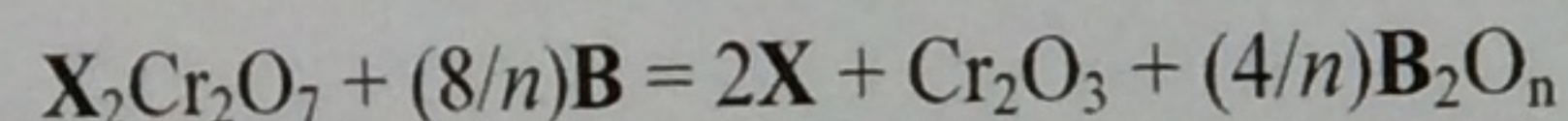


## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (Седов И.А.)

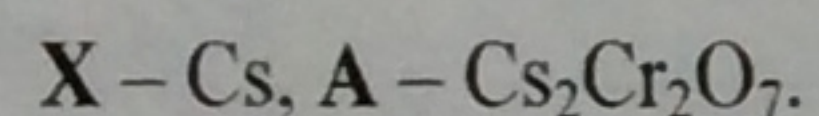
1. Зеркальный налет свидетельствует, что X – металл, причем легкоплавкий (плавится при температуре ниже  $600^{\circ}\text{C}$ ). В этой установке можно полностью исключить контакт веществ с воздухом и смазкой шлифов, что необходимо при получении чистых щелочных металлов (группа 1). Другие металлы недостаточно летучи, и/или применение подобных предосторожностей для них нецелесообразно.

2. Оранжевый цвет исходного соединения и образование зеленого оксида в результате реакции говорит о том, что был взят дихромат щелочного металла:

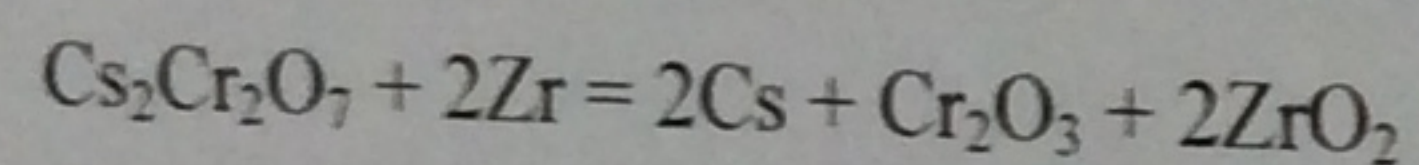


Исходя из этого уравнения, можно определить атомные массы X и B по приведенным массовым соотношениям:

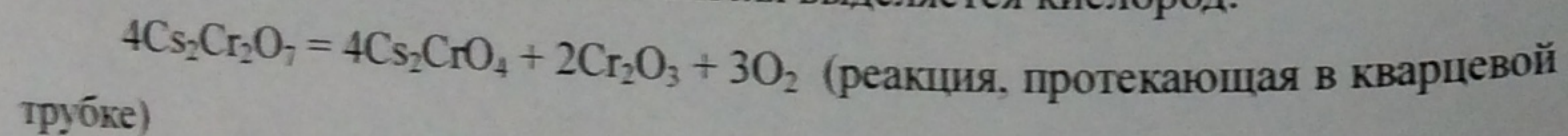
$$M(\text{X}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 2M(\text{X}) = 1,81; M(\text{X}) = 133 \text{ г/моль, что соответствует цезию.}$$



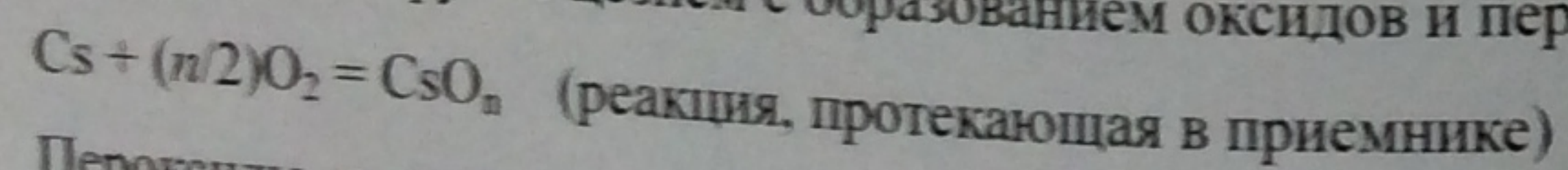
$M(\text{B})/n = 0,69 \cdot 2M(\text{X})/8 = 22,9 \text{ г/моль}$ , что при  $n=1$  соответствует натрию, при  $n=3$  (68,8 г/моль) относительно близко к галлию (69,7 г/моль), при  $n=4$  (91,7 г/моль) – близко к цирконию (91,2 г/моль), при других  $n$  разумных вариантов с учетом степени окисления нет. Однако натрий и галлий легкоплавки и потому даже если бы восстановление протекало, в кварцевой трубке оставалась бы жидкость, что противоречит условию. Значит, B – Zr.



3. При термическом разложении дихромата цезия в отсутствие или недостаточном количестве восстановителя выделяется кислород:

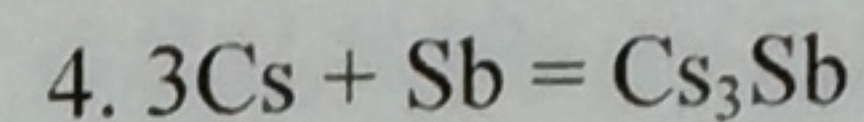


Кислород реагирует с цезием с образованием оксидов и пероксидов:



Пероксиды и оксиды цезия при нагревании обратимо разлагаются, а потому при перегонке загрязненного ими цезия выделяется кислород, который

загрязняет также и перегнанный цезий.



Это свойство – способность к фотоэлектронной эмиссии – испусканию электронов под действием света, что используется в фотоэлементах.

### Система оценивания:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. За верный ответ   | 2 балла          |
| 2. За вывод о дихромате – 2 балла,<br>за нахождение B и X – по 4 балла,<br>за уравнение реакции – 1 балл | 11 баллов        |
| 3. За уравнения реакций – два уравнения – по 1,5 балла,<br>за верное объяснение – 1,5 балла              | 4,5 балла        |
| 4. За уравнение реакции – 2 балла,<br>за применение – 0,5 балла  | 2,5 балла        |
| <b>ИТОГО:</b>  | <b>20 баллов</b> |

### Решение задачи 10-2 (Курамшин Б.К.)

1. Определим среднюю молярную массу смеси газов после разложения соли Г.

$$M_1 = M_{\text{ср.АсY}} = \frac{mRT}{VP} = \frac{\rho_1 RT}{P} = 47,90 \text{ г/моль}$$

Когда один из компонентов (Y) поглотился водой, молярная масса стала равна

$$M_2 = \frac{mRT}{VP} = \frac{\rho_2 RT}{P} = 28,01 \text{ г/моль}$$

Такую молярную массу имеют азот, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и несколько хуже подходят диборан (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 27,67 г/моль). Из условия химической инертности Y можно сделать вывод, что Y = N<sub>2</sub>. Исходя из молярной массы второго компонента, найдем молярную массу A. С учетом того, что в исходной смеси газы смешаны в равных количествах  $M_1 = 0,5M(\text{A}) + 0,5M_2$ , значит  $M(\text{A}) = 67,79 \text{ г/моль}$ . Из всех галогенов в A может содержаться только фтор или хлор (так как  $M(\text{Br}) > 67,79$ ). Однако хлорида с такой молярной массой не существует.

Возможные варианты фторидов вида  $\text{XF}_n$ :

n	$M_X$	$\text{XF}_n$
1	48.79	~TiF
2	29.79	~PF <sub>2</sub>
3	10.80	BF <sub>3</sub>

Из рассмотренных вариантов может существовать только BF<sub>3</sub>, кроме того, он лучше всего подходит по молярной массе. Значит,  $\text{X} = \text{B}$ ,  $\text{A} = \text{BF}_3$ .

В исходном веществе Г найдем мольное отношение элементов:

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{37,67}{12,01} : \frac{2,63}{1,008} = 1,20 = 6:5, \quad \text{что соответствует наличию}$$

фенильного фрагмента в молекуле ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Если в Г 6 атомов углерода (то есть содержится одна фенильная группа), то молярная масса Г равна  $M = 6 \cdot 12,01 : 0,3767 = 191,9$  г/моль. То есть, на остаток, не содержащий углерода и водорода, приходится  $191,9 - 6 \cdot 12,01 + 5 \cdot 1,008 = 114,80$  г/моль.

При разложении Г образуется BF<sub>3</sub> и N<sub>2</sub> в соотношении 1 : 1, их суммарная молярная масса составляет:  $10,811 + 18,998 \cdot 3 + 14,008 \cdot 2 = 95,82$  г/моль,  $114,8 - 95,82 = 18,98$  г/моль.

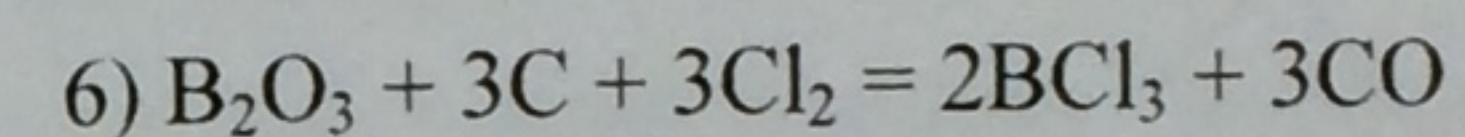
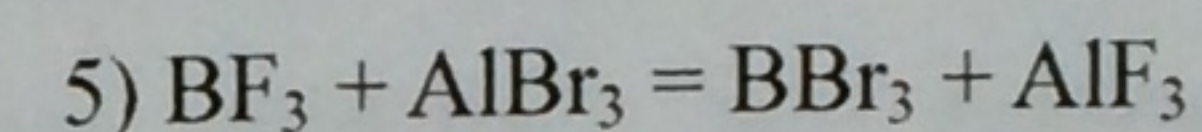
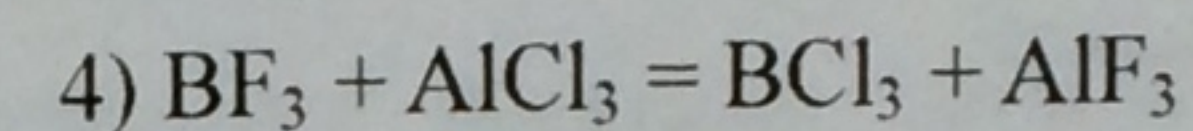
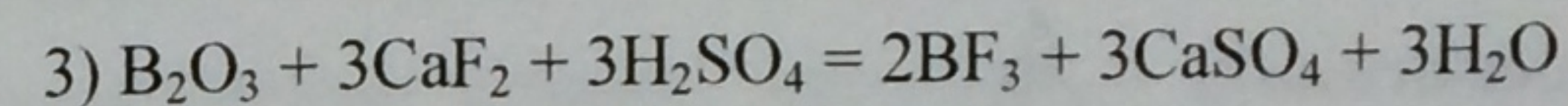
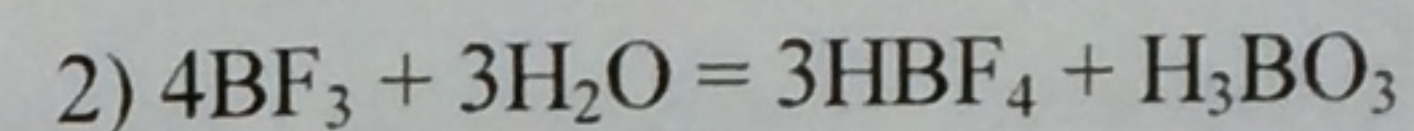
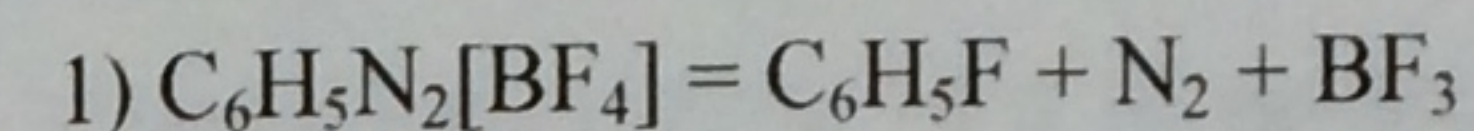
Итак, Г имеет формулу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ . Это соль фенилдиазония: Г =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2[\text{BF}_4]$ . Если продуктами ее разложения являются BF<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, то оставшийся продукт разложения Д – это  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ . Разложением этой соли может быть получен чистый BF<sub>3</sub> в лаборатории\*.

Второй способ получения фторида бора из его оксида, минерала Z и серной кислоты – это реакция B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с CaF<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Таким образом, Z = CaF<sub>2</sub>. Название этого минерала – флюорит (или плавиковый шпат).

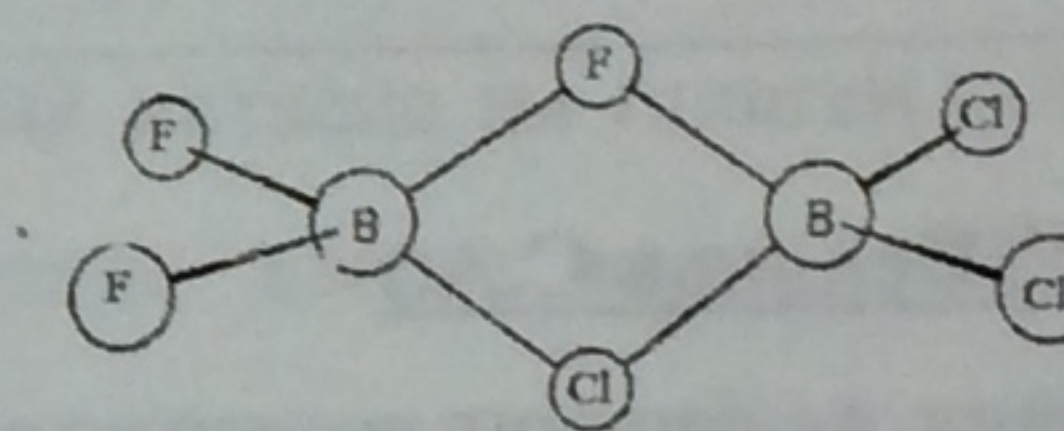
Далее, исходя из агрегатных состояний Б (газ) и В (жидкость), можно понять, что Б = BCl<sub>3</sub> и В = BBr<sub>3</sub>.

\*D.M. Yost, D. DeVault, T.F. Anderson, E.N. Lassette // J. Chem. Phys., 1938, V.6., №8 p. 424. doi: 10.1063/1.1750286

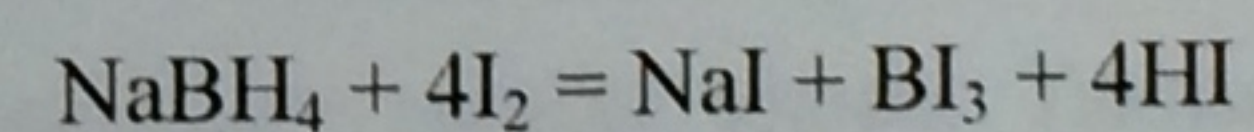
## 2. Уравнения реакций:



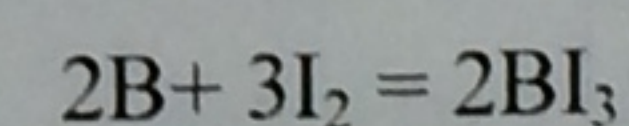
3. Молекулы галогенидов бора содержат в себе одновременно вакантную орбиталь на атоме бора и неподеленные электронные пары на атомах галогена. Вследствие этого обмен галогенами возможен в результате образования промежуточного ассоциата двух молекул, аналогичного по строению димерам хлорида алюминия.



4. Чистый иодид бора может быть получен при взаимодействии раствора иода с борогидридом натрия, калия или лития. Уравнение реакции:



или взаимодействием простых веществ при температуре 900°C:



5. Найдем состав Ж исходя из массовых долей:

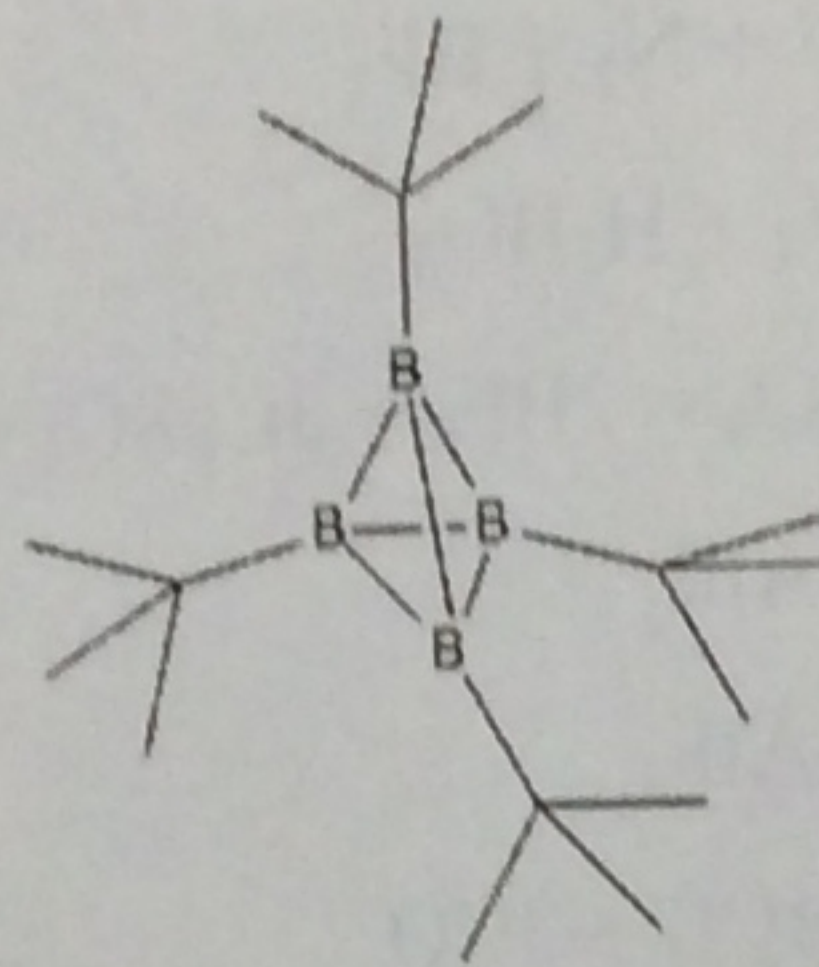
$$n(\text{B}):n(\text{H}) = \frac{81,1}{10,81} : \frac{100 - 81,1}{1,008} = 0,400 = 2:5$$

Соединение с формулой B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> не существует (простейший боран – B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), однако существует B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Итак, Ж = B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Значит, в Е и З по 4 атома бора. Поскольку всего в Е 8 атомов, то Е = B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>.

Для З логично предположить формулу B<sub>4</sub>Cl<sub>x</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4-x</sub>. Однако из тетраэдрической симметрии следует, что все заместители в молекуле одинаковы, а значит З = B<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>.

Структура З содержит тетраэдрический кластер B<sub>4</sub> с 4 одинаковыми

заместителями:



**Система оценивания:**

1	Соединения А – Д, У, Z по 1 баллу	7 баллов
2	Реакции 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
3	Структура интермедиата	1 балл
4	Реагенты и реакция	1 балл
5	Соединения Е, Ж, З – по 1 баллу, структура З – 2 балла	5 баллов
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

**Решение задачи 10-3 (Серяков С.А.)**

1. Поскольку соединения  $A_n$  бинарные, сумма массовых долей элементов в составе каждого из них равна 100%, откуда определим массовые доли элементов в составе каждого из веществ:

$$\omega_1 = (100\% + \Delta \omega) / 2, \omega_2 = (100\% - \Delta \omega) / 2.$$

Вещество	$A_1, A_4$	$A_2$	$A_3$	$A_5$	$A_6$
$\omega_1, \%$	52,6	81,6	59,65	42,5	38,8
$\omega_2, \%$	47,4	18,4	40,35	57,5	61,2

Судя по увеличению массовой доли (2) при озонировании  $A_4$ , элемент (2) – кислород. Определим элемент (1). Пусть его валентность в соединении  $A_6$  равна  $x$ , тогда его молярная масса в оксиде  $Э_2O_x$  составит величину

$$M = (\omega_1 / \omega_2) \cdot 8x = 5,072 \cdot x.$$

$x =$	1	2	3	4	5	6	7	8
М г/моль	5,07	10,14 ( $B^{II}$ )	15,21	20,3	25,36	30,43	<b>35,5 (Cl)</b>	40,5

Жидких и газообразных оксидов бора не известно, поэтому элемент (1) – хлор.

Простейшие формулы веществ (вычислены по массовым долям):

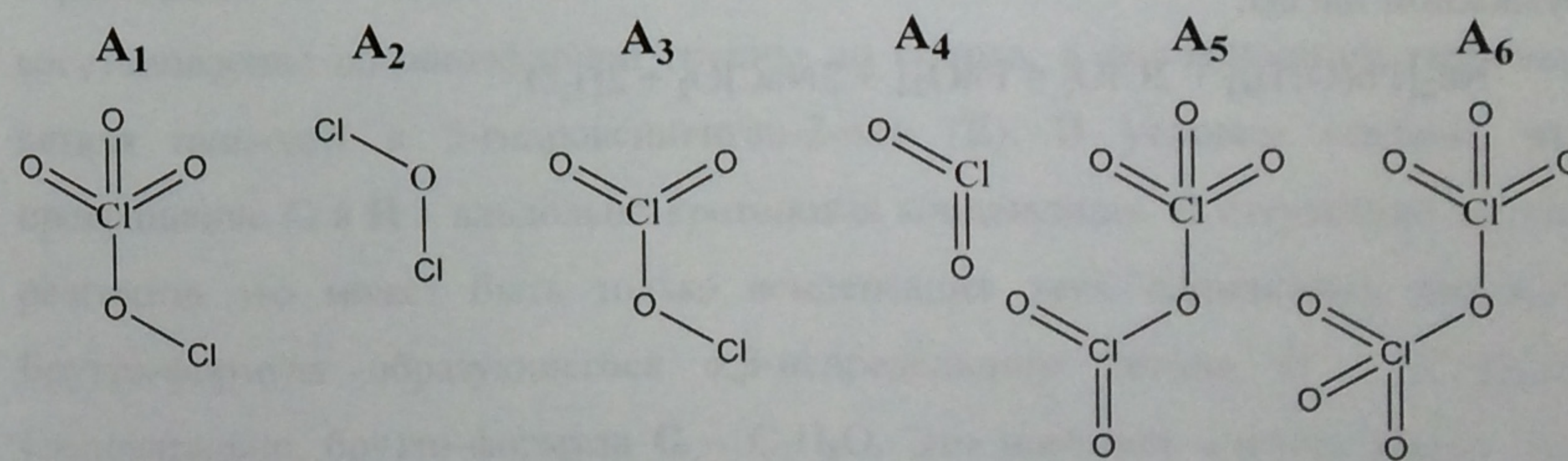
$A_1, A_4 = ClO_2$  (реальная формула требует уточнения).  $A_2 = Cl_2O, A_3 = Cl_2O_3,$

$A_5 = ClO_3$  (реальная формула требует уточнения).  $A_6 = Cl_2O_7.$

Степени окисления +4 и +6 являются нехарактерными для хлора, отвечают наличию неспаренного электрона в его атоме. Возможные причины «нехарактерной» степени окисления – существование молекулы в форме устойчивого радикала, либо «усреднение» состава молекулы (содержащей атомы элемента в двух различных «характерных» степенях окисления) при расчете простейшей формулы. Устойчивый (судя по газообразному состоянию) радикал  $A_4 = ClO_2, A_1,$  исходя из способа получения, отвечает двум различным степеням окисления хлора в своем составе.  $A_5$  существует в виде димера (в жидком состоянии)  $Cl_2O_6.$

Вернемся к схеме получения веществ. Вещество X, из которого в одну стадию получают оксид хлора(I), а при взаимодействии с солями серебра дающее продукты замещения металла на галоген – это хлор. При нагревании хлора со щелочью образуется хлорат калия ( $KZ = KClO_3$ ), являющийся ключевым веществом при получении кислородсодержащих соединений хлора. Нагревание последнего без катализатора приводит к перхлорату калия  $KClO_4$  ( $KY$ ), а вытеснение хлорной кислоты ( $HU = HClO_4$ ) из которого открывает путь к высшему оксиду хлора. Таким образом,  $AgY = AgClO_4, AgZ = AgClO_3.$  Отсюда становится понятна структура веществ  $A_1$  и  $A_3$

Структурные формулы веществ:

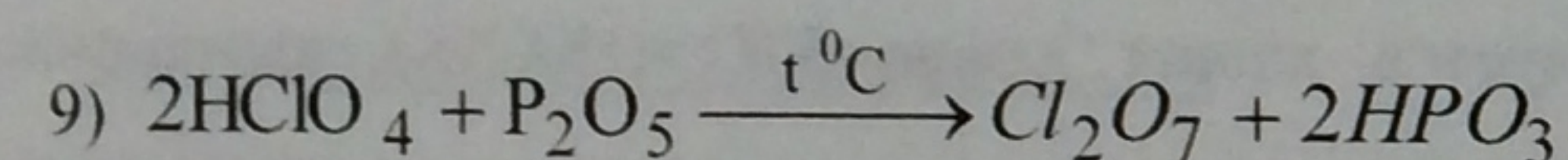
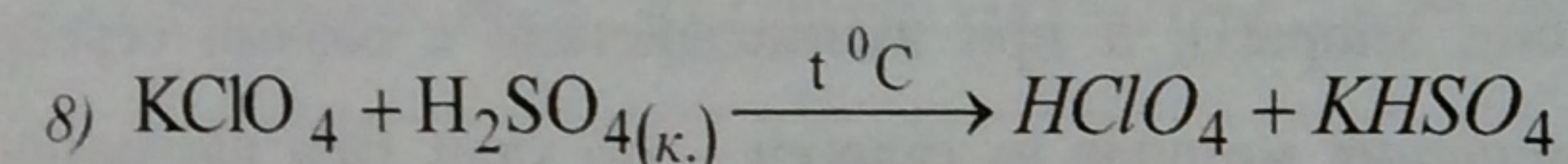
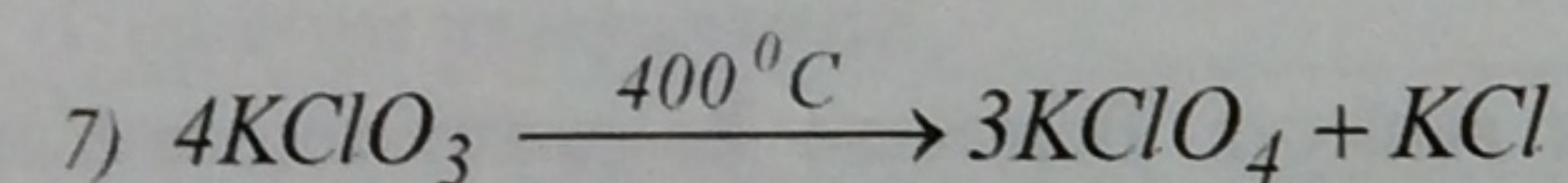
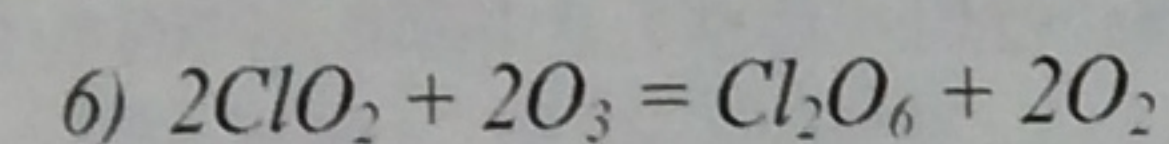
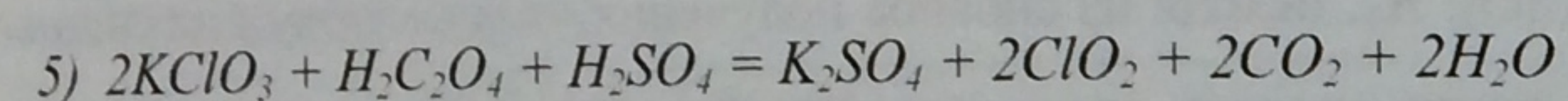
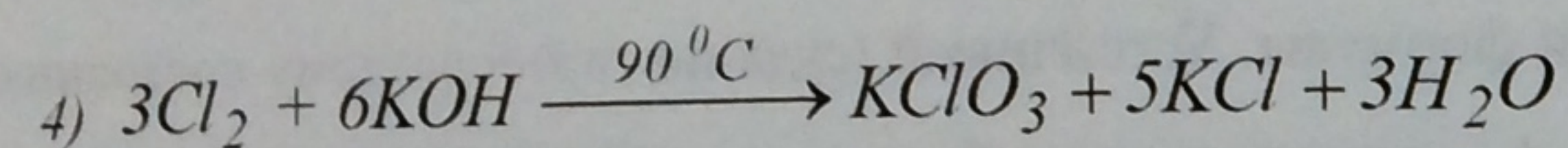
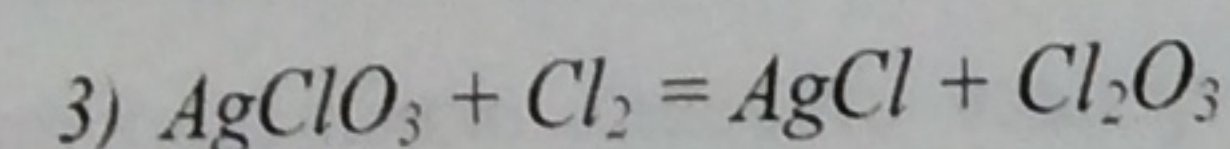
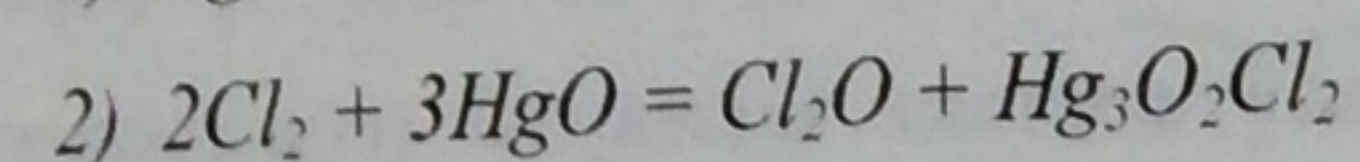
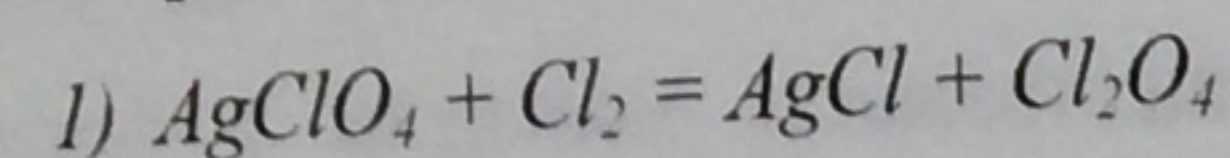


Несмотря на то, что молекула  $ClO_2$  несет неспаренный электрон, её интересной особенностью является полное отсутствие склонности к димеризации даже в жидком и твердом состояниях.

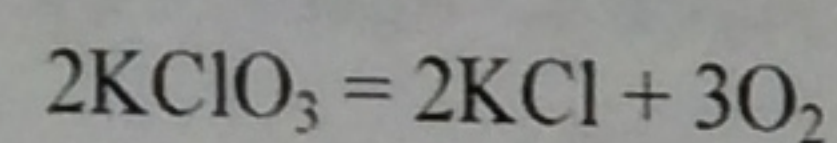
Остальные неизвестные вещества:

$X = Cl_2$ ,  $KZ = KClO_3$ ,  $KY = KClO_4$ ,  $HY = HClO_4$ ,  $AgY = AgClO_4$ ,  $AgZ = AgClO_3$ .

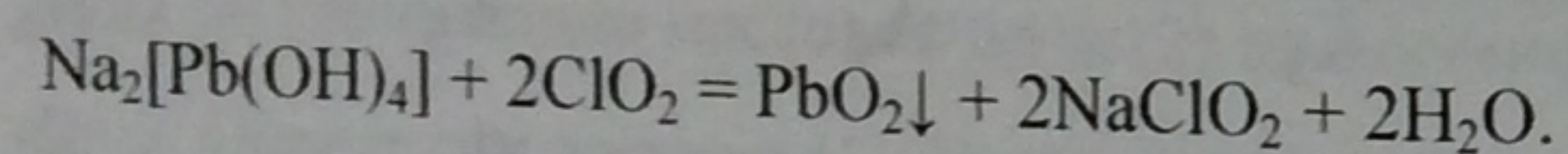
Уравнения реакций:



2. Примеси в составе  $KClO_3$  могут выступать катализаторами реакции разложения соли с выделением кислорода, не приводящей к требуемому продукту:



3. Уравнение реакции получения  $NaClO_2$ , используемого для отбеливания бумажной массы:



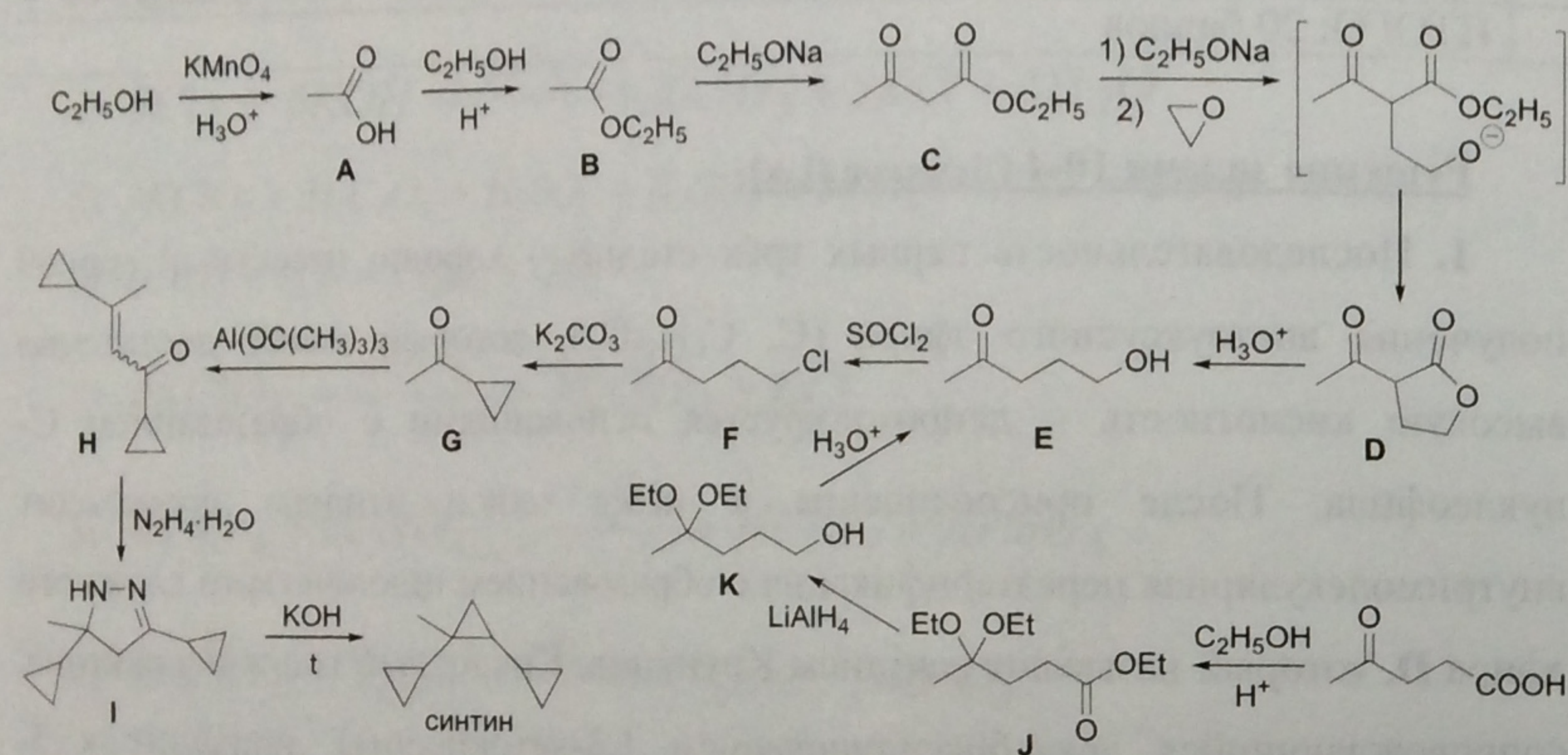
Система оценивания:

1	Установление состава бинарных веществ: Вещества $A_1 - A_6$ по 1,5 балла за структурную формулу (брутто-формула без структурной – по 1 баллу) Уравнения реакций <b>1 – 9</b> по 1 баллу	18 баллов
2	Уравнение реакции разложения $KClO_3$ в присутствии примесей – 1 балл	1 балл
3	Уравнение реакции получения $NaClO_2$	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

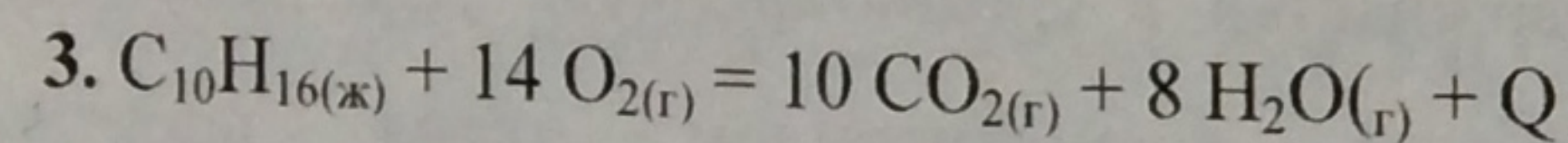
Решение задачи 10-4 (Демаков П.А)

1. Последовательность первых трёх стадий – хорошо известный способ получения ацетоуксусного эфира ( $C, C_6H_{10}O_3$ ), который имеет достаточно высокую кислотность и депротонируется основаниями с образованием  $S$ -нуклеофила. После присоединения к нему окиси этилена происходит внутримолекулярная переэтерификация с образованием циклического сложного эфира **D**, который называют лактоном Кнуянца. Кислотный гидролиз лактона, сопровождающийся декарбоксилированием 1,3-кетокислоты, приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). Структуру этого соединения можно также определить из второй цепочки: при нагревании избытка этанола с левулиновой кислотой в присутствии кислотного катализатора фрагмент кетона даёт кеталь, а карбоксильная группа превращается в сложноэфирную. При действии на образовавшееся соединение **J** алюмогидридом лития происходит восстановление сложноэфирной группы до спирта, а последующий гидролиз кетала приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). В условии сказано, что превращение **G** в **H** – альдольно-кетоновая конденсация. В отсутствие других реагентов это может быть только конденсация двух одинаковых молекул. Брутто-формула образующегося  $\alpha, \beta$ -непредельного кетона **H** –  $C_{10}H_{14}O$ , следовательно, брутто-формула **G** –  $C_5H_8O$ . Это помогает сделать вывод, что превращение **E** в **F** – замена  $OH$ -группы на атом хлора, а превращение **F** в **G** идёт с отщеплением  $HCl$ . При этом наличие в синтине сразу трёх фрагментов циклопропана позволяет сделать вывод, что это не 1,2-элиминирование,

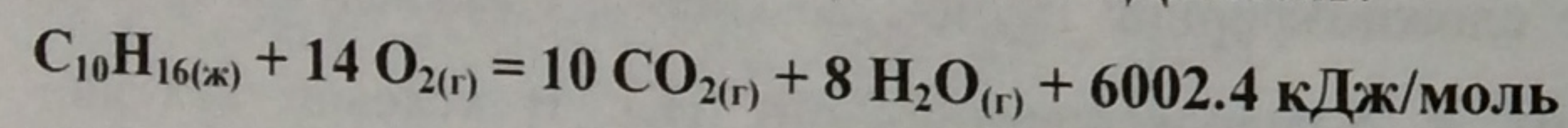
приводящее к образованию C=C связи, а 1,3-элиминирование с образованием фрагмента циклопропана. Образование третьего трёхчленного цикла происходит в результате присоединения ненасыщенным кетоном **H** гидразина с образованием пиразолина **I**, при нагревании которого со щёлочью отщепляется молекула N<sub>2</sub> и образуется связь между атомами углерода, связанными с атомами азота.



2. Обозначим стандартную теплоту образования *транс*-изомера через  $x$ , тогда соответствующая величина для *цис*-изомера равна  $(x-2.5)$ . Тогда  $0.44x + 0.56(x-2.5) = -133.0$ . Отсюда  $x = -131.6$  кДж/моль. А стандартная теплота образования *цис*-изомера равна  $-134.1$  кДж/моль.



$$Q = 8 \times 241.8 + 10 \times 393.5 - (-133.0) = 6002.4 \text{ кДж/моль.}$$



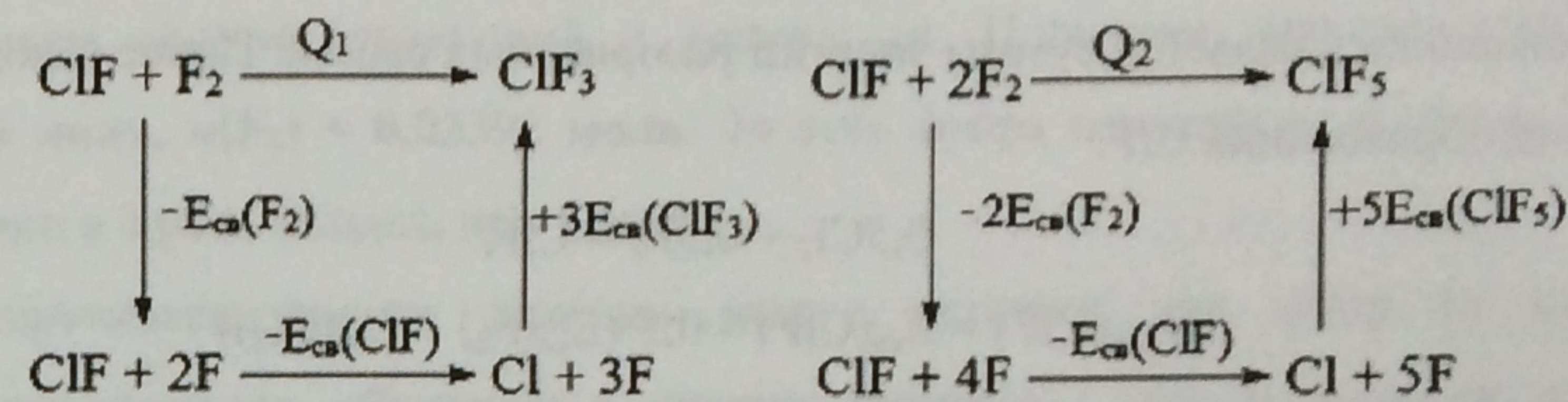
При сгорании 1 кг синтина выделится  $6002.4 \times 1000 / 136 = 44\,135$  кДж/моль.

**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы <b>A–C</b> по 1 баллу, структурные формулы <b>D–K</b> по 1.5 балла.	<b>15 баллов</b>
2.	Теплота образования каждого изомера – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
3.	Уравнение реакции – 1 балл. Определение мольного теплового эффекта сгорания синтина – 1 балл. Расчёт количества теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг синтина – 1 балл.	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 10-5 (Курамшин Б.К.)**

1. Для реакций с известными теплотами можно записать следующие термохимические циклы с использованием энергий связей:



Из этих циклов по закону Гесса следуют соотношения:

$$-E_{св}(F_2) - E_{св}(ClF) + 3E_{св}(ClF_3) = Q_1 = 108,58 \text{ кДж/моль}$$

$$-2E_{св}(F_2) - E_{св}(ClF) + 5E_{св}(ClF_5) = Q_2 = 188,20 \text{ кДж/моль}$$

Кроме того, известно, что  $E_{св}(ClF_3)$  больше  $E_{св}(ClF_5)$  на 14,2 % (то есть  $E_{св}(ClF_3) = 1,142 E_{св}(ClF_5)$ ), но меньше  $E_{св}(ClF)$  на 31,2% (то есть  $E_{св}(ClF_3) = 0,688 E_{св}(ClF)$ ). Используя эти соотношения, выразим энергии связей в разных фторидах хлора через энергию связи в ClF:

$$E_{св}(ClF_3) = 0,688 E_{св}(ClF),$$

$$E_{св}(ClF_5) = \frac{E_{св}(ClF_3)}{1,142} = \frac{0,688 E_{св}(ClF)}{1,142} = 0,6025 E_{св}(ClF)$$

Эти соотношения подставим в уравнения, полученные из закона Гесса, и получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases}
 -E_{св}(F_2) - E_{св}(ClF) + 3 \cdot 0,688 E_{св}(ClF) = 108,58 \\
 -2E_{св}(F_2) - E_{св}(ClF) + 5 \cdot 0,6025 E_{св}(ClF) = 188,20
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 E_{св}(F_2) - 1,064 E_{св}(ClF) = -108,58 \\
 2E_{св}(F_2) - 2,0125 E_{св}(ClF) = -188,20
 \end{cases}$$

После решения системы получаем:  $E_{св}(F_2) = 158,2$  кДж/моль,  $E_{св}(ClF) = 250,7$  кДж/моль.

Тогда  $E_{св}(ClF_3) = 0,688 E_{св}(ClF) = 172,5$  кДж/моль,  $E_{св}(ClF_5) = 0,6025 E_{св}(ClF) = 151,1$  кДж/моль.

Итоговый ответ:

$$E_{св}(F_2) = 158,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$E_{св}(ClF) = 250,7 \text{ кДж/моль,}$$



$$n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) + n(\text{F}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{0,788 \cdot 10^5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 280} = 0,02539 \text{ моль}$$

Сравнивая два последних уравнения и вычитая одно из другого, получаем:

$$n(\text{F}_2) = 0,02539 - 0,02248 = 2,91 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

5. Вновь запишем условие материального баланса по фтору и суммарное количество газов в конечной смеси:

$$n(\text{ClF}) + 3n(\text{ClF}_3) + 5n(\text{ClF}_5) + 2n(\text{F}_2) = 2n_0(\text{F}_2)$$

$$n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) + n(\text{F}_2) = 0,02539 \text{ моль}$$

После подстановки известных численных данных получим два уравнения:

$$n(\text{ClF}) + 3n(\text{ClF}_3) + 5n(\text{ClF}_5) = 0,06202 \quad (1)$$

$$n(\text{ClF}) + n(\text{ClF}_3) + n(\text{ClF}_5) = 0,02248 \quad (2)$$

Кроме того, выразим количество выделившейся теплоты через теплоты образования фторидов хлора:

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF})n(\text{ClF}) + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3)n(\text{ClF}_3) + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5)n(\text{ClF}_5) = Q$$

Подставим известные численные данные и получим третье уравнение:

$$50,3n(\text{ClF}) + 158,9n(\text{ClF}_3) + 238,5n(\text{ClF}_5) = 3,144 \quad (3)$$

Уравнения (1), (2) и (3) образуют систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Ее решением является:

$$n(\text{ClF}) = 7,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 7,23 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{ClF}_3) = 10,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 10,54 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{ClF}_5) = 4,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 4,61 \text{ ммоль}$$

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	4 значения энергии связи – по <b>1,5 балла</b>	<b>6 баллов</b>
2.	3 значения теплот образования – по <b>1 баллу</b> (Если приведён верный расчёт для неверных значений энергии связи – по 0,5 балла, всего максимально <b>1,5 балла</b> )	<b>3 балла</b>
3.	Верный ответ и объяснение – по <b>0,5 балла</b>	<b>1 балл</b>
4.	Определение простого вещества (фтора) с объяснением (Без объяснения – 0 баллов) Количества фтора до и после реакции – по <b>1,5 балла</b>	<b>1 балл</b> <b>3 балла</b>
5.	Количества трёх фторидов хлора – по <b>2 балла</b> (Если пункт верно решён для неверных значений теплот образования или неверного количества фтора или хлора в смеси – <b>6 баллов</b> , если верно составлена система из трёх уравнений, но неверно решена – <b>2 балла</b> )	<b>6 баллов</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>