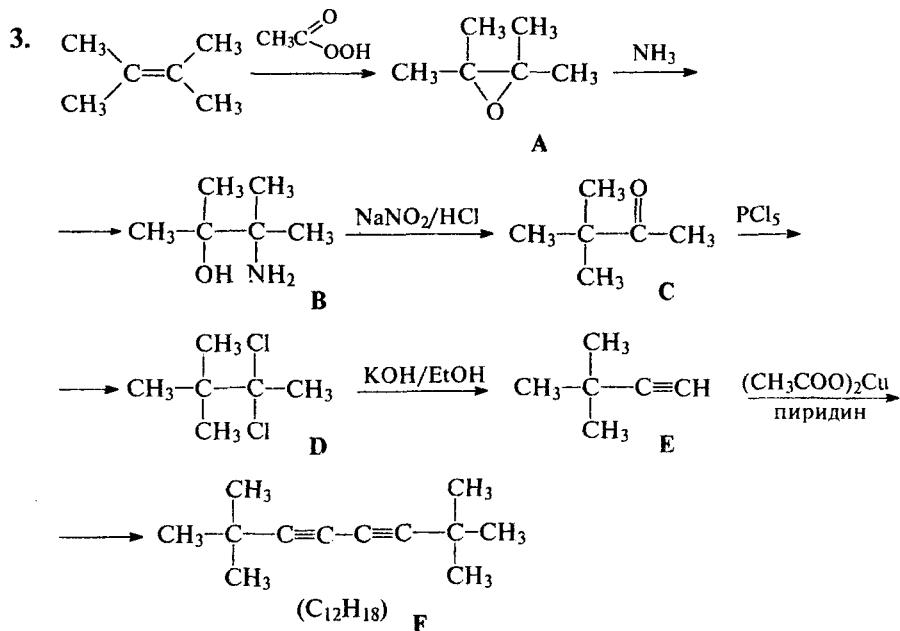
2. Например, CoF_3 , NiF_3 , MnF_4 , AgF_5 , AuF_5 .

Фтор в промышленности получают электролизом KHF_2 в жидком HF.

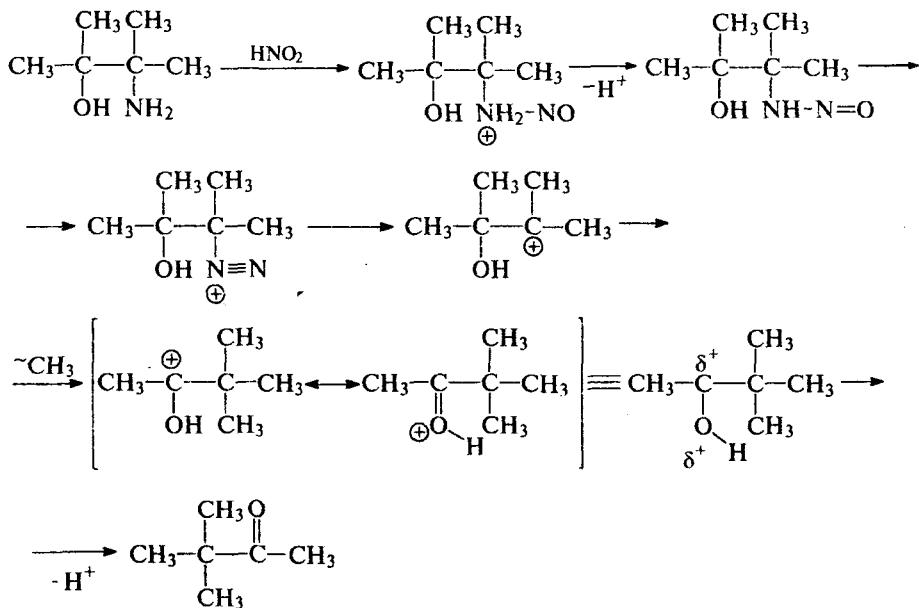
3. Пиролюзит.

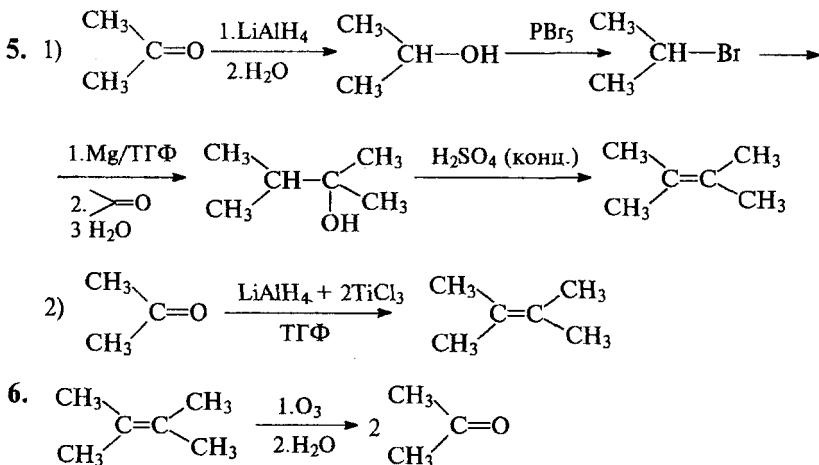
Задача 3. (авторы И.Г. Рябинкин, С.В. Дружинин)

- Гомологами называются вещества подобного строения, отличающиеся на одну или несколько групп CH_2 .
- Из гомологов этилена один сигнал в спектре ПМР имеют только тетраметилэтилен и тетра-*трет*-бутилэтилен. Последний до настоящего времени не описан в литературе, поэтому исходный алкан — тетраметилэтилен.



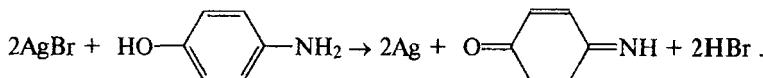
4. Пинаколиновая перегруппировка:



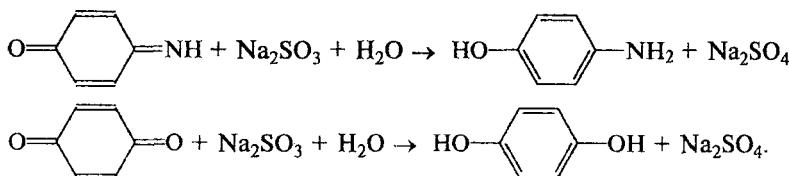


Задача 4 (авторы С.С. Чуранов, М.Ю. Скрипкин)

1. Проявляющее вещество восстанавливает серебро в активных центрах, подвергшихся воздействию света



Карбонаты натрия или калия необходимы для создания щелочной среды (для активации проявляющего вещества вследствие обратимого образования фенолятов, более сильного восстановителя, чем сам аминофенол, нейтрализации образующейся кислоты и частичного гидролиза продукта окисления — хинонимина в хинон). Сульфиты используются как консерванты, предупреждающие окисление проявляющего вещества кислородом и частично регенерирующие его за счет восстановления хинонимина или хиона в исходный аминофенол или гидрохинон:

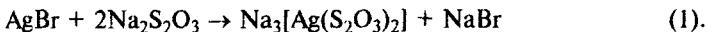


Бромиды натрия (калия) вводят для уменьшения образования “вуали” — образования серебра за счет восстановления бромида се-

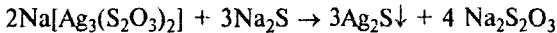
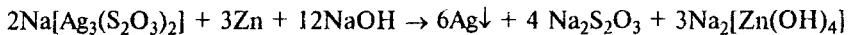
Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

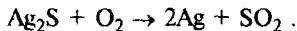
ребра на фотоматериалах, не подвергшихся действию света. В процессе фиксирования происходит удаление невосстановленного бромида серебра за счет образования растворимого в воде тиосульфатного комплекса (“типосульфит фотографический” — устаревшее название кристаллогидрата тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



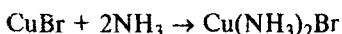
2. Для выделения металлического серебра из фильмокопий, позитивов или негативов достаточно сжечь органическую основу (ацетилцеллюлозу или бумагу) и собрать остающийся металл. Соединения серебра содержатся в отработанных фиксажных растворах. Для выделения из них серебра можно разрушить тиосульфатные комплексы с помощью восстановления серебра цинковой пылью или действием раствора сульфида натрия



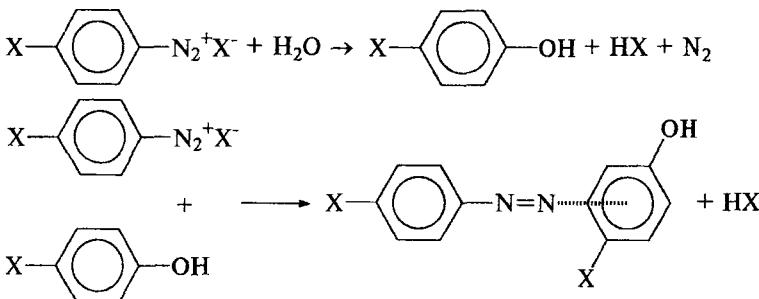
Цинк удаляется из смеси с серебром соляной кислотой, а сульфид серебра подвергают прокаливанию на воздухе



3. Цветные фильмокопии и фотоснимки, в отличие от черно-белых, не содержат серебра. При обработке цветных фотоматериалов проводят обычное проявления скрытого изображения, затем действием интенсивного света (засвечивание) вызывают превращения органических соединений, введенных в состав пленки или бумаги. Для удаления металлического серебра с полученного негатива или позитива его превращают в галогенид (действием окислителя, например, красной кровянной соли), и все соединения серебра удаляют раствором фиксажа, откуда его и регенерируют.
4. Восстановление светочувствительных галогенидов меди (I) может быть проведено аналогично восстановлению галогенидов серебра, а для удаления невосстановленных соединений меди (I) можно воспользоваться реакцией комплексообразования, например, с аммиаком



5. Для изготовления фотокопий чертежей, например, используются процессы “фототипии” с использованием диазосоединений. Эти процессы можно схематически (очень упрощенно) изобразить следующими уравнениями:



Образующийся при фотораспаде соли диазония фенол вступает в азосочетание с неразложившейся солью диазония и дает окрашенное азосоединение, избыток соли диазония удаляется при промывании.

6. При полном растворении бромида серебра в растворе тиосульфата натрия по уравнению реакции (1) концентрация бромид-ионов в растворе становится равной концентрации комплексных ионов, содержащих серебро

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \quad (2)$$

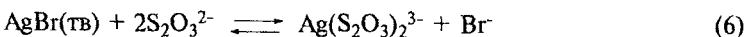
Из выражения для произведения растворимости $\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ следует $[\text{Ag}^+] = \text{ПР} / [\text{Br}^-]$ (3)

Из выражения для константы образования комплексного соединения

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \quad (4)$$

$$\text{следует } [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{K[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \quad (5)$$

Концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ равны, и для реакции



получаем из выражений (3) и (5)

$$\frac{\text{ПР}}{[\text{Br}^-]} = \frac{\left[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \right]}{\text{K} \cdot \left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right]}, \text{ или}$$

$$\text{ПР} \cdot \text{К} = \frac{\left[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \right] \left[\text{Br}^- \right]}{\left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right]} \quad (7)$$

Но по уравнению реакции (6) концентрации ионов Br^- и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ равны, поэтому выражение (7) принимает вид

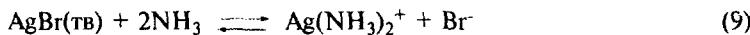
$$\frac{\left[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \right]}{\left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right]} = \text{ПР} \cdot \text{К} \quad (8)$$

Если был взят 1 л 1М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, содержащий 1 моль соли, и растворилось x моль AgBr , то в реакцию вступило $2x$ моль соли и ее концентрация в растворе составит $(1 - 2x)\text{M}$. После подстановки численных значений ПР, К и концентрации раствора в выражение (8)

$$x^2 / (1 - 2x)^2 = 5 \cdot 10^{-13} \cdot 2,9 \cdot 10^{13} = 14,5$$

Решение полученного квадратного уравнения $13,5x^2 - 29x + 14,5 = 0$ дает $x(1) = 0,58$ и $x(2) = 0,44$. Значение $x(1)$ не может быть принято для решения задачи, т.к. $1 - 2 \cdot 0,58 < 0$. Следовательно, в раствор переходит 0,44 моль AgBr ($M=188$), содержащих $0,44 \cdot 108 = 47,5$ г Ag.

Образование аммиачного комплекса серебра происходит по уравнению:



аналогичному уравнению (6) и для него будет справедливо выражение

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / [\text{NH}_3]^2 = \text{ПР} \cdot \text{К} = 5 \cdot 10^{-13} \cdot 10^7 = 5 \cdot 10^{-6} \quad (10)$$

Составление квадратного уравнения и его решение для выражения $x^2 / (1 - 2x)^2 = 0,000005$ или $0,99998 x^2 - 0,00002x + 0,000005 = 0$ вряд ли имеет смысл, т.к. очевидно, что $x \rightarrow 0$, то есть AgBr в 1М растворе аммиака практически не растворится. Следовательно, 1М водным раствором аммиака бромосеребряные материалы фиксировать нельзя.

Задача 5. (автор А.И. Курамшин)

1. В содержит в своем составе, кроме хлора и водорода, еще какой-то элемент или элементы. Известно, что обработка концентрированной соляной кислотой ряда соединений переходных металлов (хлоридов, оксидов, гидроксидов) приводит к образованию комплексных кислот состава $H_n[\mathcal{E}Cl_m]$. Тогда можно предположить, что С — соль подобной кислоты $K_n[\mathcal{E}Cl_m]$. Попробуем определить состав этой соли.

На хлор приходится 37,57%

На фрагмент $K_n\mathcal{E}$ приходится 62,43%

$$K_n\mathcal{E} : mCl = (62,43/(39n+\mathcal{E})) : (37,57/35,5)$$

$$(62,43/(39n+\mathcal{E})) : 1,058 = 1:m \quad m \geq 2$$

$$n < m$$

$$\text{Для } m=2 \quad (62,43/(39+\mathcal{E})) : 1,058 = 1:2; \quad 62,43/(39n+\mathcal{E}) = 0,528$$

$$39n+\mathcal{E} = 118$$

$$\text{для } n=1 \quad \mathcal{E} = 79 \quad Se \quad (Se^{+1} \text{ не существует})$$

$$\text{Для } m=3 \quad (62,43/(39n+\mathcal{E})):1,058 = 1:3; \quad 62,43/(39n+\mathcal{E}) = 0,3526$$

$$39n + \mathcal{E} = 177$$

$$\text{для } n = 1 \quad \mathcal{E} = 138 \quad —$$

$$\text{для } n = 2 \quad \mathcal{E} = 99 \quad —$$

$$\text{Для } m=4 \quad (62,43/(39n+\mathcal{E})):1,058 = 1:4 \quad 62,43/(39n+\mathcal{E}) = 0,2645$$

$$39n + \mathcal{E} = 236$$

$$\text{для } n = 1 \quad \mathcal{E} = 197 \quad Au$$

$$\text{для } n = 2 \quad \mathcal{E} = 158 \quad —$$

$$\text{для } n = 3 \quad \mathcal{E} = 119 \quad Sn$$

(Sn⁺¹ не существует)

Дальнейший перебор не приводит к какому-либо удовлетворительному результату. Правильный ответ: $n = 1, m = 4, \mathcal{E} = 197$ — золото, тогда С — тетрахлораурат калия $K[AuCl_4]$.

2. В таком случае В — тетрахлораурат водорода (золотохлористоводородная кислота, $H[AuCl_4]$). Однако, данные элементного анализа показывают завышенное значение содержания водорода и заниженное содержание хлора для стехиометрической формулы $H[AuCl_4]$. Отсюда следует вывод, что В — гидрат. Рассчитаем состав гидрата:

Пятый этап

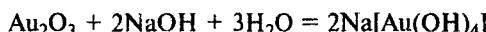
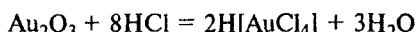
Решения обязательного теоретического тура

$$\text{H:Cl} = (2,18/1) : (34,47/35,5) = 9:4$$

Формула гидрата $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $2x + 1 = 9$; $x = 4$.

Таким образом, В — $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, возможно $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+[\text{AuCl}_4]^-$.

3. К образованию $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ может привести реакция HCl с хлоридом золота (III). Однако, хлорид золота (III) — темно-красные, хорошо растворимые в воде иглы, тогда как оксид золота (III) — темно-коричневый, не растворимый в воде порошок. Под условие задачи подходит амфотерный оксид золота (III), А — Au_2O_3 :

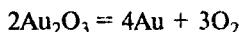


4. При обработке раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ гидразином в солянокислой среде происходит восстановление золота и образование красного коллоидного раствора золота.

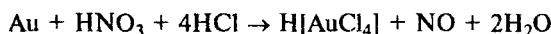


При упаривании коллоидного раствора суспензия золота разрушается, золото (вещество D) выпадает в осадок.

Золото образуется и при нагревании А:



5. Растворение золота:



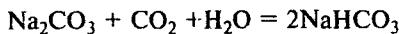
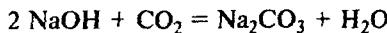
Задача 6. (автор А.А. Зайцев)

1. Очевидно, продукт разложения вещества А — смесь газов. После пропускания газов через трубку с I_2O_5 образуется смесь двух газов, молярные массы которых равны $22 \cdot 2 = 44$ г/моль. Из стандартного набора газов с $M=44$ г/моль (углекислый газ, оксид азота (I), пропан, этиленоксид, ацетальдегид — газ при стандартных условиях) щелочью не поглощаются оксид азота (I) и пропан. Этиленоксид и ацетальдегид,

Пятый этап

Решения обязательного теоретического тура

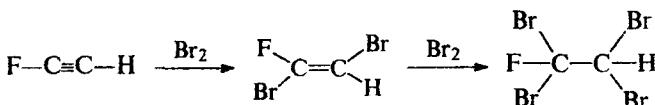
хотя и поглощаются щелочью, но неустойчивы к нагреванию до 650 °С и неустойчивы к действию I₂O₅ при нагревании. Таким образом, щелочью поглощается углекислый газ.



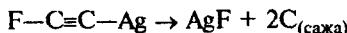
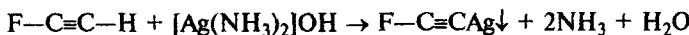
Установим структуру газа Б:

N₂O и C₃H₈ не взаимодействуют с бромной водой и не дают осадков с аммиачным раствором оксида серебра. Ацетальдегид и этиленоксид поглощаются раствором щелочи. Так как при гидролизе продукта взаимодействия Б с амидом натрия образуется уксусная кислота, то Б содержит два атома углерода. Таким образом, на остальные элементы приходится 44-2·12=20г/моль. Так как Б – газ, не подходят литий, бериллий, бор. Если Б содержит азот, то его формула C₂NH₆, что невозможно, так как число атомов водорода должно быть нечетно. Если Б содержит кислород, то его формула C₂H₄O. Ацетальдегид и этиленоксид не подходят (см. выше), виниловый спирт при обычных условиях не существует. Остается фтор. Тогда формула Б – C₂HF, что соответствует фторацетилену F—C≡C—H.

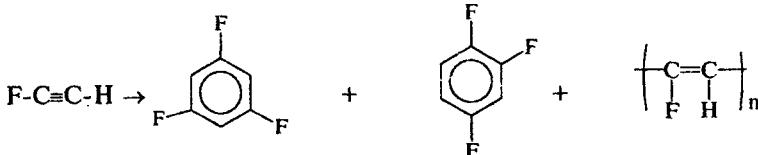
Действительно, фторацетилен реагирует с бромом



и дает взрывчатый осадок с аммиачным раствором оксида серебра:

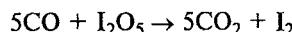


Фторацетилен весьма склонен к тримеризации и полимеризации



Таким образом, X – 1,2,3-трифторбензол, Y – 1,3,5-трифторбензол, а Z – полимер.

Пропускание через трубку с нагретым I_2O_5 — метод перевода CO в CO_2 :



Исходная смесь состояла из CO, F—C≡C—H и, возможно, CO_2 .

$$28\phi + 44(1-\phi) = 19,3 \cdot 2, \text{ где } \phi \text{ — объемная доля CO в смеси}$$

$$\phi = 0,3375 \approx 1/3$$

$v(CO) : v(F-C\equiv C-H + CO_2) = 1:2$, а так как после пропускания через трубку с I_2O_5 $v(CO_2) : v(F-C\equiv C-H) = 2:1$ (исходя из данных о пропускании через раствор щелочи), то в исходной смеси $v(CO) : v(CO_2) : v(FC\equiv C-H) = 1:1:1$



Формула A — $(C_4HFO_3)_n$; $M_A = 116n$ г/моль, $n = 1, 2, 3 \dots$

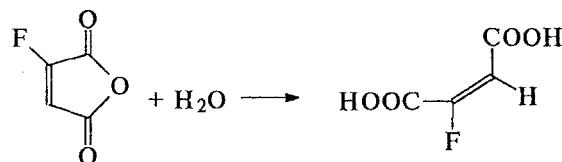
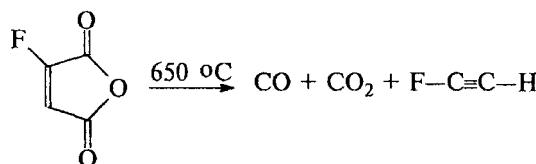
A имеет кислотный характер.

Определим молярную массу A по результатам реакции нейтрализации:



$$n_{OH^-} = 20 \cdot 2 / 1000 = 0,04 \text{ моль}, \quad M_A = 2,32m / 0,04 = 58m \text{ г/моль}$$

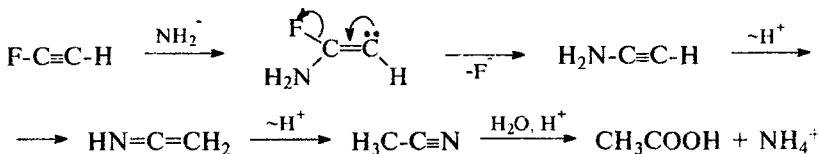
Так как A способно присоединить только 1 моль брома, это ограничивает возможные значения n и m. Предположим, m=2, n=1. Тогда A должно содержать две карбоксильные группы, однако в состав A входят только 3 атома кислорода. Логично предположить, что A — внутренний ангидрид двухосновной карбоновой кислоты, который реагирует с водой, образуя саму кислоту. Единственный вариант: A — это ангидрид фурмалеиновой кислоты:





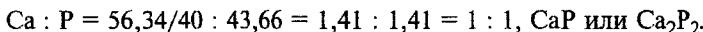
2. Фторацетилен в воде не растворим (не поглощается раствором щелочи)

3. Возможный механизм:

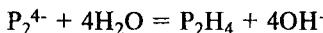
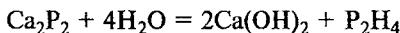


Задача 1. (автор Ю.Н. Медведев)

1. а) Речь идет, вероятно, о водородных соединениях фосфора. Состав дифосфида кальция:

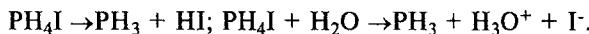


Взаимодействие Ca_2P_2 с водой:

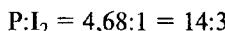


Следовательно, Г — P_2H_4 , В — PH_3 .

- б) Соединение А, получаемое из фосфора и иода и распадающееся с выделением фосфина, может представлять собой PH_4I — иодид фосфения. Тогда Б = HI :

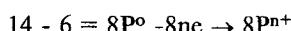


2. $v(\text{P}) = 100/31 = 3,226$ моль; $v(\text{I}_2) = 175/254 = 0,689$ моль;



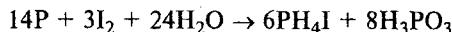
(поскольку один иодид-ион связан с одним атомом P^{3-} , нижнюю строку домножаем на 6).

Оставшийся фосфор — восстановитель:



$$8n = 24$$

$$n = +3, \text{ т.е. } 8\text{H}_3\text{PO}_3.$$



При нагревании фосфористая кислота разлагается:

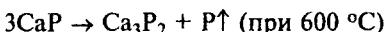
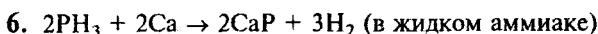
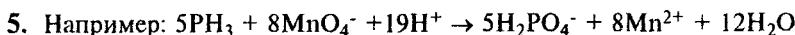


3. PH_3 мало растворим в воде (0,26 объема на 1 объем воды), химически с ней не взаимодействует, $\text{pH} = 7$.



а) тригональная пирамида ($\angle \text{HPH}=93^\circ$) \rightarrow тетраэдр ($\angle \text{HPH}=109^\circ$)

6) увеличение длины связи РН от 1,41 до 1,45 Å



Остальные уравнения реакций приведены в решении.

Задача 2. (автор А.И. Жиров)

1. Из приведенных данных плотностей газов можно рассчитать массу 22,4 л (при н.у.) - усредненную молярную массу:

T, °C	0	20	40	60	80	100
P, мм. рт. ст.	363,8	773,2	1516	2778	4801	7891
ρ, г/л	2,015	3,170	4,976	7,645	11,44	16,64
M	94,3	74,9	64	57,1	52,5	49,04

T, °C	26,4	29,2	33,1	39,2	47,3	88,1
P, мм. рт. ст.	745	750	750	743	745	741
D _{воздух}	1,773	1,578	1,321	1,002	0,823	0,713
M	50,40	45,16	37,80	28,41	23,40	20,16

Т.о. молярная масса изменяется в широких пределах (94,3–20,16), увеличивается при повышении давления и понижении температуры: в газовой фазе вещество существует в разных формах. Молярная масса мономерной формы < 20,16, а полимерной >94,3 (соотношение этих форм отличается более чем в четыре раза).

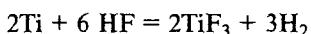
Из данных первой таблицы следует, что температура кипения данного вещества немного меньше 20 °C (температуру кипения можно получить из линейной зависимости $\lg P = 1/T$ или $\lg P = \lg T; t_{\text{кип}} = 19,5 \text{ }^\circ\text{C}$), т.е. стандартное состояние для данного вещества — газ. Газообразных веществ с молекулярной массой ≤ 20 не так уж и много: HF, NH₃, CH₄. По параметрам межмолекулярного взаимодействия, возможности полимеризации в газовой фазе подходит только HF.

2. Максимальное значение молекулярной массы в 4,7 раза превышает рассчитанное для HF. В газовой фазе существует равновесие:

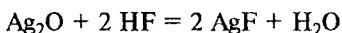


Учитывая, что угол H-F...H равен 180 °, наиболее вероятна форма гексамера: (HF)₆, имеющая циклическую структуру (форма кресла или ванны). Мономер HF — двухатомная линейная молекула.

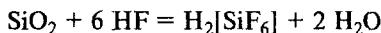
3. Реакции взаимодействия с представителями разных классов:
с металлами (в водных растворах):



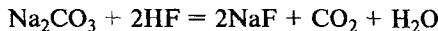
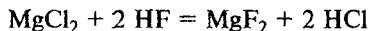
оксиды металлов:



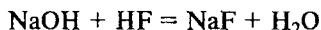
оксиды неметаллов:



с солями:



с гидроксидами:



с кислотами (если рассматривать как кремневую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$):



Задача 3. (автор А.И. Жироев)

1. Криоскопическая константа по данным Менделеева:

в 1000 г натрия растворяется 1470 г (7,328 моль) ртути.

$$K = 73 : 7,328 = 9,96$$

Теоретическое значение по современным данным:

$$l = 2640 : 22,99 = 114,83 \text{ (Дж/г Na)}$$

$$K = RT^2 / 1000 \cdot l = 8,31 \cdot (370,96)^2 / 1000 \cdot 114,83 = 9,959$$

Правда, если бы Д.И. Менделеев для расчетов использовал первое значение понижения температуры, то значение K составило бы 10,57, что весьма значительно отличается от рассчитанного значения.

2. Температуру плавления 85,2%-ной амальгамы можно оценить, используя криоскопическую константу (К). Моляльность эвтектического сплава (число моль ртути в 1000 г натрия) составляет

$$\frac{0,148 \cdot 1000}{0,852 \cdot 22,99} = 7,556$$

Понижение температуры кристаллизации для этого сплава равна $7,556 \cdot K = 7,556 \cdot 9,959 = 75,25$ ($^{\circ}$). Температура кристаллизации будет равна $97,78 - 75,25 = 22,53$ ($^{\circ}$ C), т.е. амальгамы богатые натрием будут твердыми. (Экспериментальное значение температуры плавления эвтектики составляет $21,4$ $^{\circ}$ C).

3. Оценку состава эвтектики натрия в ртути можно провести исходя из теоретического значения криоскопической константы

$$K = \frac{8,31 \cdot (234,28)^2}{1000 \cdot 11,62} = 39,24 \quad (l = \frac{23331}{200,59} = 11,62).$$

Моляльность натрия в ртути для данной эвтектики составляет:

$$\frac{\Delta t}{K} = \frac{9,1}{39,25} = 0,23 \text{ (моль Na на 1000 г Hg)}.$$

Состав эвтектики: $\frac{0,23 \cdot 22,99}{1000 + 0,23 \cdot 22,99} = 0,0053$ или $0,53\%$ (масс.); или

$$\frac{0,23}{0,23 + \frac{1000}{200,59}} = 0,044 \text{ или } 4,4\% \text{ (моль). Экспериментальное значение состава эвтектики } 2,8 \% \text{ моль Na.}$$

4. Амальгама, содержащая 2 вес.% Na, соответствует следующему мольному соотношению:

$$\text{Na} \quad 2 : 22,99 = 0,08699 ; \text{Hg} \quad 98 : 200,59 = 0,4886;$$

$$\text{Na} \quad 0,08699 : (0,08699 + 0,4886) = 0,1511 \text{ или } 15,11\% \text{ (моль)}$$

$$\text{Hg} \quad 0,4886 : (0,08699 + 0,4886) = 0,8489 \text{ или } 84,89\% \text{ (моль)}$$

Соотношение Hg : Na = $84,89 : 15,11 = 5,6 : 1$. Соотношение превышает максимальный состав соединений ртуть—натрий NaHg_5 . При кристаллизации расплава такого состава будет кристаллизоваться NaHg_5 , а жидкая фаза будет обогащаться ртутью.

5. Пусть было взято 100 г амальгамы и 100 г воды. Пересчитаем мольные проценты в весовые. $\omega(\text{Na}) = 22,99 \cdot 0,3 / (22,99 \cdot 0,3 + 200,59 \cdot 0,7) = 0,0468$ или 4,68% Na.



Масса образовавшегося гидроксида натрия равна $4,68 \cdot 80 : 46 = 8,15$ (г).

Масса выделившегося водорода равна $4,68 \cdot 2 : 46 = 0,2$ (г).

Масса образовавшегося раствора равна $100 + 4,68 - 0,2 = 104,48$ (г)

$$\omega(\text{NaOH}) = 8,15 : 104,48 = 0,078$$
 или 7,8%.

Задача 4. (автор Д.А. Бондарь)

1. Из приведенных в таблице данных следует, что зашифрованные соединения обладают довольно низкими температурами плавления и кипения. Соединения B_4 , C_2 и C_3 являются газами, а соединения B_3 , B_2 , B_1 , A — жидкостями. Можно предположить, что большинство соединений этих рядов имеют молекулярное строение. Самые низкие параметры межмолекулярного взаимодействия и самое значительное содержание X (94,8%) соответствует соединению B_4 . Можно предположить, что B_4 — соединение X с водородом (гидрид) состава XH_{n} . Тогда для $n=1$ $A(\text{X}) = 18,2$; $n=2$ $A(\text{X}) = 36,5$; $n=3$ $A(\text{X}) = 54,6$; $n=4$ $A(\text{X}) = 72,9$ — Ge. Наиболее вероятно, что это соединения германия. Тогда $M(\text{B}_3) = 72,59 \cdot 100 / 65,4 = 111$; $111 - 72,59 = 38,4$: в состав этого соединения кроме германия и трех атомов водорода может входить и атом хлора — GeH_3Cl . Аналогичным образом можно определить, что: B_2 — GeH_2Cl_2 ; B_1 — GeHCl_3 ; A — GeCl_4 .

Однотипное изменение содержание германия от A до C_4 свидетельствует о поатомном замещении хлора другим типом атомов. Расчет для $\text{C}_4 \text{GeY}_4$ дает Y = F. Тогда:

	GeH_4	GeH_3Cl	GeH_2Cl_2	GeHCl_3	GeCl_4	GeFCl_3	GeF_2Cl_2	GeFCl_3	GeF_4
$T_{\text{пл.}}$	-166	-52	-68	-71	-52	-49,8	-51,8	-66,2	—
$T_{\text{кип.}}$	-88	28 _{разл.}	69,5	75	84	37,5	-2,8	-20,3	-37 _{суб.}
$\mu, \text{Дж}$	0	2,12	—	2,21	0	—	—	—	0
$\%, \text{X}$	94,8	65,4	49,9	40,3	33,8	36,6	40,0	44,0	48,9

2. B_2 и C_4 — практически правильные тетраэдры.
3. Дипольный момент GeHCl_3 должен быть практически равным GeH_3Cl по следующим соображениям. Расположим ось z по связи $\text{Ge}-\text{Cl}$ (в GeH_3Cl). Ее дипольный момент a , дипольный момент $\text{Ge}-\text{H} = b$.
Суммарный: $a + 3 \cdot \cos(90 - (180 - 109,5)) \cdot b = a + 3 \cdot 1/3 \cdot b$, для GeHCl_3 :
 $b + 3 \cdot 1/3 \cdot a$.
- В ряду хлорофторидов германия интерполяцией соседних значений можно оценить значение температуры кипения для GeFCl_3 :
 $(84 + (-2,8))/2 = 40,6$, что близко к экспериментальному значению.
4. $\text{GeHCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ge}(\text{OH})_2 + 3\text{HCl} \uparrow$,
 $\text{GeCl}_4 + 4\text{NaOH} = \text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaCl}$,
 $\text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$.
5. Угол HGeCl меньше, чем HGeH , но не намного, этим и оправдано применение идеальных моделей в предыдущих вопросах.

Задача 5. (автор И.А. Леенсон)

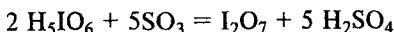
1. При действии серного ангидрида, содержащегося в олеуме, наиболее вероятно образуется ангидрид кислоты — оксид неизвестного элемента. По составу оксида (хотя и приблизительному) можно попытаться определить о каком элементе может идти речь.

Ст. ок. X	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_f(X)$	17,8	35,6	53,4	71,2	89	106,8	124,6	142,5
X	—	Cl	Cr-Fe	Ge	Nb	—	I	—

Для хлора нехарактерна степень окисления +2 (и отсутствуют многоосновные кислоты), Fe, Mn, Cr не образуют растворимых кислот в степени окисления +3; гидратированный оксид германия (германиевая кислота) в воде нерастворим, также как и гидратированный оксид ниobia. Т.о. неизвестный элемент — иод, который образует (+7) многоосновную кислоту H_5IO_6 , хорошо растворимую в воде. Содержание иода в кислоте хорошо согласуется с приведенным значением. Тогда:

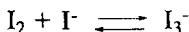
$$X = \text{I}; Y = \text{I}_2\text{O}_7$$

2. $Z = H_5IO_6$. Уравнение реакции взаимодействия с олеумом:



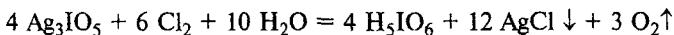
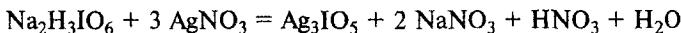
3. $I_2O_7 + 8 Na_3AsO_3 + H_2O = 2HI + 8 Na_3AsO_4$ или
 $2 H_5IO_6 + 8 Na_3AsO_3 = 2 HI + 8 Na_3AsO_4 + 4 H_2O$

4. Иод малорастворим в воде, иодид калия добавляется для повышения растворимости в водных растворах в форме полиоидид ионов:



5. Приведенные экспериментальные значения результатов титрования позволяют определить количество X, используя только мольные соотношения. Пусть количество X было x (моль), тогда на восстановление потребовалось $8x$ (моль) арсенита. Для титрования было использовано (с избытком) $0,442 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} = 2,21 \cdot 10^{-3}$ (моль) арсенита, т.е. осталось непрореагировавшего ($2,21 \cdot 10^{-3} - 8x$) моль арсенита, на титрование которого требуется столько же моль иода. На титрование избытка арсенита было израсходовано $2,21 \cdot 10^{-3} \cdot 0,025 = 0,53 \cdot 10^{-3}$ моль иода; из уравнения $2,21 \cdot 10^{-3} - 8x = 0,53 \cdot 10^{-3}$ получаем $8x = 1,68 \cdot 10^{-3}$; $x = 0,21 \cdot 10^{-3}$ моль I_2O_7 навеска для титрования $0,210 \cdot 10^{-3} \cdot 366 = 0,0769$ г, или 76,9 мг I_2O_7 .

6. $I_2 + 7 Cl_2 + 18 NaOH = 2 Na_2H_3IO_6 + 14 NaCl + 6 H_2O$



Для получения иодной кислоты из простого вещества необходимо синтезировать периодат (соль иодной кислоты). Высокая окислительная способность соединений иода в с.о. +7 обуславливает проводит окисление в щелочной среде с использованием наиболее сильных окислителей (гипохлорит или хлор, можно использовать персульфат). Периодат натрия $Na_2H_3IO_4$ малорастворим в воде и позволяет легко отделить целевой продукт. Использование серебряной соли (периодата серебра) дает возможность выделить иодную кислоту из соли в раствор достаточно высокой концентрации. Упаривание полученного раствора с последующей кристаллизацией кислоты приводит к получению кристаллической H_5IO_6 .

Пятый этап

Решения теоретического тура по выбору

Другим путем перевода соли (периодата калия) в иодную кислоту может быть ионный обмен: горячий раствор KIO_4 пропускают через катионообменную смолу в H-форме. Получается водный раствор иодной кислоты, хотя и более низкой концентрации, чем в первом случае. Дальнейшее концентрирование раствора (при упаривании) и кристаллизация аналогична предыдущему способу.

Задача 6. (автор Ю.Н. Медведев)

$$1. [FeOH^{2+}][H^+] = 10^{-3,05}[Fe^{3+}] \quad (1)$$

$$[Fe(OH)_2^+][H^+] = 10^{-3,26}[FeOH^{2+}] \quad (2)$$

$$[Fe_2(OH)_2^{4+}][H^+] = 10^{-2,915}[Fe^{3+}]^2 \quad (3)$$

материальный баланс:

$$[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 10^{-2} \quad (4)$$

баланс по зарядам:

$$\begin{aligned} [H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 4[Fe_2(OH)_2^{4+}] &= \\ &= [OH^-] + [NO_3^-] \end{aligned} \quad (5)$$

Упростим уравнения баланса с учетом мизерности $[OH^-]$ и заведомой малости $[Fe(OH)_2^+]$:

$$[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 10^{-2} \quad (4a)$$

$$[H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[FeOH^{2+}] + 4[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 3 \cdot 10^{-2} \quad (5a)$$

Из констант равновесий (1-3) выразим концентрации гидроксокомплексов железа через концентрацию $[Fe^{3+}]$:

$$[FeOH^{2+}] = \frac{10^{-3,05}}{[H^+]} \cdot [Fe^{3+}]; [Fe_2(OH)_2^{4+}] = \frac{10^{-2,91}}{[H^+]^2} \cdot [Fe^{3+}]^2.$$

Тогда уравнения баланса перепишутся в виде:

$$[Fe^{3+}] + \frac{10^{-3,05}}{[H^+]} \cdot [Fe^{3+}] + 2 \cdot \frac{10^{-2,91}}{[H^+]^2} \cdot [Fe^{3+}]^2 = 10^{-2} \quad (46)$$

$$[H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2 \cdot \frac{10^{-3,05}}{[H^+]} \cdot [Fe^{3+}] + 4 \cdot \frac{10^{-2,91}}{[H^+]^2} \cdot [Fe^{3+}]^2 = 3 \cdot 10^{-2} \quad (56)$$

Для решения полученной системы вычтем из уравнения (56) удвоенное уравнение (46) и получим:

$$[\text{H}^+] + [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \quad (6)$$

Подставим $[\text{H}^+] = 10^{-2} - [\text{Fe}^{3+}]$ в уравнение (4б):

$$[\text{Fe}^{3+}] + \frac{10^{-3,05}}{10^{-2} - [\text{Fe}^{3+}]} \cdot [\text{Fe}^{3+}] + 2 \cdot \frac{10^{-2,91}}{(10^{-2} - [\text{Fe}^{3+}])^2} \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2 = 10^{-2}$$

После преобразования получаем уравнение:

$$[\text{Fe}^{3+}]^3 - 2,8 \cdot 10^{-2} [\text{Fe}^{3+}]^2 + 3,1 \cdot 10^{-4} [\text{Fe}^{3+}] - 10^{-6} = 0,$$

которое для решения представим в виде:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt[3]{10^{-6} - 3,1 \cdot 10^{-4} [\text{Fe}^{3+}] + 2,8 \cdot 10^{-2} [\text{Fe}^{3+}]^2}$$

В качестве первого приближения подставим в правую часть в качестве $[\text{Fe}^{3+}]$ аналитическую концентрацию соли, т.е. 0,01 М. Тогда в левой части получим $[\text{Fe}^{3+}] = 8,9 \cdot 10^{-3}$. еще раз подставим это значение в правую часть и так далее до сходимости. Окончательно получим $[\text{Fe}^{3+}] = 5,24 \cdot 10^{-3}$ М.

Остальные концентрации:

$$\text{из (6): } [\text{H}^+] = 10^{-2} - [\text{Fe}^{3+}] = 4,76 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{из (1): } [\text{FeOH}^{2+}] = \frac{10^{-3,05}}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{Fe}^{3+}] = 9,81 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{из (2): } [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 1,13 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{из (3): } [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 1,49 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{4,76 \cdot 10^{-3}} = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{ (очевидно, что наши допущения о мало-)}$$

сти $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}]$ и тем более $[\text{OH}^-]$ вполне обоснованы.

Условия баланса (4) выполняются с разумной степенью точности:

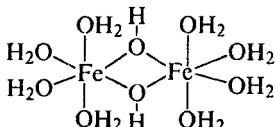
$$5,24 \cdot 10^{-3} + 9,81 \cdot 10^{-4} + 1,13 \cdot 10^{-4} + 2,149 \cdot 10^{-3} = 10^{-2};$$

$$9,9 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} (7\%)$$

Аналогично — для баланса по зарядам (5%).

2. $\text{pH} = 2,32$

3. Склонность ионов железа к образованию хлоридных комплексов потребовала бы учесть наличие ионов FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl_4^- , что сильно усложнило бы расчет.
4. Полный гидролиз с образованием золя гидроксида железа темно-чайного цвета.



- 5.
6. Неточный перевод Д. Батыра и Х. Харитона под редакцией В. Спицына и И. Колли. Речь идет о внешнем сходстве с аметистом. Аметист — это диоксид кремния.
7. Образование очень нестойкого промежуточного комплекса (окрашенного) и последующего его распада:

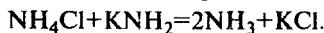


Задача 7. (автор Д.М. Жилин)

1. В растворе жидкого аммиака протекает реакция автодиссоциации:



По определению, кислотой будет любое вещество, дающее при диссоциации ион NH_4^+ , например NH_4Cl , а основанием — NH_2^- , например KNH_2 . Между ними будет протекать следующая реакция:



- 2.
- $$\text{ИП}(\text{NH}_3) = [\text{NH}_4^+] [\text{NH}_2^-] = 10^{-29}$$

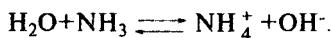
При этом

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-],$$

следовательно

$$\text{pH} = -\lg[\text{NH}_4^+] = -\lg \sqrt{\text{ИП}(\text{NH}_3)} = -\lg (10^{-29})^{1/2} = \frac{29}{2} = 14,5.$$

3. Вода будет кислотой, т.к. из-за наличия неподеленной электронной пары у аммиака будет иметь место реакция



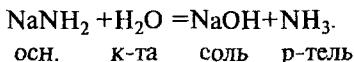
Вещество, дающее в жидким аммиаке NH_4^+ — кислота.

4. Да, будет, т.к. из-за наличия неподеленной электронной пары у аммиака будет иметь место реакция



Поскольку аммиак — гораздо более сильный донор электронной пары, чем вода, он будет облегчать процесс диссоциации уксусной кислоты в воде, поэтому константа ее диссоциации по сравнению с водным раствором будет больше, а значит, кислота — сильнее.

5. Нет, не может, т.к. донорные свойства у аммиака гораздо сильнее, чем у воды (ион NH_4^+ устойчивее, чем H_3O^+). Из-за этого аммиак облегчает диссоциацию любой кислоты, увеличивая тем самым ее силу.
6. Для доказательства достаточно привести пример соответствующей реакции нейтрализации:



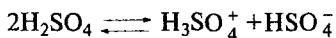
7. Такое вещество в воде должно давать при диссоциации ион OH^- , а в аммиаке — NH_4^+ . В качестве такого соединения можно предложить бифункциональное соединение, содержащее основную группу, более слабую чем аммиак и кислотную, более слабую, чем кислота, сопряженная основной группе. В качестве такого соединения подойдет, например, гидроксиламин. В воде будет существовать следующее равновесие:



В аммиаке, который гораздо более сильный акцептор протонов, чем донор, равновесие будет выглядеть по-другому:



8. Например, серная кислота. Ее автодиссоциация:

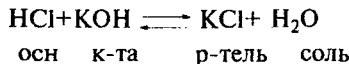


Вода в серной кислоте будет вести себя следующим образом:



Таким образом, вода будет давать ион Sol^- , оказываясь основанием.

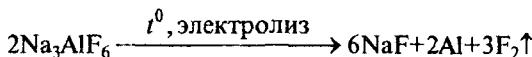
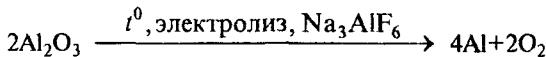
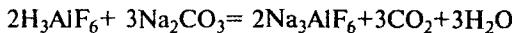
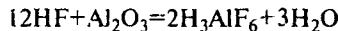
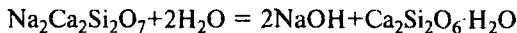
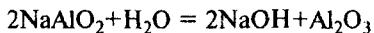
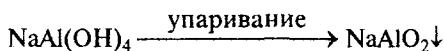
9. Реакция хлороводорода с гидроокисью калия в расплаве KCl:



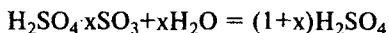
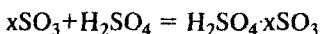
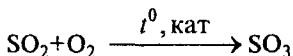
10. Нет, т.к. в четыреххлористом углероде невозможен автопротолиз.

Задача 8. (автор Д.М. Жилин)

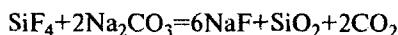
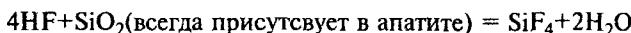
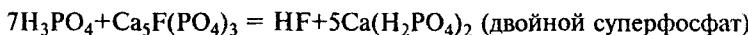
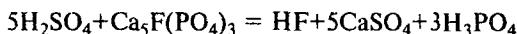
1. В Мурманской.
2. Нефелин
3. Минерал **Б**, это, очевидно, фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, жидкость **В** — HF или ее водный раствор, вещество **Г** — сера S, **Д** — гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Из города Апатиты.
5. Белое.
6. $2\text{NaAlSiO}_4 + 2\text{NaOH} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \downarrow$

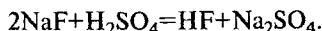


7. $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$



(простой суперфосфат)





8. На 1 тонну алюминия прибыль составляет $1200 - 940 = 260$ \$.

На производство 1 т алюминия уходит $250/3000 = 0,083$ т жидкости

В. Это стоит $0,083 \cdot 800 = 66,4$ \$. Таким образом прибыль поднимется на $66,4/260 \cdot 100\% = 25\%$.

Задача 9. (автор

1. Общий объем всех смесей — 300 мл. Сравнение строк, где $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{const}$ и где $[\text{KI}] = \text{const}$ показывает, что реакция имеет 1-й порядок по каждому из этих веществ.

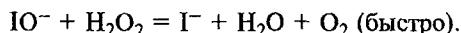
2. Стехиометрическое уравнение: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$; кинетическое уравнение: $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$

3. Вначале с = 1% = 10 г/л = 0,294 моль/л. При полном разложении H_2O_2 выделится $(0,294 \cdot 0,3)/2 = 0,0441$ моль O_2 (около 1 л); за 4 мин. реакция пройдет на очень малую глубину и скорость выделения O_2 будет практически линейной, поэтому за 4 мин. выделится 34 мл O_2 .

Количество вещества кислорода $\frac{0,034}{0,082 \cdot 293} = 1,42 \cdot 10^{-3}$ моль. Следова-

тельно, изменение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ за это время составит $2 \cdot 1,42 \cdot 10^{-3} = 2,84 \cdot 10^{-3}$ моль.

4. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ (медленная, лимитирующая стадия)



5. В присутствии иодид-ионов относительная скорость $-1,1 \cdot 10^3$, ионов железа $-3,4 \cdot 10^5$, в присутствии каталазы $-1,1 \cdot 10^{12}$.

6. Запишем уравнение Аррениуса в виде $v = A \cdot \exp(-B/T)$ или $\ln v = A - B/(x+t)$, где А, В — постоянные, t — температура в $^\circ\text{C}$, x — значение абсолютного нуля.

По данным Гаркурта и Эссона получаем три уравнения:

$$A - B/x = \ln 1 = 0$$

$$A - B/(x+25) = \ln 8,27 = 2,1126;$$

$$A - B/(x+50) = \ln 49,3 = 3,898.$$

Пятый этап

Решения теоретического тура по выбору

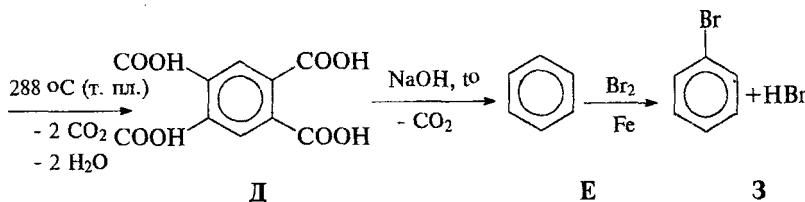
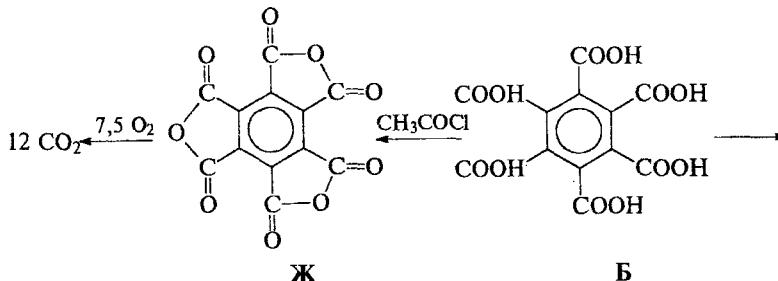
Подставляя $A=B/x$ во второе и третье уравнения и решая их относительно x , получаем: $x=272,6$, что хорошо согласуется с современным значением.

Задача 10. (автор А.И. Курамшин)

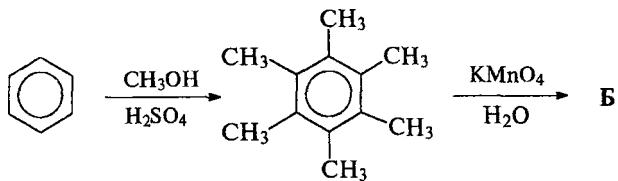
1. Газ В, образующийся при сжигании Б, имеет $M_B = 1,964 \cdot 22,4 = = 44$ (г/моль) и представляет диоксид углерода CO_2 , а жидкость Г — воду, реагирующую с PCl_3 . Вещество Б является органической кислотой (кислая реакция), ее нагревание сопровождается потерей CO_2 и образованием новой кислоты Д, сплавление которой с гидроксидом натрия дает углеводород Е (следует из расчетов по описанию горения Е). Исходя из данных элементного анализа Б, Д и Е, мольное соотношение $\text{C:H:O} = 2:1:2$ (Б), $\text{C:H:O} = 5:3:4$ (Д) и $\text{C:H} = 1:1$ (Е).

Химические свойства Е позволяют сделать вывод, что это — бензол C_6H_6 . Тогда Б — $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2)_6$ — бензолгексакарбоновая (меллитовая) кислота, а Д — $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2)_4$ — бензолтетракарбоновая (пиromеллитовая) кислота. При действии хлористого ацетила меллитовая кислота превращается в полный (циклический) ангидрид Ж — C_{12}O_9 , не дающий при сжигании воды.

Меллитовая кислота может быть получена окислением поликонденсированных ароматических систем, лежащих в основе аллогропного видоизменения углерода — графита (А). Описание свойств А (окраска, электропроводность, растворимость, химические свойства) соответствуют сделанному выводу. Исходя из физических свойств (внешний вид, неэлектропроводность, растворимость), можно предположить, что Х — фуллерен.

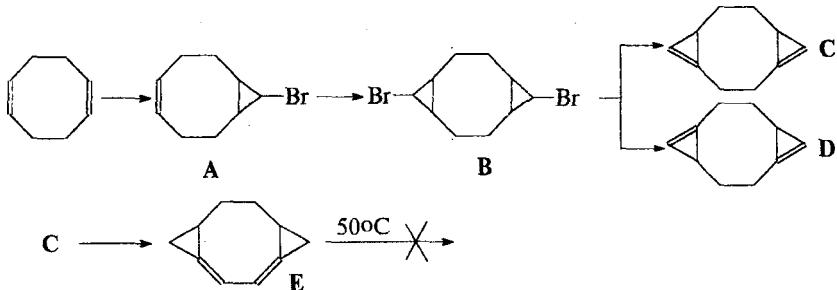


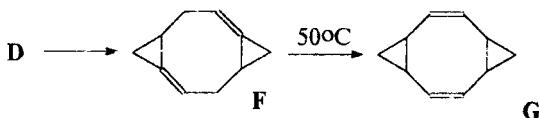
Меллитовая кислота может быть также получена из бензола алкилированием и последующим окислением гексаметилбензола по схеме:



Не рекомендуется получать меллитовую кислоту алкилированием метилхлоридом в присутствии хлористого алюминия, т.к. этот процесс может привести к образованию углеводорода Деринга.

Задача 11. (автор М.Д. Решетова)





Бромистый метилен под действием оснований генерирует бромкарбен :CHBr, который присоединяется к двойной связи алkenов с образованием бромциклогептана. Поскольку в исходном циклоалкене имеются две двойные связи, присоединение может происходить по обеим. По условию задачи продукт реакции циклоокта-1,5-диена с монобромкарбеном А на следующей стадии опять реагирует с бромкарбеном. Следовательно, на первой стадии происходит образование только одного циклопропанового кольца (продукт А), а на второй стадии реагирует вторая двойная связь и продукт В содержит уже два трехчленных цикла. Под действием оснований органические галогениды могут претерпевать реакцию дегидрогалогенирования с образованием алkenов, а трехчленные циклы — размыкаться с дальнейшей изомеризацией. Все продукты последующего превращения В являются изомерами, имеющими двойные связи и сохраняющие трехчленные циклы (отношение к действию брома и раствору перманганата). Логично предположить, что в мягких условиях (-30°C) под действием основания II образуются изомеры С и D — соединения, термодинамически не очень устойчивые из-за стерических напряжений, связанных с существованием двойной связи в трехчленном цикле. Поэтому при слабом нагревании до комнатной температуры С и D легко изомеризуются в Е и F, а при более высокой температуре (50 °C) F перегруппированывается в G, который оказывается более устойчивым, чем F, из-за сопряжения двойных связей с трехчленным циклом. Для соединения Е такая перегруппировка структурно невозможна. При изомеризации В в смесь Е и F соединение Е, содержащее 1,3-диеновый фрагмент, оказывается более стабильным, чем F, в котором отсутствует система сопряженных связей, поэтому Е образуется в большем количестве, чем F.

Задача 12. (авторы И.Г. Рябинкин, С.В. Дружинин)

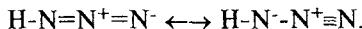
- На один атом азота (14 у.е.) в X_mY_n приходится 0,33 у.е. атомной массы другого элемента, т.е. на 1 единицу атомных масс (водород) прихо-

Пятый этап

Решения теоретического тура по выбору

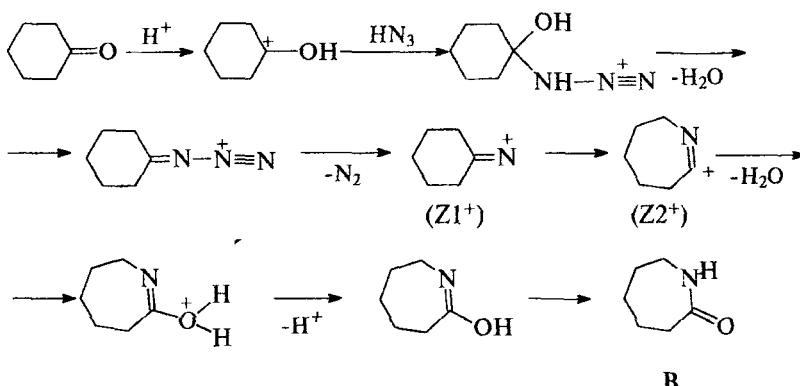
дится 3 атома азота. Простейшая и молекулярная формула такого вещества HN_3 — азотистоводородная кислота. Ее структура не может быть описана линейной формулой $\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$ и циклической форму-


лой HN_3 . Для описания ее строения необходимо использовать набор граничных (предельных, резонансных) структур:



Такое соединение может выступать в роли нуклеофила.

2. Соединение А принадлежит к ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ и может иметь строение непредельных спиртов или простых эфиров, циклических непредельных спиртов или простых эфиров, а также циклических соединений с карбонильной группой. Формально состав В соответствует введению группы NH в молекулу А, а состав С — замене атома кислорода в А на группу N_4 . Если для А предположить структуру циклогексанона (доступное промышленное сырье), то при действии HN_3 будет происходить нуклеофильное присоединение последней по карбонильному атому углерода, активированному кислотой:



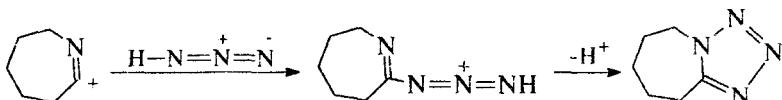
Первичный катион $Z1^+$, имеющий секстет электронов на атоме азота, изомеризуется во вторичный катион $Z2^+$ с восьмиелектронной оболочкой у атома азота (секстетная перегруппировка). Катион $Z2^+$ при нуклеофильной атаке молекулами воды превращается в капролактам

Пятый этап

Решения теоретического тура по выбору

В, который используется при производстве полимеров (капроновое волокно).

Вторая возможность для дальнейшего превращения катиона $Z2^+$ - нуклеофильная атака молекулами HN_3 с образованием пятичленной гетероциклической системы пентаметилентетразола (коразола) С:



3. Перегруппировка $Z1^+ \rightarrow Z2^+$ является обычным элементом классических перегруппировок, в которых происходит $[1,2]\text{-C}\rightarrow\text{N}$ сдвиг. К их числу относятся перегруппировки

Бекмана $\text{RC}(=\text{NOH})\text{R}' \rightarrow \text{RCONHR}'$

Лоссена $\text{RC(O)NHOH} \rightarrow \text{RNCO}$

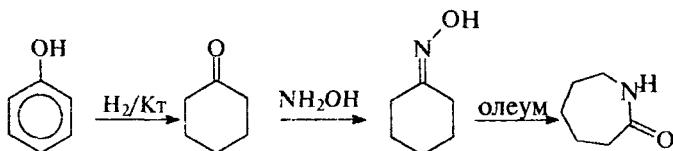
Гофмана $\text{RC(O)NHBr} \rightarrow \text{RNCO}$

Курциуса $\text{RCON}_3 \rightarrow \text{RNCO}$ и другие.

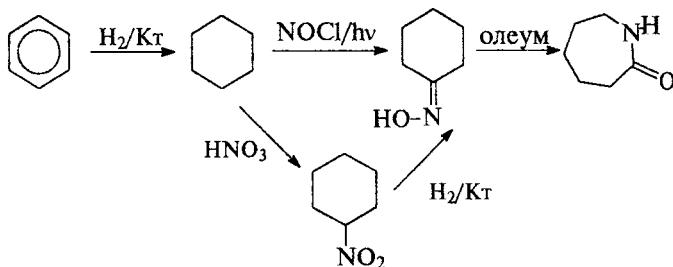
По такому же принципу протекает и пинаколиновая перегруппировка: $[1,2]\text{-C}\rightarrow\text{C}$ сдвиг.

4. Основным видом сырья для производства капролактама вначале был фенол (извлекался, например, из каменноугольной смолы), однако впоследствии доминирующее положение заняли другие методы на основе бензола и толуола. В настоящее время существует не менее семи основных промышленных методов синтеза капролактама. Большинство из них сводятся к получению оксима циклогексанона, который затем подвергают перегруппировке Бекмана под действием 20% олеума.

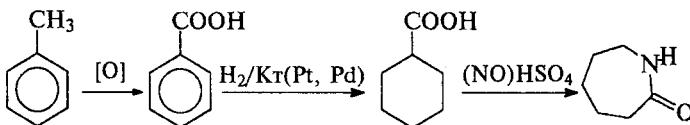
Фенольный метод:



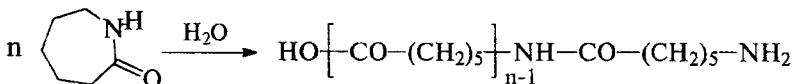
Бензольный метод:



Толуольный метод:



Капроновое волокно получают термической полимеризацией капролактама в инертной атмосфере при температуре до 270 °С. Инициаторы полимеризации (1-2%) — вода, ε-аминокапроновая кислота, соль гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (1:1); регуляторы роста цепи — монокарбоновые кислоты (например, уксусная кислота).



Задача 13. (автор А.А. Зайцев)

1. Исходным веществом для получения I является $X_2Br_2Mg_2$. Эта структура напоминает структуру комплекса Иоцича $C_2Br_2Mg_2$: $BrMg-C\equiv C-$

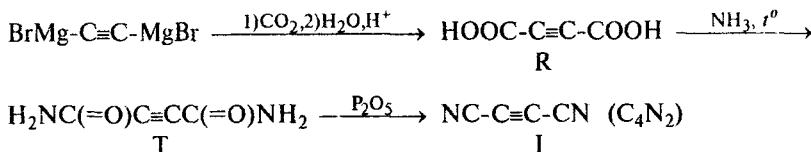
MgBr. Таким образом X — углерод. Вещество I содержит 63,16% углерода. $M_I = 12n/0,6316 = 19n$, где n — число атомов углерода.

$n=1$, $M=19$ г/моль, на Y приходится 7 г/моль; возможно, например, CH_7 или CLi , что, однако, не удовлетворяет здравому смыслу.

$n=2$, $M=38$ г/моль, на Y приходится 14 г/моль; возможно, например, C_2N , но такого вещества не существует. По всей видимости, Y действительно азот, т.к. в цепочке фигурирует YH_3 , т.е. аммиак (NH_3).

При удвоении формулы получаем $(C_2N)_2$, то есть C_4N_2 .

Получение C_4N_2 :



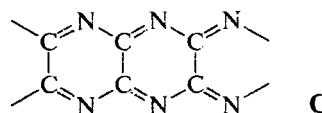
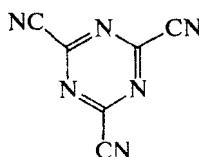
Таким образом I — динитрил ацетилендикарбоновой кислоты.

- A, B и C содержат 46,15% C, C : N = $\frac{46,15}{12} : \frac{53,85}{14} = 3,846 : 3,846 = 1:1$.
- B
- C Очевидно, A — дициан C_2N_2 — бесцветный ядовитый газ.

Получение B:



Очевидно, в состав аниона соли KZ должны входить углерод и азот в соотношении 1:1, это соответствует соли KCN. Таким образом B — циануртрицианид, а C (по физическим свойствам) — полимер C_xN_x (парациан)



- D Определение структуры D: C:N = $\frac{3,13}{12} : \frac{60,87}{14} = 3,261 : 4,348 = 1:1,333 = 3:4$

Простейшая формула D C_3N_4 , соединение представляет собой аморфную окрашенную массу и, скорее всего, является полимером $(C_3N_4)_n$.

- E Определение структур E и F:

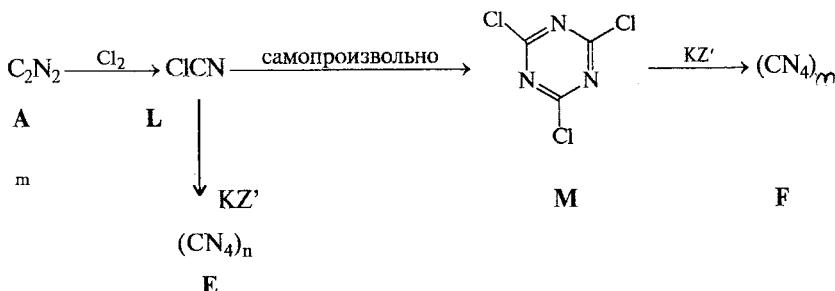
- F E и F содержат по 17,65% углерода.

$$\text{C:N} = \frac{17,65}{12} : \frac{82,35}{14} = 1,471 : 5,882 = 1:4; (CN_4)_x$$

Рассмотрим способы получения E и F:

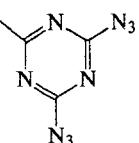
Пятый этап

Решения теоретического тура по выбору



Для E, очевидно, n=1; таким образом, анион соли KZ' — это N₃ — азид-ион, т.е. KZ' — азид калия KN₃,

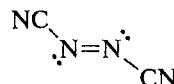
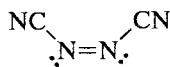
а E — цианазид N₃—C≡N. Тогда F — циануртриазид



[G]

Для G C:N = $\frac{30,00}{12} : \frac{70,00}{14} = 2,5:5 = 1:2$, т.е. (CN₂)_x. Учитывая, что G

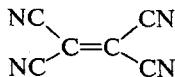
может существовать в виде цис- и транс-изомеров, удвоим формулу (CN₂)₂ = C₂N₄; для этой формулы можно предложить структуры:



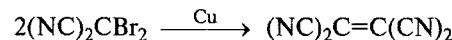
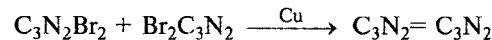
[H]

Для H C:N = $\frac{56,25}{12} : \frac{45,75}{14} = 4,688:3,125 = 1,5:1 = 3:2$, т.е. (C₃N₂)_x.

Для C₃N₂ структурных формул нет. Удвоим структуру (C₃N₂)₂ = C₆N₄; это — тетрацианэтилен



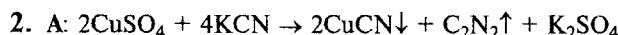
Удвоение формулы C₃N₂ следует также из способа получения H:

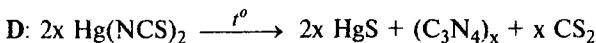
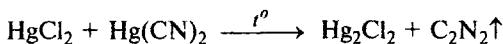


[J]

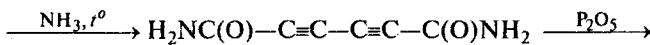
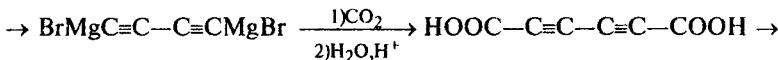
Для J C:N = $\frac{72,00}{12} : \frac{28,00}{14} = 3:1$, т.е. (C₃N)_x. При удвоении получаем

C₆N₂, структура аналогична C₄N₂: NC—C≡C—C≡C—CN.

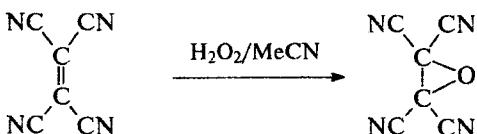
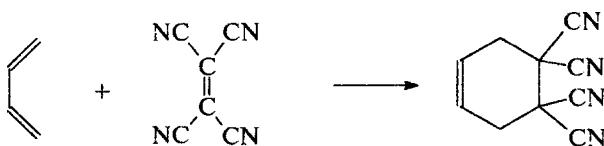
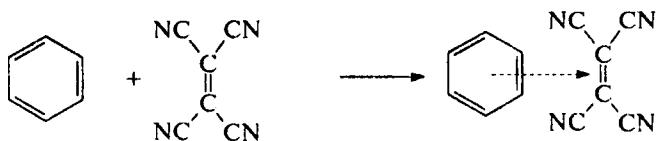




$(\text{C}_3\text{N}_4)_x$ — состав полимера **D**



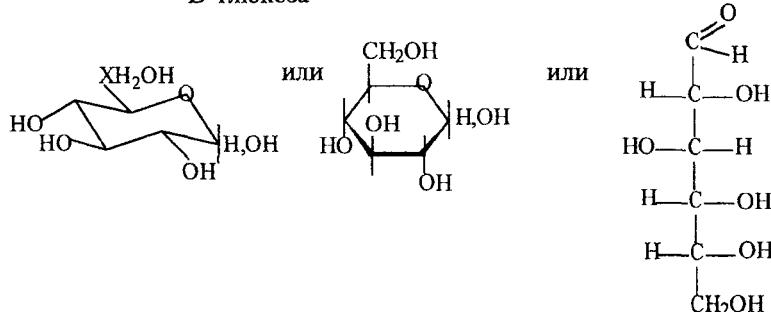
3. Тетрацианэтилен (**H**) обладает сильными акцепторными свойствами, поскольку четыре CN группы оттягивают электронную плотность от двойной связи. Поэтому, например, он легко образует комплексы с переносом заряда (КПЗ) с ароматическими системами, выступает в роли диенофилла в реакции Дильса-Альдера.



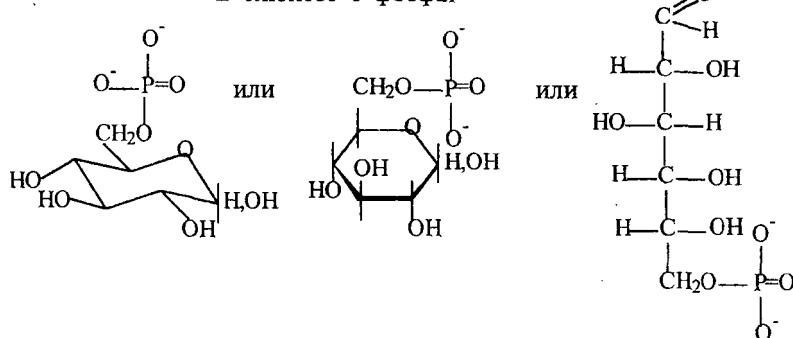
Задача 14. (автор А.К. Гладилин)

1.

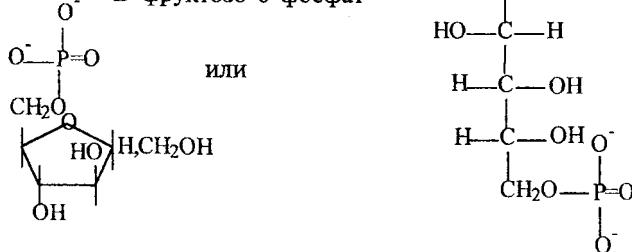
D-глюкоза

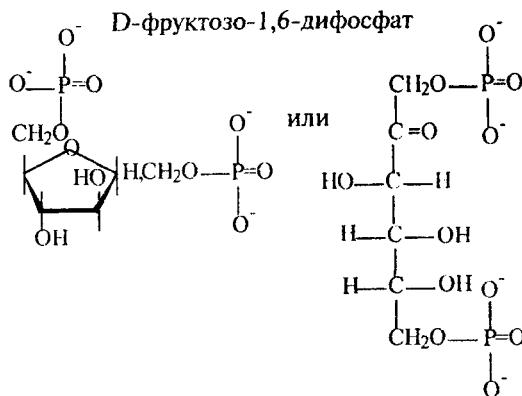


D-глюкозо-6-фосфат

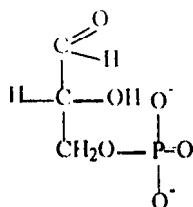


D-фруктозо-6-фосфат

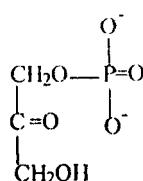




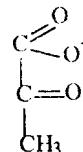
глицеральдегид-3-фосфат



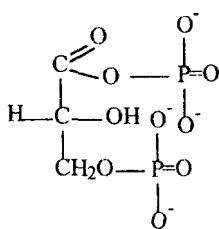
дигидроксиацетонфосфат



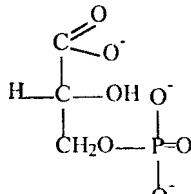
пируват



фосфоглициероилфосфат

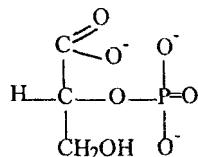


3-фосфоглицерат

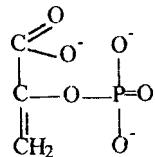


ацетальдегид

2-фосфоглицерат



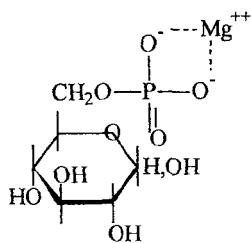
фосфоенолпируват



этанол



2. В составе CH_3 группы.
3. В положение 3 и 4 D-глюкозы.
4. В виде гидрид-иона.
5. Ионы магния стабилизируют фосфо-группу фосфорилированных соединений, к числу которых относится большинство промежуточных продуктов гликолиза (см. пример справа).
6. Фосфоглицероилфосфат и фосфоенолпируват.



Задача 15. (автор М.Д. Решетова)

1. Натрий — щелочной металл, обладающий высокой активностью, на воздухе быстро покрывается оксидной пленкой и при контакте с влагой реагирует с разогреванием и выделением водорода, что ведет к взрыву. Поэтому попытки поместить натрий в пищу обречены на трагические последствия еще до ее употребления. В данном случае речь идет о незнании элементарных основ химии. В быту при приготовлении пищи используют не натрий, а хлорид натрия — поваренную соль. Скорее всего, персонал детского сада грубо нарушил правила техники безопасности и вместо хлорида натрия был использован нитрат натрия (применяется как удобрение) или карбонат натрия (стиральная сода). Эти соли могли вызвать нарушение функций пищеварительного тракта, а нитрат натрия — и сильное отравление вплоть до летального исхода.
 2. Отказ от мясных продуктов не обязательно приводит к белковому голоданию. Необходимые организму аминокислоты входят в состав белков растений и грибов. Как ни парадоксально, аминокислоты (вернее, продукты их ферментативного распада) являются одним из источников используемой организмом глюкозы (они вовлекаются в процесс глюконеогенеза, т.е. запасание организмом глюкозы).
- Утверждение, приводимое в последнем предложении, не является абсолютно точным, т.к. в противном случае все вегетарианцы были бы людьми легко утомляемыми и подверженными депрессии, что не со-

ответствует истине (кто из вас не знает Льва Николаевича Толстого или Александра Николаевича Несмеянова?)

3. Сероуглерод — жидкость низкокипящая (Т. кип. 46 °C), высокотоксичная и крайне огнеопасная. Ее использование даже в лабораторных условиях требует тщательного соблюдения правил техники безопасности. Применять сероуглерод в быту невозможно, так как во-первых, он практически недоступен из-за особой ядовитости, а во-вторых он мгновенно испаряется. Следовательно, рекомендацию по его использованию в бытовых целях можно рассматривать как преступление.

Применение ДДТ в качестве инсектицида уже много лет категорически запрещено в большинстве стран мира, в том числе в нашей стране. Кроме того, гексахлоран — это не ДДТ, а по правилам русского языка при перечислении равнозначных слов их надо разделить запятыми.

4. Азот не реагирует с водой, иначе мы бы жили в атмосфере паров азотной кислоты. Скорее всего, на заводе по трубам перекачивали либо оксиды азота, либо азотную кислоту высокой концентрации, парами которой и отравился начальник участка.

5. Ответ директора Заельцовского троллейбусного депо г. Новосибирска Александра Штумпфа:

Изоляторы и контактная сеть здесь ни при чем. У отечественного троллейбуса всё основное электрооборудование размещено внизу — под полом салона и ближе к шасси. В первую очередь это касается двигателя и так называемых пусковых сопротивлений. Естественно, что при попадании на них солевого раствора возникают новые проводящие цепочки, что ведет к короткому замыканию под троллейбусом. И всё — выбивает защиту или кое-что горит. Кроме того, намокает изоляция проводов, что тоже ведет к пробоям. И, наконец, раствор соли обладает высокой активностью. Эти три причины — основные для остановки движения.

Примечание: по правилам эксплуатации троллейбус не имеет права преодолевать лужу, если её глубина более 15 см.

