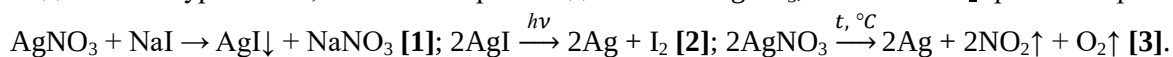
**Задание 1. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов, В.А. Емельянов).**

1. Физическую величину, численно равную количеству формульных единиц (ф. е.), содержащихся в одном моле вещества, называют числом Авогадро. Численное значение этой величины равно $6,022045 \cdot 10^{23}$. Для рядовых расчетов обычно используют три значащих цифры, т.е. полностью верный ответ $6,02 \cdot 10^{23}$.

2. Количество протонов, приходящихся на одну ф. е., в этих веществах следующее: медь (Cu) – 29, азот (N₂) – $7 \cdot 2 = 14$, озон (O₃) – $8 \cdot 3 = 24$, хлорид бора (BCl₃) – $5 + 17 \cdot 3 = 56$, оксид алюминия (Al₂O₃) – $13 \cdot 2 + 8 \cdot 3 = 50$, карбонат аммония ((NH₄)₂CO₃) – $(7+4) \cdot 2 + 6 + 8 \cdot 3 = 52$.

3. Поскольку в растворе после взаимодействия остаётся лишь нитрат натрия, следовательно, одна из искомым солей – нитрат M(NO₃)_n, а другая соль натрия Na_mX. Также из этого ясно, что в реакции $mM(NO_3)_n + nNa_mX = (n \cdot m)NaNO_3 + M_mX_{n\downarrow}$ оба вещества прореагировали полностью. Так как начальные количества веществ были одинаковые (по 0,004 моль M(NO₃)_n и Na_mX), из этого следует, что n и m равны между собой и с очень высокой вероятностью равны единице. В этом случае вещества **A** в осадок выпало 0,004 моль, а его молярная масса равна $M_A = 0,94/0,004 = 235$ г/моль. Цвет осадка, фоточувствительность и использование в фотографии этого бинарного вещества со степенями окисления элементов +1 и -1 наводят на мысль о бромиде либо иодиде серебра, из которых последний имеет молярную массу $107,87 + 126,9 = 234,77$, что с хорошей точностью (концентрации растворов даны с одной значащей цифрой) совпадает с необходимым значением.

Таким образом, **A** – AgI – иодид серебра. Количество протонов на одну ф.е. в этом веществе, ровно $100 = 47+53$. Столько же протонов на одну ф. е. будет и в веществах **B** и **C**. Судя по данным о разложении *соли 1* с выделением бурого газа, *соль 1* – нитрат. Тогда *соль 1* – AgNO₃, *соль 2* – NaI. Уравнения реакций:



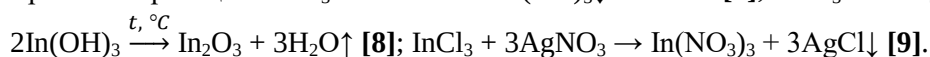
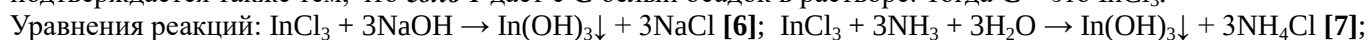
4. Внимательно изучив выданную таблицу растворимости, можно заметить, что единственный двухвалентный металл, который обладает только двумя хорошо растворимыми соединениями – это свинец. Следовательно, вещество **B** – свинцовая соль. Имея информацию о содержании 100 протонов на одну ф. е. этой соли и отнимая количество протонов в ядре свинца, получим 18 протонов на остальные ядра. Единственный разумный вариант – PbF₂. Тогда **D** – Pb(NO₃)₂, **E** – Pb(CH₃COO)₂, *соль 3* – NaF. Уравнения реакций:



5. 70 мл 1,0 М раствора фторида натрия содержат $0,07 \cdot 1 = 0,07$ моль NaF. Максимальное количество фторида свинца, которое мы сможем получить, в два раза меньше, т.е. $0,07/2 = 0,035$ моль, его масса $0,035 \cdot 245 = 8,6$ г. Стехиометрические количества веществ **D** и **E**, необходимые для этой цели, также по 0,035 моль, их массы $0,035 \cdot 331 = 11,6$ г и $0,035 \cdot 325 = 11,4$ г. Массы 10 % растворов **D** и **E** составят $11,6/0,1 = 116$ г и $11,4/0,1 = 114$ г, их объёмы $116/1,09 = 106,4$ мл и $114/1,05 = 108,6$ мл соответственно.

6. Осадок **F**, выпадающий из раствора как при действии раствора щелочи, так и аммиака – гидроксид. Нагревание **F** до 340 °С приводит к отщеплению воды, так что вещество **G** должно быть оксидом этого элемента. Чаще всего при таком нагревании гидроксидов не происходит изменения степени окисления элемента, поэтому наиболее вероятно, что формула его оксида Э₂O₃. Вычислим атомную массу Э, исходя из этого предположения и массовой доли кислорода в оксиде. $0,1727 = 48/(2M_Э + 48)$, откуда $M_Э = 115$ а.е.м.

Тогда получается, что элемент – это индий, **F** – In(OH)₃ и **G** – In₂O₃. Так как индий входит в состав исходной соли **C**, то на остающиеся атомы приходится 51 протон. Это может быть как атом сурьмы, так и три атома хлора. Оба вещества существуют, однако InSb нерастворим в воде, а InCl₃ – растворим. Последний вариант подтверждается также тем, что *соль 1* даёт с **C** белый осадок в растворе. Тогда **C** – это InCl₃.



7. Элементы одного семейства – это галогены, расположенные в VIIA (17) группе ПС. Тогда есть ещё четыре таких соединения, в состав которых входят галогены: ZnBr₂, PCl₅, GeCl₄ и DyCl₂ (существует в сухой инертной атмосфере).

A	B	C	D	E	
AgI	PbF ₂	InCl ₃	Pb(NO ₃) ₂	Pb(CH ₃ COO) ₂	
F	G	два вещества из четырех	соль 1	соль 2	соль 3
In(OH) ₃	In ₂ O ₃	ZnBr ₂ , GeCl ₄ , PCl ₅ и DyCl ₂	AgNO ₃	NaI	NaF

Система оценивания:

1. Число Авогадро 1 б., после округления $6,02 \cdot 10^{23}$ 2 б. ($6 \cdot 10^{23}$ 1 б.)	1+2 = 3 б.
2. Верные ф. е. по 0,5 б., количество протонов по 0,5 б. (если ф. е. неверна, но относится к тому же классу соединений, то за верное в ней кол-во протонов 0,5 б.)	(0,5+0,5)*6 = 6 б.
3. Формула вещества А, солей 1 и 2 по 1 б., название А 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*1*3 = 7 б.
4. Формулы веществ В, D, Е и соли 3 по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*4+1*2 = 6 б.
5. Масса вещества В 2 б., объемы растворов D и Е по 2 б.	2*3 = 6 б.
6. Формулы веществ С, F и G по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*4 = 7 б.
7. VII A (17) группа ПС 1 б., галогены 1 б., формулы двух веществ по 1 б.	1+1+1*2 = 4 б.
Всего:	39 баллов.

Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1. «Кислые» газы – составная часть коксовых газов, которые образуются из каменного угля в результате пиролиза без доступа воздуха, значит, все газы образованы неметаллами, содержащимися в каменном угле. Уголь в свою очередь образовался из растительности, поэтому «кислые» газы могут содержать такие элементы, как С, Н, О, N, S, Р. Растворимость «кислых» газов в аммиачной воде и лёгкое извлечение их из нее при нагревании позволяет исключить соединения фосфора, следовательно, «кислые» газы состоят из следующих 5 элементов С, Н, О, N, S. Сера могла бы быть не очевидной, но на ее присутствие есть явное указание при описании полезного продукта. Комбинируя эти элементы попарно (газы бинарные), можно составить лишь три вещества, реагирующих с аммиаком с образованием солей, которые будут разлагаться при температуре ниже 100 °С на исходные компоненты: CO₂, H₂S, SO₂. Однако, эти три газа суммарно образованы вовсе не 5-ю, а всего 4-мя элементами, поэтому данный перечень не удовлетворяет условию задачи. Более того, все три этих газа кислые, а в условии задачи сказано, что один из компонентов смеси проявляет основные свойства, с аммиаком не реагирует, а просто хорошо растворяется в воде, частично взаимодействуя с ней. Это позволяет включить в наш список аммиак и требует исключения из него одного из соединений. Исключив из этого списка CO₂, мы снова нарушаем условие 5-ти элементов, да и отсутствие углекислого газа в продуктах пиролиза угля кажется чем-то совсем невероятным. А вот при замене на аммиак как H₂S, так и SO₂ условие 5-ти элементов выполняется.

Проанализируем опыты, проведенные в лаборатории.

I-II. Концентрированным раствором натриевой щелочи могут поглощаться CO₂, H₂S и SO₂ а аммиак в нем практически не растворяется. То есть, газ А – аммиак, а его объемная (она же мольная) доля составляет 0,1 или 10 % (объем смеси уменьшился в 10 раз). Именно в реакции с аммиаком из раствора сульфата меди выпадает светло-голубой осадок гидроксида меди, который растворяется в избытке аммиака с образованием раствора аммиачного комплекса меди интенсивного темно-синего цвета.

III. Образовывать черный осадок с избытком раствора сульфата меди, подкисленного серной кислотой, может только H₂S. Аммиак будет реагировать лишь с избытком кислоты, карбонаты и сульфиты в кислой среде образоваться не могут, да и цвет был бы не тот. Объективно, SO₂ восстанавливает медь(II), причем в этих условиях получится металлическая медь, но она не черного цвета, а красного. Следовательно, второй компонент смеси «кислых» газов – H₂S. Сульфида меди получилось $14,325/95,5 = 0,15$ моль, следовательно, сероводорода в исходной смеси «кислых» газов тоже было 0,15 моль. Через раствор пропускали $28,95/28,95 = 1$ моль исходной смеси, следовательно, мольная доля H₂S в ней составляет 0,15 или 15 %.

IV. При сжигании «кислых» коксовых газов общим количеством $55,2/55,2 = 1$ моль в избытке ($27,6/55,2 = 0,5$ моль) кислорода получили смесь газов Б, Г, Д, Е, Ж в количестве $80,04/55,2 = 1,45$ моль. Газ Б не сгорел, следовательно, газ Б – CO₂, газ В – H₂S. По условию, продуктами сгорания газа А (NH₃) при 400 °С являются вещества Г и Д (N₂ и H₂O). Тогда газы Е и Ж – SO₂ (второй продукт сгорания H₂S, первый – H₂O) и O₂ (был в избытке).

V. При пропускании горячей смеси газов через трубку с оксидом кальция поглощаются CO₂ (Б), H₂O (Д) и SO₂ (Е). После этой операции в смеси газов остаются N₂ (Г) и O₂ (Ж) общим количеством $5,6/22,4 = 0,25$ моль. Поскольку мольная доля аммиака в «кислом» газе составляла 10 %, в опыте IV сгорело $0,1 \cdot 1 = 0,1$ моль аммиака и получилось 0,05 моль азота. Больше азот не получался нигде, следовательно кислорода в этой смеси $0,25 - 0,05 = 0,2$ моль. Те же цифры получатся, если использовать любое из дополнительных условий: $n(N_2) + 4n(N_2) = 0,25$ или $28n(N_2) + 32(0,25 - n(N_2)) = 31,2 \cdot 0,25$.

Итак, **А** – NH_3 , аммиак; **Б** – CO_2 , углекислый газ (двуокись (диоксид) углерода), **В** – H_2S , сероводород; **Г** – N_2 , азот; **Д** – H_2O , вода (водяной пар), **Е** – SO_2 , сернистый газ (двуокись (диоксид) серы, сернистый ангидрид), **Ж** – O_2 , кислород.

2. Уравнения реакций: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (NH_3 водн., $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4OH или «не реагируют»),

$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (NH_4HCO_3), $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{S}$ (NH_4HS);

$\text{NH}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (частично); $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$; $(\text{NH}_4)_2\text{S} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$;

$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;

$2\text{NH}_3 + \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ или $4\text{NH}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;

$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuS}\downarrow$;

$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3$.

3. При анализе опытов I-II мы установили, что мольная доля NH_3 в пробе составляла 0,1 (10 %), а мольная доля H_2S 0,15 (15 %). Следовательно, мольная доля CO_2 в этой пробе составила $1 - 0,1 - 0,15 = 0,75$ (75 %).

4. Мы установили, что не поглощенная оксидом кальция смесь после сжигания 1 моль исходной пробы содержала 0,05 моль азота и 0,2 моль избыточного кислорода. При сжигании 0,1 моль аммиака образовалось 0,05 моль азота и 0,15 моль воды, потрачено 0,075 моль кислорода. При сжигании 0,15 моль сероводорода образуется 0,15 моль сернистого газа и 0,15 моль воды, затрачивается 0,225 моль кислорода. Всего кислорода было истрачено $0,075 + 0,225 = 0,3$ моль, осталось 0,2 моль, что совпадает с предыдущим расчетом. Общее количество газов в смеси, полученной после сжигания 1 моль исходной пробы, составляет $0,75$ (**Б**) + $0,05$ (**Г**) + $0,15 \cdot 2$ (**Д**) + $0,15$ (**Е**) + $0,2$ (**Ж**) = 1,45 моль, что также совпадает с расчетом по условию.

Итак, мольные доли газов в газовой смеси, полученной после сжигания исходной пробы, составляют: **Б** – $0,75/1,45 = 0,5172$ (51,72 %), **Г** – $0,05/1,45 = 0,0345$ (3,45 %), **Д** – $0,3/1,45 = 0,2069$ (20,69 %), **Е** – $0,15/1,45 = 0,1034$ (10,34 %), **Ж** – $0,2/1,45 = 0,1379$ (13,79 %).

Система оценивания:

1. Формулы веществ А-Ж по 1,5 б., названия по 0,5 б.,	$(1,5 + 0,5) \cdot 7 = 14$ б.
2. Уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 17 = 17$ б.
3. Мольные доли компонентов исходной пробы по 2 б.	$2 \cdot 3 = 6$ б.
4. Мольные доли газов в смеси, полученной после сжигания по 2 б.	$2 \cdot 5 = 10$ б.
Всего:	47 баллов.

Задание 3. (автор Т.М. Карнаухов).

1. Для установления элемента **Х** достаточно посчитать молярную массу его водородного соединения: $39 \cdot 2 = 78$. Поскольку степень окисления **Х** в оксиде равна +3, наиболее вероятный состав водородного соединения XH_3 . Тогда получаем $A_r(\text{X}) = 78 - 3 = 75$ г/моль, что соответствует мышьяку. Можно было и воспользоваться данными о составе его оксида. Поскольку степень окисления **Х** равна +3, запишем формулу **В** как X_2O_3 . Массовая доля кислорода в нём составляет $1 - 0,7573 = 0,2427$. Молярная масса оксида равна $16 \cdot 3 / 0,2427 = 197,8$ г/моль. Вычитая массу трех моль атомов кислорода, получаем, что на 2 моль атомов **Х** приходится $197,8 - 48 = 149,8$ г/моль, т. е. $A_r(\text{X}) = 149,8 / 2 = 74,9$ г/моль. Элемент **Х** – мышьяк, **В** – оксид мышьяка(III). При восстановлении оксида в атмосфере водорода образуется неустойчивый двухэлементный газ арсин **А** – AsH_3 , при нагревании разлагающийся на составляющие его простые вещества с образованием мышьякового зеркала.

Уравнения реакций:

$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{ZnSO}_4 + 2\text{AsH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$, $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2 = 2\text{AsH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$);

$2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{As} + 3\text{H}_2\uparrow$.

2. Определим атомное соотношение мышьяка и кислорода в соли **С**:

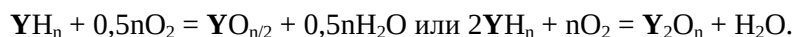
$\nu(\text{As}) : \nu(\text{O}) = \frac{1,17}{75} : \frac{1}{16} = 0,0156 : 0,0625$. Разделив на наименьшее число, получаем $\nu(\text{As}) : \nu(\text{O}) = 1 : 4$.

Кроме того, зная массовую долю мышьяка, можно установить молярную массу вещества **С**, которая приходится на один атом **As**: $M(\text{C}) = 75 / 0,3884 = 192,9$ г/моль. Вычитая массу одного моль атомов мышьяка и четырех моль атомов кислорода, получаем $192,9 - 74,9 - 4 \cdot 16 = 54$ г/моль. Поскольку, согласно условию, соль четырехэлементная, эта масса соответствует оставшимся двум элементам. Реакция проводится в аммиачном растворе, значит, этими элементами могут быть азот и водород, а значение 54 г/моль хорошо соответствует молярной массе трех катионов аммония NH_4^+ . Получаем, что соль **С** – арсенат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$,

действительно содержащая мышьяк в высшей степени окисления +5.

Уравнение реакции растворения мышьяка: $2\text{As} + 6\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Ближайшие соседи мышьяка по подгруппе – фосфор и сурьма, по периоду – германий и селен. Кроме того, поскольку один из элементов тяжелее мышьяка, а другой – легче, в качестве **Y** и **Z** подойдут лишь пары P – Se и Ge – Sb. Установить элемент **Y** нам поможет расчёт по уравнению сгорания вещества **D**. Поскольку оно является аналогом вещества **A** – арсина, оно является бинарным водородным соединением состава YH_n . Уравнение его сгорания в общем виде может быть записано так:



4. Составим уравнение на атомную массу **Y**:

$$\frac{m(\text{YO}_{n/2})}{m(\text{YH}_n)} = \frac{M_r(\text{YO}_{n/2})}{M_r(\text{YH}_n)} = \frac{A_r(\text{Y}) + 8n}{A_r(\text{Y}) + n} = 1,364, \text{ откуда } A_r(\text{Y}) = 18,23n.$$

Так как рассуждениями мы пришли к тому, что **Y** – один из четырех элементов (P, Ge, Se, Sb), делать полный перебор по значениям n необязательно. Достаточно лишь проверить, для какого из элементов удастся получить разумное целое значение n : $A_r(\text{P}) = 31 \text{ г/моль}$, $n = 31/18,23 = 1,7$; **$A_r(\text{Ge}) = 73 \text{ г/моль}$, $n = 73/18,23 = 4,0$** ; $A_r(\text{Se}) = 79 \text{ г/моль}$, $n = 79/18,23 = 4,3$; $A_r(\text{Sb}) = 122 \text{ г/моль}$, $n = 122/18,23 = 6,7$.

Получаем, что элемент **Y** – германий. Так как он сосед мышьяка по периоду и при этом легче его, то элемент **Z** – сосед мышьяка по подгруппе и тяжелее его. Таким образом, **Z** – сурьма. Получается, что **D** – герман GeH_4 , **E** – оксид германия (IV) GeO_2 .

5. Уравнение реакции сгорания гидрида германия: $\text{GeH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Найдем теплоту сгорания германа:

$$Q_{\text{сгор}}^0(\text{GeH}_4) = Q_{\text{обр}}^0(\text{GeO}_2) + 2Q_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}^0(\text{GeH}_4) = 567,43 + 2 \cdot 285,83 - (-90,8) = 1229,89 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда на 1 г выделится $1229,89 \cdot 1/77 = 15,97 \text{ кДж}$ теплоты.

6. Рассчитаем состав соединения **F**. Так как это соединение бинарное, и мольная доля мышьяка равна 50 %, то мышьяк и второй элемент входят в соединение в атомном соотношении 1 : 1. Отношение их атомных масс может быть найдено с помощью массовой доли мышьяка:

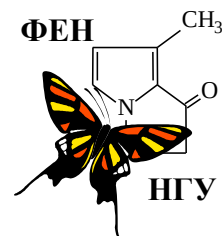
$$\frac{m(\text{As})}{m(\text{Э})} = \frac{M(\text{As})}{M(\text{Э})} = \frac{0,517}{1 - 0,517} = 1,07, \text{ откуда } M(\text{Э}) = \frac{M(\text{As})}{1,07} = 70 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует атомной массе}$$

галлия. Таким образом, вещество **F** – арсенид галлия GaAs .

7. Самые известные главные герои книг Астрид Линдгрен (кроме Калле Блумквиста), это Карлсон (или Малыш), Пеппи Длинный чулок (ее слова и фото из соответствующего кинофильма приведены в начале этой задачи), Лиза (из серии «Мы все из Бюллербю»), Кати (из серии книг про Кати в разных странах), Лотта («Горластая улица»), Мадикен из одноименной серии книг, Эмиль («Эмиль из Лённеберги»).

Система оценивания:

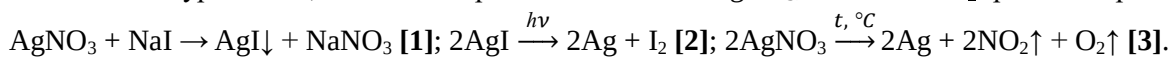
1. Определение X с расчетом 3 б. (без расчёта 1 б.), формула и название A по 1 б., уравнение реакции получения арсина 2 б. (если неверно, то за формулу B 1 б.), уравнение реакции разложения арсина 1 б.	$3+1+1+2+1 = 8 \text{ б.}$
2. Уравнение реакции 5 б. (если неверно, то за расчет состава C до 4 б.)	5 б.
3. Две пары элементов по 2 б. (неверные по -2 б., но в целом за вопрос не <0 б.), уравнение реакции сжигания D в общем виде 2 б.	$2 \cdot 2 + 2 = 6 \text{ б.}$
4. Элементы Y и Z по 1 б., подтверждение Y расчетом 3 б., формулы D и E по 1 б., названия по 1 б.	$1 \cdot 2 + 3 + (1+1) \cdot 2 = 9 \text{ б.}$
5. Уравнение реакции 1 б., теплота реакции 3 б., тепло на 1 г 2 б.	$1+3+2 = 5 \text{ б.}$
6. Состав вещества F 3 б.	3 б.
7. Два главных героя из двух разных серий книг по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
Всего:	38 баллов.

**Задание 1.** (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов, В.А. Емельянов).

1. Количество протонов, приходящихся на одну ф. е., в этих веществах следующее: белый фосфор (P_4) – $15 \cdot 4 = 60$, оксид алюминия (Al_2O_3) – $13 \cdot 2 + 8 \cdot 3 = 50$, азот (N_2) – $7 \cdot 2 = 14$, хлорид бора (BCl_3) – $5 + 17 \cdot 3 = 56$, озон (O_3) – $8 \cdot 3 = 24$, карбонат аммония ($(NH_4)_2CO_3$) – $(7+4) \cdot 2 + 6 + 8 \cdot 3 = 52$.

2. Поскольку в растворе после взаимодействия остаётся лишь нитрат натрия, следовательно, одна из искоемых солей – нитрат $M(NO_3)_n$, а другая соль натрия Na_mX . Также из этого ясно, что в реакции $mM(NO_3)_n + nNa_mX = (n \cdot m)NaNO_3 + M_mX_n \downarrow$ оба вещества прореагировали полностью. Так как начальные количества веществ были одинаковые (по 0,004 моль $M(NO_3)_n$ и Na_mX), из этого следует, что n и m равны между собой и с очень высокой вероятностью равны единице. В этом случае вещества **A** в осадок выпало 0,004 моль, а его молярная масса равна $M_A = 0,94/0,004 = 235$ г/моль. Цвет осадка, фоточувствительность и использование в фотографии этого бинарного вещества со степенями окисления элементов +1 и -1 наводят на мысль о бромиде либо иодиде серебра, из которых последний имеет молярную массу $107,87 + 126,9 = 234,77$, что с хорошей точностью (концентрации растворов даны с одной значащей цифрой) совпадает с необходимым значением.

Таким образом, **A** – AgI – иодид серебра. Количество протонов на одну ф.е. в этом веществе, ровно $100 = 47 + 53$. Столько же протонов на одну ф. е. будет и в веществах **B**, **C** и **D**. Судя по данным о разложении *соли 1* с выделением бурого газа, *соль 1* – нитрат. Тогда *соль 1* – $AgNO_3$, *соль 2* – NaI . Уравнения реакций:



3. Внимательно изучив выданную таблицу растворимости, можно заметить, что единственный двухвалентный металл, который обладает только двумя хорошо растворимыми соединениями – это свинец. Следовательно, вещество **B** – свинцовая соль. Имея информацию о содержании 100 протонов на одну ф. е. этой соли и отнимая количество протонов в ядре свинца, получим 18 протонов на остальные ядра. Единственный разумный вариант – PbF_2 . Тогда **E** – $Pb(NO_3)_2$, **F** – $Pb(CH_3COO)_2$, *соль 3* – NaF . Уравнения реакций:

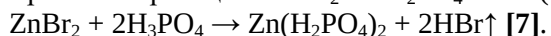
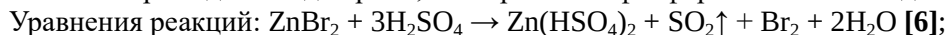


4. 70 мл 1,0 М раствора фторида натрия содержат $0,07 \cdot 1 = 0,07$ моль NaF . Максимальное количество фторида свинца, которое мы сможем получить, в два раза меньше, т.е. $0,07/2 = 0,035$ моль, его масса $0,035 \cdot 245 = 8,6$ г. Стехиометрические количества веществ **E** и **F**, необходимые для этой цели, также по 0,035 моль, их массы $0,035 \cdot 331 = 11,6$ г и $0,035 \cdot 325 = 11,4$ г. Массы 10 % растворов **E** и **F** составят $11,6/0,1 = 116$ г и $11,4/0,1 = 114$ г, их объёмы $116/1,09 = 106,4$ мл и $114/1,05 = 108,6$ мл соответственно.

5. Известные всем элементы, образующие жидкие простое вещество при стандартных условиях, это бром и ртуть. Поскольку ртуть обычно образует соли ртути (II), проверим данный вариант. На один атом ртути должно приходиться 80 протонов; но тогда на остающиеся атомы содержат по 20 либо 10 протонов каждый. Таким числам соответствуют Ca и Ne, которые не образуют анионов. Тогда проверим возможность присутствия брома в **C**. При наличии двух атомов будет выполняться условие о степени окисления металла +2 – тогда остаётся 30 протонов, что соответствует цинку Zn. Тогда **C** – $ZnBr_2$.

Кристаллогидрат бромида цинка **G** имеет состав $ZnBr_2 \cdot nH_2O$. Найдём n расчётом: $M(E)/M(ZnBr_2) = (225 + 18)/225 = 1,16$. Отсюда $n = 2$, **G** – $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ – дигидрат бромида цинка.

По описанию реакций бромида цинка с концентрированными кислотами, можно установить, что H_2SO_4 окисляет бромид-ионы до брома, в то время как фосфорная кислота выделяет бромоводород HBr .



Вещество **H**, остающееся в смеси, – $Zn(H_2PO_4)_2$ – дигидрофосфат (дигидроортофосфат) цинка.

6. Осадок **I**, выпадающий из раствора как при действии раствора щелочи, так и аммиака – гидроксид. Нагревание **I** до $340^\circ C$ приводит к отщеплению воды, так что вещество **J** должно быть оксидом этого элемента. Чаще всего при таком нагревании гидроксидов не происходит изменения степени окисления элемента, поэтому наиболее вероятно, что формула его оксида $Э_2O_3$. Вычислим атомную массу $Э$, исходя из этого предположения и массовой доли кислорода в оксиде. $0,1727 = 48/(2M_Э + 48)$, откуда $M_Э = 115$ а.е.м.

Тогда получается, что элемент – это индий, **I** – $In(OH)_3$ и **J** – In_2O_3 . Так как индий входит в состав исходной соли **D**, то на остающиеся атомы приходится 51 протон. Это может быть как атом сурьмы, так и три атома

хлора. Оба вещества существуют, однако InSb нерастворим в воде, а InCl₃ – растворим. Последний вариант подтверждается также тем, что **соль 1** даёт с **D** белый осадок в растворе. Тогда **D** – это InCl₃.

Уравнения реакций: $\text{InCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{In(OH)}_3\downarrow + 3\text{NaCl}$ [8]; $\text{InCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In(OH)}_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ [9];

$2\text{In(OH)}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$ [10]; $\text{InCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{In(NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}\downarrow$ [11].

7. Элементы одного семейства – это галогены. Тогда есть ещё три таких соединения, в состав которых входят галогены: PCl₅, GeCl₄ и DyCl₂ (существует в сухой инертной атмосфере).

Система оценивания:

1. Верные ф. е. по 0,5 б., количество протонов по 0,5 б. (если ф. е. неверна, но относится к тому же классу соединений, то за верное в ней кол-во протонов 0,5 б.)	(0,5+0,5)*6 = 6 б.
2. Формула вещества A , солей 1 и 2 по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*3 = 6 б.
3. Формулы веществ B , E , F и соли 3 по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*4+1*2 = 6 б.
4. Масса вещества B 2 б., объемы растворов D и E по 2 б.	2*3 = 6 б.
5. Формулы веществ C , G и H по 1 б., названия G и H по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*2+1*2 = 7 б.
6. Формулы веществ D , I и J по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*4 = 7 б.
7. Формулы двух веществ по 1 б.	1*2 = 2 б.
Всего:	40 баллов.

Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1. «Кислые» газы – составная часть коксовых газов, которые образуются из каменного угля в результате пиролиза без доступа воздуха, значит, все газы образованы неметаллами, содержащимися в каменном угле. Уголь в свою очередь образовался из растительности, поэтому «кислые» газы могут содержать такие элементы, как С, Н, О, N, S, Р. Растворимость «кислых» газов в аммиачной воде и лёгкое извлечение их из нее при нагревании позволяет исключить соединения фосфора, следовательно, «кислые» газы состоят из следующих 5 элементов С, Н, О, N, S. Сера могла бы быть не очевидной, но на ее присутствие есть явное указание при описании полезного продукта. Комбинируя эти элементы попарно (газы бинарные), можно составить лишь три вещества, реагирующих с аммиаком с образованием солей, которые будут разлагаться при температуре ниже 100 °С на исходные компоненты: CO₂, H₂S, SO₂. Однако, эти три газа суммарно образованы вовсе не 5-ю, а всего 4-мя элементами, поэтому данный перечень не удовлетворяет условию задачи. Более того, все три этих газа кислые, а в условии задачи сказано, что один из компонентов смеси проявляет основные свойства, с аммиаком не реагирует, а просто хорошо растворяется в воде, частично взаимодействуя с ней. Это позволяет включить в наш список аммиак и требует исключения из него одного из соединений. Исключив из этого списка CO₂, мы снова нарушаем условие 5-ти элементов, да и отсутствие углекислого газа в продуктах пиролиза угля кажется чем-то совсем невероятным. А вот при замене на аммиак как H₂S, так и SO₂ условие 5-ти элементов выполняется.

Проанализируем опыты, проведенные в лаборатории.

I. Концентрированным раствором натриевой щелочи могут поглощаться CO₂, H₂S и SO₂ а аммиак в нем практически не растворяется. То есть, газ **A** – аммиак. Именно в реакции с аммиаком из раствора сульфата меди выпадает светло-голубой осадок гидроксида меди, который растворяется в избытке аммиака с образованием раствора аммиачного комплекса меди интенсивного темно-синего цвета.

II. Образовывать черный осадок с избытком раствора сульфата меди, подкисленного серной кислотой, может только H₂S. Аммиак будет реагировать лишь с избытком кислоты, карбонаты и сульфиты в кислой среде образоваться не могут, да и цвет был бы не тот. Объективно, SO₂ восстанавливает медь(II), причем в этих условиях получится металлическая медь, но она не черного цвета, а красного. Следовательно, второй компонент смеси «кислых» газов – H₂S. Сульфида меди получилось $14,325/95,5 = 0,15$ моль, следовательно, сероводорода в исходной смеси «кислых» газов тоже было 0,15 моль. Через раствор пропускали $28,95/28,95 = 1$ моль исходной смеси, следовательно, мольная доля H₂S в ней составляет 0,15 или 15 %.

III. При сжигании «кислых» коксовых газов общим количеством $55,2/55,2 = 1$ моль в избытке ($27,6/55,2 = 0,5$ моль) кислорода получили смесь газов **Б**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж** в количестве $80,04/55,2 = 1,45$ моль. Газ **Б** не сгорел, следовательно, газ **Б** – CO₂, газ **В** – H₂S. По условию, продуктами сгорания газа **A** (NH₃) при 400 °С являются вещества **Г** и **Д** (N₂ и H₂O). Тогда газы **Е** и **Ж** – SO₂ (второй продукт сгорания H₂S, первый – H₂O) и O₂ (был в избытке).

IV. При пропускании горячей смеси газов через трубку с оксидом кальция поглощаются CO₂ (**Б**), H₂O (**Д**) и SO₂ (**Е**). После этой операции в смеси газов остаются N₂ (**Г**) и O₂ (**Ж**) общим количеством $5,6/22,4 = 0,25$ моль. Средняя молярная масса смеси двух газов 31,2 г/моль, поэтому ее масса будет $31,2*0,25 = 7,8$ г. Обозначив за n количество молей азота в смеси, составим уравнение: $28n(\text{N}_2) + 32(0,25-n(\text{N}_2)) = 7,8$, решив которое, получим $n(\text{N}_2) = 0,05$. Тогда кислорода в этой смеси $0,25-0,05 = 0,2$ моль. Азот получался только при сгорании аммиака,

следовательно, аммиака в 1 моле исходного «кислого» газа было $0,05 \cdot 2 = 0,1$ моль, его молярная доля составляла 0,1 (10 %).

Итак, **А** – NH_3 , аммиак; **Б** – CO_2 , углекислый газ (диоксид углерода), **В** – H_2S , сероводород; **Г** – N_2 , азот; **Д** – H_2O , вода (водяной пар), **Е** – SO_2 , сернистый газ (диоксид серы, сернистый ангидрид), **Ж** – O_2 , кислород.

2. Уравнения реакций: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (NH_3 водн., $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4OH или «не реагируют»),

$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (NH_4HCO_3), $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{S}$ (NH_4HS);

$\text{NH}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (частично); $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$; $(\text{NH}_4)_2\text{S} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$;

$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;

$2\text{NH}_3 + \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ или $4\text{NH}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;

$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuS}\downarrow$;

$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3$.

3. При анализе опыта II мы установили, что молярная доля H_2S в пробе составляла 0,15 (15 %), а опыта IV – что молярная доля NH_3 в пробе составляла 0,1 (10 %). Следовательно, молярная доля CO_2 в этой пробе составила $1 - 0,1 - 0,15 = 0,75$ (75 %).

4. Мы установили, что не поглощенная оксидом кальция смесь после сжигания 1 моль исходной пробы содержала 0,05 моль азота и 0,2 моль избыточного кислорода. При сжигании 0,1 моль аммиака образовалось 0,05 моль азота и 0,15 моль воды, потратилось 0,075 моль кислорода. При сжигании 0,15 моль сероводорода образуется 0,15 моль сернистого газа и 0,15 моль воды, затрачивается 0,225 моль кислорода. Всего кислорода было истрачено $0,075 + 0,225 = 0,3$ моль, осталось 0,2 моль, что совпадает с предыдущим расчетом. Общее количество газов в смеси, полученной после сжигания 1 моль исходной пробы, составляет $0,75$ (**Б**) + $0,05$ (**Г**) + $0,15 \cdot 2$ (**Д**) + $0,15$ (**Е**) + $0,2$ (**Ж**) = 1,45 моль, что также совпадает с расчетом по условию.

Итак, молярные доли газов в газовой смеси, полученной после сжигания исходной пробы, составляют: **Б** – $0,75/1,45 = 0,5172$ (51,72 %), **Г** – $0,05/1,45 = 0,0345$ (3,45 %), **Д** – $0,3/1,45 = 0,2069$ (20,69 %), **Е** – $0,15/1,45 = 0,1034$ (10,34 %), **Ж** – $0,2/1,45 = 0,1379$ (13,79 %).

5. По сравнению со смесью, получающейся при сжигании «кислых» коксовых газов в избытке кислорода, в смеси газов, образующаяся в «горячей» зоне специальной печи, отсутствует газ **Ж** (кислород), но остается часть газа **В** (H_2S). Именно сероводород и реагирует с сернистым газом в «холодной» зоне печи, давая целевой продукт – серу: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$. В соответствии с этим уравнением реакции, в «горячей» зоне должна быть окислена только треть сероводорода. Его молярная (и объемная) доля составляли 15 %, значит, требуется окислить только 5 %. На один объем сероводорода для окисления требуется 1,5 объема O_2 , на 0,05 объема H_2S – 0,075 объема O_2 . Содержание кислорода в воздухе 21 % по объему, следовательно, на один объем «кислых» коксовых газов потребуется $0,075/0,21 = 0,357$ объемов воздуха.

Система оценивания:

1. Формулы веществ А-Ж по 1,5 б., названия по 0,5 б.,	$(1,5 + 0,5) \cdot 7 = 14$ б.
2. Уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 17 = 17$ б.
3. Молярные доли компонентов исходной пробы по 2 б.	$2 \cdot 3 = 6$ б.
4. Молярные доли газов в смеси, полученной после сжигания, по 1 б.	$1 \cdot 5 = 5$ б.
5. Уравнение реакции 1 б., соотношение объемов 3 б.	$1 + 3 = 4$ б.
Всего:	46 баллов.

Задание 3. (автор Т.М. Карнаухова).

1. Для установления элемента **Х** достаточно посчитать молярную массу его водородного соединения: $3,48 \cdot 22,4 = 78$. Поскольку степень окисления **Х** в оксиде равна +3, наиболее вероятный состав водородного соединения ХН_3 . Тогда получаем $A_r(\text{Х}) = 78 - 3 = 75$ г/моль, что соответствует мышьяку. Можно было и воспользоваться данными о составе его оксида. Поскольку степень окисления **Х** равна +3, запишем формулу **В** как $\text{Х}_2\text{O}_3$. Массовая доля кислорода в нём составляет $1 - 0,7573 = 0,2427$. Молярная масса оксида равна $16 \cdot 3 / 0,2427 = 197,8$ г/моль. Вычитая массу трех моль атомов кислорода, получаем, что на 2 моль атомов **Х** приходится $197,8 - 48 = 149,8$ г/моль, т. е. $A_r(\text{Х}) = 149,8 / 2 = 74,9$ г/моль. Элемент **Х** – мышьяк, **В** – оксид мышьяка(III). При восстановлении оксида в атмосфере водорода образуется неустойчивый двухэлементный газ арсин **А** – AsH_3 , при нагревании разлагающийся на составляющие его простые вещества с образованием мышьякового зеркала. Уравнения реакций: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{ZnSO}_4 + 2\text{AsH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(или $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$, $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2 = 2\text{AsH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$); $2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{As} + 3\text{H}_2\uparrow$.

2. Определим атомное соотношение мышьяка и кислорода в соли **С**:

$\nu(\text{As}) : \nu(\text{O}) = 1,17/75 : 1/16 = 0,0156 : 0,0625$. Разделив на наименьшее число, получаем $\nu(\text{As}) : \nu(\text{O}) = 1 : 4$.

Кроме того, зная массовую долю мышьяка, можно установить молярную массу вещества **С**, которая приходится на один атом As: $M(\text{C}) = 75/0,3884 = 192,9$ г/моль. Вычитая массу одного моль атомов мышьяка и четырех моль атомов кислорода, получаем $192,9 - 74,9 - 4 \cdot 16 = 54$ г/моль. Поскольку, согласно условию, соль четырехэлементная, эта масса соответствует оставшимся двум элементам. Реакция проводится в аммиачном растворе, значит, этими элементами могут быть азот и водород, а значение 54 г/моль хорошо соответствует молярной массе трех катионов аммония NH_4^+ . Получаем, что соль **С** – арсенат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, действительно содержащая мышьяк в высшей степени окисления +5.

Уравнение реакции растворения мышьяка: $2\text{As} + 6\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Ближайшие соседи мышьяка по подгруппе – фосфор и сурьма, по периоду – германий и селен. Кроме того, поскольку один из элементов тяжелее мышьяка, а другой – легче, в качестве **Y** и **Z** подойдут лишь пары P – Se и Ge – Sb. Установить элемент **Y** нам поможет расчёт по уравнению сгорания вещества **D**. Поскольку оно является аналогом вещества **A** – арсина, оно является бинарным водородным соединением состава YH_n . Уравнение его сгорания в общем виде может быть записано так:

$\text{YH}_n + 0,5n\text{O}_2 = \text{YO}_{n/2} + 0,5n\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{YH}_n + n\text{O}_2 = \text{Y}_2\text{O}_n + \text{H}_2\text{O}$.

4. Составим уравнение на атомную массу **Y**:

$$\frac{m(\text{YO}_{n/2})}{m(\text{YH}_n)} = \frac{M_r(\text{YO}_{n/2})}{M_r(\text{YH}_n)} = \frac{A_r(\text{Y}) + 8n}{A_r(\text{Y}) + n} = 1,364, \text{ откуда } A_r(\text{Y}) = 18,23n.$$

Так как рассуждениями мы пришли к тому, что **Y** – один из четырех элементов (P, Ge, Se, Sb), делать полный перебор по значениям n необязательно. Достаточно лишь проверить, для какого из элементов удается получить разумное целое значение n : $A_r(\text{P}) = 31$ г/моль, $n = 31/18,23 = 1,7$; $A_r(\text{Ge}) = 73$ г/моль, $n = 73/18,23 = 4,0$; $A_r(\text{Se}) = 79$ г/моль, $n = 79/18,23 = 4,3$; $A_r(\text{Sb}) = 122$ г/моль, $n = 122/18,23 = 6,7$.

Получаем, что элемент **Y** – германий. Так как он сосед мышьяка по периоду и при этом легче его, то элемент **Z** – сосед мышьяка по подгруппе и тяжелее его. Таким образом, **Z** – сурьма. Получается, что **D** – герман GeH_4 , **E** – оксид германия (IV) GeO_2 .

5. Уравнение реакции сгорания гидрида германия: $\text{GeH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Найдем теплоту сгорания германа:

$$Q_{\text{сгор}}^0(\text{GeH}_4) = Q_{\text{обр}}^0(\text{GeO}_2) + 2Q_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}^0(\text{GeH}_4) = 567,43 + 2 \cdot 285,83 - (-90,8) = 1229,89 \text{ кДж/моль}.$$

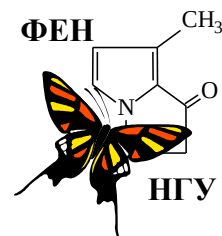
Тогда на 1 г выделится $1229,89 \cdot 1/77 = 15,97$ кДж теплоты. Термохимическое уравнение реакции сгорания гидрида германия: $\text{GeH}_{4\text{газ}} + 2\text{O}_{2\text{газ}} = \text{GeO}_{2\text{тв}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + 1229,89 \text{ кДж/моль}$.

6. Рассчитаем состав соединения **F**. Так как это соединение бинарное, и молярная доля мышьяка равна 50 %, то мышьяк и второй элемент входят в соединение в атомном соотношении 1 : 1. Отношение их атомных масс может быть найдено с помощью массовой доли мышьяка: $m_{\text{As}}/m_{\text{Э}} = M_{\text{As}}/M_{\text{Э}} = 0,517/(1-0,517) = 1,07$, откуда $M_{\text{Э}} = M_{\text{As}}/1,07 = 70$ г/моль, что соответствует атомной массе галлия. Таким образом, вещество **F** – арсенид галлия GaAs . Уравнения реакций: $\text{GaAs} + 3\text{HCl} = \text{GaCl}_3 + \text{AsH}_3\uparrow$; $\text{GaAs} + \text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NaAsO}_2$ (или $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$);

7. Самые известные главные герои книг Астрид Линдгрен (кроме Калле Блумквиста), это Карлсон (или Малыш), Пеппи Длинный чулок (ее слова и фото из соответствующего кинофильма приведены в начале этой задачи), Лиза (из серии «Мы все из Бюллербю»), Кати (из серии книг про Кати в разных странах), Лотта («Горластая улица»), Мадикен из одноименной серии книг, Эмиль («Эмиль из Лённеберги»).

Система оценивания:

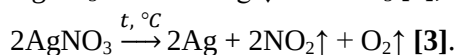
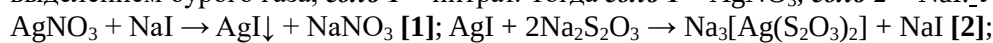
1. Определение X с расчетом 3 б. (без расчёта 1 б.), формула и название A по 1 б., уравнение реакции получения арсина 2 б. (если неверно, то за формулу B 1 б.), уравнение реакции разложения арсина 1 б.	$3+1+1+2+1 = 8 \text{ б.}$
2. Уравнение реакции 4 б. (если неверно, то за расчет состава C до 3 б.)	4 б.
3. Две пары элементов по 2 б. (неверные по -2 б., но в целом за вопрос не <0 б.), уравнение реакции сжигания D в общем виде 1 б.	$2 \cdot 2 + 1 = 5 \text{ б.}$
4. Элементы Y и Z по 1 б., подтверждение Y расчетом 2 б., формулы D и E по 1 б., названия по 1 б.	$1 \cdot 2 + 2 + (1+1) \cdot 2 = 8 \text{ б.}$
5. Термохимическое уравнение 3 б. (без фаз 2 б., без теплового эффекта и фаз 1 б.), теплота реакции 2 б., тепло на 1 г 2 б.	$3+2+2 = 7 \text{ б.}$
6. Состав вещества F 2 б., уравнения реакций по 1 б.	$2+1 \cdot 2 = 4 \text{ б.}$
7. Два главных героя из двух разных серий книг по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
Всего:	38 баллов.

**Задание 1.** (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов).

1. Количество протонов, приходящихся на одну ф. е., в этих веществах следующее: белый фосфор (P_4) – $15 \cdot 4 = 60$, азид свинца ($Pb(N_3)_2$) – $82 + 7 \cdot 6 = 124$, гидразин (N_2H_4) – $7 \cdot 2 + 4 \cdot 1 = 18$, дисульфид натрия (Na_2S_2) – $11 \cdot 2 + 16 \cdot 2 = 54$, озонид калия (KO_3) – $19 + 8 \cdot 3 = 43$, гидрокарбонат аммония (NH_4HCO_3) – $7 + 5 + 6 + 8 \cdot 3 = 42$.

2. Поскольку в растворе после взаимодействия остаётся лишь нитрат натрия, следовательно, одна из искоемых солей – нитрат $M(NO_3)_n$, а другая соль натрия Na_mX . Также из этого ясно, что в реакции $mM(NO_3)_n + nNa_mX = (n \cdot m)NaNO_3 + M_mX_n \downarrow$ оба вещества прореагировали полностью. Так как начальные количества веществ были одинаковые (по 0,004 моль $M(NO_3)_n$ и Na_mX), из этого следует, что n и m равны между собой и с очень высокой вероятностью равны единице. В этом случае вещества **A** в осадок выпало 0,004 моль, а его молярная масса равна $M_A = 0,94 / 0,004 = 235$ г/моль. Цвет осадка и растворимость в растворе тиосульфата натрия этого бинарного вещества со степенями окисления элементов +1 и -1 наводят на мысль о бромиде либо иодиде серебра, из которых последний имеет молярную массу $107,87 + 126,9 = 234,77$, что с хорошей точностью (концентрации растворов даны с одной значащей цифрой) совпадает с необходимым значением.

Таким образом, **A** – AgI – иодид серебра. Количество протонов на одну ф.е. в этом веществе, ровно $100 = 47 + 53$. Столько же протонов на одну ф. е. будет и в веществах **B**, **C** и **D**. Судя по данным о разложении *соли 1* с выделением бурого газа, *соль 1* – нитрат. Тогда *соль 1* – $AgNO_3$, *соль 2* – NaI . Уравнения реакций:



3. Решим задачу при помощи данных о массовой и мольной доле хлора в соединении **F**. Для этого составим два уравнения:

1) Уравнение на массовую долю:

$$\omega(Cl) = \frac{35,5n}{M(H)} = 0,4671 \Rightarrow M(H) = 76n,$$

где n – число атомов хлора в формульной единице вещества **F**.

2) Уравнение на мольную долю:

$$\chi(Cl) = \frac{n}{m} = 0,3529 \Rightarrow m = 2,833n, \text{ где } m \text{ – общее число атомов в формульной единице } F.$$

Наименьшее целое решение составляет пара $n = 6$, $m = 17$. Тогда из уравнения на массовую долю получаем, что $M(F) = 456$ г/моль. Тогда вычитая из молярной массы **F** атомную массу шести атомов хлора, получим молярную массу остатка: $M(\text{остаток}) = 243$ г/моль.

По условию задачи вещество **F** было синтезировано при добавлении хлорида аммония. При этом на остаток приходится ещё 11 атомов. Разумно предположить, что **F** содержит 2 катиона аммония и тогда останется последний неизвестный атом:

$$M(F) = 456 \text{ г/моль} = 6M(Cl) + 2M(NH_4^+) + x, x = 207 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует атому свинца.}$$

Тогда **F** – $(NH_4)_2[PbCl_6]$ – гексахлороплюмбат (IV) аммония.

Имея массы реагирующих веществ и данные о выходе реакции рассчитаем молярную массу соединения **E** (предполагаем, что **E** и **F** содержат одинаковое количество атомов свинца):

$$n(F) = \frac{14,62}{456} = 0,0321 \text{ моль.}$$

$$n(E) = 0,0321 \cdot 0,94 = 0,030 \text{ моль}$$

$$\text{Тогда } M(E) = \frac{10,47}{0,030} = 349 \text{ г/моль.}$$

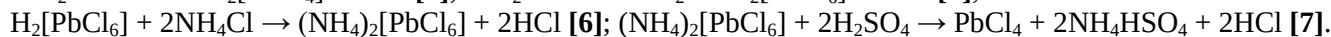
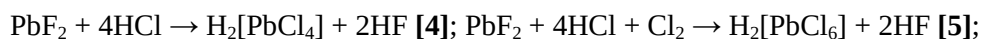
Учитывая, что **E** синтезировали из $(NH_4)_2[PbCl_6]$, найдём формулу вещества **E**:

$$M(E) = 349 \text{ г/моль} = M(Pb) + x$$

$$x = 142 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует четырём атомам хлора.}$$

Тогда **E** – $PbCl_4$ – хлорид свинца (IV). Вещество примечательно тем, что связь между свинцом и хлором является ковалентной, вследствие чего оно является жидким при н.у.

Отыщем формулу вещества **B**. Оно содержит ровно 100 протонов, значит, вычитая свинец, получим 18 протонов. Единственный разумный вариант получаем при формуле **B** = PbF_2 . Уравнения реакций:



Реакционную смесь необходимо охлаждать, так как тетрахлорид свинца легко разлагается при слабом нагревании: $\text{PbCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$ [8]. Хлор и есть тот самый желто-зеленый газ Z.



5. Известные всем элементы, образующие жидкие простое вещество при стандартных условиях, это бром и ртуть. Поскольку ртуть обычно образует соли ртути (II), проверим данный вариант. На один атом ртути должно приходиться 80 протонов; но тогда остающиеся атомы содержат по 20 либо 10 протонов каждый. Таким числам соответствуют Ca и Ne, которые не образуют анионов. Тогда проверим возможность присутствия брома в C. При наличии двух атомов будет выполняться условие о степени окисления металла +2 – тогда остаётся 30 протонов, что соответствует цинку Zn. Тогда C – ZnBr_2 .

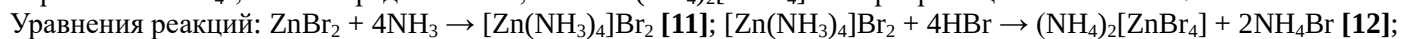
При его растворении в водном растворе аммиака образуется G, в состав которого входят молекулы аммиака, что непосредственно намекает на образование амминокомплексов. Предположив координационное число цинка 4, можно рассчитать состав вещества G:

$$M_r(\text{G}) = \frac{17 \cdot n \text{ г/моль}}{0,2321} = 73,25 \cdot n \text{ г/моль. } (n = 4, 6)$$

При $n = 4$ молярная масса G равна 293,0 г/моль. При отнятии массы четырёх молекул аммиака остаётся 225,0 г/моль. Данная молярная масса соответствует бромиду цинка. Значит, вещество G – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ – бромид тетраамминцинка. При растворении амминокомплекса в концентрированном растворе HBr произойдёт замещение молекул аммиака на бромид-ионы, а также образуются аммонийные катионы. Рассчитаем молярную массу для четырёх бромид-ионов в составе H:

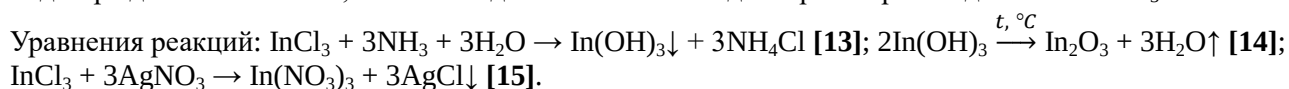
$$M_r(\text{H}) = \frac{80 \cdot 4 \text{ г/моль}}{0,7601} = 421,0 \text{ г/моль.}$$

При отнятии 320 г/моль (4 атомов Br) и 65 г/моль (1 атома Zn) остаётся 36 г/моль. Так как есть все условия для образования NH_4^+ , можно предположить, что H – $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnBr}_4]$ – тетрабромоецинкат аммония.



6. Осадок I, выпадающий из раствора при действии раствора аммиака – гидроксид. Нагревание I до 340 °C приводит к отщеплению воды, так что вещество J должно быть оксидом этого элемента. Чаще всего при таком нагревании гидроксидов не происходит изменения степени окисления элемента, поэтому наиболее вероятно, что формула его оксида $\text{Э}_2\text{O}_3$. Вычислим атомную массу Э, исходя из этого предположения и массовой доли кислорода в оксиде. $0,1727 = 48/(2M_{\text{Э}}+48)$, откуда $M_{\text{Э}} = 115$ а.е.м.

Тогда получается, что элемент – это индий, I – $\text{In}(\text{OH})_3$ и J – In_2O_3 . Так как индий входит в состав исходной соли D, то на остающиеся атомы приходится 51 протон. Это может быть как атом сурьмы, так и три атома хлора. Оба вещества существуют, однако InSb нерастворим в воде, а InCl_3 – растворим. Последний вариант подтверждается также тем, что соль I даёт с D белый осадок в растворе. Тогда D – это InCl_3 .



7. Элементы одного семейства – это галогены, расположенные в VIIA (17) группе ПС. Тогда есть ещё три таких соединения, в состав которых входят галогены: PCl_5 , GeCl_4 и DyCl_2 (существует в сухой инертной атмосфере).

A	B	C	D	E	F	G	H
AgI	PbF ₂	ZnBr ₂	InCl ₃	PbCl ₄	(NH ₄) ₂ [PbCl ₆]	[Zn(NH ₃) ₄]Br ₂	(NH ₄) ₂ [ZnBr ₄]
I	J	два вещества из трех			соль 1	соль 2	газ Z
In(OH) ₃	In ₂ O ₃	GeCl ₄ , PCl ₅ и DyCl ₂			AgNO ₃	NaI	Cl ₂

Система оценивания:

1. Верные ф. е. по 0,5 б., количество протонов по 0,5 б. (если ф. е. неверна, то 0 б.)	(0,5+0,5)*6 = 6 б.
2. Формула вещества A, солей 1 и 2 по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*3 = 6 б.
3. Формулы веществ B, E, F и газа Z по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*4+1*5 = 9 б.
4. Уравнения реакций по 1 б.	1*2 = 2 б.
5. Формулы веществ C, G и H по 1 б., названия G и H по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*2+1*2 = 7 б.
6. Формулы веществ D, I и J по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*3 = 6 б.
7. Формулы двух веществ по 1 б.	1*2 = 2 б.
Всего:	38 баллов.

Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1. «Кислые» газы – составная часть коксовых газов, которые образуются из каменного угля в результате пиролиза без доступа воздуха, значит, все газы образованы неметаллами, содержащимися в каменном угле. Уголь в свою очередь образовался из растительности, поэтому «кислые» газы могут содержать такие элементы, как С, Н, О, N, S, Р. Растворимость «кислых» газов в аммиачной воде и лёгкое извлечение их из нее при нагревании позволяет исключить соединения фосфора, следовательно, «кислые» газы состоят из следующих 5 элементов С, Н, О, N, S. Сера могла бы быть не очевидной, но на ее присутствие есть явное указание при описании полезного продукта. Комбинируя эти элементы попарно (газы бинарные), можно составить лишь три вещества, реагирующих с аммиаком с образованием солей, которые будут разлагаться при температуре ниже 100 °С на исходные компоненты: CO₂, H₂S, SO₂. Однако, эти три газа суммарно образованы вовсе не 5-ю, а всего 4-мя элементами, поэтому данный перечень не удовлетворяет условию задачи. Более того, все три этих газа кислые, а в условии задачи сказано, что один из компонентов смеси проявляет основные свойства, с аммиаком не реагирует, а просто хорошо растворяется в воде, частично взаимодействуя с ней. Это позволяет включить в наш список аммиак и требует исключения из него одного из соединений. Исключив из этого списка CO₂, мы снова нарушаем условие 5-ти элементов, да и отсутствие углекислого газа в продуктах пиролиза угля кажется чем-то совсем невероятным. А вот при замене на аммиак как H₂S, так и SO₂ условие 5-ти элементов выполняется.

Проанализируем опыты, проведенные в лаборатории.

I. Концентрированным раствором натриевой щелочи могут поглощаться CO₂, H₂S и SO₂ а аммиак в нем практически не растворяется. То есть, газ А – аммиак. Именно в реакции с аммиаком из раствора сульфата меди выпадает светло-голубой осадок гидроксида меди, который растворяется в избытке аммиака с образованием раствора аммиачного комплекса меди интенсивного темно-синего цвета.

II. Образовывать черный осадок с избытком раствора сульфата меди, подкисленного серной кислотой, может только H₂S. Аммиак будет реагировать лишь с избытком кислоты, карбонаты и сульфиты в кислой среде образоваться не могут, да и цвет был бы не тот. Объективно, SO₂ восстанавливает медь(II), причем в этих условиях получится металлическая медь, но она не черного цвета, а красного. Следовательно, второй компонент смеси «кислых» газов – H₂S. Сульфида меди получилось $14,325/95,5 = 0,15$ моль, следовательно, сероводорода в исходной смеси «кислых» газов тоже было 0,15 моль. Через раствор пропускали $n = PV/RT = 1 \cdot 28,95 / (0,082 \cdot 353) = 1$ моль исходной смеси, следовательно, мольная доля H₂S в ней составляет 0,15 (15 %).

III. При сжигании «кислых» коксовых газов общим количеством $n = PV/RT = 1 \cdot 55,2 / (0,082 \cdot 673) = 1$ моль в избытке (27,6/55,2 = 0,5 моль) кислорода получили смесь газов Б, Г, Д, Е, Ж в количестве 80,04/55,2 = 1,45 моль. Газ Б не сгорел, следовательно, газ Б – CO₂, газ В – H₂S. По условию, продуктами сгорания газа А (NH₃) при 400 °С являются вещества Г и Д (N₂ и H₂O). Тогда газы Е и Ж – SO₂ (второй продукт сгорания H₂S, первый – H₂O) и O₂ (был в избытке).

IV. При пропускании горячей смеси газов через трубку с оксидом кальция поглощаются CO₂ (Б), H₂O (Д) и SO₂ (Е). После этой операции в смеси газов остаются N₂ (Г) и O₂ (Ж) общим количеством $5,6/22,4 = 0,25$ моль. Средняя молярная масса смеси двух газов 31,2 г/моль, поэтому ее масса будет $31,2 \cdot 0,25 = 7,8$ г. Обозначив за n количество молей азота в смеси, составим уравнение: $28n(N_2) + 32(0,25-n(N_2)) = 7,8$, решив которое, получим $n(N_2) = 0,05$. Тогда кислорода в этой смеси $0,25 - 0,05 = 0,2$ моль. Азот получался только при сгорании аммиака, следовательно, аммиака в 1 моле исходного «кислого» газа было $0,05 \cdot 2 = 0,1$ моль, его мольная доля составляла 0,1 (10 %).

Итак, А – NH₃, аммиак; Б – CO₂, углекислый газ (двуокись (диоксид) углерода), В – H₂S, сероводород; Г – N₂, азот; Д – H₂O, вода (водяной пар), Е – SO₂, сернистый газ (двуокись (диоксид) серы, сернистый ангидрид), Ж – O₂, кислород.

2. Уравнения реакций: $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ (NH₃ водн., NH₃·H₂O, NH₄OH или «не реагируют»),

$2NH_3 + H_2O + CO_2 = (NH_4)_2CO_3$ (NH₄HCO₃), $2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$ (NH₄HS);

$NH_3 \xrightarrow{t, ^\circ C} NH_3 \uparrow + H_2O$ (частично); $(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t, ^\circ C} 2NH_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$; $(NH_4)_2S \xrightarrow{t, ^\circ C} 2NH_3 + H_2S \uparrow$;

$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$; $H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$;

$2NH_3 + CuSO_4 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + Cu(OH)_2 \downarrow$;

$(NH_4)_2SO_4 + Cu(OH)_2 + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$ или $4NH_3 + Cu(OH)_2 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$;

$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$; $H_2S + CuSO_4 = H_2SO_4 + CuS \downarrow$;

$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} 2N_2 + 6H_2O$, $2H_2S + 3O_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} 2SO_2 + 2H_2O$,

$CaO + CO_2 = CaCO_3$, $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$, $CaO + SO_2 = CaSO_3$.

3. При анализе опыта II мы установили, что мольная доля H_2S в пробе составляла 0,15 (15 %), а опыта IV – что мольная доля NH_3 в пробе составляла 0,1 (10 %). Следовательно, мольная доля CO_2 в этой пробе составила $1 - 0,1 - 0,15 = 0,75$ (75 %).

4. Мы установили, что не поглощенная оксидом кальция смесь после сжигания 1 моль исходной пробы содержала 0,05 моль азота и 0,2 моль избыточного кислорода. При сжигании 0,1 моль аммиака образовалось 0,05 моль азота и 0,15 моль воды, потрачено 0,075 моль кислорода. При сжигании 0,15 моль сероводорода образуется 0,15 моль сернистого газа и 0,15 моль воды, затрачивается 0,225 моль кислорода. Всего кислорода было истрачено $0,075 + 0,225 = 0,3$ моль, осталось 0,2 моль, что совпадает с предыдущим расчетом. Общее количество газов в смеси, полученной после сжигания 1 моль исходной пробы, составляет $0,75 (\text{Б}) + 0,05 (\text{Г}) + 0,15 \cdot 2 (\text{Д}) + 0,15 (\text{Е}) + 0,2 (\text{Ж}) = 1,45$ моль, что также совпадает с расчетом по условию.

Итак, мольные доли газов в газовой смеси, полученной после сжигания исходной пробы, составляют: $\text{Б} - 0,75/1,45 = 0,5172$ (51,72 %), $\text{Г} - 0,05/1,45 = 0,0345$ (3,45 %), $\text{Д} - 0,3/1,45 = 0,2069$ (20,69 %), $\text{Е} - 0,15/1,45 = 0,1034$ (10,34 %), $\text{Ж} - 0,2/1,45 = 0,1379$ (13,79 %).

5. По сравнению со смесью, получающейся при сжигании «кислых» коксовых газов в избытке кислорода, в смеси газов, образующаяся в «горячей» зоне специальной печи, отсутствует газ Ж (кислород), но остается часть газа В (H_2S). Именно сероводород и реагирует с сернистым газом в «холодной» зоне печи, давая целевой продукт – серу: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$. В соответствии с этим уравнением реакции, в «горячей» зоне должна быть окислена только треть сероводорода. Его мольная (и объемная) доля составляли 15 %, значит, требуется окислить только 5 %. На один объем сероводорода для окисления требуется 1,5 объема O_2 , на 0,05 объема $\text{H}_2\text{S} - 0,075$ объема O_2 . Содержание кислорода в воздухе 21 % по объему, следовательно, на один объем «кислых» коксовых газов потребуется $0,075/0,21 = 0,357$ объемов воздуха.

Система оценивания:

1. Формулы веществ А-Ж по 1,5 б., названия по 0,5 б.,	$(1,5 + 0,5) \cdot 7 = 14 \text{ б.}$
2. Уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 17 = 17 \text{ б.}$
3. Мольные доли компонентов исходной пробы по 2 б.	$2 \cdot 3 = 6 \text{ б.}$
4. Мольные доли газов в смеси, полученной после сжигания, по 1 б.	$1 \cdot 5 = 5 \text{ б.}$
5. Уравнение реакции 1 б., соотношение объемов 3 б.	$1 + 3 = 4 \text{ б.}$
Всего:	46 баллов.

Задание 3. (авторы Т.М. Карнаухов, В.А. Емельянов).

1. Для установления элемента X воспользуемся данными о составе его оксида. Для общей формулы оксидов –

$\text{XO}_{n/2}$ имеем: $w(\text{X}) = \frac{A_r(\text{X})}{A_r(\text{X}) + 8n} = 0,7576$, откуда $A_r(\text{X}) = 25n$. Переберем разумные значения n :

n	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_r(\text{X})$	25	50	75	100	125	150	175	200
X	–	–	As	–	–	Sm?	Lu?	Hg?

При $n = 3$ атомная масса элемента соответствует мышьяку, который действительно очень токсичен. Кроме того, его наиболее устойчивый оксид – As_2O_3 . Итак, элемент X – мышьяк, В – оксид мышьяка (III). При восстановлении триоксида в атмосфере водорода образуется неустойчивый газ арсин $\text{А} - \text{AsH}_3$, при нагревании разлагающийся на составляющие его простые вещества с образованием мышьякового зеркала.

Уравнения реакций: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{ZnSO}_4 + 2\text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(или $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$, $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2 = 2\text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$); $2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{As} + 3\text{H}_2 \uparrow$.

Описанный метод качественного определения соединений мышьяка впервые был описан английским химиком Джеймсом Маршем в 1836 году, и получил название «проба Марша».

2. Определим атомное соотношение мышьяка и кислорода в соли С :

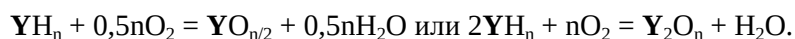
$v(\text{As}) : v(\text{O}) = 1,17/75 : 1/16 = 0,0156 : 0,0625$. Разделив на наименьшее число, получаем $v(\text{As}) : v(\text{O}) = 1 : 4$.

Кроме того, зная массовую долю мышьяка, можно установить молярную массу вещества С , которая приходится на один атом As: $M(\text{С}) = 75/0,3884 = 192,9$ г/моль. Вычитая массу одного моль атомов мышьяка и четырех моль атомов кислорода, получаем $192,9 - 74,9 - 4 \cdot 16 = 54$ г/моль. Поскольку, согласно условию, соль четырехэлементная, эта масса соответствует оставшимся двум элементам. Реакция проводится в аммиачном растворе, значит, этими элементами могут быть азот и водород, а значение 54 г/моль хорошо соответствует молярной массе трех катионов аммония NH_4^+ . Получаем, что соль С – арсенат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, действительно содержащая мышьяк в высшей степени окисления +5.

Уравнение реакции растворения мышьяка:

$2\text{As} + 6\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Ближайшие соседи мышьяка по подгруппе – фосфор и сурьма, по периоду – германий и селен. Кроме того, поскольку один из элементов тяжелее мышьяка, а другой – легче, в качестве **Y** и **Z** подойдут лишь пары P – Se и Ge – Sb. Установить элемент **Y** нам поможет расчёт по уравнению сгорания вещества **D**. Поскольку оно является аналогом вещества **A** – арсина, оно является бинарным водородным соединением состава YH_n . Уравнение его сгорания в общем виде может быть записано так:

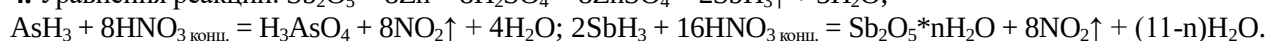
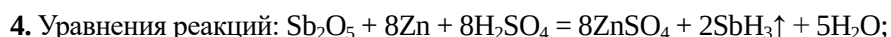


Составим уравнение на атомную массу **Y**:

$$\frac{m(YO_{n/2})}{m(YH_n)} = \frac{M_r(YO_{n/2})}{M_r(YH_n)} = \frac{A_r(Y) + 8n}{A_r(Y) + n} = 1,364, \text{ откуда } A_r(Y) = 18,23n.$$

Так как рассуждениями мы пришли к тому, что **Y** – один из четырех элементов (P, Ge, Se, Sb), делать полный перебор по значениям n необязательно. Достаточно лишь проверить, для какого из элементов удастся получить разумное целое значение n : $A_r(P) = 31$ г/моль, $n = 31/18,23 = 1,7$; $A_r(Ge) = 73$ г/моль, $n = 73/18,23 = 4,0$; $A_r(Se) = 79$ г/моль, $n = 79/18,23 = 4,3$; $A_r(Sb) = 122$ г/моль, $n = 122/18,23 = 6,7$.

Получаем, что элемент **Y** – германий. Так как он сосед мышьяка по периоду и при этом легче его, то элемент **Z** – сосед мышьяка по подгруппе и тяжелее его. Таким образом, **Z** – сурьма. Получается, что **D** – герман GeH_4 , **E** – оксид германия (IV) GeO_2 .



5. Уравнение реакции сгорания гидрида германия: $GeH_4 + 2O_2 = GeO_2 + 2H_2O$. Найдем теплоту сгорания германа:

$$Q_{\text{сгор}}^0(GeH_4) = Q_{\text{обр}}^0(GeO_2) + 2Q_{\text{обр}}^0(H_2O) - Q_{\text{обр}}^0(GeH_4) = 567,43 + 2 \cdot 285,83 - (-90,8) = 1229,89 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда на 1 г выделится $1229,89 \cdot 1/77 = 15,97$ кДж теплоты. Термохимическое уравнение реакции сгорания гидрида германия: $GeH_{4 \text{ газ}} + 2O_{2 \text{ газ}} = GeO_{2 \text{ тв.}} + 2H_{2 \text{ ж.}}O + 1229,89 \text{ кДж/моль}.$

6. Рассчитаем состав соединения **G**. Так как это соединение бинарное, и мольная доля мышьяка равна 50 %, то мышьяк и второй элемент входят в соединение в атомном соотношении 1 : 1. Отношение их атомных масс может быть найдено с помощью массовой доли мышьяка: $m_{As}/m_{\text{Э}} = M_{As}/M_{\text{Э}} = 0,517/(1-0,517) = 1,07$, откуда $M_{\text{Э}} = M_{As}/1,07 = 70$ г/моль, что соответствует атомной массе галлия. Таким образом, вещество **G** – арсенид галлия $GaAs$. Уравнения реакций: $GaAs + 3HCl = GaCl_3 + AsH_3\uparrow$;
 $GaAs + 2NaOH_{\text{конц.}} + 4H_2O = Na[Ga(OH)_4] \text{ (} Na_3[Ga(OH)_6] \text{)} + NaAsO_2 \text{ (только так)} + 3H_2\uparrow.$

7. Самые известные главные герои книг Астрид Линдгрен (кроме Калле Блумквиста), это Карлсон (или Малыш), Пеппи Длинный чулок (ее слова и фото из соответствующего кинофильма приведены в начале этой задачи), Лиза (из серии «Мы все из Бюллербю»), Кати (из серии книг про Кати в разных странах), Лотта («Горластая улица»), Мадикен из одноименной серии книг, Эмиль («Эмиль из Лённеберги»).

Система оценивания:

1. Определение X с расчетом 2 б. (без расчёта 1 б.), формула и название A по 1 б., уравнение реакции получения арсина 2 б. (если неверно, то за формулу B 1 б.), уравнение реакции разложения арсина 1 б., проба Марша 1 б.	$2+1+1+2+1+1 = 8 \text{ б.}$
2. Уравнение реакции 3 б. (если неверно, то за расчет состава C до 2 б.)	3 б.
3. Элементы Y и Z по 1 б., подтверждение Y расчетом 2 б., формулы D и E по 1 б., названия по 0,5 б.	$1 \cdot 2 + 2 + (1 + 0,5) \cdot 2 = 7 \text{ б.}$
4. Уравнения реакций по 2 б.	$2 \cdot 3 = 6 \text{ б.}$
5. Термохимическое уравнение 3 б. (без фаз 2 б., без теплового эффекта и фаз 1 б.), теплота реакции 2 б., тепло на 1 г 2 б.	$3 + 2 + 2 = 7 \text{ б.}$
6. Состав вещества F 1,5 б., название 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$1,5 + 0,5 + 1 \cdot 2 = 4 \text{ б.}$
7. Два главных героя из двух разных серий книг по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
Всего:	37 баллов.

Задание 4. (автор А.С. Чубаров).

1. Название класса соединений спирты происходит от лат. spiritus — дух.

Самым распространённым и используемым спиртом с наибольшим объемом производства (~ 65 млн. тонн) в мире является этанол. Основная часть этанола (~90%) на текущий момент используется в качестве топлива (биотопливо). Вторым по объему производства является метанол (промышленный синтез формальдегида).

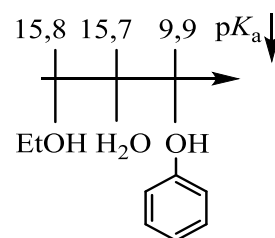
2. Для ответа на этот вопрос достаточно указать, что диссертация посвящена изучению удельных весов спиртоводных растворов в зависимости от концентрации последних и температуры. Ниже приводится выдержка из выпуска к 175-летию Д.И. Менделеева, журнал Природа № 1, 2009 г для расширенного ответа.

В пятой главе своей работы Менделеев отмечает: «...я произвел исследование над удельным весом смесей безводного спирта с водою, начиная от 100 до 50% веса». Измерения проводились с интервалом в 5% и при различных температурах. Растворы с концентрацией спирта от 55 до 40% Менделеев рассмотрел в главе 4, посвященной определению «наибольшего сжатия, происходящего при взаимном растворении безводного спирта и воды». Им было найдено, что наибольшему сжатию отвечает раствор с концентрацией спирта около 46% (по весу). Менделеев искал зависимость плотности (удельного веса) спиртоводных растворов от изменения градусности и пришел к выводу, что она нелинейная. При соединении спирта с водой происходит сжатие (контракция) смеси. К примеру, 55 объемных частей и 49 объемных частей воды при 4°C дадут не 104 объемных части раствора, а только около 100. Поэтому, скажем, 50 градусный спирт (50% по объему) — это «такой, 100 объемов которого получится, если взять 50 объемов спирта и разбавить их водою так, чтобы получилось 100 объемов смешанного или разведенного спирта, приведенного к нормальной температуре, как и взятый для смешения спирт». При этом, разумеется, придется взять не 50 объемов воды, а, учитывая эффект сжатия (контракции), несколько больше. При 15°C водочным 40° отвечают 33,4% по весу, а при 20°C — 33,3%.

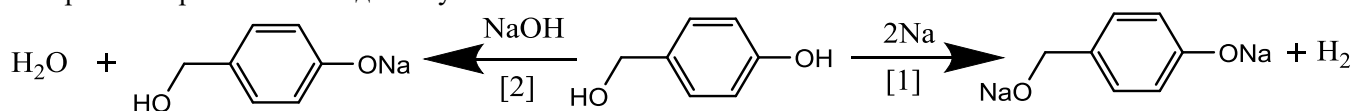
3. Спирты имеют существенно более высокие температуры кипения, чем соединения с аналогичным качественным и количественным составом из-за образования водородных связей между молекулами спирта. Для перехода молекул в газовую фазу необходимо разрушить эти связи, что потребует дополнительной энергии и будет приводить к увеличению температуры кипения.

4. Как слабые кислоты, спирты диссоциируют с образованием алколят- (алкоксид-) иона $R-O^-$. Кислотные свойства будут зависеть от устойчивости образующегося аниона спирта, а соответственно структура радикала (R) будет влиять на эффективность его образования. Для увеличения устойчивости аниона необходимо чтобы радикал оттягивал на себя электроны, то есть обладал -I и/или -M эффектом.

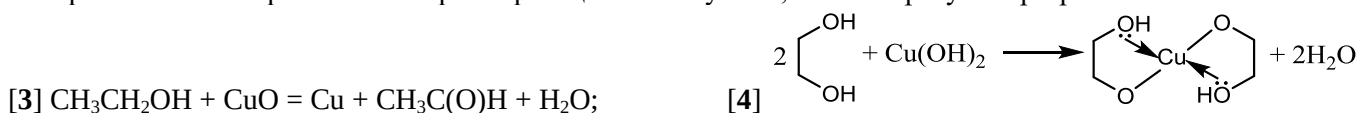
Индуктивный эффект водорода принят за ноль, у этанола радикал этил обладает +I эффектом, остаток фенила -I, -M эффектами. Таким образом, получим ряд в порядке увеличения кислотности (K_a): этанол < вода < фенол. Однако, $pK_a = -\lg K_a$, таким образом, наибольшее значение pK_a будет у этанола, наименьшее у фенола.



5. 4-Гидроксиметилфенол представляет собой межклассовое соединение (фенол и спирт). Вследствие этого с натрием он будет реагировать по обеим OH-группам. С водным раствором щелочи будет реагировать только «фенольная» группа, обладающая большими кислотными свойствами. С твердыми щелочами или их растворами спирты не взаимодействуют.



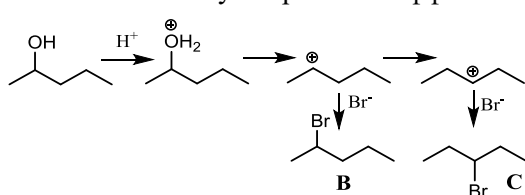
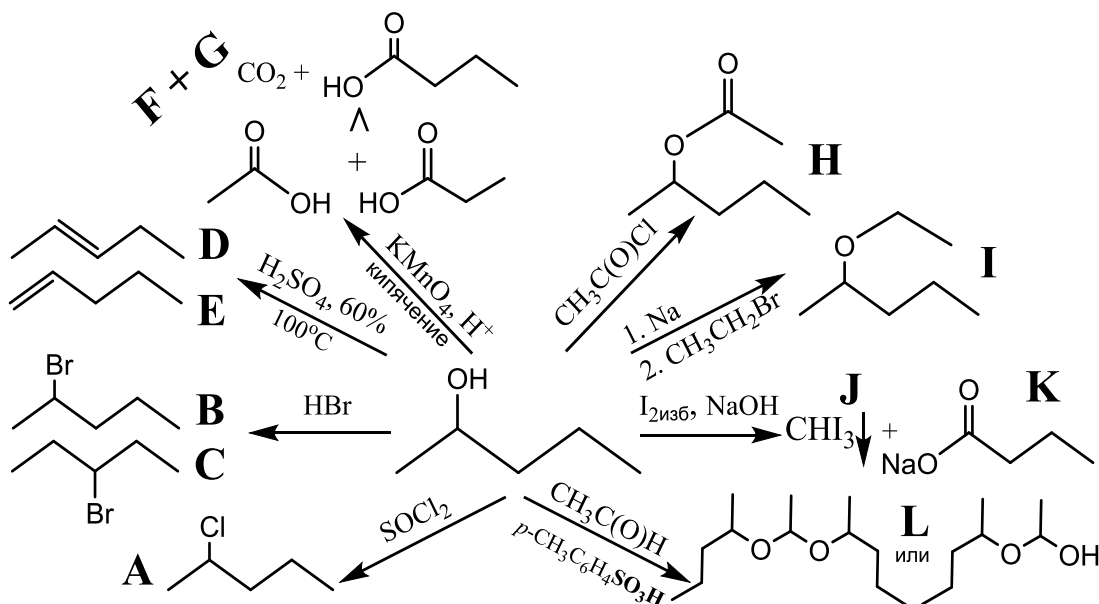
6-7. Основной качественной реакцией для определения класса спиртов является реакция с оксидом меди (II) при нагревании. В ходе реакции происходит изменение цвета нагретой черной проволоки (CuO) на красный из-за образования Cu. Третичные спирты в реакцию не вступают, так как требуется разрыв связи C-C.



Чтобы отличить одноатомные спирты от многоатомных используют свежесосажденный гидроксид меди (II). В ходе реакции происходит образование синего (василькового) раствора хелатного комплекса меди (II).

8. Неизвестные вещества **A-P** расшифрованы в представленной ниже схеме. Подробнее описаны реакции, представляющие наибольшую сложность. Реакция получения **B** и **C** представляется собой реакцию спирта с кислотой HBr, в которой будут получаться алкилбромиды. Основным продуктом реакции является 2-бромпентан (**B**). В его 1H -ЯМР спектре 5 сигналов (5 магнитно неэквивалентных групп атомов водорода: CH_3 , CH , CH_2 , CH_2 , CH_3). Дополнительной подсказкой является существование в виде оптических изомеров. Изомерным продуктом, по-видимому, является оптически не активное (имеет несколько одинаковых радикалов) бромпроизводное **C**, которое также более симметрично, так как имеет всего 3 сигнала в спектре 1H -ЯМР (по две магнитноэквивалентные CH_3 и CH_2 группы и группа CH).

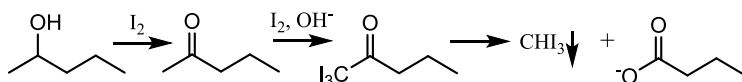
Механизм образования вещества **C** представлен на схеме слева внизу. В представленных условиях происходит протонирование OH группы с последующим отщеплением воды и образованием карбокатиона. Карбокатионы перегруппировываются с образованием более устойчивого (гидридный сдвиг). Однако они могут перегруппировываться с меньшей эффективностью в карбокатион с близкой энергией (превращение вторичного во вторичный, немного более устойчивый из-за большего суммарного +I эффекта соседних этильных групп).



В превращении с получением веществ **D** и **E** к спирту добавляется 60% серная кислота при небольшом нагревании (100°C). В этих условиях могут образовываться три типа соединений, сложный эфир с серной кислотой, простой эфир (межмолекулярная дегидратация) и алкен (внутримолекулярная дегидратация). Для первичных спиртов при реакции с 96% серной кислотой (например, этанола) простые эфиры получаются при температуре ~140°C, а алкен при 170-190°C. Однако, согласно условию, получаемые вещества должны являться изомерами, что может быть, если получится алкен. Причем, согласно правилу Зайцева, одного продукта получится основное количество, второго будет в несколько раз меньше. Для вторичных спиртов условия реакции менее жесткие, для третичных реакция идет уже при ~ 100°C с 20% H₂SO₄. Смесь E,Z-изомеров пентена-2 в качестве веществ **D** и **E** засчитывается как частично правильный ответ.

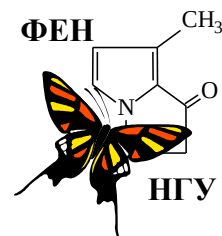
Реакция получения смеси вещества **F** и **G** представляет собой на первой стадии процесс окисления вторичного спирта с образованием кетона. Однако по условию в реакции получается смесь, что приводит к мысли, что реакция на этой стадии не останавливается. Действительно уже при небольшом нагревании получаемый кетон в кислой среде может окисляться. Считается, что окисление протекает через стадию енолизации, а затем происходит разрыв кратной связи енола. Так как у кетонов переход в енольную форму возможен по двум направлениям, то в результате окисления происходит разрыв связей C-C по обе стороны от C=O. У несимметричных кетонов это приводит к образованию смеси четырех соединений. В данном случае возможно образование 4 продуктов, представленных на схеме (углекислый газ, уксусная, пропановая и бутановая кислоты). В кислой среде будет преимущественно получаться енол с более защищенной кратной связью. Таким образом, уксусная и пропановая кислоты будут получаться в большем количестве.

Реакция получения веществ **J** и **K**, называется йодоформным расщеплением. Схема протекания процесса представлена на рис.



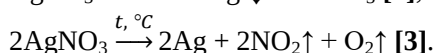
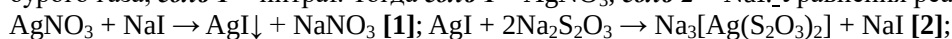
Система оценивания:

1. Происхождение названия класса спиртов, названия двух спиртов, использование по 1 б.	1*5 б = 5 б.
2. Изучение удельных весов спиртоводных растворов в зависимости от концентрации 1 б. и температуры 1 б. Просто об удельных весах 1 б.	1+1 = 2 б.
3. За наличие водородных связей 1 б.	1 б.
4. Ряд 1 б., пояснение 1 б.	1+1 = 2 б.
5. Уравнения 1-2 по 1 б.	2 б.
6-7. Уравнения 3-4, признаки реакций, отсутствие реакции с трет. спиртами по 1 б	1*2+1*2+1 = 5 б.
8. Структурные формулы A-L по 1б.	1*12 = 12 б.
Всего:	29 баллов.

**Задание 1. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов).**

1. Поскольку в растворе после взаимодействия остаётся лишь нитрат натрия, следовательно, одна из искоемых солей – нитрат $M(NO_3)_n$, а другая соль натрия Na_mX . Также из этого ясно, что в реакции $mM(NO_3)_n + nNa_mX = (n \cdot m)NaNO_3 + M_mX_n \downarrow$ оба вещества прореагировали полностью. Так как начальные количества веществ были одинаковые (по 0,004 моль $M(NO_3)_n$ и Na_mX), из этого следует, что n и m равны между собой и с очень высокой вероятностью равны единице. В этом случае вещества **A** в осадок выпало 0,004 моль, а его молярная масса равна $M_A = 0,94/0,004 = 235$ г/моль. Цвет осадка и растворимость в растворе тиосульфата натрия этого бинарного вещества со степенями окисления элементов +1 и -1 наводят на мысль о бромиде либо иодиде серебра, из которых последний имеет молярную массу $107,87 + 126,9 = 234,77$, что с хорошей точностью (концентрации растворов даны с одной значащей цифрой) совпадает с необходимым значением.

Таким образом, **A** – AgI – иодид серебра. Количество протонов на одну ф.е. в этом веществе, ровно $100 = 47 + 53$. Столько же протонов на одну ф.е. будет и в веществах **B**, **C** и **D**. Судя по данным о разложении *соли 1* с выделением бурого газа, *соль 1* – нитрат. Тогда *соль 1* – $AgNO_3$, *соль 2* – NaI. Уравнения реакций:



2. Решим задачу при помощи данных о массовой и мольной доле хлора в соединении **F**. Для этого составим два уравнения: 1) Уравнение на массовую долю:

$$\omega(Cl) = \frac{35,5n}{M(H)} = 0,4671 \Rightarrow M(H) = 76n, \text{ где } n - \text{число атомов хлора в формульной единице вещества F.}$$

2) Уравнение на мольную долю:

$$\chi(Cl) = \frac{n}{m} = 0,3529 \Rightarrow m = 2,833n, \text{ где } m - \text{общее число атомов в формульной единице F.}$$

Наименьшее целое решение составляет пара $n = 6$, $m = 17$. Тогда из уравнения на массовую долю получаем, что $M(F) = 456$ г/моль. Тогда вычитая из молярной массы **F** атомную массу шести атомов хлора, получим молярную массу остатка: $M(\text{остаток}) = 243$ г/моль.

По условию задачи вещество **F** было синтезировано при добавлении хлорида аммония. При этом на остаток приходится ещё 11 атомов. Разумно предположить, что **F** содержит 2 катиона аммония и тогда останется последний неизвестный атом:

$$M(F) = 456 \text{ г/моль} = 6M(Cl) + 2M(NH_4^+) + x, x = 207 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует атому свинца.}$$

Тогда **F** – $(NH_4)_2[PbCl_6]$ – гексахлороплюмбат (IV) аммония.

Имея массы реагирующих веществ и данные о выходе реакции рассчитаем молярную массу соединения **E** (предполагаем, что **E** и **F** содержат одинаковое количество атомов свинца):

$$n(F) = \frac{14,62}{456} = 0,0321 \text{ моль.}$$
$$n(E) = 0,0321 \cdot 0,94 = 0,030 \text{ моль}$$

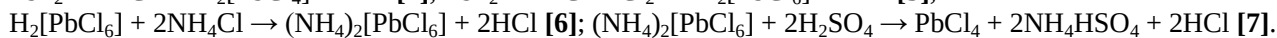
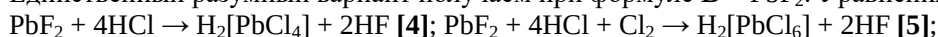
$$\text{Тогда } M(E) = \frac{10,47}{0,030} = 349 \text{ г/моль.}$$

Учитывая, что **E** синтезировали из $(NH_4)_2[PbCl_6]$, найдём формулу вещества **E**:

$$M(E) = 349 \text{ г/моль} = M(Pb) + x, x = 142 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует четырём атомам хлора.}$$

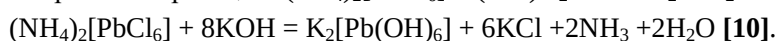
Тогда **E** – $PbCl_4$ – хлорид свинца (IV). Вещество примечательно тем, что связь между свинцом и хлором является ковалентной, вследствие чего оно является жидким при н.у.

Отыщем формулу вещества **B**. Оно содержит ровно 100 протонов, значит, вычитая свинец, получим 18 протонов. Единственный разумный вариант получаем при формуле **B** = PbF_2 . Уравнения реакций:



Реакционную смесь необходимо охлаждать, так как тетрахлорид свинца легко разлагается при слабом нагревании: $PbCl_4 \rightarrow PbCl_2 + Cl_2$ [8]. Хлор и есть тот самый желто-зеленый газ Z.

3. Уравнения реакций: $(NH_4)_2[PbCl_6] + (n+2)H_2O = PbO_2 \cdot nH_2O + 2NH_4Cl + 4HCl$ [9];



4. Поскольку дано, что **G** имеет общую формулу $B^{III}G^V$, то оно бинарное. Раз его получают с использованием фосфина, то логично предположить, что $G^V = P$. Рассчитаем молярную массу **G**: $M_r(G) = \frac{31 \text{ г/моль}}{0,2123} = 146,0 \text{ г/моль}.$

При отнятии массы одного атома фосфора получаем 115,0 г/моль. Данная молярная масса соответствует индию In, элементу IIIA группы. Значит, **G** – InP. Поскольку индий не добавлялся ни на одной стадии, логично предположить, что он входил в состав начального вещества **C**. Тогда ясно, что на остающиеся атомы в составе **C** приходится 51 протон. Раз индий в бинарном соединении **C** имеет заряд 3+, разделим число протонов на 3. Получим 17 протонов на каждый другой атом, что соответствует трём атомам хлора. Таким образом, **C** – InCl₃. (Под условие о протонах также подходит InSb, однако согласно пункту 6 задачи во все упомянутые вещества входят элементы одного семейства, и это – галогены).

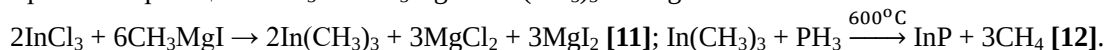
Чтобы найти вещество **H**, необходимо найти состав добавляемого реактива Гриньяра, его общая формула – RMgX, где X – галоген, R – углеводородный остаток. Рассчитаем молярную массу реактива Гриньяра:

$$M_r(\text{реактива}) = \frac{24 \text{ г/моль}}{0,1447} = \frac{12 \text{ г/моль}}{0,0723} = 166 \text{ г/моль.}$$

Находим, что молярное соотношение C : Mg = 1 : 1, тогда в состав реактива Гриньяра входит метильная группа. Для остатка на галоген получаем 127 (166 – 24 – 15 = 127) г/моль, что соответствует молярной массе I. Таким образом, данный реактив Гриньяра имеет формулу CH₃MgI.

Исходя из этого, можно заключить, что в реакции был получен триметилиндий **H** – In(CH₃)₃.

Уравнения реакций: InCl₃ + 3CH₃MgI → In(CH₃)₃ + 3MgClI или



4. Выйти на зашифрованные простые вещества можно следующими рассуждениями: так как вещество **D** содержит элемент в степени окисления +5 (согласно условию, 2 + 3 = 5), можно сделать вывод, что газ – сильный окислитель (твёрдых белых простых веществ с такой окислительной способностью нет). Таких газов всего четыре – O₂, O₃, F₂ и Cl₂. Сузить круг выбора можно по тому, что при титровании с различными индикаторами и полной нейтрализации щёлочь затрачивается в молярном соотношении 6 : 7 : 8. Можно понять, что жидкость не является индивидуальной кислотой, так как в этом случае соотношение составляло бы 1 : 2 : 3. Значит, это смесь двух кислот.

Кислород и озон можно отместить, так как при растворении **D** в воде образуется смесь двух кислот – одна из которых, видимо, галогеноводородная. Значит, **D** – ЭF₅ или ЭCl₅; так как все вещества содержат 100 протонов на формульную единицу, несложно вывести второй элемент. В случае фторида получается CsF₅ (это соединение существует в экстремальных условиях при давлении 200 ГПа и не даст при гидролизе смесь двух кислот), в случае хлорида – PCl₅. Из условий синтеза очевидно, что **D** – PCl₅, **I** – P₄, газ Cl₂. Уравнения реакций: P₄ + 10Cl₂ → 4PCl₅ [13]; PCl₅ + 4H₂O → H₃PO₄ + 5HCl [14].

При титровании с различными индикаторами и полной нейтрализации щёлочь затрачивается в молярном соотношении 6 : 7 : 8. Тогда можно понять, что происходящие реакции – это нейтрализация соляной кислоты и нейтрализация H₃PO₄ по одной, двум и трём ступеням соответственно.

Теперь рассчитаем pH исходной смеси. Так как HCl диссоциирует нацело, диссоциация слабой кислоты H₃PO₄ будет практически полностью подавлена. Тогда

$$[H^+] = c_0(\text{HCl}) = \frac{5 \cdot 0,5213 \text{ г}}{208,5 \text{ г/моль} \cdot 0,2500 \text{ л}} = 5,000 \cdot 10^{-2} \text{ М} \Rightarrow pH_1 = 1,30.$$

Для конечного раствора pH будет создаваться за счёт гидролиза фосфат-ионов (гидролизом гидрофосфат-ионов можно пренебречь): PO₄³⁻ + H₂O ⇌ HPO₄²⁻ + OH⁻ (K_{гидр} = K_w/K₃ = 0,020).

Объём раствора, образующегося при нейтрализации аликвоты равен 25,00 мл + 16,00 мл = 41,00 мл. Рассчитаем аналитическую концентрацию ионов PO₄³⁻: c₀(PO₄³⁻) = $\frac{0,01000 \text{ М} \cdot 25,00 \text{ мл}}{41,00 \text{ мл}}$ = 6,098 · 10⁻³ М.

Исходя из константы гидролиза и полученной концентрации, можно определить [OH⁻]:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0 - [\text{OH}^-]} \Rightarrow pH_2 = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 11,69.$$

7. Элементы одного семейства – это галогены, расположенные в VIIA (17) группе ПС. Тогда есть ещё три таких соединения, в состав которых входят галогены: ZnBr₂, GeCl₄ и DyCl₂ (существует в сухой инертной атмосфере).

Система оценивания:

1. Формула вещества A , солей I и 2 по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*3 = 6 б.
2. Формулы веществ B , E , F и газа Z по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*4+1*5 = 9 б.
3. Уравнения реакций по 1 б.	1*2 = 2 б.
4. Формулы веществ C , G , H и реактива Гриньяра по 1 б., названия G и H по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*4+1*2+1*2 = 8 б.
5. Формулы веществ D и I по 1 б., уравнения реакций по 1 б., верный расчет pH в мерной колбе 3 б., после полной нейтрализации 5 б.	1*2+1*2 = 4 б. 3+5 = 8 б.
6. Формулы двух веществ по 1 б.	1*2 = 2 б.
Всего:	39 баллов.

Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1. «Кислые» газы – составная часть коксовых газов, которые образуются из каменного угля в результате пиролиза без доступа воздуха, значит, все газы образованы неметаллами, содержащимися в каменном угле. Уголь в свою очередь образовался из растительности, поэтому «кислые» газы могут содержать такие элементы, как С, Н, О, N, S, Р. Растворимость «кислых» газов в аммиачной воде и лёгкое извлечение их из нее при нагревании позволяет исключить соединения фосфора, следовательно, «кислые» газы состоят из следующих 5 элементов С, Н, О, N, S. Сера могла бы быть не очевидной, но на ее присутствие есть явное указание при описании полезного продукта (простое вещество, используемое для получения резины из каучука). Комбинируя эти элементы можно составить лишь четыре вещества, реагирующих с аммиаком с образованием солей, которые будут разлагаться при температуре ниже 100 °С на исходные компоненты: CO₂, H₂S, SO₂ и HCN. Однако, эти четыре газа все кислые, а в условии задачи сказано, что один из компонентов смеси проявляет основные свойства, с аммиаком не реагирует, а просто хорошо растворяется в воде, частично взаимодействуя с ней. Это позволяет включить в наш список аммиак (действительно, как бы он мог не выделиться при нагревании аммиачной воды) и требует исключения из него одного из соединений.

Проанализируем опыты, проведенные в лаборатории и некоторые дополнительные данные из условия. HCN исключить нельзя, поскольку из перечисленных только этот газ горит с образованием трех продуктов. Следовательно, газ Г – HCN. При его сгорании образуются H₂O, CO₂ и N₂, а по условию вещества Б, Д и Е. Одно из этих веществ (Б) присутствовало в исходной пробе. Это точно не вода, т.к. газы были осушены, и не азот, который практически не растворяется в воде (и не является ни кислым, ни основным). Следовательно, Б – CO₂ (в самом деле, отсутствие углекислого газа в продуктах пиролиза угля кажется чем-то совсем невероятным в процессе коксования). Тогда вещества Д и Е – H₂O и N₂, а газ А, по условию сгорающий с образованием этих двух веществ, – NH₃. Газ Е поглощается оксидом кальция, значит Е – H₂O, а Д – N₂. Помимо азота, оксидом кальция не поглотился только один газ З, и это должен быть кислород, который находился в избытке. Неизвестными остались только исходный газ В (H₂S или SO₂), отсутствующий в продуктах сгорания, и газ Ж, который мог получиться только при сжигании газа В. Поскольку SO₂ не горит и в описанных условиях не окисляется, это позволяет нам констатировать, что В – H₂S. а Ж – SO₂.

Итак, А – NH₃, аммиак; Б – CO₂, углекислый газ (диоксид углерода), В – H₂S, сероводород; Г – HCN, циановодород; Д – N₂, азот; Е – H₂O, вода (водяной пар), Ж – SO₂, сернистый газ (диоксид серы, сернистый ангидрид), З – O₂, кислород.

2. Уравнения реакций: NH₃ + H₂O = NH₄⁺ + OH⁻ (NH₃ водн., NH₃*H₂O, NH₄OH или «не реагируют»),

2NH₃ + H₂O + CO₂ = (NH₄)₂CO₃ (NH₄HCO₃), 2NH₃ + H₂S = (NH₄)₂S (NH₄HS); NH₃ + HCN = NH₄CN;

NH₃ водн. $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ NH₃↑ + H₂O (частично), (NH₄)₂CO₃ $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ 2NH₃ + H₂O + CO₂↑, (NH₄)₂S $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ 2NH₃ + H₂S↑,

NH₄CN $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ NH₃ + HCN ↑; 4NH₃ + 3O₂ $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ 2N₂ + 6H₂O, 2H₂S + 3O₂ $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ 2SO₂ + 2H₂O,

4HCN + 5O₂ $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ 2N₂ + 2H₂O + 4CO₂; CaO + CO₂ = CaCO₃, CaO + H₂O = Ca(OH)₂, CaO + SO₂ = CaSO₃.

С подкисленным HNO₃ раствором AgNO₃ реагируют аммиак, сероводород и циановодород:

HNO₃ + NH₃ = NH₄NO₃, 2AgNO₃ + H₂S = Ag₂S↓ + 2HNO₃, AgNO₃ + HCN = AgCN ↓ + HNO₃.

Двухкомпонентный осадок состоит из цианида и сульфида серебра. При умеренном нагревании осадка без доступа воздуха цианид серебра разлагается по двум параллельным маршрутам: с образованием дициана и коричневого твёрдого полимерного парациана, который далее превращается в газообразный дициан:

nAgCN $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ nAg + (CN)_n и 2AgCN $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ 2Ag + (CN)₂, (CN)_n $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ n/2(CN)₂. Либо можно представить этот процесс как две последовательные реакции nAgCN $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ nAg + (CN)_n, (CN)_n $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ n/2(CN)₂.

3. Количество кислого газа n_{к.г} = 24,1372*1,2*101,325/(8,314*353) = 1 моль. Количество продуктов сгорания n₁ = 56,3216*1,2*101,325/(8,314*573) = 1,4375 моль. Количество непоглощённых газообразных веществ n₂ = 4,760/22,4 = 0,2125 моль. Количество поглощённых газов n₃ = 1,4375 - 0,2125 = 1,225 моль.

Газ после поглощения щёлочью содержит только два компонента. Обозначим мольную долю кислорода за (х), тогда мольная доля азота (1- х). Молярная масса этого газа 30,58 г/моль, тогда

х°32 + (1- х)°28 = 30,58, х = 0,6471, значит χ_{O₂} = 0,6471, а χ_{N₂} = 0,3529.

n_{O₂} = n₂° χ_{O₂} = 0,2125° 0,6471 = 0,1375 моль, n_{N₂} = n₂° χ_{N₂} = 0,2125° 0,3529 = 0,075 моль.

Составим и решим систему уравнений:

M_{кисл. газов} = χ_{CO₂}°44 + χ_{H₂S}°34 + χ_{NH₃}°17 + χ_{HCN}°27 = 38,95 г/моль, так как n_{смеси} = 1, то χ = n.

n_{CO₂}°44 + n_{H₂S}°34 + n_{NH₃}°17 + n_{HCN}°27 = 38,95.

Азот в продуктах сгорания образуется из аммиака и циановодорода: n_{N₂} = 0,5n_{NH₃} + 0,5n_{HCN} = 0,075:

Количество поглощённых продуктов сгорания n₃ = 1,225 моль = Σn_{CO₂} + Σn_{H₂O} + n_{SO₂}.

Σn_{CO₂} = n_{CO₂} + n_{HCN}; Σn_{H₂O} = 0,5n_{HCN} + n_{H₂S} + 1,5n_{NH₃}, n_{SO₂} = n_{H₂S}, 1,225 = n_{CO₂} + 1,5n_{NH₃} + 1,5n_{HCN} + 2n_{H₂S}.

Четвёртое уравнение – материального баланса по кислым газам: n_{CO₂} + n_{H₂S} + n_{NH₃} + n_{HCN} = 1.

n_{CO₂}°44 + n_{H₂S}°34 + n_{NH₃}°17 + n_{HCN}°27 = 38,95.

$$0,5n_{\text{NH}_3} + 0,5n_{\text{HCN}} = 0,075.$$

$$1,225 = n_{\text{CO}_2} + 1,5n_{\text{NH}_3} + 1,5n_{\text{HCN}} + 2n_{\text{H}_2\text{S}}.$$

$$n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{S}} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{HCN}} = 1.$$

Решение системы: $n_{\text{CO}_2} = 0,70$, $n_{\text{NH}_3} = 0,10$, $n_{\text{H}_2\text{S}} = 0,15$, $n_{\text{HCN}} = 0,05$.

4. Состав продуктов сгорания: $\chi_{\text{CO}_2} = (0,7+0,05)/1,4375 = 0,522$, $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = (0,5*0,05+0,15+1,5*0,1)/1,4375 = 0,226$,

$$\chi_{\text{SO}_2} = 0,15/1,4375 = 0,104, \chi_{\text{N}_2} = 0,075/1,4375 = 0,052, \chi_{\text{O}_2} = 0,1375/1,4375 = 0,096.$$

5. По сравнению со смесью, получающейся при сжигании «кислых» коксовых газов в избытке кислорода, в смеси газов, образующаяся в «горячей» зоне специальной печи, отсутствует газ **З** (кислород), но остается часть газа **В** (H_2S). Именно сероводород и реагирует с сернистым газом в «холодной» зоне печи, давая целевой продукт – серу: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$. В соответствии с этим уравнением реакции, в «горячей» зоне должна быть окислена только треть сероводорода. Суммарная реакция окисления сероводорода в печи

$\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{O}_2 = \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$. Помимо сероводорода в печи полностью сгорают аммиак и циановодород:



Согласно уравнениям $n(\text{O}_2) = 0,5n(\text{H}_2\text{S}) + 0,75n(\text{NH}_3) + 1,25n(\text{HCN}) = 0,5*0,15 + 0,75*0,1 + 1,25*0,05 = 0,2125$ моль.

Содержание кислорода в воздухе 0,21, тогда количество газов воздуха составит: $0,2125/0,21 = 1,012$ моль, а соотношение объемов составит $1,012/1 = 1,012$.

Система оценивания:

1. Формулы веществ А-З по 1,5 б., названия по 0,5 б.,	$(1,5+0,5)*8 = 16 \text{ б.}$
2. Уравнения реакций по 1 б.	$1*19 = 19 \text{ б.}$
3. Мольные доли компонентов исходной пробы по 2 б.	$2*4 = 8 \text{ б.}$
4. Мольные доли газов в смеси, полученной после сжигания, по 1 б.	$1*5 = 5 \text{ б.}$
5. Уравнения реакций по 1 б., соотношение объемов 3 б.	$1*3+3 = 6 \text{ б.}$
Всего:	54 балла.

Задание 3. (авторы Т.М. Карнаухов, В.А. Емельянов).

1. Для установления элемента **Х** воспользуемся данными о составе его оксида. Для общей формулы оксидов – $\text{XO}_{n/2}$

имеем: $w(\text{X}) = \frac{A_r(\text{X})}{A_r(\text{X}) + 8n} = 0,7576$, откуда $A_r(\text{X}) = 25n$. Переберем разумные значения n :

n	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_r(\text{X})$	25	50	75	100	125	150	175	200
Х	–	–	As	–	–	Sm?	Lu?	Hg?

При $n = 3$ атомная масса элемента соответствует мышьяку, который действительно очень токсичен. Кроме того, его наиболее устойчивый оксид – As_2O_3 . Итак, элемент **Х** – мышьяк, **В** – оксид мышьяка (III). При восстановлении триоксида в атмосфере водорода образуется неустойчивый газ арсин **А** – AsH_3 , при нагревании разлагающийся на составляющие его простые вещества с образованием мышьякового зеркала.

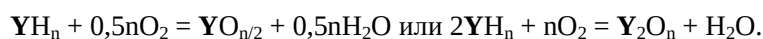
Уравнения реакций: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{ZnSO}_4 + 2\text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(или $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$, $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2 = 2\text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$); $2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{As} + 3\text{H}_2 \uparrow$.

Описанный метод качественного определения соединений мышьяка впервые был описан английским химиком Джеймсом Маршем в 1836 году, и получил название «проба Марша».

2. Зная массовую долю мышьяка, можно установить молярную массу вещества **С**, которая приходится на один атом As: $M(\text{C}) = 75/0,3884 = 192,9$ г/моль. Вычитая массу одного моль атомов мышьяка и четырех моль атомов кислорода, получаем $192,9 - 74,9 - 4*16 = 54$ г/моль. Поскольку, согласно условию, соль четырехэлементная, эта масса соответствует оставшимся двум элементам. Реакция проводится в аммиачном растворе, значит, этими элементами могут быть азот и водород, а значение 54 г/моль хорошо соответствует молярной массе трех катионов аммония NH_4^+ . Получаем, что соль **С** – арсенат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, содержащая мышьяк в высшей степени окисления +5. Уравнение реакции растворения мышьяка: $2\text{As} + 6\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Ближайшие соседи мышьяка по подгруппе – фосфор и сурьма, по периоду – германий и селен. Кроме того, поскольку один из элементов тяжелее мышьяка, а другой – легче, в качестве **Y** и **Z** подойдут лишь пары P – Se и Ge – Sb. Установить элемент **Y** нам поможет расчёт по уравнению сгорания вещества **D**. Поскольку оно является аналогом вещества **А** – арсина, оно является бинарным водородным соединением состава YH_n . Уравнение его сгорания в общем виде может быть записано так:



Составим уравнение на атомную массу **Y**:

$$\frac{m(\text{YO}_{n/2})}{m(\text{YH}_n)} = \frac{M_r(\text{YO}_{n/2})}{M_r(\text{YH}_n)} = \frac{A_r(\text{Y}) + 8n}{A_r(\text{Y}) + n} = 1,364, \text{ откуда } A_r(\text{Y}) = 18,23n.$$

Так как рассуждениями мы пришли к тому, что **Y** – один из четырех элементов (P, Ge, Se, Sb), делать полный перебор по значениям *n* необязательно. Достаточно лишь проверить, для какого из элементов удастся получить разумное целое значение *n*: $A_r(\text{P}) = 31 \text{ г/моль}$, $n = 31/18,23 = 1,7$; $A_r(\text{Ge}) = 73 \text{ г/моль}$, $n = 73/18,23 = 4,0$; $A_r(\text{Se}) = 79 \text{ г/моль}$, $n = 79/18,23 = 4,3$; $A_r(\text{Sb}) = 122 \text{ г/моль}$, $n = 122/18,23 = 6,7$.

Получаем, что элемент **Y** – германий. Так как он сосед мышьяка по периоду и при этом легче его, то элемент **Z** – сосед мышьяка по подгруппе и тяжелее его. Таким образом, **Z** – сурьма. Получается, что **D** – герман GeH_4 , **E** – оксид германия (IV) GeO_2 .

4. Уравнения реакций: $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 8\text{Zn} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 8\text{ZnSO}_4 + 2\text{SbH}_3\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$;

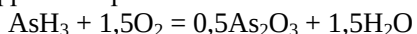
$\text{AsH}_3 + 8\text{HNO}_{3\text{ конц.}} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$; $2\text{SbH}_3 + 16\text{HNO}_{3\text{ конц.}} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O} + 8\text{NO}_2\uparrow + (11-n)\text{H}_2\text{O}$.

5. Уравнение реакции сгорания гидрида германия: $\text{GeH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Найдем теплоту сгорания германа:

$$Q_{\text{сгор}}^0(\text{GeH}_4) = Q_{\text{обр}}^0(\text{GeO}_2) + 2Q_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}^0(\text{GeH}_4) = 567,43 + 2 \cdot 285,83 - (-90,8) = 1229,89 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда на 1 г выделится $1229,89 \cdot 1/77 = 15,97 \text{ кДж}$ теплоты.

Молярные массы арсина (78 г/моль) и германа (77 г/моль) близки, поэтому теплоты сгорания 1 г этих газов корректно сравнивать как теплоты на 1 моль. Уравнение сгорания 1 моль арсина:



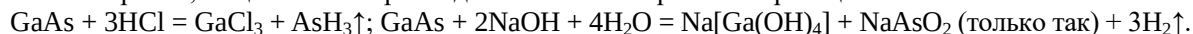
Теплоты образования летучих водородных соединений должны быть сравнимы (для арсина –66,4 кДж/моль, для германа –90,8 кДж/моль), основной вклад в теплоту сгорания будут давать оксид мышьяка и вода. На 0,5 моль оксида мышьяка приходится меньше прочных связей As-O (1,5 моль), чем аналогичных Ge-O на 1 моль оксида германия (2 моль). Кроме того, при сгорании 1 моль арсина выделяется 1,5 моль воды, тогда как при сгорании 1 моль германа – 2. Все это говорит в пользу того, что при сгорании арсина выделится меньше тепла. В самом деле, это значение составляет 822,71 кДж/моль или 10,54 кДж/г.

Термохимическое уравнение реакции сгорания гидрида германия: $\text{GeH}_{4\text{ газ}} + 2\text{O}_{2\text{ газ}} = \text{GeO}_{2\text{ тв.}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}} + 1229,89 \text{ кДж/моль}$.

6. Рассчитаем состав соединения **G**. Так как это соединение бинарное, и молярная доля мышьяка равна 50 %, то мышьяк и второй элемент входят в соединение в атомном соотношении 1 : 1. Отношение их атомных масс может быть найдено с помощью массовой доли мышьяка:

$$\frac{m(\text{As})}{m(\text{Э})} = \frac{M(\text{As})}{M(\text{Э})} = \frac{0,517}{1-0,517} = 1,07, \text{ откуда } M(\text{Э}) = \frac{M(\text{As})}{1,07} = 70 \text{ г/моль, что соответствует атомной массе галлия.}$$

Таким образом, вещество **G** – арсенид галлия GaAs. Уравнения реакций:



7. Сульфидные соединения мышьяка используются в живописи в качестве красок, в пиротехнике для получения ярко-белого пламени, а также в кожевенной промышленности. Кроме того, многие соединения мышьяка в малых дозах еще не так давно широко использовались в медицине. Наиболее ярким примером может служить использование оксида мышьяка (III) в зубоветеринарной практике для локальной анестезии зубного нерва, однако, в настоящее время, применение этого вещества в медицинских целях сильно снизилось из-за его токсичности и появления более современных методов анестезии.

8. Самые известные главные герои книг Астрид Линдгрен (кроме Калле Блумквиста), это Карлсон (или Малыш), Пеппи Длинный чулок (ее слова и фото из соответствующего кинофильма приведены в начале этой задачи), Лиза (из серии «Мы все из Бюллербю»), Кати (из серии книг про Кати в разных странах), Лотта («Горластая улица»), Мадикен из одноименной серии книг, Эмиль («Эмиль из Лённеберги»).

Система оценивания:

1. Определение X с расчетом 2 б. (без расчёта 1 б.), формула и название A по 0,5 б., уравнение реакции получения арсина 1 б. (если неверно, то за формулу B 0,5 б.), уравнение реакции разложения арсина 1 б., проба Марша 1 б.	2+0,5+0,5+1+1+1 = 6 б.
2. Уравнение реакции 2 б. (если неверно, то за расчет состава C до 1 б.)	2 б.
3. Элементы Y и Z по 1 б., подтверждение Y расчетом 2 б., формулы D и E по 1 б., названия по 0,5 б.	1*2+2+(1+0,5)*2 = 7 б.
4. Уравнения реакций по 2 б.	2*3 = 6 б.
5. Термохимическое уравнение 3 б. (без фаз 2 б., без теплового эффекта и фаз 1 б.), теплота реакции 2 б., тепло на 1 г 2 б. Верный ответ про теплоту сгорания A с обоснованием 2 б. (без обоснования 0,5 б.)	3+2+2+2 = 9 б.
6. Состав вещества F 1,5 б., название 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	1,5+0,5+1*2 = 4 б.
7. Два примера по 1 б.	1*2 = 2 б.
8. Два главных героя из двух разных серий книг по 1 б.	1*2 = 2 б.
Всего:	38 баллов.

Задание 4. (автор А.С. Чубаров).

1. Название класса соединений спирты происходит от лат. spiritus — дух.

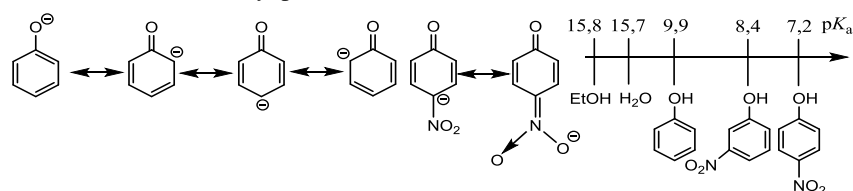
Самым распространённым и используемым спиртом с наибольшим объемом производства (~ 65 млн. тонн) в мире является этанол. Основная часть этанола (~90%) на текущий момент используется в качестве топлива (биотопливо). Вторым по объему производства является метанол (промышленный синтез формальдегида), третьим — этиленгликоль (компонент автомобильных антифризов и тормозных жидкостей).

2. Для ответа на этот вопрос достаточно указать, что диссертация посвящена изучению удельных весов спиртоводных растворов в зависимости от концентрации последних и температуры. Ниже приводится выдержка из выпуска к 175-летию Д.И. Менделеева, журнал Природа № 1, 2009 г для расширенного ответа.

В пятой главе своей работы Менделеев отмечает: «...я произвел исследование над удельным весом смесей безводного спирта с водою, начиная от 100 до 50% веса». Измерения проводились с интервалом в 5% и при различных температурах. Растворы с концентрацией спирта от 55 до 40% Менделеев рассмотрел в главе 4, посвященной определению «наибольшего сжатия, происходящего при взаимном растворении безводного спирта и воды». Им было найдено, что наибольшему сжатию отвечает раствор с концентрацией спирта около 46% (по весу). Менделеев искал зависимость плотности (удельного веса) спиртоводных растворов от изменения градусности и пришел к выводу, что она нелинейная. При соединении спирта с водой происходит сжатие (контракция) смеси. К примеру, 55 объемных частей и 49 объемных частей воды при 4°C дадут не 104 объемных части раствора, а только около 100. Поэтому, скажем, 50 градусный спирт (50% по объему) — это «такой, 100 объемов которого получится, если взять 50 объемов спирта и разбавить их водою так, чтобы получилось 100 объемов смешанного или разведенного спирта, приведенного к нормальной температуре, как и взятый для смешения спирт». При этом, разумеется, придется взять не 50 объемов воды, а, учитывая эффект сжатия (контракции), несколько больше. При 15°C водочным 40° отвечают 33,4% по весу, а при 20°C — 33,3%.

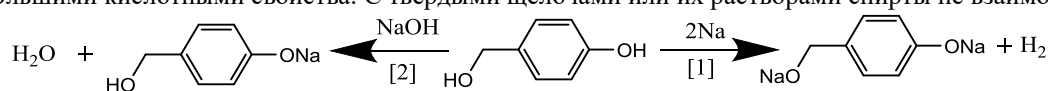
3. Спирты имеют существенно более высокие температуры кипения, чем соединения с аналогичным качественным и количественным составом из-за образования водородных связей между молекулами спирта. Вследствие образования этих связей для процесса кипения необходимо их разрушение, что потребует дополнительной энергии и будет приводить к увеличению температур кипения. Эффект увеличения температур будет наблюдаться преимущественно у низших одноатомных и в большей степени у многоатомных спиртов, так как при увеличении углеродного скелета вклад водородных связей будет снижаться.

4. Как слабые кислоты, спирты диссоциируют с образованием алкоголята (алкоксид) иона $R-O^-$. Кислотные свойства будут зависеть от устойчивости образующегося аниона спирта, а соответственно структура радикала (R) будет влиять на эффективность его образования. Для увеличения устойчивости аниона необходимо чтобы радикал оттягивал на себя электроны, то есть обладал -I и/или -M эффектом. а) Индуктивный эффект водорода принят за ноль, у этанола радикал этил обладает +I эффектом, остаток фенила -I, -M эффектами. Таким образом, получим ряд в порядке увеличения кислотности (K_a): этанол < вода < фенол. Однако, $pK_a = -\lg K_a$, таким образом, наибольшее значение будет pK_a будет у этанола, наименьшее у фенола.



б) Нитро-группа в бензольном кольце обладает -I и -M эффектами. Таким образом, фенол будет более слабой кислотой или иметь большее значение pK_a . Для сравнения кислотности 3- и 4-нитрофенола необходимо изобразить резонансные структуры распределения заряда по бензольному кольцу. Отрицательный заряд в резонансных структурах окажется в *o*- и *p*-положениях. Таким образом, для 4-нитрофенола нитрогруппа будет находиться рядом с отрицательным зарядом, и за счет своих -I, -M эффектов будет стабилизировать эту резонансную структуру. Вследствие этого у 4-нитрофенола будет меньшее значение pK_a .

5. 4-Гидроксиметилфенол представляется собой межклассовое соединение (фенол и спирт). Вследствие чего с натрием он будет реагировать по обеим OH-группам. С водным раствором щелочи будет реагировать только «фенольная» группа, обладающая большими кислотными свойствами. С твердыми щелочами или их растворами спирты не взаимодействуют.

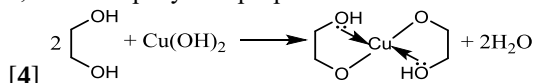
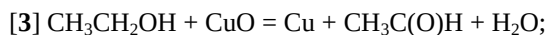


6. Множество спиртов участвуют в биохимических процессах, ниже будут представлены спирты с указанием их функции в скобках. Если соединение содержит в своей структуре множество других функциональных групп (кето, альдегидные, карбоксильные и т.д.), то к классу спирты его отнести нельзя.

Этанол (под действием фермента алкогольдегидрогеназы этанол окисляется в ацетальдегид, который далее перерабатывается альдегиддегидрогеназой в ацетат; ацетат далее может поступать в цикл Кребса), *глицерин* (синтез липидов, глюконеогенез через образование глицеральдегид-3-фосфата), *витамин А* (Ретинол является структурным компонентом клеточных мембран, обеспечивает антиоксидантную защиту организма, также принималось указание для его производных: ретинол является компонентом родопсина — основного зрительного пигмента; в форме ретиноевой кислоты стимулирует рост и развитие), *витамин D* (группа веществ холекальциферол, эргокальциферол, ситокальциферол и др.; обеспечение всасывания кальция и фосфора из пищи в тонком кишечнике), *стероидные гормоны* (эстрадиол, кортизол, регуляция процессов): *кортизол* (регулятор углеводного обмена, принимает участие в развитии стрессовых реакций).

7-8. Основной качественной реакцией для определения класса соединений спирты является реакция с оксидом меди (II) при нагревании. В ходе реакции происходит изменение цвета нагретой черной проволоки (CuO) на красный из-за

образования Cu. Третичные спирты в реакцию не вступают, так как требуется разрыв связи C-C.



Чтобы отличить одноатомные спирты от многоатомных используют свежеосажденный гидроксид меди (II). В ходе реакции происходит образование синего (василькового) раствора хелатного комплекса меди (II).

9. Чтобы отличить первичные, вторичные и третичные спирты используют пробу Лукаса. Проба Лукаса заключается в действии на спирт смеси соляной кислоты и хлорида цинка. При этом происходит образование алкилхлорида, который сначала образует эмульсию со спиртом, а затем отслаивается в виде второй фазы. Проба позволяет различить спирты с разным строением углеродной цепи: третичные спирты реагируют практически мгновенно, вторичные — примерно через 5 минут, а первичные почти не реагируют. Некоторые первичные спирты, активные в реакциях нуклеофильного замещения (аллиловый, бензиловый), также дают положительную реакцию. Объяснением этого эффекта является возможность образования устойчивого карбокатиона. Чем устойчивей карбокатион получается в реакции, тем быстрее идет реакция, так как именно стадия образования карбокатиона является лимитирующей (третичный карбокатион устойчивее вторичного, а последний устойчивее первичного). [5] $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HCl} = (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O}$

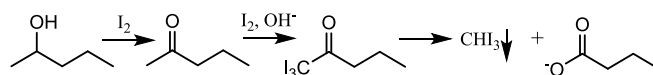
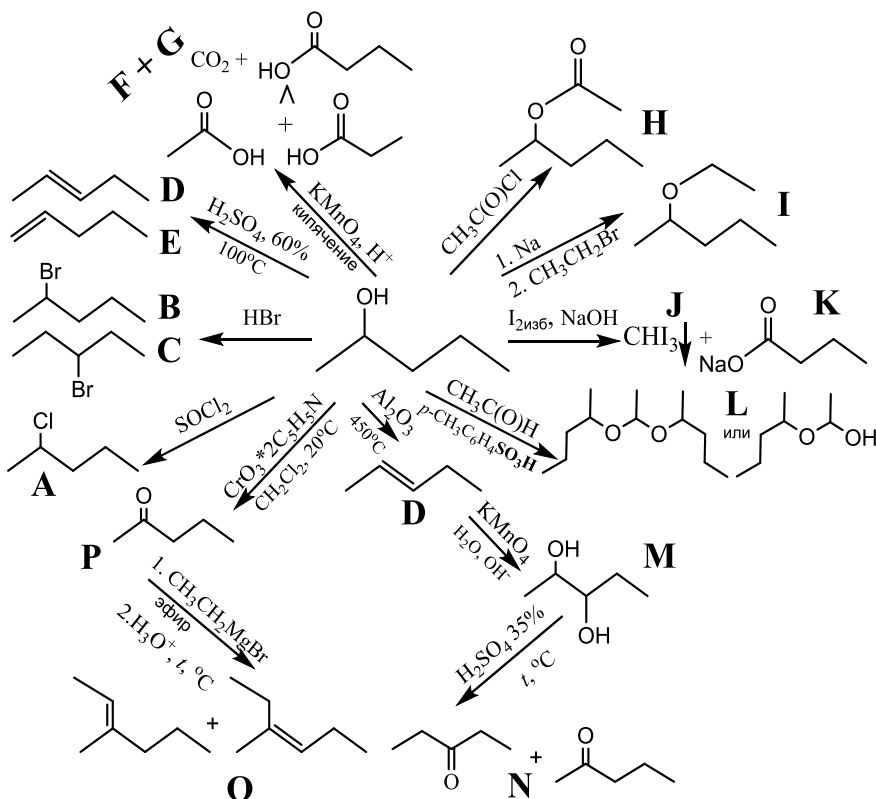
10. Неизвестные вещества **A-P** смотрите в представленной справа схеме. Ниже рассмотрено решение реакций представляющих некоторую сложность. В превращении с получением веществ **D** и **E** к спирту добавляется 60% серная кислота при небольшом нагревании (100°C). В этих условиях могут образовываться три типа соединений, сложный эфир с серной кислотой, простой эфир (межмолекулярная дегидратация) и алкен (внутримолекулярная дегидратация). Для первичных спиртов при реакции с 96% серной кислотой (например, этанола) простые эфиры получаются при температуре ~140°C, а алкен при 170-190°C. Однако, согласно условию, получаемые вещества должны являться изомерами, что, может быть, если получится алкен. Причем согласно правилу Зайцева одного продукта получится основное количество, второго будет в несколько раз меньше. Для вторичных спиртов условия реакции менее жесткие, для третичных реакция идет уже при ~ 100°C с 20% H_2SO_4 . За частично правильный ответ засчитывается смесь **E**, **Z**-изомеров пентена-2.

Реакция получения смеси вещества **F** и **G** представляет собой на первой стадии процесс окисления вторичного спирта с образованием кетона. Однако согласно условию в реакции получается смесь, что приводит к мысли, что реакция на этой стадии не останавливается. Действительно уже при небольшом нагревании получаемый кетон в кислой среде может окисляться. Считается, что окисление протекает через стадию енолизации, а затем происходит разрыв кратной связи енола. У кетонов переход в енольную форму возможен по двум направлениям, то в результате окисления происходит разрыв связей C-C по обе стороны от C=O. У несимметричных кетонов это приводит к образованию смеси четырех соединений. В данном случае возможно образование 4 продуктов, представленных на схеме (углекислый газ, уксусная, пропановая и бутановая кислоты). В кислой среде будет преимущественно получаться енол с более защищенной кратной связью. Таким образом, большее количество будет получаться уксусной и пропановой кислот.

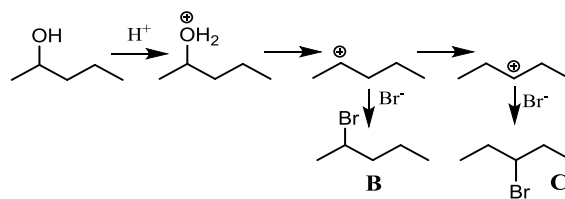
Реакция получения веществ **J** и **K**, называется йодоформным расщеплением. Схема протекания процесса представлена на рис.

Вещество **P** вступает в реакцию с реактивом Гриньяра с образованием соли спирта. Классически в школьной программе встречается реакция обработки водой, с последующим образованием основной соли магния и спирта. Однако часто используют раствор, подкисленный кислотой, вследствие чего будет получаться средняя растворимая соль. На основной соли может сорбироваться органический продукт, и довольно проблематично выделять продукт реакции из гелеобразной системы. Однако третичные спирты даже при комнатной температуре в кислой среде легко дегидратируются, при нагревании этот процесс будет являться основным, с получением алкена **O**.

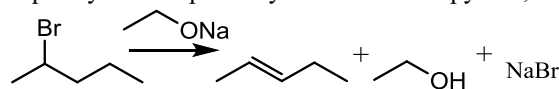
11. Реакция получения **B** и **C** представляется собой реакцию спирта с кислотой HBr , в которой будут получаться алкилбромиды. Основным продуктом реакции является 2-бромпентан (**B**). В его ^1H -ЯМР будет 5 сигналов (5 магнитно неэквивалентных групп атомов водорода: CH_3 , CH , CH_2 , CH_2 , CH_3). Дополнительной подсказкой является наличие



хирального атома углерода. Изомерным продуктом, по-видимому, является не оптически активное (имеет несколько одинаковых радикалов) бромпроизводное **C**, а также более симметрично, так как имеет всего 3 сигнала в спектре ^1H -ЯМР (по две магнитноэквивалентные CH_3 и CH_2 группы и группа CH). Механизм образования вещества **C** представлен на схеме. В представленных условиях происходит протонирование OH группы с последующим отщеплением воды и образованием карбокатиона. Карбокатионы перегруппировываются с образованием более устойчивого (гидридный сдвиг). Однако они могут перегруппировываться с меньшей эффективностью в карбокатион с близкой энергией (превращение вторичного во вторичный, немного более устойчивый из-за большего суммарного $+I$ эффекта соседних этильных групп).

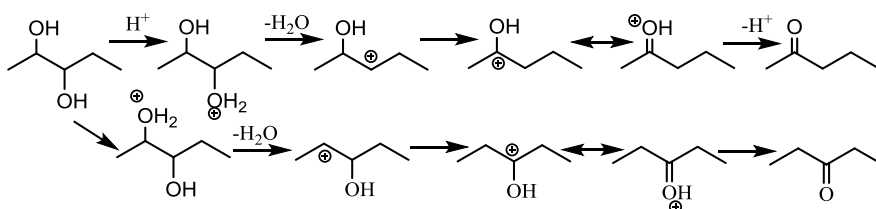


12. Реакция получения вещества **I** представляет собой классический метод получения простых эфиров по Вильямсону. Он представляет собой обычную реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода с помощью алкоксид- или феноксид-ионов. Если простой эфир содержит вторичную или третичную алкильные группы, ее следует вводить с помощью алколята, но не алкилгалогенида, поскольку в этом случае преимущественно или исключительно будет происходить E_2 -элиминирование.



13. В реакции образования вещества **P** используется реагент Саррета-Коллинза. Этот реагент используется для селективного окисления первичных спиртов до альдегидов. Также реагент имеет важное преимущество, так как он не затрагивает двойную и тройную связи и может быть использован для получения ненасыщенных альдегидов. Для этого получают комплексы хромового ангидрида с третичными аминами, которые уменьшают окислительную способность окислителя (уменьшают окислительно-восстановительный потенциал) и делают окисление более селективным.

14. Диол **M** имеет молекулярную формулу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$. Под действием серной кислоты он превращается в неизвестное соединение **N** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), то есть теряет одну молекулу воды. По разнице между молекулярными формулами соединений логично предположить, что под действием кислоты происходит протонирование одной из гидроксильных групп, вследствие чего происходит отщепление воды. Однако, в таких условиях должна отщепиться и вторая молекула воды с образованием в конечном итоге диена. Тем не менее, в молекулярной формуле остается один атом кислорода. Из данных ИК-спектра в явном виде можно определить, что в полученном веществе содержится карбонильная группа. Согласно представленным данным можно предположить следующий механизм реакции, который основывается на первой стадии образования карбокатиона. Карбокатион может перегруппироваться в карбокатион рядом с OH группой, который будет мезомерно стабилизирован. Если изобразить его резонансную структуру, то мы получим карбонильную группу. Данный процесс имеет название пинаколиновая перегруппировка и представлен на схеме:



Система оценивания:

1. За происхождение названия класса спиртов, названия трех спиртов и использование по 0,5 б.	$7 \times 0,5 \text{ б} = 3,5 \text{ б.}$
2. Изучение удельных весов спиртоводных растворов в зависимости от концентрации 1 б. и температуры 1 б. Просто об удельных весах 1 б.	$1 + 1 = 2 \text{ б.}$
3. За наличие водородных связей 1 б., для каких спиртов выражено влияние 0,5 б.	$1 + 0,5 = 1,5 \text{ б.}$
4. Ряд по 1 б., пояснение 1 б.	$3 \times 1 \text{ б} = 3 \text{ б.}$
5. Уравнения 1-2 по 1 б.	2 б.
6. Названия спиртов и участие в биохимических процессах по 0,5 б.	$6 \times 0,5 \text{ б} = 3 \text{ б.}$
7-9. Уравнения 3-5 по 1 б., пояснение разной реакц. с реакт. Лукаса 1 б., реагент Лукаса, признаки реакций, отсутствие реакции с трет. спиртами по 0,5 б.	$3 \times 1 \text{ б} + 1 \text{ б} + 5 \times 0,5 \text{ б} = 6,5 \text{ б.}$
10. Структурные формулы A-P	$16 \times 1 \text{ б} = 16 \text{ б.}$
11. Механизм образования C 1 б.	1 б.
12. Основной продукт 1 б.	1 б.
13. Уменьшение окислительной способности (потенциала), окисление первичных спиртов в альдегиды по 0,5 б.	$2 \times 0,5 \text{ б} = 1 \text{ б.}$
14. Механизм образования N	1,5 б.
Всего:	42 балла.