**Задание 10-1.** (автор Д.Е. Насохов).

1. Бурый газ, образующийся при разложении кислоты, вероятнее всего – NO_2 (вещество **Б**), тогда вещество **А** – это HNO_3 . Её нейтрализация даёт нитрат натрия NaNO_3 – вещество **В**. Термическое разложение нитратов приводит к образованию нитритов, таким образом, соль **Г** – NaNO_2 , а газ **Д** это кислород (O_2). Нитрит натрия при дальнейшем нагревании тоже разлагается, образуя оксид натрия Na_2O (**Е**, $\omega(\text{O}) = 25,81\%$), кислород, а также оксид азота(II) NO – вещество **Ж**. Нитриты проявляют окислительные свойства, окисляя иодоводород до молекулярного иода I_2 – вещества **З**. Оксид натрия, вступая в реакцию с водой, даёт гидроксид натрия

NaOH , который является соединением **И**. Уравнения реакций: [1] $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{h\nu} 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

[2] $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; [3] $2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$; [4] $4\text{NaNO}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Na}_2\text{O} + 4\text{NO} + \text{O}_2\uparrow$;

[5] $2\text{NaNO}_2 + 4\text{HI} \rightarrow 2\text{NaI} + \text{I}_2\uparrow + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; [6] $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$;

[7] $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2\uparrow$.

Раствор гидроксида натрия имеет щелочную среду, окраска индикаторов в ней приведена в таблице.

Индикатор	Фенолфталеин	Лакмус	Метилоранж
Цвет	Фиолетовый (малиновый)	Синий (голубой)	Жёлтый

2. Рассчитаем массовую долю кислоты: на нейтрализацию потребовалось $n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{p-ра})$.

$n = 0,80 \cdot 0,810 = 0,648$ моль KOH , исходя из стехиометрии реакции, в исследуемой пробе также содержалось 0,648 моль HNO_3 , тогда массовая доля $\omega(\text{HNO}_3) = 63 \cdot 0,648 / 100 = 40,82\%$.

3. Уравнение реакции: [8] $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3\uparrow + \text{NaHSO}_4$ (0,5 б. если Na_2SO_4).

Части установки: **I** – реторта (колба 0 б.), **II** – круглодонная колба (допустимо колба-приёмник, если просто колба 0,5 б.), **III** – кристаллизатор (ледяная баня, охладительная баня).

4. Уравнения реакций: [9] $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (ответ AuCl_3 оценивается 0,5 б.);

[10] $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} + 60\text{HF} \rightarrow 3\text{H}_2[\text{BeF}_4] + 2\text{H}_3[\text{AlF}_6] + 6\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 18\text{H}_2\text{O}$ (допустим BeF_2);

[11] $\text{MnCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

[12] $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{Cl}_2 + 16\text{KOH} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 4\text{KNO}_3 + 10\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$; [13] $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

[14] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$; [15] $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$;

[16] $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KNO}_3 + \text{I}_2$; [17] $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

[18] $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Hg} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (0 б. если $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

5. Приведённые в тексте задачи физико-химические свойства соответствуют титану. Дополнительной подсказкой выступает заоблачный храм – место обитания титанов в игре. Поскольку минерал содержит кислород, вероятнее всего, он является оксидом. Для подтверждения предположения воспользуемся общей формулой оксидов $\text{XO}_{n/2}$: массовая доля металла $\omega(\text{X}) = \text{Ar} / (\text{Ar} + 8n) = 0,5994$, тогда $\text{Ar} = 11,97n$. Проведённый расчёт даёт пять химических элементов (см. таблицу). Углерод и криптон однозначно исключаются, поскольку, по условию задачи элемент **X** – металл. Оксиду молибдена, согласно расчёту, соответствует формула MoO_4 , что позволяет исключить его из рассмотрения. Таким образом, остаётся два соединения: MgO и TiO_2 . Описанная в условии технология получения металла **X**, предполагает восстановление его хлорида металлическим магнием, следовательно, при выборе ответа MgO , невозможно удовлетворить требованиям последующих условий задачи. Таким образом, единственным оставшимся вариантом является диоксид титана TiO_2 .

n	1	2	3	4	5	6	7	8
Ar	11,97	23,94	35,91	47,88	59,85	71,82	83,79	95,76
X	C?	Mg?	-	Ti	-	-	Kr?	Mo?

Следовательно, формула рутила TiO_2 . Отметим также, что TiO_2 встречается в природе и в виде других минералов – анатаза и брукита. Уравнения реакций: [19] $\text{TiO}_2 + \text{FeO} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{FeTiO}_3$;

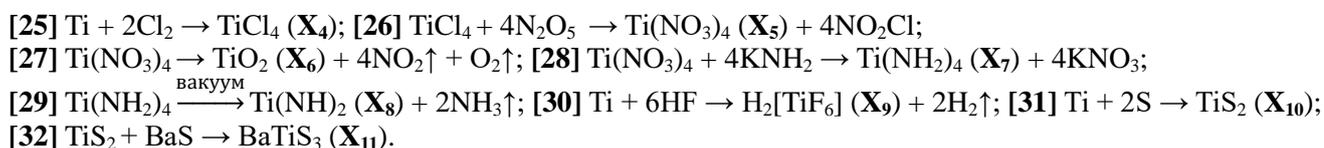
[20] $2\text{FeTiO}_3 + 6\text{C} + 7\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{FeCl}_3 + 2\text{TiCl}_4 + 6\text{CO}$ (допустимо образование CO_2 , если COCl_2 , то 0,5 б.);

[21] $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$.

6. Уравнения реакций: [22] $2\text{Ti} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{TiCl}_3 (\text{X}_1) + 3\text{H}_2\uparrow$; [23] $\text{TiCl}_3 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 (\text{X}_2)$;

[24] $\text{TiCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3 (\text{X}_3) + \text{NaHCO}_3 + 3\text{NaCl}$ или

$2\text{TiCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 + 6\text{NaCl}$ (допустимо образование $\text{Ti}(\text{OH})\text{CO}_3$);



7. Уравнение реакции: [33] $TiCl_2 (X_{12}) \xrightarrow{\text{эл.ток, Ar}} Ti + Cl_2\uparrow$. Вычислим толщину полученного покрытия:

$$V(Ti) = m/\rho(Ti) = 32/4,51 = 7,10 \text{ см}^3 \text{ титана, } L(Ti) = \frac{V}{S} = \frac{7,10}{3 \cdot 10^4} = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ см. Выразим прошедший заряд}$$

$$\text{через формулу Фарадея: } Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{32 \cdot 2 \cdot 96485}{47,88} = 129 \text{ кКл.}$$

Система оценивания:

1.	Формулы веществ А-И по 0,5 б., уравнения реакций [1]-[7] по 1 б., окраска индикаторов по 0,5 б.	$0,5 \cdot 9 + 1 \cdot 7 + 0,5 \cdot 3 = 13 \text{ б.}$
2.	Массовая доля HNO_3 2 б.	2 б.
3.	Уравнение реакции [8] 1 б., названия деталей установки по 1 б.	$1 + 1 \cdot 3 = 4 \text{ б.}$
4.	Уравнения реакций [9]-[18] по 1 б.	$1 \cdot 10 = 10 \text{ б.}$
5.	Формула рутила 1 б., название элемента 1 б. уравнения реакций [19]-[21] по 1 б.	$1 + 1 + 1 \cdot 3 = 5 \text{ б.}$
6.	Уравнения реакции [22]-[32] по 1 б., формулы веществ по 0,5 б.	$1 \cdot 11 + 0,5 \cdot 11 = 16,5 \text{ б.}$
7.	Формула вещества X_{12} 0,5 б., уравнение реакции [33] 1 б., расчёт толщины покрытия 2 б., расчёт прошедшего заряда 2 б.	$0,5 + 1 + 2 + 2 = 5,5 \text{ б.}$
	Всего:	56 баллов

Задание 10-2. (автор А.С. Романов).

1. Исходя из информации, данной в п. 1, можно рассчитать молярную массу газа **В**:

$m(B) = 1000 - 354 = 646 \text{ мг}$, $\rho(B) = 646/517 = 1,25 \text{ г/л} = PM/RT \Rightarrow M(B) = 1,25 \cdot 0,082 \cdot 273/1 = 28 \text{ г/моль}$.
 Молярную массу **В** можно было рассчитать и ещё проще: $n(B) = V/V_M = m/M \Rightarrow M(B) = 646/(517/22,4) = 28 \text{ г/моль}$.
 Поскольку **С** разрушается водой с образованием аммиака, то разумным указанием на формулу искомого вещества будет **В** – N_2 .

Теперь установим вещества **Д** и **А**. Пусть **Д** разлагается по схеме $D \rightarrow A + x/2N_2$, тогда $M(D) = 1000/(517 \cdot 2/x \cdot 22,4) = 21,66x$. Заметим, что при $x = 3$ молярная масса **Д** принимает целое значение в 65 г/моль. После вычитания трех молярных масс азота в остатке имеем 23 г/моль, что соответствует натрию. Значит **Д** – NaN_3 , **А** – **Na**.

Формулу **С** можно установить при помощи элементарной ячейки. В данной элементарной ячейке 8 синих шаров располагаются в вершинах куба, значит их число равно $8/8 = 1$, а красные шары занимают центры всех 12 ребер куба, значит их число равно $12/4 = 3$. Формула **С** – Na_3N , поскольку другой вариант (NaN_3) фигурировал ранее и к тому же тогда в элементарной ячейке были бы заметны фрагменты линейного азид-иона. Формулу **С** можно найти и через массовую долю азота: $M(C) = 14/0,1687 = 83 \text{ г/моль}$, что соответствует нитриду натрия **С** – Na_3N . На мысль о нитриде наводит и реакция с водой с образованием аммиака.

Запишем уравнения реакций: [1] $6Na + N_2 = 2NaN_3N$, [2] $NaN_3N + 3H_2O = 3NaOH + NH_3$.

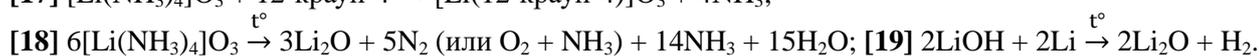
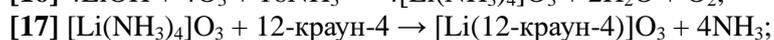
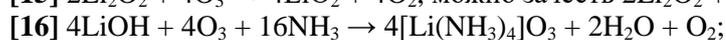
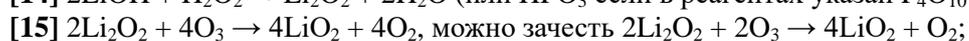
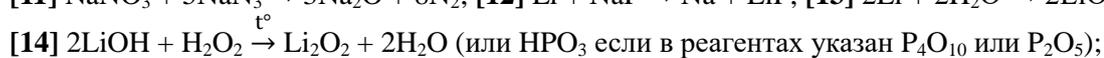
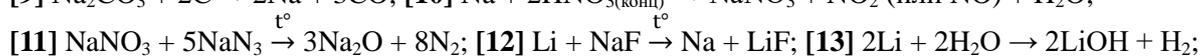
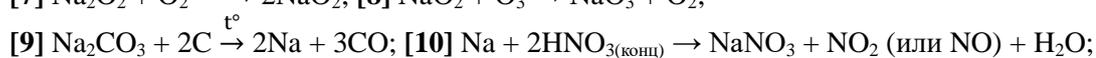
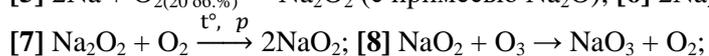
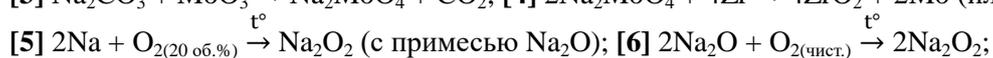
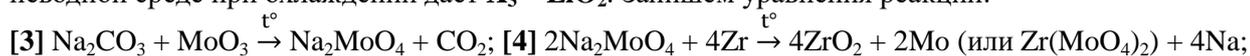
2. Микроволновая плазма позволяет перевести молекулу азота в возбужденное состояние, благодаря чему она становится намного химически активнее. Температура синтеза соответствует температуре кипения азота, поэтому можно сделать вывод о том, что подложка охлаждалась жидким азотом.

3. При сгорании натрия в кислороде образуется смесь оксида и пероксида натрия **A**₁ и **A**₂. Поскольку **A**₂ образуется при дополнительном взаимодействии **A**₁ с кислородом, то **A**₁ – Na_2O , **A**₂ – Na_2O_2 . Повышение давления кислорода до 150-300 бар позволяет получить надпероксид натрия **A**₃ – NaO_2 . Озонирование надпероксида натрия в среде жидкого аммиака приводит к получению озонида натрия **A**₄ – NaO_3 . Одним из исторически первых промышленных способов получения натрия является способ Девиля: при восстановлении карбоната натрия (**E** – Na_2CO_3) углем образуется натрий, который достаточно спокойно (реакция с водой более бурная, а с разбавленной азотной кислотой происходит взрыв) окисляется концентрированной азотной кислотой с образованием **G** – $NaNO_3$. Отметим, что в этой реакции происходит образование заметного количества оксида азота(II). Нагревая нитрат натрия с его азидом (предварительно азид разлагают с образованием натрия), можно получить очень чистый оксид натрия **A**₁. Получим молярную массу вещества **F** в расчёте на 1 атом фтора: $M(F) = 19/0,4524 = 42 \text{ г/моль}$, что соответствует фториду натрия **F** – NaF .

Судя по условию задачи, **X** является одним из щелочных металлов, Li, K, Rb, Cs. При сплавлении с фторидом натрия только литий может восстановить натрий из его соли, поскольку остальные металлы более летучи, чем натрий $\Rightarrow X$ – **Li**. Можно рассуждать и более строго. Так как вещество **H** получается при взаимодействии щелочного металла с водой, то это гидроксид. Взаимодействие щелочного металла с его

гидроксидом при нагревании приводит к образованию оксида, следовательно, X_1 – оксид щелочного металла. Тогда X_2 и X_3 , имеющие такой же качественный состав, это пероксид и надпероксид этого металла. Высокое содержание кислорода в бинарном веществе X_3 (еще одно указание на кислород) наводит на мысль о том, что это надпероксид MO_2 с молярной массой $32/0,8205 = 39$, откуда $M_X = 39 - 32 = 7$, т.е. $X - Li$.

При взаимодействии с водой литий образует щелочь $H - LiOH$, озонирование которой с последующей экстракцией жидким аммиаком приводит к образованию X_4 , который, однако, не является озонидом лития. $M(X_4) = 14x/0,4553 = 30,75x$, где x – число атомов азота на 1 ф.е. X_4 . Подставляя $x = 4$, получаем целую $M(X_4) = 123$ г/моль. Поскольку X_4 является комплексным соединением и получается из жидкого аммиака, то разумно предположить наличие в его составе четырех молекул аммиака, которые будут выступать в качестве лигандов. Тогда за вычетом четырех молярных масс аммиака и молярной массы озонид-иона (X_4 по условию содержит тот же анион, что и A_4) в остатке получаем 7 г/моль, что соответствует литию $\Rightarrow X_4 - [Li(NH_3)_4]O_3$. При сильном нагревании эта соль будет последовательно разлагаться, в конце концов образуя оксид лития $X_1 - Li_2O$ (пероксид лития, в отличие от пероксидов остальных ЩМ, термически неустойчив). Оксид лития также можно получить сплавлением лития с его гидроксидом. Реакция с лигандом 12-краун-4 протекает с вытеснением аммиака, поскольку комплекс с краун-эфиром гораздо устойчивее аммиачного комплекса, поэтому $X_5 - [Li(12-краун-4)]O_3$. Кипячение насыщенного спиртового раствора гидроксида лития с пергидролом с последующей сушкой над P_4O_{10} дает $X_2 - Li_2O_2$. Наконец, озонирование пероксида лития в неводной среде при охлаждении дает $X_3 - LiO_2$. Запишем уравнения реакций:



Озонид натрия NaO_3 гораздо стабильнее, чем LiO_3 (который вообще не существует) поскольку катион натрия обладает большими размерами, чем катион лития, а значит, образует более устойчивую кристаллическую решетку с большим озонид-ионом. Комплекс с краун-эфиром гораздо стабильнее, чем аммиачный, поскольку образуется хелатный комплекс и благодаря энтропийному фактору равновесие сдвигается в сторону образования большего количества частиц. Также можно отметить влияние такого фактора как «перестройка среды». 12-краун-4 уже имеет необходимую геометрию для образования комплекса с катионом, поэтому обычные затраты энергии при смене окружения лиганда в растворе при образовании комплекса отсутствуют. 12-краун-4 (число 12 указывает на число атомов в цикле, число 4 указывает на число атомов кислорода в цикле) имеет формулу $C_8H_{16}O_4$ и называется 1,4,7,10 – тетраоксациклододекан.

4. В разбавленных растворах щелочных металлов в аммиаке присутствуют сольватированные аммиаком электроны ($Z - \text{электрон}$). При взаимодействии натрия с аммиаком в присутствии нитрата железа(III) в качестве катализатора образуется амид натрия $Y - NaNH_2$: $[20] 2Na + 2NH_3 \xrightarrow{Fe^{3+}} 2NaNH_2 + H_2$. Образующийся амид натрия имеет белый цвет, но загрязнен небольшим количеством железа, которое получается в результате восстановления нитрата железа(III) натрием. Поэтому на дне сосуда остается порошок серого цвета.

Дорогие участники! Подробнее про «задачу номер пять» вы можете узнать, открыв комплект задач по неорганической химии тура по выбору заключительного этапа всероссийской олимпиады школьников по химии 2009 года.

Система оценивания:

1.	Уравнения реакций [1], [2] по 1 б., формулы веществ А – D по 1 б.	2·1 + 4·1 = 6 б.
2.	Роль микроволновой плазмы и способ достижения температуры – по 1 б.	1+1 = 2 б.
3.	Формулы веществ Е – H, X, A ₁ – A ₄ , X ₁ – X ₅ по 1 б., уравнения реакций [3] – [19] по 1 б., объяснения по 1 б.	14·1+17·1+2·1 = 33 б.
4.	Частица, уравнение реакции [20], формула Y и объяснение – по 1 б.	1+1+1+1 = 4 б.
	Всего:	45 баллов

Задание 10-3. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Формула нитрида элемента X_3N_n , где n – степень окисления металла.

Молярная масса элемента X связана с массовой долей азота следующим образом:

$$\omega(N) = \frac{14n}{14n+3M(X)} = 0.1667; 84n = 14n + 3M(X); M(X) = \frac{70}{3}n.$$

Переберем степени окисления металла:

n	1	2	3	4
M(X), г/моль	23,3 Na(?)	46,7 Sc или Ti(?)	70 Ga	93,3 Nb (?)

По степеням окисления лучше всего подходят натрий и галлий, но по дальнейшему описанию, например в п.6 видно, что элемент проявляет в соединениях степень окисления +3, что позволяет выбрать галлий. Таким образом, формула вещества **I** – GaN, элемент **X** – Ga.

Второй способ показать, что металл **X** – галлий, заключается в расчете молярной массы металла через состав сплава. Пусть имеем 100 г сплава, тогда масса **X** в сплаве – 68,5 г, индия – 21,5 г, олова – 10 г.

$$\text{Средняя молярная масса смеси } M_{cp} = \frac{m_{смеси}}{v_{смеси}} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i v_i}; v(In) = \frac{21,5}{115} = 0,187 \text{ моль}, v(Sn) = \frac{10}{119} = 0,084 \text{ моль}.$$

$$\text{Пусть } v(X) = x, \text{ тогда } M_{cp} = \frac{100}{x+0,187+0,084} = 80 \text{ г/моль}. \text{ Отсюда } x = \frac{78,32}{80} = 0,979 \text{ моль}.$$

$$\text{Молярная масса X: } M(X) = \frac{68,5}{0,979} = 70 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Таким образом, элемент **X** – галлий. Сплав галлия, индия и олова называется галинстан.

2. До открытия галлия Менделеев предположил, что существует элемент, похожий на алюминий, и назвал его экаалюминий. Соответственно, элемент **Z** – алюминий. Элемент **Y** – кремний, элемент **M** – германий (экасилиций).

3. Уравнения реакций: [1] $2Ga(X) + 6HCl = 2GaCl_3(A) + 3H_2\uparrow$;

[2] $GaCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Ga(OH)_3\downarrow(B) + 3NH_4Cl$; [3] $Ga(OH)_3 + NaOH = Na[Ga(OH)_4](C)$;

[4] $2Ga(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Ga_2(SO_4)_3(D) + 6H_2O$; [5] $Ga_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 12H_2O = 2K[Ga(SO_4)_2] \cdot 12H_2O(E)$;

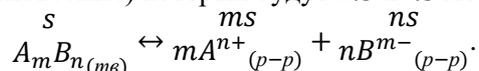
[6] $Ga_2(SO_4)_3 + 2K_3PO_4 = 2GaPO_4\downarrow(F) + 3K_2SO_4$; [7] $2Ga(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ C} Ga_2O_3(G) + 3H_2O\uparrow$;

[8] $Ga_2O_3 + 3SOCl_2 \xrightarrow{t^\circ C} 2GaCl_3(A) + 3SO_2\uparrow$; [9] $Ga_2O_3 + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ C} 2GaN(I) + 3H_2O$;

[10] $GaCl_3 + 4LiH \xrightarrow{Et_2O} Li[GaH_4](H) + 3LiCl$.

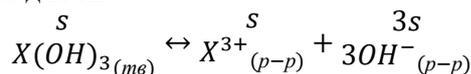
Примечание: для решения последующих пунктов задачи нет необходимости указывать, что зашифрованный элемент – галлий.

4. Пусть в воде максимально растворилось столько вещества, что образовался раствор с концентрацией s моль/л. Это и есть его растворимость в моль/л при данных условиях. Тогда после диссоциации образовались ионы A^{n+} и B^{m-} , концентрации (равновесные) которых будут ms и ns моль/л соответственно:



$$PP(A_m B_n) = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{n+m}. s = \sqrt[n+m]{\frac{PP(A_m B_n)}{m^m n^n}}.$$

5. Используя определение для произведения растворимости, запишем уравнение реакции, константу равновесия которого описывает ПР, и выражение для ПР:



$$PP(X(OH)_3) = [X^{3+}][OH^-]^3 = (s)(3s)^3 = 27s^{1+3}. s = \sqrt[4]{\frac{PP(X(OH)_3)}{27}} = \sqrt[4]{\frac{7,28 \cdot 10^{-36}}{27}} = 7,21 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Однако, из этого расчета следует, что концентрация $[OH^-]$ в таком растворе будет почти в 100 раз меньше, чем в чистой воде (где ее значение 10^{-7} моль/л): $[OH^-] = 3s = 2,16 \cdot 10^{-9} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Следовательно, растворение $X(OH)_3$ не будет оказывать существенного влияния на концентрацию $[OH^-]$ в водном растворе и среда в его насыщенном растворе будет практически нейтральная, $[OH^-] = 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, что дает равновесную концентрацию ионов галлия

$$[X^{3+}] = \frac{PP(X(OH)_3)}{[OH^-]^3} = \frac{7,28 \cdot 10^{-36}}{(10^{-7})^3} = 7,28 \cdot 10^{-15} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

6. По условию задачи осаждение начинается при равенстве ИП = ПР:

$$PP(X(OH)_3) = ИП(X(OH)_3) = c(X^{3+})c(OH^-)^3; c(X^{3+}) = 0,01 M; c(OH^-) = 10^{-pOH}. pH + pOH = 14; c(OH^-) = 10^{-(14-pH)}. PP(X(OH)_3) = c(X^{3+}) * 10^{-3(14-pH)} = c(X^{3+}) * 10^{-3*14} * 10^{3*pH}.$$

$$10^{3 \cdot pH} = \frac{PP(X(OH)_3)}{c(X^{3+}) \cdot 10^{-3 \cdot 14}}; pH = \frac{1}{3} \log \frac{PP(X(OH)_3)}{c(X^{3+}) \cdot 10^{-3 \cdot 14}}; pH = \frac{1}{3} \log \frac{7,28 \cdot 10^{-36}}{0,01 \cdot 10^{-3 \cdot 14}} = 3.$$

7. Пользуясь выводами формул из прошлого пункта задачи, легко найти pH окончания осаждения:

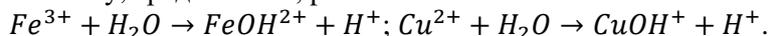
$$PP(X(OH)_3) = c(X^{3+}) \cdot 10^{-3 \cdot (14 - pH)} = c(X^{3+}) \cdot 10^{-3 \cdot 14} \cdot 10^{3 \cdot pH};$$

$$10^{3 \cdot pH} = \frac{PP(X(OH)_3)}{c(X^{3+}) \cdot 10^{-3 \cdot 14}}; pH = \frac{1}{3} \log \frac{PP(X(OH)_3)}{c(X^{3+}) \cdot 10^{-3 \cdot 14}}; pH = \frac{1}{3} \log \frac{7,28 \cdot 10^{-36}}{10^{-6} \cdot 10^{-3 \cdot 14}} = 4,3.$$

8. $K_2S, NaHCO_3$: гидролиз по аниону, среда щелочная, $pH > 7$:



$FeCl_3, CuBr_2$: гидролиз по катиону, среда кислая, $pH < 7$:



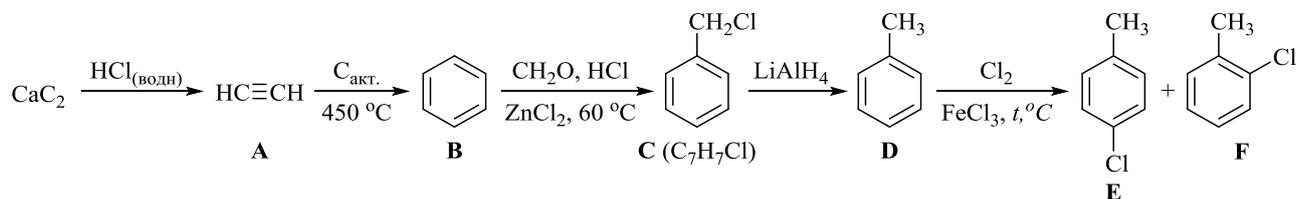
$Ba(NO_3)_2$: гидролиз не идет, среда нейтральная, $pH \approx 7$.

Система оценивания:

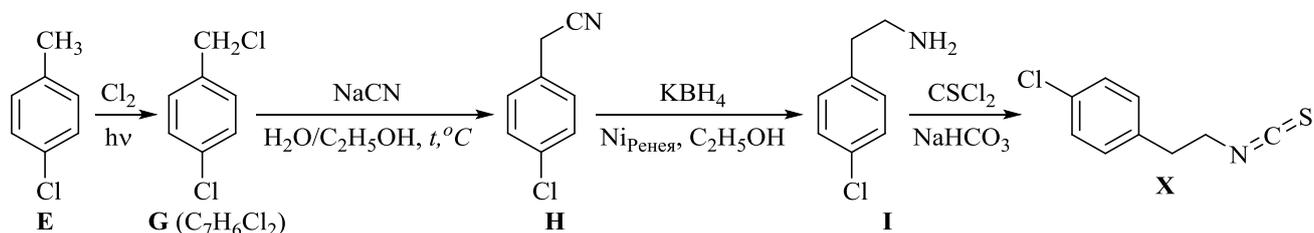
1.	Расчет элемента X через нитрид или сплав 3 б., формулы I и X (для X можно название) по 1 б., название сплава 1 б.	3+1*2+1 = 6 б.
2.	Названия элементов Z и Y и названия элементов X и M, данные Менделеевым, по 1 б.	1*4 = 4 б.
3.	Уравнения реакций [I]-[10] по 1 б. Формулы веществ А-Н по 1 б.	1*10 + 1*8 = 18 б.
4.	Формула для растворимости 2 б.	2 б.
5.	Выражение 1 б., верный расчет концентрации ионов галлия 4 б. (если просто подставили в формулу из п.4. 2 б.).	4 б.
6.	Верная формула 3 б., подстановка чисел 1 б.	3+1 = 4 б.
7.	Верная формула 3 б., подстановка чисел 1 б.	3+1 = 4 б.
8.	Указание среды – по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*5+1+4 = 9 б.
	Всего	51 балл

Задание 10-4 (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов).

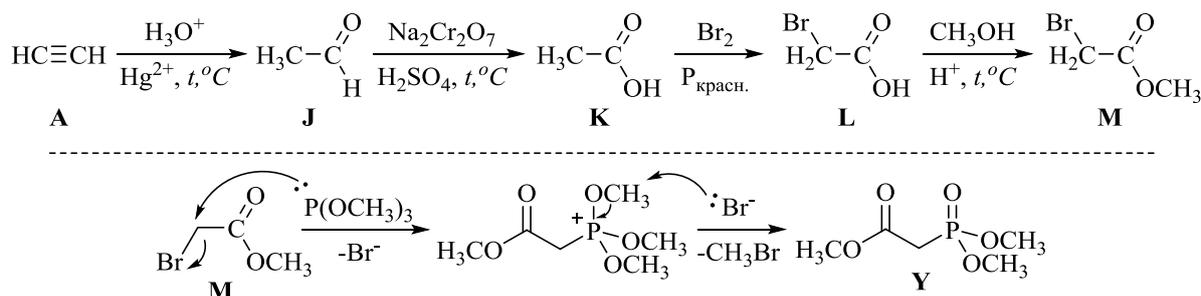
1. Первой стадией на представленной схеме является кислотный гидролиз карбида кальция, в его результате образуется ацетилен А. Нагревание ацетилена в присутствии активированного угля приводит к образованию бензола В. Затем его вводят в реакцию с формальдегидом и хлороводородом, катализируемую $ZnCl_2$ (хлорметилирование по Блану). Даже без знания этой реакции по приведённой в условии брутто-формуле С (C_7H_7Cl) можно сделать вывод, что оно представляет собой бензилхлорид С. Атомы галогенов в составе алкилгалогенидов можно заместить на атом водорода действием алюмогидрида лития; в данном случае образуется толуол D. Поскольку метильный заместитель является слабым σ -донором (о,п-ориентантом), его хлорирование в присутствии кислот Льюиса приводит к образованию двух изомерных продуктов: п-хлортолуола и о-хлортолуола. Соотнести вещества с буквами можно, проанализировав вторую часть схемы – конечное вещество X содержит атом хлора в п-положении к другому заместителю. Следовательно, E – п-хлортолуол и F – о-хлортолуол.



Далее E вводят в реакцию с хлором при облучении, при этом происходит замещение атомов водорода в метильной группе на атомы хлора. По приведённой в условии брутто-формуле G ($C_7H_6Cl_2$) можно сделать вывод, что произошло однократное замещение с образованием (4-хлорфенил)хлорметана G. Затем проводят реакцию замещения атома хлора на циано-группу, при этом образуется вещество H. Действием тетрагидридобората калия в присутствии никеля Ренея на вещество H цианогруппу восстанавливают до метиламиногруппы – CH_2NH_2 ; образуется вещество I. Наконец, вводя его во взаимодействие с тиофосгеном в присутствии основания, можно получить вещество X (структура приведена в условии).



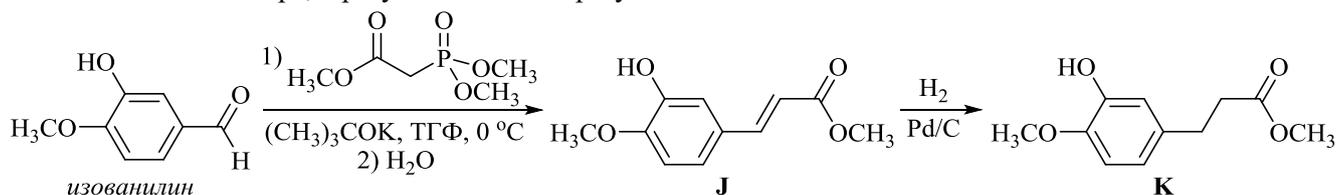
В схеме получения **Y** сначала ацетилен вводят в реакцию Кучерова, в результате чего образуется ацетальдегид **J**. Его окисление дихроматом натрия в кислой среде приводит к образованию уксусной кислоты **K**. Далее её вводят в реакцию с бромом в присутствии красного фосфора (реакция Геля-Фольгарда-Зелинского); при этом происходит замещение атома водорода в α -положении с образованием бромуксусной кислоты **L**. То, что далее не протекает превращение кислоты в бромангидрид, подтверждается брутто-формулой и введением **L** в последующую реакцию этерификации, в её ходе образуется вещество **M**. При его взаимодействии с триметилфосфитом в результате двухстадийного превращения образуется триметилфосфоацетат **Y** (догадываться до механизма не требуется, так как структура продукта приведена в условии).



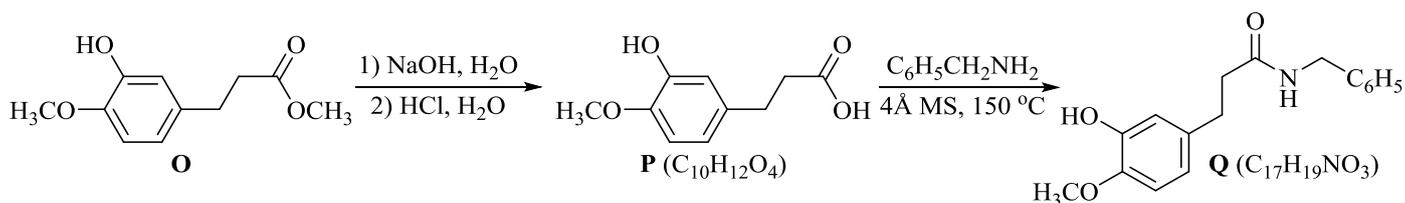
2. Для получения никеля Ренея необходимо использовать химический метод диспергирования, например разложение оксалата никеля(II) или использование его сплава с алюминием. Например, подготавливают мелкий порошок сплава никеля с алюминием, после чего его помещают в горячий раствор щёлочи в инертной атмосфере (можно не указывать). При этом алюминий из сплава растворяется, а образующиеся частицы никеля имеют губчатую микроструктуру. Уравнение реакции: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}, \text{инертная атм.}]{} 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$.

3. Уравнение реакции: $3\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 3\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

4. Вторая схема начинается с реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса с *изованилином*. Согласно условию, **N** представляет собой α, β -ненасыщенный сложный эфир; в ближайшей открытой структуре гидрокси- и метокси-группы при ароматическом кольце не затронуты, следовательно, можно сделать вывод о протекании реакции по карбонильной группе. Так как **N** – сложный эфир, карбоксиметильная группа $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ должна войти в состав **N** в исходном виде; тогда можно представить реакцию как конденсацию между *изованилином* (карбонильная компонента) и триметилфосфоацетатом (метиленовая компонента). В результате образуется фрагмент $>\text{C}(\text{O}^-)-\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)<$, который в результате внутримолекулярной перегруппировки отщепляет диметилфосфат-ион, в ходе чего и образуется искомая двойная связь между α - и β -атомами углерода (таким образом брутто-формула продукта совпадает с приведённой в условии). Полученный эфир **N** затем гидрируют на палладиевом катализаторе, в результате чего образуется вещество **O**.

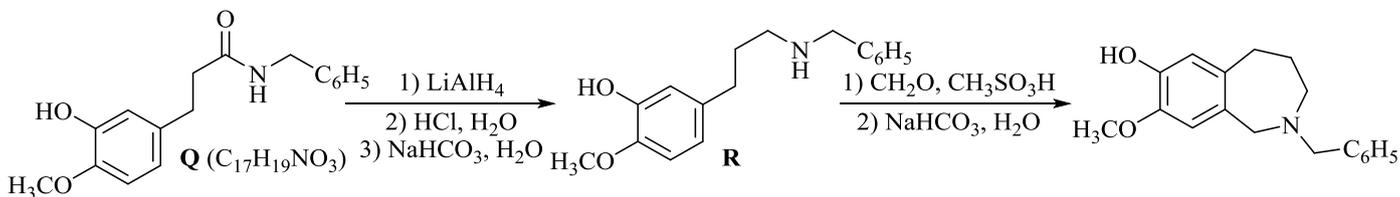


При последующих щелочном гидролизе и подкислении образуется кислота **P** (метоксигруппа при ароматическом кольце в этих условиях расщеплению не подвергается). Затем её вводят в реакцию с бензиламином в присутствии молекулярных сит 4\AA MS при нагревании. Записав материальный баланс реакции, можно установить, что происходит выделение воды: $\mathbf{P} (\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4) + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \mathbf{Q} (\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3) + \text{H}_2\text{O}$. Можно заключить, что протекает реакция конденсации с образованием амида **Q**.

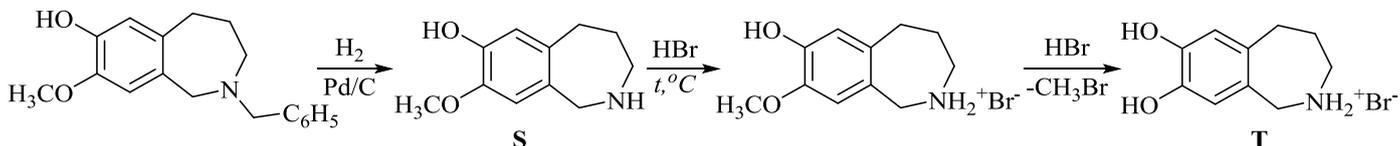


Обработка вещества **Q** алюмогидридом лития с последующей стандартной обработкой приводит к восстановлению группы $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ до группы $-\text{CH}_2\text{NH}-$ в составе вещества **R**. Затем его вводят в реакцию с формальдегидом в кислой среде; в этих условиях происходит конденсация формальдегида с амином с образованием иминиевого катиона $[\text{>N}^+=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{>N}-\text{CH}_2^+]$. Далее происходит внутримолекулярная циклизация в результате

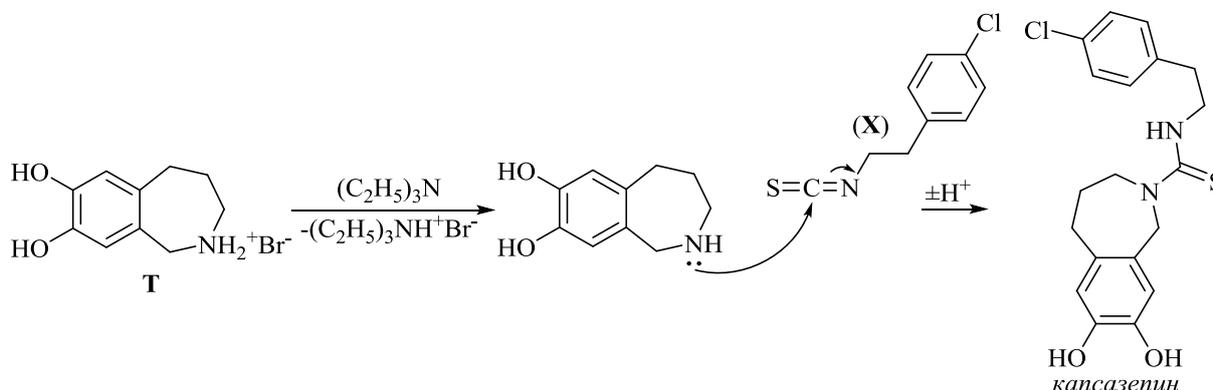
атаки ароматического кольца по иминиевому катиону; образуется семичленный цикл в составе вещества с известной структурой (потому догадываться о механизме реакции необязательно).



При гидрировании полученного вещества на палладиевом катализаторе также образуется толуол **D**; наиболее резонно выглядит предположение, что в ходе этой реакции происходит гидрогенолиз связи C–N. Действительно, данный метод часто используется для удаления защитной бензильной группы. В данном случае продуктом является вещество **S**. При действии на него концентрированной бромоводородной кислоты при нагревании вначале образуется диалкиламмониевый катион; однако затем также происходит протонирование атома кислорода в составе метоксильной группы, в результате чего становится возможным замещение группы –OR на атом брома (в результате образуется бромметан). Основной продукт реакции – соль **T**.



На заключительной стадии синтеза происходит присоединение амина, образующегося из **T** в основной среде, по атому углерода изотиоцианатного фрагмента. После перепротонирования промежуточного продукта образуется целевой продукт синтеза – *капсазетин* (по его структурной формуле можно сделать вывод, что в ходе реакции $S \rightarrow T$ произошло удаление метильной группы).



5. При проведении реакции $P \rightarrow Q$ молекулярные сита 4\AA MS играют две роли: (1) катализатора, вследствие наличия кислотных центров Al^{III} на поверхности цеолита, (2) водопоглощающего агента, за счёт чего смещает равновесие в реакции конденсации (поглощение воды происходит за счёт прочного связывания молекул воды с кислотными центрами цеолита). Участнику Олимпиады достаточно указать хотя бы одну из ролей сит.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – M – по 2 б.	13·2 = 26 б.
2.	Идея о методе химического диспергирования, уравнение реакции – по 1 б.	1+1 = 2 б.
3.	Верные продукты и стехиометрические коэффициенты – по 1 б.	1+1 = 2 б.
4.	Структурные формулы N – T – по 2 б.	7·2 = 14 б.
5.	Указание одной из двух ролей 4\AA MS	1 б.
	Всего:	45 баллов