Одиннадцатый класс

## *Решение Задачи 11-1 (авторы: Canapdaeв Э. С., Емельянов В.А.)*

1. Зная плотность газа D, можно рассчитать его молярную массу: m(D) = 1,518 г/л 22,4 л/моль = 34 г/моль.

Из газообразных веществ такую массу имеют сероводород (HIS) и фосфин (PH ), причём известно, что оба они пахнут плохо. Тем не менее, гнилой рыбой пахнет именно фосфин. Это позволяет сделать 0 о том, что кислоты Ви \* Си. а, следовательно, и соли А — С содержат фосфор. Если не получилось выбрать газ по запаху, то у нас ещё будет возможность отказаться от серы по другому критерию.

Теперь попробуем вычислить формулы солей, исходя из информации о массовой доле натрия и из того, что в их состав входит фосфор (или cepa).

Допустим, в состав соли А входит только один атом натрия, тогда m(A) = 23/ 0,3239 =

71 г/моль. Вычитаем атомную массу натрия (23 г/моль), получается, что молярная масса кислотного остатка 48 г/моль. Это либо cepa и кислород, либо фосфор, водород и кислород. Тогда формула соли будет (NaSO)л Или (NaHPO)л•

Предположим, что в состав соли А входит два атома натрия, тогда m(A) = 23 2 / 0,3239

= 142 г/моль. Молярная масса кислотного остатка будет равна 142 — 2 23 = 96 г/моль, что соответствует остаткам ЅО4 и HPO4 Тогда формула соли Na ЅО4 ИЛИ NagHP 4

Аналогичный расчёт для соли В даёт формулы Na2SO и Na2HPO , для соли С —

NaH 2 И NaH 2 2-

Самый очевидный критерий, по которому cepa точно не подходит под условие задачи — отличие качественного состава соли С (наличие водорода) от состава солей А и В. Помимо этого, серная кислота НзЅО4 ри 20 °С жидкость, сернистой кислоты НзЅО безводной не бывает (так называют раствор сернистого газа в воде), а сульфоксиловая кислота H,SO в свободном состоянии и вовсе не выделена, существуют только ее соли.

Наличие фосфора в солях A—C и газе D, напротив, полностью удовлетворяет условию задачи. Таким образом, А — NazHPO4 — гидрофосфат натрия, В — Na HPO, — фосфит натрия, С

* NaH РОТ — гипофосфит натрия, D — PH — фосфин.
1. Солям N zHPO (В) и NaH PO, (С) соответствуют фосфористая кислота НЗРОз Ви) И НЗРО2 (Си). Структурные формулы.



1. **Уравнения реакций:**
	1. 2N 2HPO4 + 3AgNO, = Ag, PO4t + NaH2PO4 + 3NaNO ,
	2. NagHPO + 2AgNO = Ag2HPO + 2NaNO ,
	3. Ag HPO + Н2О 2Ag + НзРО4
	4. NaHgPOz + 4AgNO + 2HzO = 4Ag + Н РО4 + NaNO + 3HNO ;
	5. 4Н3РО ЗНЗ O4 + PH ;
	6. 2H PO

 Н РО4 + PH *или* ЗИ РО

 2H PO + PH ;

* 1. 2Na2HPO4 Na4P О + Н2О ,
	2. NagHPO + 2HgClz + 3NaOH = Na3 4 + Ив C1 + 2NaC1 + 2H О ;
	3. НЗРО2 + 12 + Н2О' НзРОЗ + 2НІ или НзРО2 +2 I2 + 2H2O = Н РО4 + 4НІ;
	4. PH3 + HI = PH4I
	5. РН + 4С1, РС1 + 3HCl.

*Система оценивания:*

*Формулы A—D по 1 баллу, названия по 0,5 балла* 6 баллов

1. *Структурные формулы кислот Ви Си по 1 баллу, названия no 0,5 балла 3* балла
2. *Уравнения реакций (по 1 баллу)* 11 баллов

ИТОГО: 20 баллов

## *Решение Задачи 11-2 (автор: Беззрбов С.И.)*

* 1. Водным аммиаком можно осадить гидроксиды металлов, проявляющие слабые по сравнению с аммиаком основные свойства, при условии, что соответствующий металл не образует аммиачные комплексы. Если А — гидроксид элемента Х бурого цвета, тогда соль В — сульфат, так как она получается при действии серной кислоты на этот гидроксид. Сульфат В проявляет окислительные свойства по отношению к сильным восстановителям (S 2, иодид, сульфид ионы). Значит, Х — переходный элемент. (Это следует из того, что соль С — тоже сульфат, так как растворимые в воде сульфиты дают только непереходные металлы.) То есть Х образует сульфаты в двух разных степенях окисления, причем водные растворы В окрашены в характерный для этой степени окисления Х желтый цвет. Смешанный сульфат D
* по всей вероятности, квасцы, которые дают только трехзарядные катионы, значит В содержит Х°'. Учитывая все эти соображения, элементом Х может быть только железо. Кроме того, щелочное окисление хлором гидроксида железа (III) приводит именно к красно- фиолетовым растворам, содержащим анионы феррата (IV). Хром и марганец в таких условиях давали бы, соответственно, желтые растворы хромата (IV) CrO42 и зеленые

# манганата (IV) MnO4'°. Впрочем, и в низких степенях окисления в водных растворах Cr(III) и Mn(III) имеют отличную от жёлтой окраску.

Бурый гидроксид железа (III), образующийся непосредственно после осаждения, например, аммиаком, называется также ферригидритом. Вокруг его структуры до сих пор идут споры в связи с чрезвычайно малым размером образуемых частиц (< 10 им). Попытки вырастить более крупные частицы, к сожалению, приводят к образованию более стабильных модификаций гидроксида железа (III). Ферригидрит входит в состав белкового комплекса ферритина, имеющего колоссальное физиологическое значение для организма животных и человека.

* 1. Таким образом, описанные превращения касаются элемента железа.

# Х — Fe

А — Fe О ЗИ О (или Fe,O, xHzO, или Fe(OH)3)

В — Fe,(SO4)3

С — FeSO4

D — 2KFe(SO4)2-12Н О

Е — К FeO4 ( ринимается любой феррат (VI), в том числе и в ионной форме FeO4' )

F — BaFeO4

Расчёт молярной массы феррата (VI) бария:

Молярная масса удушливого жёлто-зелёного газа m(гaзa) = 22,4-3,17 = 71 (г/моль) — это хлор. v(C1,) = 0,179/22,4 = 0,0080 (моль).

Используя уравнение реакции 9) (см. пункт 3), v(феррата бария) = 0,008-2/3 (моль). m(фeppaтa бария) = 1,37 3/0.008/2 = 257 (г/моль). Молярная масса соответствует формуле BaFeO4

Определение формулы **кристаллогидрата** С:

Формула кристаллогидрата сульфата железа (II) — FeSO4 yH2O. Найдём у. Mr(FeSO 4 yH О) 56 + 96 + у 18 = 152 + 18a (г/моль).

ю(HPO) = 18a/(152 + 18*у) ——* 0,453. Отсюда у = 7. Формула FeSO4 7H О

Определение формулы кристаллогидрата F:

Смешанный сульфат содержит ионы железа (III), калия, сульфат и молекулы воды. Из условия электронейтральности молекулы соли формула KFe(SO4)2 zH О. Найдём z. m (KFe(SO4) -zH О) = 39 + 56 + 2 96 + *z-*18 = 287 + 18z (г/моль).

ю(HPO) = 18a/(287 + 18a) = 0,429. Отсюда *z ——* 12. Формула KFe(SO4)2-12H О

Проверка массовых долей железа:

# кристаллогидрат С: ю(Fe) = 56/278 = 0,201 F: ю(Fe) = 56/503 = 0,111.

Всё сходится с условием задачи.

* 1. Уравнения реакций (засчитывается также Fe О 6H2O или Fe(OH)3):

1) Fe,(SO4)3 + 6NH -Н2О = Fe О 3H2 t + 3(NH4)2 4

2) Fe2O3 3Н2О + 3H2 O4 = Fe2(SO4)3 + 6H2O

3) Fe2(SO4)3 + SO + 2H О = 2FeSO4 + 2H ЅО4

кислая среда

4) Fe2(SO4)3 + 2КІ 2FeSO4 + K2 O4 + I2$

1. Fe (ЅО4)3 + HIS = 2FeSO4 + H2 O4 + SJ

6) Fe (ЅО4)3 + К ЅО4 + 24H2O = 2KFe(SO4)2 12Н OJ

1. Fe О ЗИ О + 3C1z + 10KOH = 2K FeO4 + 6KCl + 8H О
2. К FeO4 + Ba(OH) BaFeO4I + 2KOH

9) 2BaFeO4+ 16HC1 = 2FeCl + 3Cl21 + 2 BaC12 + 8H2O

* 1. При растворении квасцов в воде происходит гидролиз по катиону. В действительности, Fe(OH)3 начинает осаждаться уже при pH 1, поэтому в водных растворах всех солей железа (III) в высокой концентрации представлены различные продукты гидролиза, которые и обуславливают жёлтую окраску. В данном пункте засчитывается уравнение реакции

гидролиза Fe'+ по любой ступени, например:

Fe'° + Н,О гидролиН FeOH' + Н ,

FeOH2

 Fe(OH)2+ + H+,

и ролиЭ

Fe(OH)+ + Н О Fe(OH)3 + H+,

или реакция в молекулярной форме:

и ролиВ

2KFe(SO4)-2 12Н О' Fe О, 3H2 t + К ЅО4 + ЗИ ЅО4 + 18H2O

* 1. Речь идёт о превращении ферригидрита при 70 °С в щелочном растворе в более стабильную модификацию: гётит (G, Gëthite), что сопровождается потерей части воды:

Fe О 3Н2О 70°C,щелочная среда 2FeOOH + 2H О.

При более высокой температуре идёт полная дегидратация:

100°C,щелочная среда

Fe,O, 3HzO ~~›~~ Fe,O + ЗИ О,

с образованием оксида железа (III), наиболее известный минерал которого гематит (Н,

Hematite).

Проверка массовых долей железа: G: ю(Fe) = 56/89 = 0,629 Н: ш(Fe) = 112/160 = 0,700.

Всё сходится с условием задачи.

*Система оценивания:*

* + 1. *За обоснованное определение железа 2 балла, установление металла без* 2 балла

*пояснений — 1 балл;*

* + 1. *За правильные формулы веществ A—F по 0,5 балла, за расчёт состава* 5 баллов

*кристаллогидратов С и D по 1 баллу;*

* + 1. *За правильные уравнения реакций 1—9 по 1 баллу;*
		2. *За указание причин жёлтой окраски с уравнением гидролиза 2 балла, без уравнения — 1 балл;*
		3. *За правильные формулы G и Н no 0,5 балла, за уравнения реакций образования гëmитa и FezOз по 0,5 балла;*

9 баллов

2 балла

2 балла

*ИТОГО:* 20 баллов

## *Решение Задачи 11-3 (автор: Седов И.А.):*

1. Исходя из массовых долей элементов, определим простейшие формулы веществ:

Al (85.6 / 12) : (14.4 / 1)' 1 : 2д (CH@)л)

В: (44.6 / 12) : (6.2 / 1) : (49.3/ 16) = 6 : 10 : 5, (C6H10 5)л)

С/ (40/ 12) (6.7 / 1) (53.3/ 16) = 1 2 15 (CH2O)л•

Формула А соответствует циклоалканам и алкенам. Из последних при реакции с водой получаются спирты. Формулы В и С соответствуют углеводам, причём формула В — либо продуктам дегидратации гексоз, либо полисахаридам (C6H О ) . С учётом распространённости в природе и относительной сложности гидролиза можно сделать вывод, что это целлюлоза (а изомер из пункта 5 — крахмал). Тогда С — глюкоза, СбНі Об, которая, как известно, под действием ферментов превращается в этиловый спирт СзН5ОН (Х). Значит, А — этилен СзН4

С H4 + Н О = С Н OH

6H 10O 5)л + Щ Н 2О ' П 6H 12O 6

C6H12 6' 2 С2Н OH + 2 СОН

1. Найдём стандартные мольные энтальпии образования веществ A—C:

А АН° ( 2Н4) = 1.87 28 = 52 кДж/моль;

В АН° (C6H10 5)' —5.93 162 = —961 кДж/моль;

С А//° (C6H12O6)' —7.07 180 = —1273 кДж/моль.

Для удобства обозначим А//° (С H5OH) = х, А//° (Н2О) = *у, kH° (СО2) —— z.* ТОГДіlі

х — 52 — *у ——* --43.7;

— 1273 + 961 — = —26.2; 2x + 2z + 1273 = —67.7.

Решая эту систему, находим АН° (С H5OH) = х = —278 кДж/моль.

Кроме того, для дальнейших расчётов нам понадобятся полученные значения у = —286 кДж/моль, *z ——* —393 кДж/моль.

1. Гомолог — пропен С Нб, из которого получается пропанол-2 (CH )zCHOH. (Пропанол- I не оценивается).
2. Исходя из приведённых цифр, себестоимость производства 1 тонны этанола из этилена в России составляет 15000 M(C2H4) / M(CzH OH) = 9130 рублей, в Европе 1000 M(CzH4) / M(C, H5OH) = 609 евро; из целлюлозы в России 40000 М(С6Н10О5) / М(С H12O ) = 36000 рублей, в Европе 600 М(С6Н10 О5) / М(С6Н12О6)

540 евро. В Европе выгоднее производство спирта из целлюлозы, а в России из этилена. (Однако ещё более выгодно, с учётом приведённых выше цен, ничего не производить, а

продавать этилен в Европу.)

1. Крахмал также является полимером глюкозы, но с о-гликозидными связями. Гидролиз крахмала протекает в гораздо более мягких условиях.
2. Рассчитаем теплоту сгорания 1 литра этанола по реакции

С H5OH + 3O2' 2COz + 3Н2О

Стандартная энтальпия сгорания равна —2 393 — 3-286 + 278 = —1366 кДж/моль, или

29.7 МДж/кг. Такое количество энергии выделяет 29.7/33 = 0.9 л бензина. Чтобы конкурировать с ним, цена этанола должна быть не более 0.9 8 = 7.2 рубля за кг или 7200 рублей за тонну.

*Система оценивания:*

*І. Верные формулы A—C no 1.5 балла; за названия no 0.5 балла,*

1. *Расчёт стандартной энтальпии образования вещества Х— 4 балла (за верную систему уравнений npu неверном ответе — 2 балла);*
2. *Верная формула npимecи;*

8 баллов

4 балла

1 балл

1. *Выбор более выгодного метода для России и Европы по 1 баллу (вывод без расчётов — 0 баллов);*
2. *Название изомера вещества В — 1 балл, указание на более мягкие условия — 1 балл;*
3. *Расчёт энтальпии сгорания 2 балла, определение максимальной цены — 1 балл.*

2 балла

1. балла
2. балла

*ИТОГО:* 20 баллов

## *Решение Задачи 11-4 (авторы: Сальников О. Г., Ильин М.А.)*

1. Получение Li[AlH4] осуществляют в безводных условиях, поскольку он реагирует с водой с выделением водорода:

Li[AlH4] + 4 Н О LiOH + A1(OH) 1 + 4 H2 (или Li[AlH4] + 4 Н2О -+ Li[Al(OH)4] + 4 H,1).

1. а) Концентрированная соляная кислота — это водный (336—38 %) раствор хлороводорода.

При взаимодействии металлического алюминия с соляной кислотой образуется раствор хлорида алюминия, из которого безводный AlCl закристаллизовать не удастся:

2 Al + 6 HCl -+ 2 AlClД g дщ + 3 H2 •

1. При взаимодействии металлического алюминия с хлором образуется безводный хлорид



2 Al + 3 Cl, -+ 2 A1C1 .

в) Попытка получить безводный AlCl при прокаливании кристаллогидрата AlCl -6H О окажется неудачной, поскольку будет протекать гидролиз:

AlCl 6Н2

100 50 С Al(OH)2Cl + 2 HCl1 + 4 HgO1

(или при более высокой температуре: AlCl -6Н2

450 00 *С* A1 О + 6 НС1 + 9 Н О ).

1. Рассмотрим верхнюю часть приведённой схемы превращений. Присоединение бромоводорода к алкенам в присутствии пероксида бензоила происходит по радикальному механизму против правила Марковникова, т. е. из пропена получается l-бромопропан (А). При взаимодействии l-бромопропана с нитритом серебра и цианидом калия происходит нуклеофильное замещение, в результате чего получаются l-нитропропан (Б) и бутиронитрил (В). Гидролиз соединения В в кислой среде при нагревании даёт масляную кислоту (Г).

N 2 Br CN

А В

Алюмогидрид лития восстанавливает нитросоединения и нитрилы до первичных аминов, карбоновые кислоты — до первичных спиртов, а первичные алкилгалогениды — до алканов. Структурные формулы соединений I—IV:

геи NH2 OH

I ' II III IV

При действии трифторнадуксусной кислоты пропен окисляется до пропиленоксида (Д), который при восстановлении алюмогидридом лития даёт изопропанол (V). Окисление пропена перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию уксусной кислоты (Е), которая при нагревании с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты превращается в этилацетат (Ж). Взаимодействие последнего с метиламином приводит к образованию N-метилацетамида (3). При восстановлении алюмогидридом лития этилацетат превращается в этанол (VI), а соединение 3 — в N-метил-N-этиламин (VII).

NH“

NH“

VII

1. Уравнение реакции окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде:

H3C—CH' CHz + 2 ПО4 + 3 H2 O4 CH COOH + СО, + 2 MnSO4 + K, SO4 + 4 HzO.

*Система оценивания:*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *І.* | *Уравнение реакции гидролиза Li[AlH4* | 1 балл |
| 2. | *Возможность получения безводного AlCl .* | 3 балла |
|  | *а)* A1 + НС1, ,g *(уравнение реакции + пояснения) — 1 балл**6)* A1 + C1 *(уравнение реакции + пояснения) 1 балл* |  |
|  | а) AlC1 6H О *(любое из уравнений реакции, в том числе без указания* |  |
| *3.* | *температуры + пояснения) 1 балл Структурные формулы A—3 и I—VII no 1 баллу* | 15 баллов |
|  | *Мримечание: если участником Олимпиады на первой стадии* |  |

*(присоединение HBr в присутствии R О ) в структуре А допущена ошибка*



*(т. е. получен 2-бромпропан вместо I-бромпропана), то структурная формула А оценивается в 0 баллов, а последующие стадии получения соединений Б—Г и I—IV (в случае полностью правильных дальнейших превращений функциональных групп в синтезе) оцениваются no 0.75 балла.*

4. *Уравнение реакции окисления пропена*

*Примечание: если в уравнении реакции нет стехиометрических коэффициентов, но указаны все реагенты и продукты — 0.5 балла; в иных вариантах (нет коэффициентов и указаны не все вещества-участники реакции) — ответ оценивается в 0 баллов.*

1 балл

*МТОГО:* 20 баллов

## *Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С.И.)*

1. ПустЬ *рА, pB pc* — • арциальные давления веществ, <А, <в, <с — их равновесные мольные доли, *р —* общее давление в равновесной газовой смеси. Тогда

Аналогично

/'А *х-А*

*і•* ›А



\*В

1. Для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе необходимы две константы равновесия. Третья константа не является независимой, а представляет собой

комбинацию двух других. Например, *К ——*

1. Сумма равновесных мольных долей всех изомеров равна единице:

А+ В+ С' l .

Подставляем <в' <А‘A 1 <с*'* <A‘ K2 *о* получаем

Отсюда

А+ А’ Л і*+ С '* А’K 2 *—* l .

52

# 1



В' А ‘ *К ——*

l *+ K I + K 2*

*K 2*

1+К *+K 2*

1. Пусть изначально в системе было *а* моль изомера А. Тогда к моменту достижения равновесия образовалось 0.28a моль изомера В, 0.56a моль изомера С и осталось *а —* 0.28a — 0.56a = 0.16a моль изомера А. Общее число молей в системе равно *а* моль.

Равновесные мольные доли изомеров равны:

0.16a

А *а*

# xc 0.283

= 0.16,

# = 0 28,

= 0.56.

Константы равновесия равны:

# xв 0.28 = 1.75,

А 0.16

# 0.56

*K 2*

х А 0. 16

xc 0.56 = 2 (или *К —— К* 3.5 = 2).

# xc 0.28

*К,* 1.75

1. Запишем реакции образования изомерных пентанов:

5 С + 6 Hz' H-C5Hi2 d/ G°(н-C 5Hl2) = 141 кДж/моль.

5 С + 6 Н = изо-СОН АД °( ПРО-C 5H 12) = 138 кДЖtMOЛЬ.

5 С + 6 Н = *нео-С5 Н 12* Щ°(нео-С5Н12) = 145 кДж/моль.

Реакция н-C 5Hiz лео-C, Hi (то есть А В) получается вычитанием первой реакции

извторой.

Следовательно, AG,‘ = 138 — 141 = —3 кДж/моль и *К ——*е

#  3000

8.314 600

= 1.82.

Аналогично, реакция н-C,Hiz вго-С,Ні2 (то есть А С) получается вычитанием первой реакции из третьей.

Следовательно, AG2

= 145 — 141 = 4 кДж/моль и *К ——*е

#  4000

8.314 600

= 0.448.

*K 2* = 0.246.

\*A 1+Ki +Ко = 0.306,

# = 0.557,

*K 2*

l *+ K I + K*

= 0.137 (или xc = l— НA

*2*

— <в' 0.137).

*Система оценивания:*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *І.* | *За каждое правильное выражение константы no 1 баллу* | *3 беяяи* |
| 2. | *За правильный ответ с объяснением 2 балла, без объяснения 0 баллов* | 2 балла |
| *3.* | *За каждую правильно выведенную формулу 1.5 балла* | 4.5 балла |
| 4. | *За каждое правильное значение константы no 1 баллу* | *3 беяяи* |
| 5. | *За каждое правильное значение константы no 2 балла**За правильный расчёт каждой мольной доли (даже с неправильно**найденными значениями констант) по 0.5 балла* | 6 баллов1.5 балла |
|  | *МТОГО:* | 20 баллов |

54