**Задание 11-1. (автор Д.Е. Насохов).**

1. Бурый газ, образующийся при разложении кислоты, вероятнее всего – NO_2 , тогда вещество **А** – это HNO_3 . Её нейтрализация даёт нитрат натрия NaNO_3 – вещество **Б**. Термическое разложение нитратов приводит к образованию нитритов, таким образом, соль **В** – NaNO_2 . Нитриты могут проявлять окислительные свойства, при их восстановлении иодид-ионами в кислой среде образуется окись азота NO – вещество **Г** (N_2 оценивается 0 б.). При окислении иодид-анионов нитрит-ионами в кислой среде образуется молекулярный иод, который растворяется в избытке анионов **Г**, образуя трииодид-анион: **Д** – NaI_3 (т.к. насыщенный раствор иода бледно-желтый, а не буро-коричневый, здесь ответ **Д** – I_2 оценивается в 0 б.). Параллельная реакция, протекающая при разложении нитрата натрия, приводит к образованию оксида натрия, т.е. вещество **Е** – Na_2O . Уравнения реакций: [1] $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{h\nu} 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; [2] $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; [3] $2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$; [4] $2\text{NaNO}_2 + 4\text{HI} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{NaI} + \text{I}_2 + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (N_2 оценивается 0,5 б.); здесь уравнение реакции [4] с I_2 в качестве продукта засчитывается за полный балл: $2\text{NaNO}_2 + 4\text{HI} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{NaI} + \text{I}_2\uparrow + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; [5] $4\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Na}_2\text{O} + 4\text{NO}\uparrow + 3\text{O}_2\uparrow$.

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

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

2. Рассчитаем массовую долю кислоты: на нейтрализацию потребовалось $n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{p-ра})$. $n = 0,75 \cdot 0,860 = 0,645$ моль NaOH , исходя из стехиометрии реакции, в исследуемой пробе также содержалось 0,645 моль HNO_3 , тогда массовая доля $\omega(\text{HNO}_3) = 63 \cdot 0,645 / 100 = 40,64\%$.

3. Уравнение реакции: [6] $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3\uparrow + \text{NaHSO}_4$ (0,5 б. если Na_2SO_4).

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

4. Уравнения реакций: [7] $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (ответ AuCl_3 оценивается 0 б.);

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

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

[10] $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{Cl}_2 + 16\text{KOH} \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 4\text{KNO}_3 + 10\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$; [11] $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

[12] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$; [13] $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$;

[14] $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KNO}_3 + \text{I}_2$; [15] $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

[16] $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (штраф 0,5 б., если $\text{Hg}(\text{NO}_3)$);

[17] $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n + 3n\text{HNO}_3 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n + 3n\text{H}_2\text{O}$.

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

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

Следовательно, формула рутила TiO_2 . Отметим также, что TiO_2 встречается в природе и в виде других минералов – анатаза и брукита. Уравнения реакций: [18] $\text{TiO}_2 + \text{FeO} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{FeTiO}_3$;

[19] $2\text{FeTiO}_3 + 6\text{C} + 7\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{FeCl}_3 + 2\text{TiCl}_4 + 6\text{CO}$ (допустимо образование CO_2 , если COCl_2 , то 0,5 б.);

[20] $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}[\text{FeCl}_4]$ (тетраэдр); [21] $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$; [22] $\text{Ti} + 2\text{I}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{TiI}_4\uparrow$.

6. Уравнения реакций: [23] $2\text{Ti} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{TiCl}_3 (\text{X}_1) + 3\text{H}_2$; [24] $2\text{TiCl}_3 + 3\text{CsCl} \rightarrow \text{Cs}_3[\text{Ti}_2\text{Cl}_9] (\text{X}_2)$;

[25] $\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 (\text{X}_3)$; [26] $\text{TiCl}_4 + 4\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}(\text{NO}_3)_4 (\text{X}_4) + 4\text{NO}_2\text{Cl}$;

[27] $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{KNH}_2 \rightarrow \text{Ti}(\text{NH}_2)_4 (\text{X}_5) + 4\text{KNO}_3$; [28] $6\text{TiCl}_4 + 7\text{PH}_3 \rightarrow 6\text{TiP} (\text{X}_6) + \text{PCl}_3 + 21\text{HCl}$;

[29] $2\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN} (\text{X}_7)$; [30] $\text{TiN} + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{TiO}_3 (\text{X}_8) + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2$ (можно $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{OH})_6]$, ответ Na_4TiO_4 оценивается 0,5 б.); [31] $\text{Na}_2\text{TiO}_3 + 6\text{KHF}_2 \rightarrow \text{H}_2[\text{TiF}_6] (\text{X}_9) + 2\text{NaF} + 2\text{KF} + 3\text{H}_2\text{O}$;

[32] $\text{Na}_2\text{TiO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{TiOSO}_4 (\text{X}_{10}) + 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 б. если Na_2SO_4 , 0,5 б. если $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$);

[33] $2\text{TiOSO}_4 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{X}_{11}) + \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

7. Уравнение реакции: [34] $\text{TiCl}_2 (\text{X}_{12}) \xrightarrow{\text{эл.ток, Ar}} \text{Ti} + \text{Cl}_2\uparrow$. Найдём количество молей хлора, используя уравнение Менделеева-Клапейрона: $n(\text{Cl}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{14,63 \cdot 1}{0,082 \cdot (273+40)} = 0,57$ моль.

Масса хлора $m = M \cdot n = 5,70 \cdot 70,91 = 40,42$ г. Подставляя эту массу в формулу Фарадея, получим $Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{40,42 \cdot 1 \cdot 96485}{35,45} = 110 \cdot 10^3$ Кл. Подставив Q в формулу для Ti, получим: $m = \frac{110000 \cdot 47,88}{2 \cdot 96485} = 27,3$ г титана. Этот ответ можно получить и без использования закона Фарадея, исходя из уравнения реакции: $n(\text{Cl}_2) = n(\text{Ti})$, тогда $m(\text{Ti}) = M \cdot n = 48 \cdot 0,57 = 27,3$ г титана.

Вычислим толщину покрытия: объём покрытия равен произведению площади на толщину $V = S \cdot L$. С другой стороны, объём связан с массой соотношением: $V = \frac{m}{\rho} = \frac{27,3}{4,51} = 6,05$ см³. Тогда толщина покрытия будет равна $L = \frac{V}{S} = \frac{6,05}{3 \cdot 10^4} = 2,02 \cdot 10^{-4}$ см.

Система оценивания:

1.	Формулы веществ А-Е по 0,5 б., уравнения реакций [1]-[5] по 1 б., окраска индикаторов по 0,5 б.	0,5*6 + 1*5 + 0,5*3 = 9,5 б.
2.	Массовая доля HNO_3 2 б.	2 б.
3.	Уравнения реакции [6] 1 б., названия деталей установки по 1 б.	1 + 1*3 = 4 б.
4.	Уравнения реакций [7]-[17] по 1 б.	1*11 = 11 б.
5.	Формула рутила 1 б., название элемента 0,5 б. уравнения реакций [18]-[22] по 1 б.	1 + 0,5 + 1*5 = 6,5 б.
6.	Уравнения реакции [23]-[33] по 1 б., формулы веществ по 0,5 б.	1*11 + 0,5*11 = 16,5 б.
7.	Формула вещества X_{12} 0,5 б., уравнение реакции [34] 1 б., расчёт массы титана 2 б. расчёт толщины 2 б.	0,5 + 1 + 2 + 2 = 5,5 б.
	Всего:	55 баллов

Задание 11-2. (автор А.С. Романов).

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

$m(\text{B}) = 1000 - 354 = 646$ мг, $\rho(\text{B}) = 646/517 = 1,25$ г/л = $\text{PM}/\text{RT} \Rightarrow M(\text{B}) = 1,25 \cdot 0,082 \cdot 273/1 = 28$ г/моль. Молярную массу В можно было рассчитать и ещё проще: $n(\text{B}) = V/V_M = m/M \Rightarrow M(\text{B}) = 646/(517/22,4) = 28$ г/моль. Поскольку С разлагается водой с образованием аммиака, то разумным указанием на формулу искомого вещества будет В – N_2 . Пусть D разлагается по схеме $\text{D} \rightarrow \text{A} + x/2\text{N}_2$, тогда $M(\text{D}) = 1000/(517 \cdot 2/x \cdot 22,4) = 21,66x$. Заметим, что при $x = 3$ молярная масса D принимает целое значение в 65 г/моль. После вычитания трех молярных масс азота в остатке имеем 23 г/моль, что соответствует натрию. Значит D – NaN_3 , А – Na. Формулу С можно установить при помощи элементарной ячейки. В данной элементарной ячейке 8 синих шаров располагаются в вершинах куба, значит их число равно $8/8 = 1$, а красные шары занимают центры всех 12 ребер куба, значит их число равно $12/4 = 3$. Формула С – Na_3N , поскольку другой вариант (NaN_3) фигурировал ранее и к тому же тогда в элементарной ячейке были бы заметны фрагменты линейного азид-иона. На мысль о нитриде наводит и реакция с водой с образованием аммиака. Запишем уравнения реакций: [1] $6\text{Na} + \text{N}_2 = 2\text{NaN}_3$, [2] $\text{NaN}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaOH} + \text{NH}_3$.

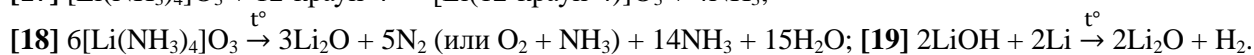
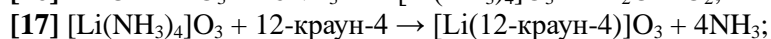
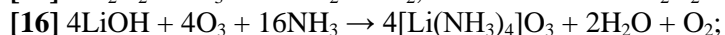
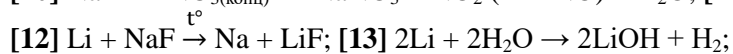
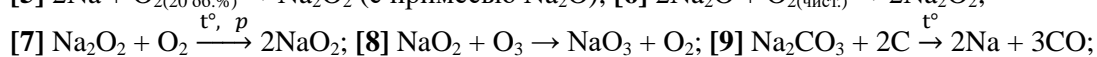
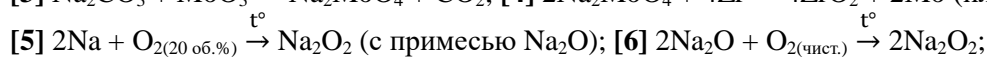
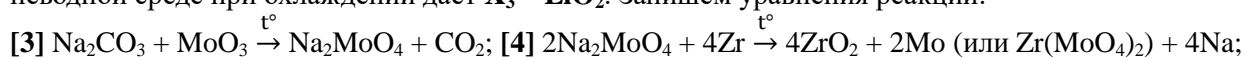
2. Микроволновая плазма позволяет перевести молекулу азота в возбужденное состояние, благодаря чему она становится намного химически активнее. Температура синтеза соответствует температуре кипения азота, поэтому можно сделать вывод о том, что подложка охлаждалась жидким азотом.

3. При сгорании натрия в кислороде образуется смесь оксида и пероксида натрия A_1 и A_2 . Поскольку A_2 образуется при дополнительном взаимодействии A_1 с кислородом, то $\text{A}_1 - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{A}_2 - \text{Na}_2\text{O}_2$. Повышение давления кислорода до 150-300 бар позволяет получить надпероксид натрия $\text{A}_3 - \text{NaO}_2$. Озонирование надпероксида натрия в среде жидкого аммиака приводит к получению озонида натрия $\text{A}_4 - \text{NaO}_3$. Одним из

исторически первых промышленных способов получения натрия является способ Девиля: при восстановлении карбоната натрия ($E - Na_2CO_3$) углем образуется натрий, который достаточно спокойно (реакция с водой более бурная, а с разбавленной азотной кислотой происходит взрыв) окисляется концентрированной азотной кислотой с образованием $G - NaNO_3$. Отметим, что в этой реакции происходит образование заметного количества оксида азота(II). Нагревая нитрат натрия с его азидом (предварительно азид разлагают с образованием натрия), можно получить очень чистый оксид натрия A_1 . Получим молярную массу вещества F в расчёте на 1 атом фтора: $M(F) = 19/0,4524 = 42$ г/моль, что соответствует фториду натрия $F - NaF$.

Судя по условию задачи, X является одним из щелочных металлов, Li, K, Rb, Cs. При сплавлении с фторидом натрия только литий может восстановить натрий из его соли, поскольку остальные металлы более летучи, чем натрий $\Rightarrow X - Li$. Можно рассуждать и более строго. Так как вещество H получается при взаимодействии щелочного металла с водой, то это гидроксид. Взаимодействие щелочного металла с его гидроксидом при нагревании приводит к образованию оксида, следовательно, X_1 – оксид щелочного металла. Тогда X_2 и X_3 , имеющие такой же качественный состав, это пероксид и надпероксид этого металла. Высокое содержание кислорода в бинарном веществе X_3 (еще одно указание на кислород) наводит на мысль о том, что это надпероксид MO_2 с молярной массой $32/0,8205 = 39$, откуда $M_X = 39 - 32 = 7$, т.е. $X - Li$.

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



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

4. В очень разбавленном растворе проявляются парамагнитные свойства, поскольку в растворе в основном присутствуют сольватированные аммиаком электроны (Z_{am}^- – электрон, сольватированный аммиаком). Электропроводность такого раствора не является максимальной, поскольку электроны сильно сольватированы аммиаком, что препятствует их передвижению по раствору. **В области минимума электропроводности (разбавленные растворы) раствор проявляет свойства диамагнетика**, поскольку большинство (около 90%) электронов связано в малоподвижные диамагнитные частицы $M_{am}^+ \cdot Z_{am}^- \cdot Z_{am}^-$. При

дальнейшем увеличении концентрации электропроводность резко возрастает до металлической, поскольку электроны образуют спин-связанные пары $Z_{am}^- \cdot Z_{am}^-$, а раствор проявляет слабые парамагнитные свойства. Можно сказать, что концентрированный раствор представляет собой «раствор металла».

При минимальной электропроводности (аналитическая концентрация $C(Na) \approx 0,04$ М) электроны находятся в виде тесных ионных пар и малоподвижных $M_{am}^+ \cdot Z_{am}^- \cdot Z_{am}^-$, то есть в растворе в значимом количестве содержатся только $M_{am}^+ \cdot Z_{am}^- \cdot Z_{am}^-$, $M_{am}^+ \cdot Z_{am}^-$ и M_{am}^+ . Как правильное рассуждение также засчитываются утверждения $\alpha(Z_{am}^-)$, $\alpha(Z_{am}^- \cdot Z_{am}^-) \approx 0$. Отыщем доли трех частиц в растворе:

$$K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[M_{am}^+ \cdot Z_{am}^- \cdot Z_{am}^-][M_{am}^+]}{[M_{am}^+ \cdot Z_{am}^-]^2} = 10 = \frac{x^2}{(c-2x)^2} \Rightarrow C = 2,316x.$$

$$\alpha(M_{am}^+ \cdot Z_{am}^-) = \frac{c-2x}{c} = 13,64\%; \alpha(M_{am}^+) = \alpha(M_{am}^+ \cdot Z_{am}^- \cdot Z_{am}^-) = \frac{x}{c} = 43,18\%.$$

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

Система оценивания:

1.	Уравнения реакций [1], [2] по 1 б., формулы веществ А – D по 1 б.	2·1 + 4·1 = 6 б.
2.	Роль микроволновой плазмы и способ достижения температуры – по 1 б.	1+1 = 2 б.
3.	Формулы веществ Е – Н, X, A ₁ – A ₄ , X ₁ – X ₅ по 1 б., уравнения реакций [3] – [19] по 1 б., объяснения по 1 б.	14·1+17·1+2·1 = 33 б.
4.	Типы магнетизма по 1 б., объяснение 1 б., доли форм частиц по 3 б.	3·1+1+3·3 = 13 б.
	Всего:	54 балла

Задание 11-3. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Пусть имеем 100 г сплава, тогда масса X в сплаве – 68,5 г, индия – 21,5 г, олова – 10 г.

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

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

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

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

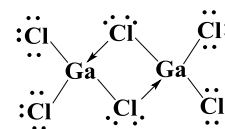
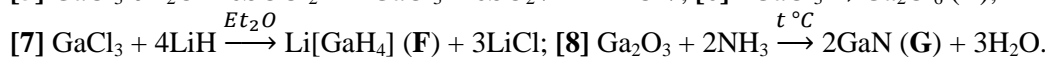
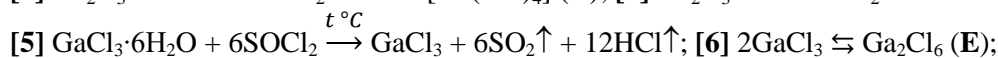
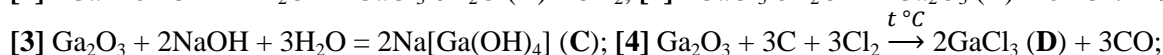
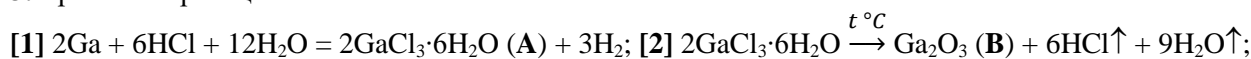
Бинарное соединение G имеет $\omega(Ga) = 83,33\%$ и имеет формулу $Ga_n Y_m$, где n и m – натуральные числа, соответствующие степени окисления, Y – второй элемент. Определим молярную массу элемента Y.

$$\omega(Ga) = \frac{n \cdot M(Ga)}{n \cdot M(Ga) + m \cdot M(Y)} = \frac{n \cdot 70}{n \cdot 70 + m \cdot M(Y)} = 0,833 \cdot 84n = 70n + m \cdot M(Y). M(Y) = \frac{14n}{m}.$$

С учетом того, что Ga имеет степень окисления в соединениях +3 и редко +1 стоит рассматривать именно такие значения m (выделены курсивом). При этом более-менее разумные варианты ограничиваются азотом в степени окисления -3 (n=3). То есть соединение G – GaN, нитрид галлия.

2. До открытия галлия Менделеев предположил, что существует элемент, похожий на алюминий, и назвал его экаалюминий. Соответственно, элемент Z – алюминий.

3. Уравнения реакций:



Строение вещества E:

4. Сублимация – переход из твердого состояния в газообразное. Плавление – переход из твердого состояния в жидкое. Испарение – переход из жидкого состояние в газообразное. Конденсация – переход из газообразного состояние в жидкое. Энтальпии сублимации, испарения и плавления положительны, энтальпия конденсации

отрицательна. Так как известно, что галлий плавится в руке, то его температура плавления не может быть выше 36,6°C. Температура плавления галлия порядка 30°C.

5. Температура кипения (точка кипения) – это температура, при которой давление паров жидкости равно давлению, окружающему жидкость и жидкость превращается в пар.

Температура сублимации (точка сублимации) – это температура, при которой давление паров твердого вещества равно давлению, окружающему твердое вещество и твердое вещество превращается в пар.

6. Для того, чтобы рассчитать давление в Па, нужно перейти в систему СИ: $\rho = 13500 \text{ кг/м}^3$, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$, h перевести из мм в м ($1 \text{ м} = 1000 \text{ мм}$). Используя формулу $p = \rho gh$, рассчитываем значения давления паров в Па:

T (°C)	T (K)	Давление (мм рт. ст.)	Давление (Па)
1500	1773	4,14	$13500 \cdot 9,8 \cdot 0,004144 = 548$
2100	2373	427,6	$13500 \cdot 9,8 \cdot 0,4276 = 56566$

Если знать, что атмосферное давление составляет, с одной стороны, 101325 Па, а с другой – 760 мм рт. ст., то можно обойтись без формулы $p = \rho gh$: $p_1 = 4,14/760 \cdot 101325 = 552 \text{ Па}$, $p_2 = 427,6/760 \cdot 101325 = 57000 \text{ Па}$, что практически совпадает (до точности округления) с данными, приведенными в таблице.

7. Из приведенных данных (зависимости давления от температуры) находим энтальпию испарения галлия:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H_{\text{ф.л.}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \ln \frac{4,144}{427,555} = \frac{\Delta H_{\text{ф.л.}}}{8,314} \left(\frac{1}{2373} - \frac{1}{1773} \right); -4,6364 = -1,7153 \cdot 10^{-5} \Delta H_{\text{ф.л.}}; \Delta H_{\text{ф.л.}} = 270,3 \text{ кДж/моль.}$$

Чтобы найти температуру кипения при атмосферном давлении, нужно взять данные любой из двух строк в качестве 1 состояния, а во 2 состояние подставить атмосферное давление.

Например, возьмем $p = 427,6 \text{ мм рт. ст.}$ и $T = 2373 \text{ К}$.

$$\ln \frac{427,6}{760} = \frac{270300}{8,314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{2373} \right); -0,5752 = 32511,4265 \left(\frac{1}{T_2} - 0,0004214 \right); T_2 = 2500 \text{ К.}$$

$$8. \Delta V = V_{\text{жидк}} - V_{\text{тверд}} = \frac{m_{\text{жидк}}}{\rho_{\text{жидк}}} - \frac{m_{\text{тверд}}}{\rho_{\text{тверд}}} = A_r (Ga) \left(\frac{1}{\rho_{\text{жидк}}} - \frac{1}{\rho_{\text{тверд}}} \right) = 70 \cdot \left(\frac{1}{6,1} - \frac{1}{5,91} \right) = -0,367 \text{ см}^3 / \text{моль.}$$

9. Если судить об энтропии как о мере хаоса, то наибольшая энтропия будет у газа, затем у жидкости и наименьшая у твердого вещества. Тогда энтропии сублимации, плавления и испарения будут положительными, а энтропия конденсации – отрицательной.

10. Чтобы определить энтропию испарения, воспользуемся формулой $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Выразим из нее ΔS : $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$. Подставляем найденные выше энтальпию и температуру испарения при условии $\Delta G = 0$: $\Delta S_{\text{исп}} = \frac{270300}{2500} = 108,12 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Чтобы найти температуру плавления, нужно так же подставить данные энтальпию и энтропию плавления в уравнение: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 = 5590 - 18,39T$. $T_{\text{пл}} = \frac{5590}{18,39} = 304 \text{ К}$.

11. Формула давления (все величины подставляем в системе СИ: F – в Н, S – в м²): $p = \frac{F}{S} = \frac{350}{5 \cdot 10^{-6}} = 70 \text{ МПа.}$

$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{ф.л.}}}{\Delta V_{\text{ф.л.}}} \ln \frac{T_2}{T_1}$. Рассчитаем, как изменится температура плавления при нарезке галлия ножом:

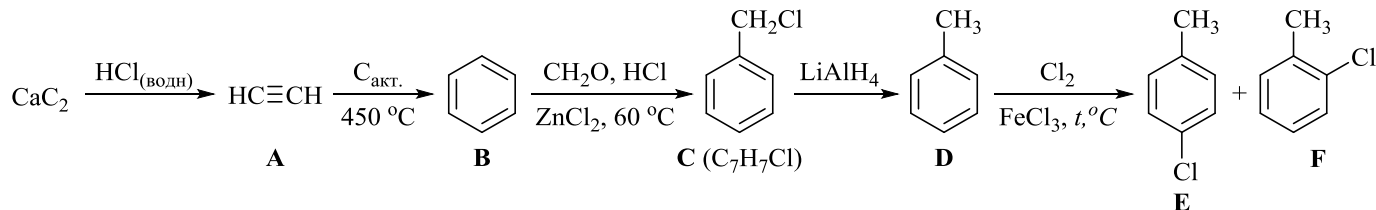
$$T_2 = T_1 * e^{\frac{(p_2 - p_1) \Delta V_{\text{ф.л.}}}{\Delta H_{\text{ф.л.}}}}. T_2 = 304 * e^{\frac{(7 \cdot 10^7 - 101325) \cdot (-0,367) \cdot 10^{-6}}{5590}}. T_2 = 302,61 \text{ К. } \Delta T = -1,39 \text{ К.}$$

Система оценивания:

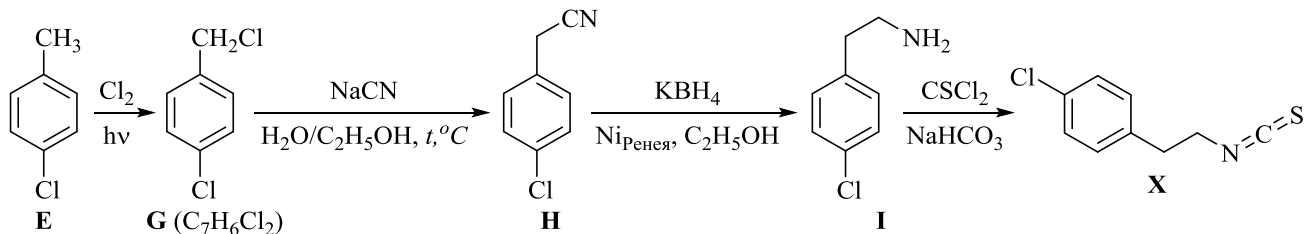
1.	Расчет элемента X через сплав 3 б., расчет состава G 2 б., формулы (либо названия) G и X по 1 б., название сплава 1 б.	3+2+1*2+1 = 8 б.
2.	Название элемента Z и название элемента X, данное Д.И. Менделеевым, по 1 б.	1*2 = 2 б.
3.	Уравнения реакции [1]-[8] по 1 б. Формулы (либо названия) веществ A-F по 1 б. Строение димера E 1 б.	1*8 + 1*6 + 1 = 15 б.
4.	Знаки величин по 1 б., оценка через тепло тела 2 б.	1*4 + 2 = 6 б.
5.	Определения по 1 б.	1*2 = 2 б.
6.	Расчет давлений по 2 б.	2*2 = 4 б.
7.	Расчет энтальпии 4 б., расчет температуры кипения 2 б.	4+2 = 6 б.
8.	Расчет изменения мольного объема 2 б.	2 б.
9.	Знаки величин по 1 б.	1*4 = 4 б.
10.	Значения энтропии 2 б., температура плавления 2 б.	2+2 = 4 б.
11.	Значения изменения температуры плавления 3 б.	3 б.
	Всего	56 баллов

Задание 11-4. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)

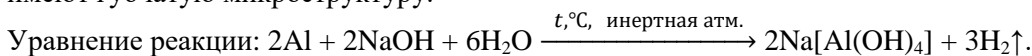
1. Первой стадией на представленной схеме является кислотный гидролиз карбида кальция, в его результате образуется ацетилен **A**. Нагревание ацетилена в присутствии активированного угля приводит к образованию бензола **B**. Затем его вводят в реакцию с формальдегидом и хлороводородом, катализируемую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



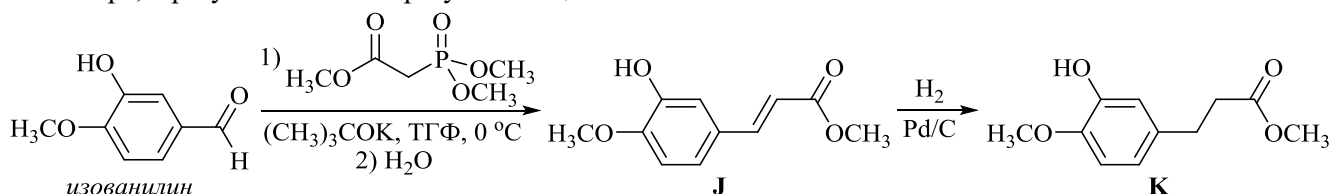
Далее **E** вводят в реакцию с хлором при облучении, при этом происходит замещение атомов водорода в метильной группе на атомы хлора. По приведённой в условии брутто-формуле **G** ($C_7H_6Cl_2$) можно сделать вывод, что произошло однократное замещение с образованием (4-хлорфенил)хлорметана **G**. Затем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



2. Для получения никеля Ренея необходимо использовать химический метод диспергирования, например разложение оксалата никеля(II) или использование его сплава с алюминием. Например, подготавливают мелкий порошок сплава никеля с алюминием, после чего его помещают в горячий раствор щёлочи в инертной атмосфере (можно не указывать). При этом алюминий из сплава растворяется, а образующиеся частицы никеля имеют губчатую микроструктуру.

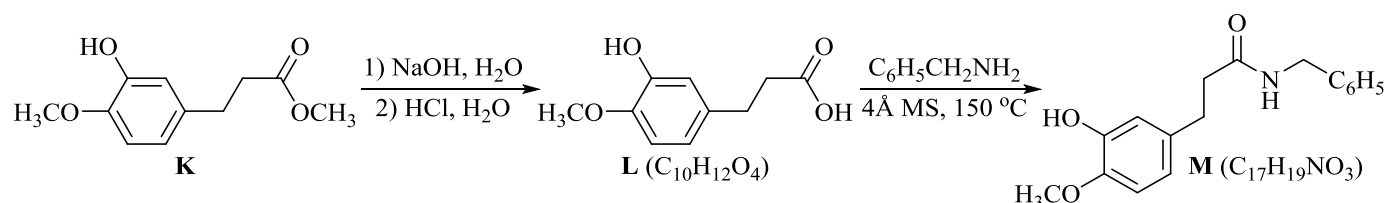


3. Вторая схема начинается с реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса с *изованилином* (его структурная формула устанавливается по номенклатурному названию). Согласно условию, **J** представляет собой α,β -ненасыщенный сложный эфир; в ближайшей открытой структуре гидрокси- и метокси-группы при ароматическом кольце не затронуты, следовательно, можно сделать вывод о протекании реакции по карбонильной группе. Так как **J** – сложный эфир, карбоксиметильная группа $-CO_2CH_3$ должна войти в состав **J** в исходном виде; тогда можно представить реакцию как конденсацию между *изованилином* (карбонильная компонента) и триметилфосфоноацетатом (метиленовая компонента). В результате образуется фрагмент $>C(O^-)-C(P(O)(OCH_3)_2)<$, который в результате внутримолекулярной перегруппировки отщепляет диметилфосфат-ион, в ходе чего и образуется искомая двойная связь между α - и β -атомами углерода. Полученный эфир **J** затем гидрируют на палладиевом катализаторе, в результате чего образуется вещество **K**.

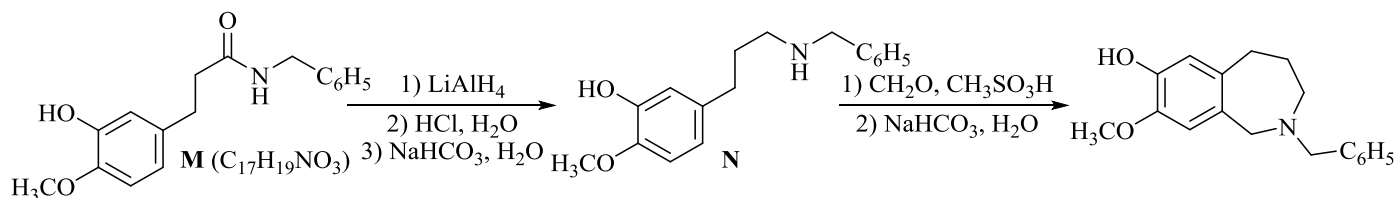


При последующих щелочном гидролизе и подкислении образуется кислота **L** (метоксигруппа при ароматическом кольце в этих условиях расщеплению не подвергается). Затем её вводят в реакцию с бензиламином в присутствии молекулярных сит 4 \AA MS при нагревании. Записав материальный баланс реакции, можно уста-

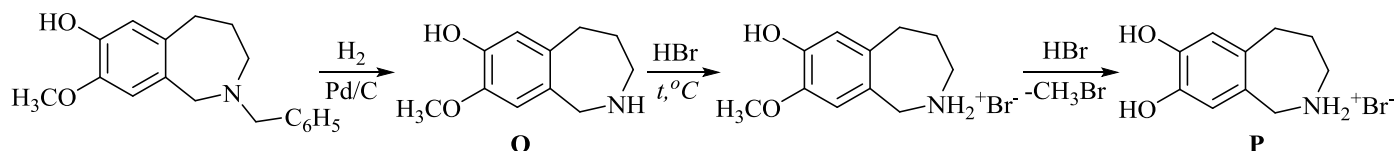
новить, что происходит выделение воды: $L (C_{10}H_{12}O_4) + C_7H_9N = C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Можно заключить, что протекает реакция конденсации с образованием амида **M**.



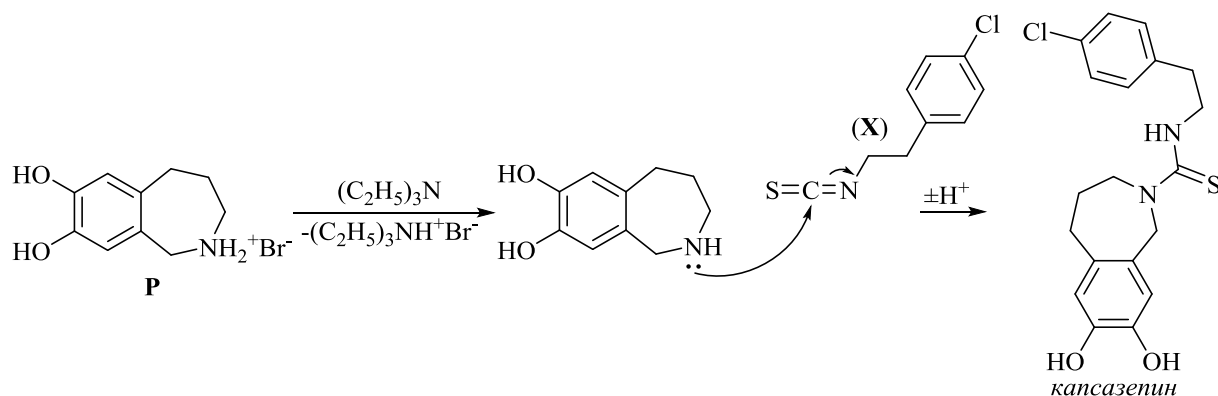
Обработка вещества **M** алюмогидридом лития с последующей стандартной обработкой приводит к восстановлению группы $-C(O)NH-$ до группы $-CH_2NH-$ в составе вещества **N**. Затем его вводят в реакцию с формальдегидом в кислой среде; в этих условиях происходит конденсация формальдегида с амином с образованием иминиевого катиона $[>N^+=CH_2 \leftrightarrow >N-CH_2^+]$. Далее происходит внутримолекулярная циклизация в результате атаки ароматического кольца по иминиевому катиону; образуется семичленный цикл в составе вещества с известной структурой (потому догадываться о механизме реакции необязательно).



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



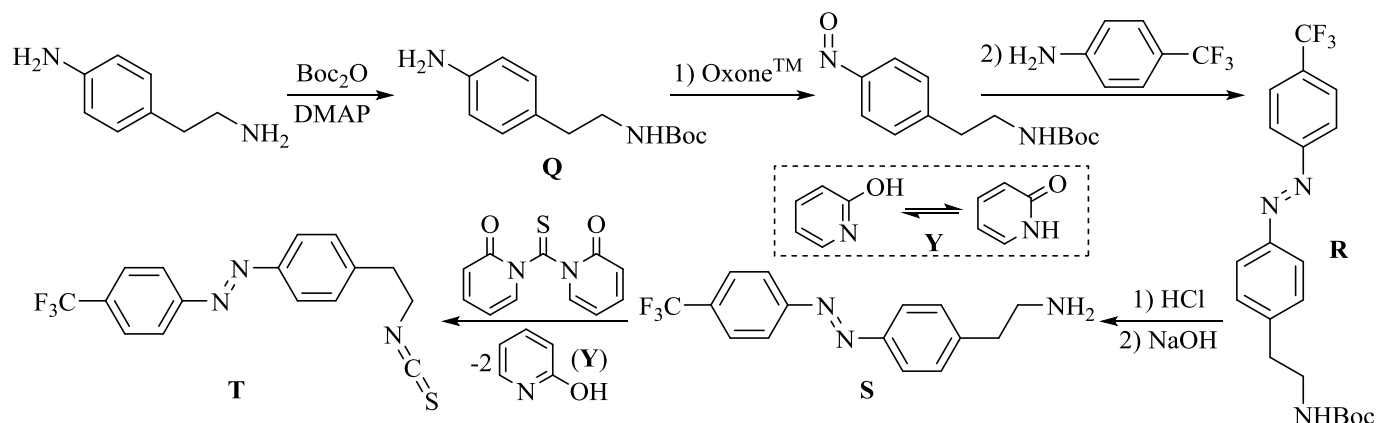
На заключительной стадии синтеза происходит присоединение амина, образующегося из **P** в основной среде, по атому углерода изотиоцианатного фрагмента. После перепротонирования промежуточного продукта образуется целевой продукт синтеза – *капсазетин* (по его структурной формуле можно сделать вывод, что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



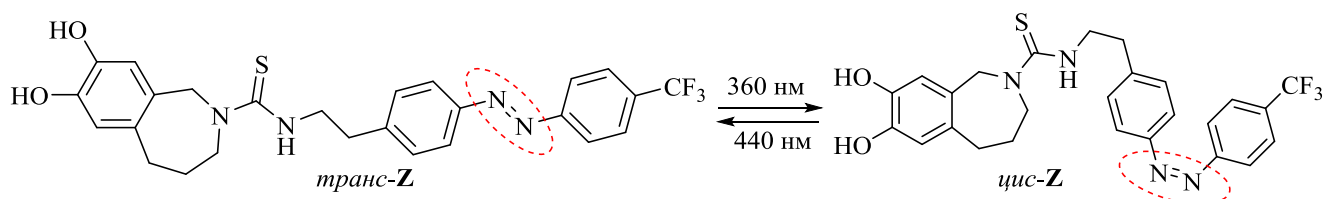
4. При проведении реакции $L \rightarrow M$ молекулярные сита 4 \AA MS играют две роли: (1) катализатора, вследствие наличия кислотных центров Al^{III} на поверхности цеолита, (2) водопоглощающего агента, за счёт чего смещает равновесие в реакции конденсации (поглощение воды происходит за счёт прочного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

5. На первой стадии синтеза **Z** происходит постановка защитной *трет*-бутилкарбоксилатной группы $Woc-$ на аминогруппу. Аминогруппа при ароматическом кольце проявляет меньшую активность, поскольку её неподелённая пара сопряжена с электронной системой ароматического кольца; из-за этого алифатическая аминогруппа реагирует быстрее. Таким образом (или рассуждая исходя из известной структуры **Z**) можно установить структурную формулу вещества **Q**. При действии на него смесью OxoneTM происходит окисление ароматической аминогруппы до нитрозогруппы $-N=O$; полученное вещество затем вступает в реакцию азосочета-

ния (своего рода реакцию конденсации), которая приводит к образованию азосоединения **R**, о чём можно догадаться по брутто-формуле вещества **R**, а также структуре **Z**. Действуя на **R** кислотой, удаляют защитную группу Boc-, после подщелачивания выделяют вещество **S**. Наконец, действием на него производным тиомочевины, получают изотиоцианат **T**; о природе вещества **T** можно догадаться по аналогии в методах получения *капсазепина* и **Z**, а также структуре **Z**. Также выделяющееся при этом вещество **Y** представляет собой *2-гидроксипиридин*, находящийся в keto-енольном равновесии с *2-пиридоном*; оба таутомера присутствуют в смеси в значительных количествах (преобладание того или иного таутомера зависит от используемого растворителя). Поэтому в качестве **Y** зачитывается любой из указанных таутомеров.



Последняя стадия схемы аналогична реакции получения *капсазепина*. Структурную формулу *цис*-изомера **Z** можно определить, обнаружив в структуре *транс*-**Z** структурный фрагмент, делающий возможным существование геометрического изомера – а именно двойную связь $-N=N-$.



Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – I – по 2 б.	9·2 = 18 б.
2.	Идея о методе химического диспергирования, уравнение реакции – по 1 б.	1+1 = 2 б.
3.	Структурные формулы <i>изованилина</i> и J – P – по 2 б.	8·2 = 16 б.
4.	Указание одной из двух ролей 4Å MS	1 б.
5.	Структурные формулы Q – T , Y и <i>цис</i> - Z – по 2 б.	6·2 = 12 б.
	Всего:	49 баллов