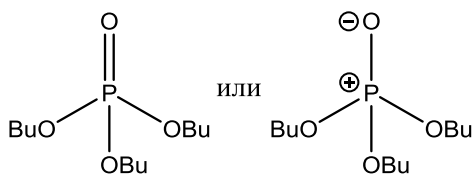
**Задание 1. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)**

1. Таких веществ можно придумать довольно много, например H_2O и любой жидкий углеводород C_xH_y , H_2O и CCl_4 или H_2O и перфторорганические вещества, такие как перфтордекалин $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$. Разное расположение жидкостей в сосуде по высоте обеспечивается их различными **плотностями**. Например, если капля жидкости 1 объёмом V_1 находится внутри жидкости 2, то на жидкость 1 действуют, диаметрально противоположно направленные, сила Архимеда и сила тяжести: $F_{\text{общ}} = F_{\text{арх}} - F_{\text{тяж}} = \rho_2 g V_1 - m_1 g = \rho_2 g V_1 - \rho_1 g V_1 = g V_1 (\rho_2 - \rho_1)$. Заметим, что в случае $\rho_2 > \rho_1$ разность сил больше 0 и капля жидкости 1 будет выталкиваться наверх. Интересно, что в случае нахождения жидкостей в невесомости ($g = 0$) никакого расслоения происходить не будет. Экстракт – органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения.

2. При сжигании фосфора в избытке хлора образуется **А – PCl_5 , хлорид фосфора(V)**. При взаимодействии пентахлорида фосфора с сернистым газом образуется вещество **В**. Заметим, что ТБФ ($\text{PO}(\text{OBu})_3$) образуется по реакции **В** с бутанолом, значит **В – POCl_3 , хлористый фосфорил**. Отметим, что в качестве правильных названий засчитываются и многие другие варианты, например для PCl_5 – фосфор пятихлористый или оксихлорид фосфора для POCl_3 . Запишем уравнения реакций [1] – [3]:

[1] P_4 (или $\text{P}_{(\text{бел.})}$) + $10\text{Cl}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 4\text{PCl}_5$; [2] $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$; [3] $\text{POCl}_3 + 3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{PO}(\text{OBu})_3 + 3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Структурные формулы ТБФ и хлорида триэтиламмония представлены на изображении ниже.



РЗЭ – редкоземельные элементы, их очень сложно разделить ввиду их крайне схожих химических свойств. По химической активности большинство лантаноидов в виде простых веществ напоминают магний и кальций. Для них наиболее характерна степень окисления +3, для церия устойчивы соединения

со степенью окисления +4. Химические свойства РЗЭ схожи, поскольку почти все они образуют соединения со степенями окисления +3, при этом ионные радиусы их катионов оказываются очень близкими. Наконец, поскольку удаляются электроны с далёкой от ядра 4f оболочки, то увеличение заряда ядра практически не сказывается на свойствах атомов (чего не скажешь об атомах элементов начальных периодов), ввиду его большого значения и высокой степени экранирования электронами внутренних оболочек. Чаще всего к РЗЭ относят элементы 3 группы (III(B) для короткопериодной ПСХЭ), кроме элементов 7 периода, то есть Sc, Y, La и 14 4f-элементов, в итоге **17 химических элементов**. Иногда скандий не включают в РЗЭ, поэтому ответ без учёта этого элемента (**16 шт.**) тоже считается верным.

РЗЭ – редкоземельные элементы, их очень сложно разделить ввиду их крайне схожих химических свойств.

3. Для получения выражения, связывающего R с D и r, нужно вынести член в знаменателе $C_{X, \text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}$ за скобку:

$$R = \frac{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}}}{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} + C_{X, \text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{\frac{C_{X, \text{орг}}}{C_{X, \text{водн}}} \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}}{\frac{C_{X, \text{орг}}}{C_{X, \text{водн}}} \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} + 1} = \frac{Dr}{1 + Dr}$$

В случае однократной экстракции можно записать выражение для доли и концентрации в водной фазе неэкстрагированного вещества:

$$\alpha_{\text{водн}} = 1 - R = \frac{1}{1 + Dr}; C_{X, \text{водн}}^{n=1} = C_{X, \text{водн}} \cdot \alpha_{\text{водн}}$$

То есть концентрация вещества в водной фазе уменьшается в $\alpha_{\text{водн}}$ раз каждую экстракцию. Тогда для n-кратной экстракции можно записать:

$$R_n = 1 - \alpha_{\text{водн}}^n = 1 - \frac{1}{(1 + Dr)^n}$$

4. **Высаливатель – вещество, улучшающее показатели экстракции. Добавление высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.** Например, в случае катиона уранила присутствие NaNO_3 приводит к образо-

ванию недиссоциированных молекул $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, которые экстрагируются в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_3$, где L - α -амилпиридин-N-оксид.

По условию задачи $D = 392$, $r = 1$ (равные объёмы органической и водной фаз), поэтому можно рассчитать степень извлечения:

$$R = \frac{Dr}{1 + Dr} = \frac{392}{393} = 99,745 \%$$

Отметим, что в аналогичных условиях при экстракции 1 М раствором ТБФ в хлороформе извлекают всего 74,8 % урана.

5. Уравнение экстракции железа(III) по условию задачи записывается аналогично золоту, за исключением источника элемента:



6. Рассчитаем мольное соотношение Au:Fe в черновом золоте с $\omega(\text{Fe}) = 5 \%$ (1 балл):

$$\frac{n(\text{Au})}{n(\text{Fe})} = \frac{56m(\text{Au})}{197m(\text{Fe})} = \frac{56 \cdot 0,95}{197 \cdot 0,05} = \frac{5,4}{1}$$

Рассчитаем степени извлечения для золота и для железа(III) (по 0,5 балла):

$$R_M = \frac{D_M r}{1 + D_M r} \Rightarrow R_{\text{Au}} = 98,59 \%; R_{\text{Fe(III)}} = 9,58 \%;$$

Мольное соотношение Au:Fe в готовом продукте будет определяться этим соотношением элементов в органической фазе, которое можно найти следующим образом (1 балл):

$$R = \frac{n_{X, \text{орг}}}{n_{X, \text{водн}}^0} \Rightarrow \frac{R_{\text{Au}}}{R_{\text{Fe(III)}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Au, водн}}^0} \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} \frac{1}{5,4} = \frac{98,59}{9,58} = 10,29 \Rightarrow \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = 55,57$$

Найдём мольные доли металлов в готовом продукте (по 0,5 балла), а затем массовую долю золота в нём (1 балл):

$$\frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = \frac{\chi_{\text{Au}}}{\chi_{\text{Fe}}} = 55,57 \Rightarrow \chi_{\text{Au}} = \frac{55,57}{56,57} = 98,23\%; \chi_{\text{Fe(III)}} = \frac{1}{56,57} = 1,77\%;$$

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}}} = \frac{n_{\text{Au}} \cdot 197}{n_{\text{Au}} \cdot 197 + n_{\text{Fe}} \cdot 56} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Au}}}} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{1}{55,57}} = 99,49\%$$

Независимо от способа решения, расчёт массовой доли золота в готовом продукте суммарно оценивается в 5 баллов.

7. Для нахождения мольного соотношения Au:Fe в черновом золоте нужно решить обратную задачу. Найдём мольное соотношение металлов в золоте с его массовым содержанием в 99,99% (1 балл), затем используем соотношение степеней извлечения металлов и найдём мольное соотношение металлов в черновом золоте (1 балл). По полученному соотношению найдём массовое содержание железа в черновом золоте (1 балл):

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Au}}}} = 99,99\% \Rightarrow \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}} = 2843 \Rightarrow \frac{R_{\text{Au}}}{R_{\text{Fe(III)}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Au, водн}}^0} \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = 2843 \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Au, водн}}^0} = 10,29$$

$$\frac{n_{\text{Au, водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), водн}}^0} = 276,3$$

Найдём массовое содержание железа в черновом золоте:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}}} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} 276,3} = 0,103\%$$

Система оценивания:

1.	Пара несмешивающихся веществ – 2 б., указание на плотность – 1 б., определение экстракта – 1 б.	2+1+1 = 4 б.
2.	Уравнения реакций [1] – [3], структурные формулы продуктов реакции [3], названия веществ А, В – по 1 б., аббревиатура и число РЗЭ – 1 б., указание на сходство химических свойств – 1 б.	1·3+1·2+1·2+1·2+1 = 10 б.
3.	Выражение для $R = f(D, r)$ для однократной экстракции и для n-кратной экстракции – по 3 б.	3+3 = 6 б.
4.	Высаливатель и его роль – по 1 б., степень извлечения урана в орг. фазу – 3 б.	1·2+3 = 5 б.

5.	Уравнение экстракции железа(III) – 2 б.	2 б.
6.	Чистота золота при однократной экстракции, найденная любым правильным способом – 5 б.	5 б.
7.	Максимальное массовое содержание железа, найденное любым правильным способом – 3 б.	3 б.
	Всего:	35 баллов

Задание 2. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Формула плотности по водороду: $D = M(A)/M(H_2)$. Следовательно, $M(A) = D * M(H_2) = 13,5 * 2 = 27$ г/моль. Число протонов в атоме равно числу электронов, а так как число нейтронов и число электронов равны, то все три числа равны друг другу. Следовательно, число протонов равно $18/3 = 6$. Таким образом, молекула **A** содержит в своем составе углерод. Так как молярная масса вещества **A** мала, можно сделать вывод о том, что элементы, которыми она образована, находятся в 1 и 2 периодах. Единственной трехатомной кислотой, подходящей под данные критерии, является синильная кислота HCN.

2. Номенклатурное название – циановодород(-ная кислота), тривиальное – синильная кислота. Называется синильной, потому что при взаимодействии с солями железа дает ярко-синие комплексы. Представитель семейства розоцветных, имеющий схожий запах с синильной кислотой – миндаль.

3. Рассчитаем число молекул в объемах, обозначенных в задаче.

Для рабочей зоны: $m(HCN) = 155 * 0,3 = 46,5$ мг = 0,0465 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,0465/27 = 0,001722$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) * N_A = 0,001722 * 6,02 * 10^{23} = 1,037 * 10^{21}$ частиц.

Для населенного пункта: $m(HCN) = 3,5 * 0,01 = 0,035$ мг = 0,000035 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,000035/27 = 1,296 * 10^{-6}$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) * N_A = 1,296 * 10^{-6} * 6,02 * 10^{23} = 7,804 * 10^{17}$ частиц.

4. Для нахождения молярной концентрации нужно посчитать количество вещества, приходящееся на единицу объема. $1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$; $0,07 \text{ мг/дм}^3 = 0,07 \text{ мг/л}$.

$0,07 \text{ мг} = 0,00007 \text{ г}$; $n(HCN) = 0,00007/27 = 2,593 * 10^{-6}$ моль; $C(HCN) = 2,593 * 10^{-6}$ моль/л.

Дезактивация раствора происходит под действием кислорода как наиболее реакционноспособного вещества в составе воздуха. При этом могут образоваться несколько продуктов: $2HCN + O_2 = 2HOCN$ (циановая кислота) $\rightleftharpoons 2HNCO$ (изоциановая кислота); $2HCN + O_2 = 2CO + H_2O + N_2$ (азот).

5. Простое вещество **X** – углерод, так как известно, что он имеет наибольшее количество аллотропных модификаций. Примеры аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерен, лонсдейлит, углеродные нанотрубки, графен. Раз речь идет про неполное окисление углерода, то вещество **Y** – CO, а реакция [1] выглядит так: [1] $2C + O_{2(нед.)} = 2CO$ (**Y**).

Определим состав молекулы вещества **Z**. По условию, в ней на четыре атома двух элементов приходится 10 протонов. Из этого следует, что в ней обязан быть водород, варианты молекул с 10 протонами: Li_3H , BeH_2 , NH_3 . Из этого списка Li_3H выглядит неправдоподобно, да и лишь аммиак является газом, то есть **Z** – NH_3 . Таким образом реакция [2] может быть записана следующим образом: [2] $CO + NH_3 = HCN + H_2O$.

6. Найдем неизвестный металл **Y** через массовую долю кислорода в его оксиде **D**. Ищем оксид в виде M_2O_x , тогда массовая доля кислорода в нем:

$$\omega = \frac{m(O)}{m(M_2O_x)} = \frac{M(O)*v(O)}{M(M_2O_x)*v(M_2O_x)} = \frac{16x}{(2M(M)+16x)}, \text{ где } x - \text{степень окисления металла.}$$

Подставляя массовую долю из условия, можно прийти к следующему виду уравнения: $M(M) = 58x$.

Далее решаем перебором степеней окисления

x	1	2	3	4	5
M(M)	58 (Co?)	116 (In?)	174 (Yb?)	232 (Th)	290 (Mc?)

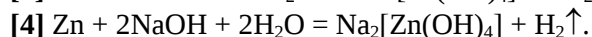
Под описание в тексте задачи (металл радиоактивный) лучше всего подходит торий, итого **Y** – торий, Th, названный в честь бога грома скандинавской мифологии – Тора. **D** – ThO_2 .

7. Амфотерный оксид металла, используемый в качестве носителя для металлических катализаторов, это оксид алюминия Al_2O_3 . При его растворении в щелочи образуется комплексная соль $Na[Al(OH)_4]$, массовая доля алюминия в которой равна $\omega(Al) = 22,88\%$: $Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$. **Z** – Al, **E** – Al_2O_3 .

8. Образование голубоватого раствора при растворении остатка в кислоте указывает на наличие меди в данном сплаве. Яркий синий раствор – раствор аммиачного комплекса меди. Так как при действии на осадок 1 часть его

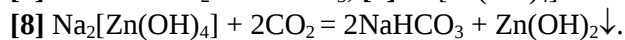
растворяется, можно сделать вывод, что осадок 1 содержит гидроксиды двух металлов. Оба металла растворяются в гидроксиде натрия, значит, являются амфотерными. Один из них является алюминием, второй – цинком, так как его гидроксид растворяется в растворе аммиака.

При растворении сплава в 30%-ном растворе гидроксида натрия растворяются только амфотерные металлы – алюминий и цинк:



В нерастворенном остатке содержится медь. При добавлении азотной кислоты она растворяется с образованием соли и бурого газа: [5] $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

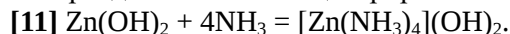
При добавлении к раствору 1 избытка углекислого газа протекают следующие реакции:



При добавлении концентрированного раствора аммиака к раствору 2 протекают следующие реакции:



При добавлении концентрированного аммиака к осадку один наблюдаем растворение гидроксида цинка:



Пусть имеем 100 г сплава, тогда масса алюминия в сплаве – 45 г, **R** – 50 г, **T** – 5 г.

Расчеты будут верны, если **R** – медь, а **T** – цинк.

Средняя молярная масса смеси $M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{смеси}}}{\nu_{\text{смеси}}}$, $\nu(\text{Al}) = \frac{45}{27} = 1.667$ моль; $\nu(\text{Cu}) = \frac{50}{64} = 0.781$ моль;

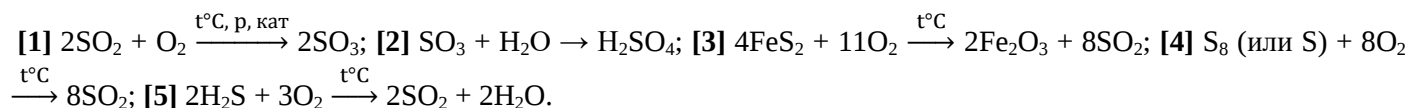
$\nu(\text{Zn}) = \frac{5}{65} = 0.077$ моль. $M_{\text{ср}} = \frac{100}{1.667+0.781+0.077} = 39.6$ г/моль.

Система оценивания:

1.	Установление формулы соединения A 1 б., расчеты 1 б.	1+1=2 б.
2.	Названия по 0,5 б., происхождение названия 0,5 б., миндаль 0,5 б.	2·0,5+0,5+0,5=2 б.
3.	Расчеты числа молекул A по 1 б.	1+1=2 б.
4.	Расчет концентрации 1 б. Уравнение реакции 1 б.	1+1=2 б.
5.	Вещества B , C , X по 0,5 б., аллотропы по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	3·0,5+4·0,5+2·1=5,5 б.
6.	Металл Y и формула оксида D по 1 б., расчет 1 б., имя бога 0,5 б.	2·1+1+0,5=3,5 б.
7.	Металл Z и формула оксида E по 1 б., расчет 1 б.	2·1+1=3 б.
8.	Определение металлов R и T по 1 б, уравнения реакций [3-11] по 1 б. (Если в реакциях [6-8] вместо гидрокарбоната указан карбонат, то по 0,5 б.). Проверка (установление) по средней молярной массе 1 б.	2·1+9·1+1=12 б.
	Всего	32 балла

Задание 3. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

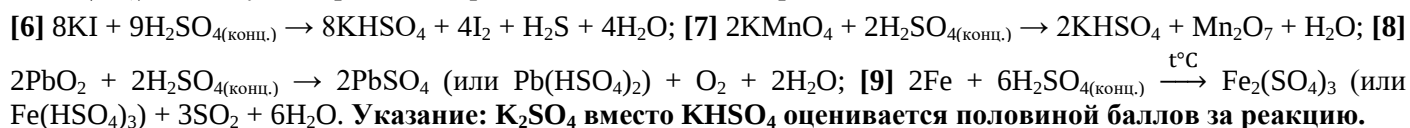
1. При сжигании серосодержащего соединения в избытке кислорода образуется **сернистый газ (сернистый ангидрид) A** = SO_2 , который действительно бесцветный и обладает резким запахом жженных спичек. Дальнейшее окисление SO_2 включает в себя образование **серного газа (серного ангидрида) B** = SO_3 . При обжиге дисульфида железа(II) скорее всего образуется один из оксидов железа. Масса железа в исходном сульфиде равна $27,56 \cdot (56/120) = 12,86$ г. Такую же массу железа содержит и его оксид $12,86 = 18,37 \cdot 56 \cdot 2 / (16x + 56 \cdot 2) \Rightarrow x = 3$. Значит речь идёт об оксиде железа(III) Fe_2O_3 . Теперь можно написать уравнения реакций:



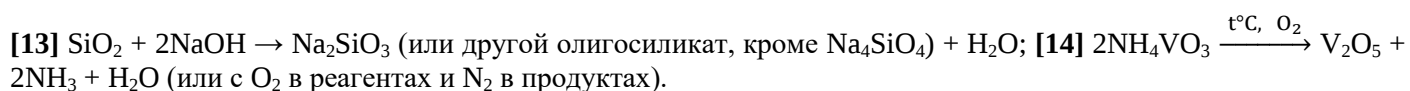
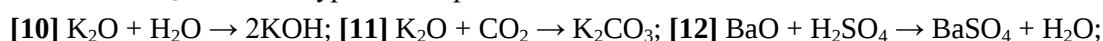
2. **Олеумом называют раствор серного ангидрида (SO_3) в серной кислоте (H_2SO_4).** При взаимодействии SO_3 с чистой водой выделяется очень большое количество тепла, вследствие чего происходит закипание раствора с образованием очень устойчивого и трудноулавливаемого сернокислотного аэрозоля (тумана). При взаимодействии серного ангидрида с концентрированной серной кислотой тепла выделяется заметно меньше, это позволяет отводить его на теплообменниках и использовать для получения электрической энергии и обогрева близлежащих жилых домов.

3. Концентрированная серная кислота проявляет довольно сильные окислительные свойства, а также может действовать как водоотнимающий агент. С иодидом калия $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ реагирует, бурно окисляя его с образованием иода. В среде $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ перманганат-ион протонируется с промежуточным образованием марганцевой кислоты, которая протонируется далее и затем отщепляет молекулу воды ($\text{HMnO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$) с образованием иона MnO_3^+ . На заключительной стадии MnO_3^+ присоединяет молекулу HMnO_4 и в результате отщепления иона H^+ ($\text{MnO}_3^+ + \text{HMnO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}^+$) образуется оксид марганца(VII). $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ медленно

растворяет оксид свинца(IV), при этом в раствор переходят ионы, содержащие свинец в степени окисления +4, которые быстро окисляют имеющийся в растворе кислород. Металлическое железо пассивируется в среде $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$, поэтому для протекания реакции необходимо нагревание.

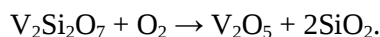


4. Окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет и в зеленый цвет говорит о присутствии в соединениях калия и бария соответственно. В таком случае **C = K_2O , D = BaO и H = KCl** . Догадаться об этих металлах можно и без этой информации, начав с информации об образовании поташа (K_2CO_3). Отсюда можно понять, что степень окисления оксидов изменяется от +1 до +5 и тогда нерастворимым в кислотах и щелочах сульфатом двухвалентного металла является сульфат бария. Амфотерный оксид **E** трёхвалентного металла входит в состав глинозема и сапфира, что наводит на мысль об алюминии и тогда **E = Al_2O_3** . Несомненно, основным компонентом оконного стекла является нерастворимый в воде кислотный оксид **F = SiO_2** . Поскольку катализатор называется ванадиевым, а **G** играет главную каталитическую роль, то **G = V_2O_5** . Состав аммониевой соли можно определить при помощи массового содержания металла и знания о том, что его степень окисления в соли равна +5. В этом случае формулу этой соли можно записать как $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot x\text{M}_2\text{O}_5$, где x может принимать как целые значения (напр. $(\text{NH}_4)_2\text{M}_4\text{O}_{11}$ и др. полиоксометаллаты), так и дробное (напр. $(\text{NH}_4)_3\text{MO}_4$). Получим молярную массу металла: $0,4359 = 2x \cdot M / (2x \cdot M + 52 + 80x) \Rightarrow M = 20,09/x + 30,91$. При $x = 1$ получаем $M = V$, **G₁ = NH_4VO_3** . Запишем уравнения реакций:



БАВ – Барий-Алюминий-Ванадиевый катализатор. В качестве примеров оксидов со степенями окисления элементов +6, +7, +8 можно предложить SO_3 , Mn_2O_7 , OsO_4 .

5. При взаимодействии K_2O с SO_3 в соотношении 1 : 2 образуется $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, который как раз растворяется в воде с образованием кислой соли KHSO_4 . Тогда **I = $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$** . В составе V_2O_5 ванадий находится в степени окисления +5; при передаче двух электронов от SO_2 он перейдет в степень окисления +3 и тогда **J = $\text{KV}(\text{SO}_4)_2$** . Реакция образования **K** представляет собой замещение летучего кислотного оксида SO_3 при помощи SiO_2 с образованием силиката ванадия(III) неизвестного состава. Однако, при окислении этого силиката кислородом с регенерацией ванадия(V) образующиеся V_2O_5 и SiO_2 находятся в соотношении 1 к 2, что позволяет установить состав **K = $\text{V}_2\text{Si}_2\text{O}_7$** . Запишем уравнения реакций:



Система оценивания:

1.	Собственные (тривиальные) названия веществ A, B и уравнения реакций [1] – [5] – по 1 б.	$2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 = 7$ б.
2.	Определение олеума – 1 б., выделение большого количества теплоты и образование тумана H_2SO_4 как причины растворения SO_3 в конц. H_2SO_4 – по 0,5 б.	$1 + 2 \cdot 0,5 = 2$ б.
3.	Уравнения реакций [6] – [9] и указание нагревания в реакции [9] – по 1 б.	$4 \cdot 1 + 1 = 5$ б.
4.	Формулы веществ C – H, G₁ и уравнения реакций [10] – [14] – по 1 б. Расшифровка аббревиатуры БАВ и три формулы оксидов – по 0,5 б.	$7 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 0,5 + 3 \cdot 0,5 = 14$ б.
5.	Формулы веществ I – K и уравнения реакций – по 1 б.	$3 \cdot 1 + 3 \cdot 1 = 6$ б.
	Всего:	34 балла

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

1. Мольный тепловой эффект реакции равен $Q = \Delta Q / \nu(\text{CH}_4) = 488 \text{ кДж} / (4,0 \text{ г} / 16 \text{ г/моль}) = 1952 \text{ кДж/моль}$.

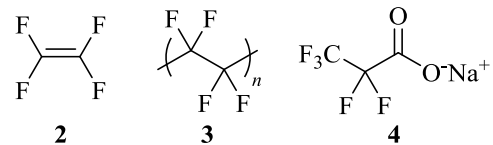
Термохимическое уравнение реакции сгорания метана во фторе: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 4\text{F}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CF}_{4(\text{г})} + 4\text{HF}_{(\text{г})} + 1952 \text{ кДж}$.

Запишем уравнение энергетического баланса: было разорвано 4 связи C–H и 4 связи F–F, образовано 4 связи C–F и 4 связи H–F. Тогда $Q = 4 \cdot (E_{\text{св}}(\text{C–F}) + E_{\text{св}}(\text{H–F}) - E_{\text{св}}(\text{C–H}) - E_{\text{св}}(\text{F–F})) = 4 \cdot E_{\text{св}}(\text{C–F}) - 20 \text{ кДж/моль} = 1952 \text{ кДж/моль} \rightarrow E_{\text{св}}(\text{C–F}) = 493 \text{ кДж/моль}$.

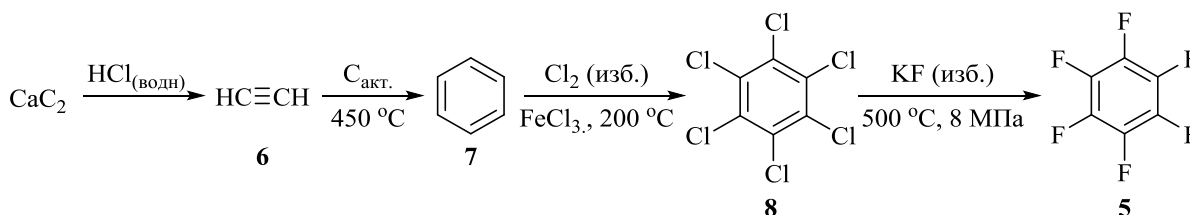
2. Уравнения реакций: [1] $2\text{KHF}_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow + \text{F}_2\uparrow + 2\text{KF}$ (или $2\text{HF} \xrightarrow{\text{KHF}_2, \text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow + \text{F}_2\uparrow$); [2] $3\text{CCl}_4 + 2\text{SbF}_3 \rightarrow 3\text{CCl}_2\text{F}_2 + 2\text{SbCl}_3$. Формулу вещества **1** можно установить по массовой доле: $M_1 \approx 12 \text{ г/моль} / 0,1 = 120 \text{ г/моль} \approx 12 + 19x + 35,5y$; $x + y = 4$. При $x = y = 2$, $M_1 = 121 \text{ г/моль}$, что соответствует фор-

муле CCl_2F_2 . Добавляют KHF_2 в плавиковую кислоту с целью повышения электропроводности плавиковой кислоты.

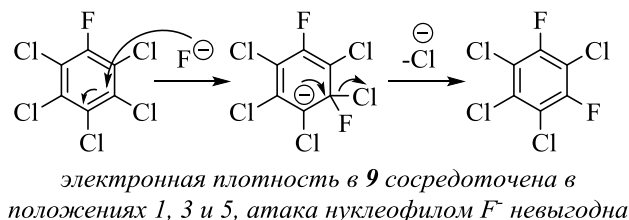
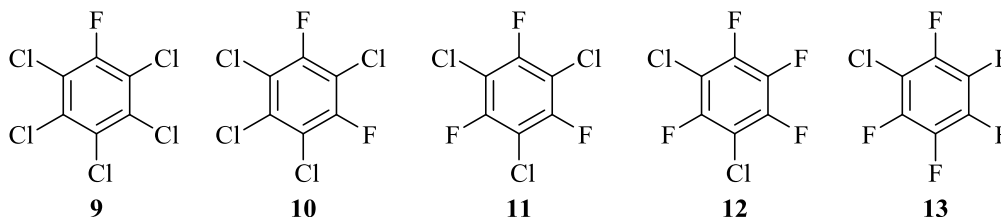
3. Разумно предположить, что весь натрий, содержащийся в **4**, остался в виде фторида натрия после реакции. Тогда можно установить массовую долю натрия в соли **4**: $\omega_{\text{Na}} = \omega_{\text{Na}}(\text{NaF}) \cdot 22,6\% = 12,4\%$. Так как это соль одноосновной кислоты, то и атом натрия в её составе всего один; можно рассчитать молярную массу соли **4**: $23 \text{ г/моль} / 0,1236 = 186 \text{ г/моль}$, тогда молярная масса кислотного остатка составляет 163 г/моль , из них 19 г/моль отводится на фторид-ион в составе NaF . Масса фрагмента, переходящего при разложении в газовую фазу, равна 144 г/моль ; тогда можно записать уравнения: $M_{\text{gas}} + M_2 = 144$; $0,5 \cdot (M_{\text{gas}} + M_2) / M_2 = 0,72$. Решением данной системы уравнений является пара $M_{\text{gas}} = 44 \text{ г/моль}$, $M_2 = 100 \text{ г/моль}$. Так как **4** – соль карбоновой кислоты, разумно обозначить gas как CO_2 , тогда газ **2** – тетрафторэтилен C_2F_4 . Таким образом, соль **4** – пентафторпропионат натрия $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Na}^+$. Структурные формулы веществ **2–4** приведены справа (связи C–F не обязательно изображать отдельно, допускаются варианты $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ и $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CO}_2^-\text{Na}^+$). Уравнения реакций: [3] $n\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 \rightarrow (-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$; [4] $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-\text{Na}^+ \xrightarrow{\Delta} \text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{NaF}$.



4. Схема получения **8** начинается с реакции гидролиза карбида кальция соляной кислотой с образованием ацетилена (**6**). При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля происходит его тримеризация с образованием бензола (**7**). Каталитическое хлорирование бензола в присутствии активированного угля при нагревании явно должно приводить к образованию хлорзамещённого бензола; степень замещённости позволяет определить описание разработанного Н. Н. Ворожцовым метода получения **5** путём обмена атомов хлора на атомы фтора. Раз **5** содержит 6 атомов фтора, то **8** должен содержать 6 атомов хлора, следовательно, **8** – гексахлорбензол.



5. В молекуле **11** все атомы фтора эквивалентны, что возможно только для 1,3,5-трифтор-2,4,6-трихлорбензола. Образование этого вещества возможно только при замещении атомов хлора в *мета*-положениях относительно фтора, тогда **10** – 1,3-дифтор-2,4,5,6-тетрахлорбензол, **9** – фторпентахлорбензол. Дальнейшее замещение атомов хлора в **11** определяется однозначно: **12** – 1,2,3,5-тетрафтор-4,6-дихлорбензол и **13** – пентафторхлорбензол.



Система оценивания:

1.	Молярный тепловой эффект, термохимическое уравнение, энергия связи C–F – по 1 б.	$1+1+1 = 3 \text{ б.}$
2.	Уравнения реакций [1] и [2], формула 1 , роль гидрофторида калия – по 1 б.	$2 \cdot 1 + 1 + 1 = 4 \text{ б.}$
3.	Расчёт молярных масс 2 и 4 , молекулярные формулы 2 и 4 , структурные формулы 2–4 , уравнения реакций [3] и [4] – по 1 б.	$2 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 3 \cdot 1 + 2 \cdot 1 = 9 \text{ б.}$
4.	Структурные формулы веществ 5 – 8 – по 1 б.	$4 \cdot 1 = 4 \text{ б.}$
5.	Структурные формулы веществ 9 – 13 – по 1 б.	$5 \cdot 1 = 5 \text{ б.}$
	Всего:	25 баллов