

# Заключительный этап межрегиональной межвузовской олимпиады школьников

## Сибирского федерального округа «Будущее Сибири» 2023-2024 г.

### Решения олимпиадных заданий по химии

#### 10 класс

#### Задание 1. «Ядовитый неметалл».

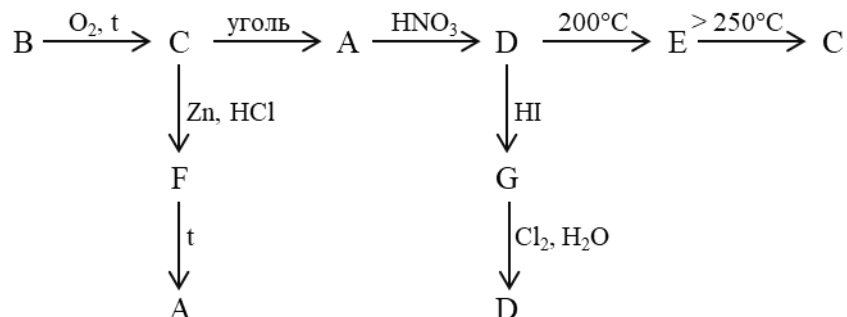
Простое вещество **A** – неметалл, являющийся одним из древнейших элементов, используемых человеком. Обычно его открытие приписывается немецкому философу, физику и алхимику Альберту Великому (XIII век). Название элемента **A** в русском языке связывают с применением соединений **A** для истребления крыс и мышей.

Элемент **A** иногда встречается в природе в свободном состоянии в виде блестящих серых скорлупок или зернышек. Помимо этого, известно более 160 его минералов, содержащихся в свинцовых, медных или серебряных рудах.

Использование **A** и его соединений ограничено их высокой токсичностью. Несмотря на это, его сплавы с металлами высокой степени чистоты являются ценные полупроводниковыми материалами. Сульфидные соединения **A** с древних пор используются как краски в живописи и кожевенном деле.

Для получения вещества **A** темно-желтые кристаллы соединения **B** (основной компонент сульфидных руд **A**) подвергли обжигу до образования белого вещества **C** [реакция 1], после чего его восстановили углем [2]. Вещество **A** растворяется в кислотах-окислителях, в том числе азотной, с образованием бесцветной в кристаллическом состоянии кислоты **D** [3]. При медленном нагревании **D** до 200°C происходит её разложение до белого оксида **E** [4], при более высокой температуре, выше 250 °С, наблюдается выделение кислорода и образование вещества **C** [5]. При восстановлении **C** цинком в солянокислой среде получается токсичный горючий бесцветный газ **F** [6]. Если пропустить **F** через нагретую стеклянную трубку, то на ее стенках образуется металлическое «зеркало» вещества **A** [7] (проба или реакция Марша). Кислота **D** в кислой среде проявляет окислительные свойства, при ее взаимодействии с йодоводородной кислотой наблюдается выделение йода и образование кислоты **G** [8]. Кислота **G** проявляет восстановительные свойства, окисляясь хлором до кислоты **D** [9].

Описанные превращения представлены на схеме.



1.1. Установите формулы веществ **A** – **G**. Назовите их по химической номенклатуре.

1.1. Исходя из описания, следует: **A** – As, мышьяк; **B** – As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, сульфид мышьяка(III); **C** – As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксид мышьяка(III); **D** – H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, ортомышьяковая (мышьяковая) кислота; **E** – As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, оксид мышьяка(V), мышьяковый ангидрид; **F** – AsH<sub>3</sub>, арсин; **G** – H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (HAsO<sub>2</sub>), мышьяковистая кислота, гидроксид мышьяка(III).

1.1. За формулы веществ **A-G** по 1 б., за названия по 1 б.

1\*7+1\*7 = 14 баллов.

1.2. Напишите уравнения реакций [1] – [9].

1.2. Уравнения реакций: [1] 2As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 9O<sub>2</sub> = 2As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6SO<sub>2</sub>; [2] As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C = 2As + 3CO;  
 [3] As + 5HNO<sub>3</sub> = H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 5NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; [4] 2H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> = As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 3H<sub>2</sub>O; [5] As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>;  
 [6] As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 12HCl + 6Zn = 2AsH<sub>3</sub> + 6ZnCl<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O; [7] 2AsH<sub>3</sub> = 2As + 3H<sub>2</sub>;  
 [8] H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 2HI = H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (HAsO<sub>2</sub>) + I<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; [9] H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (HAsO<sub>2</sub>) + Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 2HCl.

1.2. За уравнения реакций [1]-[9] по 1 б.

1\*9 = 9 баллов.

1.3. Вычислите площадь поверхности «зеркала» из вещества **A**, которое может образоваться из соединения **F**, полученного из 0,198 г **C**, при его последующем разложении до вещества **A**. Считайте, что толщина слоя вещества **A** составляет 0,5 мм, а его плотность равна 5,75 г/см<sup>3</sup>.

1.3.  $n(\text{As}_2\text{O}_3) = 0,198/198 = 0,001$  моль;  $n(\text{AsH}_3) = 0,002$  моль;  $n(\text{As}) = 0,002$  моль;  $m(\text{As}) = 0,002 \cdot 75 = 0,15$  г.  
 $V(\text{As}) = 0,15/5,75 = 0,0261$  см<sup>3</sup>.  $s(\text{поверхности}) = 0,0261$  см<sup>3</sup>/0,05 см = 0,522 см<sup>2</sup>.

1.3. За расчет площади поверхности «зеркала» 3 б.

3 балла.

Всего

26 баллов

## Задание 2. «Камень, высекающий огонь, и углеводороды».

Природные месторождения минерала **A**, перевод названия которого с греческого языка означает «камень, высекающий огонь», распространены в России в районах Урала, Алтая и Кавказа. Минерал, образующий кубические кристаллы золотисто-желтого цвета с металлическим блеском, является старейшим сырьем для получения важнейшей неорганической кислоты. При обжиге минерала [реакция 1] образуются два соединения: первое представляет собой твердое вещество **B** – оксид некоторого металла с его массовой долей 69,9 %, а второй – газообразное вещество **C**, обесцвечивающее растворы брома [2] и перманганата калия [3].

2.1. Установите формулы веществ **A-C**. Приведите по одному примеру из множества известных минералогических и тривиальных названий минерала **A**, а также назовите это вещество по химической номенклатуре.

2.1. Исходя из описания, следует, что вещество **A** –  $\text{FeS}_2$ , вещество **B** –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\omega_{\text{Fe}} = 69,9\%$ ), вещество **C** –  $\text{SO}_2$ . Минералогические названия минерала **A**: пирит, серный колчедан, железный колчедан; тривиальные: «золото дураков», «кошачье золото», «львиное золото»; названия по химической номенклатуре: дисульфид железа(II), двухсернистое железо. Ответ сульфид железа или сульфид железа(IV) оценивается 0 б.

2.1. За формулы веществ **A-C** по 0,5 б., за 3 названия вещества **A** по 0,5 б.

0,5\*(3+3) = 3 балла.

2.2. Напишите уравнения реакций [1]-[3].

2.2. Уравнения реакций: [1]  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ ; [2]  $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ ; [3]  $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2.2. За уравнения реакций [1]-[3] по 1 б.

1\*3 = 3 балла.

2.3. Вычислите объем кислорода (в м<sup>3</sup> при н.у.), который необходим для проведения обжига 1 т минерала **A**. Какой объем воздуха при  $t = 25^\circ\text{C}$  потребуется на производстве для той же цели?

2.3. По уравнению [1] для обжига 4 моль пирита требуется 11 моль кислорода. Следовательно, для обжига  $10^6/119,85 = 8343,76$  моль пирита потребуется  $11 \cdot 10^6 / (4 \cdot 119,85) = 22945,35$  моль кислорода. Его объем при н.у. составит  $V(\text{O}_2) = 22,4 \cdot 22945,35 = 513975,84$  л или  $\approx 514$  м<sup>3</sup>. Воздуха при  $t = 25^\circ\text{C}$  потребуется  $V(\text{воздуха}) = (514/0,21) \cdot (298/273) = 2447,6 \cdot 1,092 \approx 2673$  м<sup>3</sup>.

2.3. За расчет объема кислорода 2 б., воздуха 2 б.

2+2 = 4 балла.

Стандартные теплоты образования веществ **A**, **B** и **C** составляют  $Q_A = 174$  кДж/моль,  $Q_B = 824$  кДж/моль и  $Q_C = 297$  кДж/моль.

2.4. Рассчитайте тепловой эффект реакции [1] ( $Q_{[1]}$ ), напишите термохимическое уравнение этой реакции. Вычислите массу вещества **B**, образовавшегося в ходе процесса, если известно, что в результате реакции выделилось 6656 кДж тепла.

2.4. Решая задачу относительно 1 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (вещество **B**), перепишем уравнение реакции [1]:

$2\text{FeS}_{2(m\text{б})} + 5,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(m\text{б})} + 4\text{SO}_{2(\text{г})} + Q_{[1]}$ . По следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Теплота образования простого вещества в стандартном состоянии ( $Q_{\text{O}_2}$ ) равна нулю. Тогда

$Q_{[1]} = 4Q_C + Q_B - 2Q_A - 5,5Q_{\text{O}_2} = 4 \cdot 297 + 1 \cdot 824 - 2 \cdot 174 - 5,5 \cdot 0 = 1664$  кДж/моль.

Термохимическое уравнение реакции [1]:  $2\text{FeS}_{2(m\text{б})} + 5,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(m\text{б})} + 4\text{SO}_{2(\text{г})} + 1664$  кДж/моль. По условию, выделилось 6656 кДж тепла, следовательно, образовалось  $6656/1664 = 4$  моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , масса которого составила  $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4 \cdot 159,7 = 638,8 \approx 639$  г или  $4 \cdot 160 = 640$  г.

Здесь и далее возможна запись термохимических уравнений реакций с кратными целыми коэффициентами, тогда тепловой эффект таких реакций будет кратно больше:

[1]:  $4\text{FeS}_{2(m\text{б})} + 11\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(m\text{б})} + 8\text{SO}_{2(\text{г})} + 3328$  кДж/моль.

2.4. За расчет теплового эффекта реакции ( $Q_{[1]}$ ) 2 б., за термохимическое уравнение 1 б. (если нет или неверно хотя бы одно агрегатное состояние минус 0,5 б., если нет или неверно значение теплового эффекта -0,5 б., уравнение самой реакции оценивалось в п. 2.2)

за расчет массы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 б.

2+1+2 = 5 баллов.

Для нагревания минералов до температуры обжига можно использовать газовые смеси. При полном сгорании 22,4 л (н.у.) такой смеси, состоящей из метана, этилена и пропилена и имеющей плотность по

фтору 0,77735 выделилось 1388,56 кДж тепла. Известно, что низшие теплоты сгорания (до образования  $\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$ ) метана, этилена и пропилена составляют 802 кДж/моль, 1325 кДж/моль и 1925 кДж/моль соответственно.

**2.5.** Напишите термохимические уравнения реакций сгорания каждого из компонентов смеси. Вычислите состав смеси в мольных процентах.

**2.5.** Термохимические уравнения реакций:  $\text{CH}_{4(г.)} + 2\text{O}_{2(г.)} = \text{CO}_{2(г.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г.)} + 802 \text{ кДж/моль}$ ;

$\text{C}_2\text{H}_{4(г.)} + 3\text{O}_{2(г.)} = 2\text{CO}_{2(г.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г.)} + 1325 \text{ кДж/моль}$ ;

$\text{C}_3\text{H}_{6(г.)} + 9/2\text{O}_{2(г.)} = 3\text{CO}_{2(г.)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г.)} + 1925 \text{ кДж/моль}$  или

$2\text{C}_3\text{H}_{6(г.)} + 9\text{O}_{2(г.)} = 6\text{CO}_{2(г.)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г.)} + 3850 \text{ кДж/моль}$ .

Пусть  $X_1$  – мольная доля метана,  $X_2$  и  $X_3$  – этилена и пропилена соответственно.

Общая теплота сгорания складывается из теплот сгорания отдельных компонентов. Поскольку теплота сгорания относится на  $n = 22,4/22,4 = 1$  моль смеси газов, то можем записать:

$Q_{\text{сгор.1}} \cdot X_1 + Q_{\text{сгор.2}} \cdot X_2 + Q_{\text{сгор.3}} \cdot X_3 = Q_{\text{сгорания смеси}} \quad (*1)$ .

Плотность газа по фтору позволяет рассчитать среднюю молярную массу смеси:

$M_{\text{смеси}} = M_{\text{фтора}} \cdot \rho_{\text{смеси по фтору}} = 38 \cdot 0,77735 = 29,5394 \text{ г/моль}$ .

Средняя молярная масса смеси аналогичным образом складывается из молярных масс компонентов:  $M_1 \cdot X_1 + M_2 \cdot X_2 + M_3 \cdot X_3 = M_{\text{смеси}} \quad (*2)$ .

Уменьшим число неизвестных, используя следующее условие:  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$ . Выразим мольную долю пропилена через  $X_1$  и  $X_2$ :  $X_3 = 1 - X_1 - X_2$ . Тогда (\*1) и (\*2) образуют систему двух уравнений с двумя неизвестными, которая легко решается:  $802 \cdot X_1 + 1325 \cdot X_2 + 1925 \cdot (1 - X_1 - X_2) = 1388,56$ .

$16 \cdot X_1 + 28 \cdot X_2 + 42 \cdot (1 - X_1 - X_2) = 29,5394$ .

Выразим из каждого уравнения  $X_1$ :  $X_1 = (536,44 - 600 \cdot X_2)/1123 \quad (*1)$  и  $X_1 = (12,4606 - 14 \cdot X_2)/26 \quad (*2)$ .

После приравнивания и расчета получаем:  $X_2 = 0,3755$ . Подставив это значение в любое уравнение выше, получаем:  $X_1 = 0,2771$ . Отсюда  $X_3 = 0,3474$ .

**2.5.** За термохимические уравнения по 2 б. (если нет или неверно хотя бы одно агрегатное состояние минус 0,5 б., если нет или неверно значение теплового эффекта -0,5 б.), за расчет состава смеси 6 б. (система уравнений 2 б., если только уравнения \*1 и/или \*2, то по 1 б.) 2\*3+6 = 12 баллов.

Всего

27 баллов

### Задание 3. «Оранжевый крокус».

Красивый оранжево-красный минерал, цвет которого похож на цвет шафрана (оранжевая пряность из рылец цветка крокуса), впервые был описан в 1766 г. профессором Петербургского университета Иоганном Готтлибом Леманом и назван им сибирским красным свинцом. Считается, что это первый минерал, открытый в России. Позднее оказалось, что, помимо свинца, минерал крокоит (это его современное название) содержит еще один металл (**X**). Этот металл был выделен спустя 30 лет профессором химии Парижской минералогической школы Николя-Луи Вокленом. Когда он прокипятил растертый в желтый порошок минерал с углекислым калием, он получил белую свинцовую соль и желтый раствор, содержащий калиевую соль **A** неизвестной тогда кислоты [реакция 1]. Этот раствор давал красный осадок при добавлении к нему раствора хлорной ртути [2] и желтый осадок – при добавлении раствора уксуснокислого свинца [3]. Он заметил также, что при прибавлении солянокислого раствора хлористого олова этот желтый раствор становится зеленым [4]. Тогда он взял новую порцию растертого минерала и обработал ее соляной кислотой. Отфильтровав выпавший белый осадок [5], он выпарил оставшийся ярко-оранжевый раствор, получив красные кристаллы бинарного вещества **B** [6]. Смешав эти кристаллы с углем, он поместил их в графитовый тигель и сильно нагрел. По окончании нагревания тигель оказался заполненным сеткой серых сросшихся опилок неизвестного ранее металла **X** [7], весивших приблизительно в 2 раза меньше, чем исходные красные кристаллы.

В настоящее время известно, что атом элемента **X** имеет 6 неспаренных электронов в основном состоянии. Несмотря на это, во многих своих соединениях **X** имеет степень окисления +3. Если растворить желтую соль **A** в соляной кислоте, то образуется оранжевый раствор соли **C** [8], который становится фиолетовым при пропускании через него сернистого газа [9]. Аккуратное испарение полученного раствора на вакуумном испарителе без нагревания приводит к выделению из раствора фиолетовых кристаллов комплексной соли **D**. Фиолетовые растворы соли **D** при нагревании меняют свой цвет на голубовато-зеленый [10], после чего из таких растворов можно выделить сине-зеленую комплексную соль **E**. Если к сине-зеленому раствору соли **E** добавить соляной кислоты, то раствор становится темно-зеленым [11], а при испарении такого раствора из него выделяются кристаллы комплексной соли **F**. По результатам химического анализа комплексные соединения **D**, **E** и **F** являются изомерами, каждое из них содержит по 19,5 масс. % металла **X** и по 40,0 масс. % хлора.

**3.1.** Установите элемент **X**, напишите формулы и названия веществ **A-C**, а также уравнения реакций **[1-9]**. Известно, что реакция **[9]** – окислительно-восстановительная.

**3.1.** Судя по условию, крокоит является свинцовой солью некой кислоты, в состав которой входит неизвестный металл в высокой степени окисления. Ключом к решению задачи служит желтая и красная окраска солей этой кислоты, переходящая в зеленую в реакции с восстановителем – хлористым оловом. Оба этих цвета весьма характерны для соединений хрома в степенях окисления +6 и +3. Таким образом, искомым металл **X** – **хром**, минерал – **хромат свинца**, а вещество **A** – **хромат калия**,  $K_2CrO_4$ . Красные кристаллы бинарного вещества **B**, остающиеся после отделения хлористого свинца и испарения солянокислого раствора, являются **оксидом хрома(VI)**,  $CrO_3$  (бинарное соединение, масса которого примерно вдвое превышает массу содержащегося в нем хрома (100:52)). Гексахлорида хром не образует, да он и не подходит (265:52). На хром же наводят и 6 неспаренных электронов в основном состоянии, и характерная степень окисления +3, и гамма окрасок соединений. Соль **C**, образующая оранжевый раствор при растворении хромата калия в кислотах, –  $K_2Cr_2O_7$ , **дихромат калия**.

Уравнения реакций: **[1]**  $PbCrO_{4(mб)} + K_2CO_{3(p-p)} \rightarrow PbCO_{3(mб)} \downarrow + K_2CrO_{4(p-p)}$ ;

**[2]**  $K_2CrO_4 + HgCl_2 \rightarrow HgCrO_{4(красн)} \downarrow + 2KCl$ ; **[3]**  $K_2CrO_4 + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbCrO_{4(желт)} \downarrow + 2CH_3COOK$ ;

**[4]**  $2K_2CrO_4 + 3SnCl_2 + 16HCl \rightarrow 2CrCl_{3(зел)} + 4KCl + 3SnCl_4 (H_2SnCl_6) + 8H_2O$ ;

**[5]**  $2PbCrO_{4(mб)} + 4HCl_{(p-p)} \rightarrow 2PbCl_{2(mб)} \downarrow + H_2O + H_2Cr_2O_{7(p-p)} (H_2CrO_4 - \text{минус } 0,5 \text{ б.})$ ;

**[6]**  $H_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} 2CrO_{3(кр)} \downarrow + H_2O \uparrow$ ; **[7]**  $CrO_3 + 3C \xrightarrow{t} Cr + 3CO \uparrow (CO_2 - \text{минус } 0,5 \text{ б.})$ ;

**[8]**  $2K_2CrO_4 + 2HCl \rightarrow 2KCl + K_2Cr_2O_{7(p-p)} + 8H_2O$ ;

**[9]**  $2K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + 2HCl \rightarrow 2K_2SO_{4(p-p)} + 4CrCl_{3(p-p)} + 12HCl + 8H_2O$ ;

**3.1.** За элемент **X** – 2 б., за формулы и названия веществ **A-C** по 1 б., за уравнения реакций **[1-9]** по 1 б.  $2+(1+1)*3+1*9 = 17$  баллов.

**3.2.** Напишите электронные конфигурации атома металла **X** и катиона  $X^{3+}$ . Какие валентные орбитали принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в комплексных катионах  $X^{3+}$ ? Укажите координационное число центрального атома, тип гибридизации валентных атомных орбиталей и геометрию комплексных частиц, образуемых катионом  $X^{3+}$ .

**3.2.** Электронные конфигурации: **Cr**:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ;  $Cr^{3+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ . Катион  $Cr^{3+}$  имеет две свободные **3d**-, одну **4s**- и три **4p**-орбитали, которые он предоставляет для 6 электронных пар лигандов (**KЧ** = 6), при этом осуществляется  $d^2sp^3$ -гибридизация. Геометрия комплексных частиц – **октаэдр**.

**3.2.** За электронные конфигурации атома металла **X** и катиона  $X^{3+}$  по 1 б. За валентные орбитали по 1 б. За координационное число ц.а., тип гибридизации и геометрию по 1 б.  $1*2+1*3+1*3 = 8$  баллов.

**3.3.** Используя данные химического анализа, установите общую формулу комплексных соединений **D**, **E** и **F**. Напишите их координационные формулы, если известно, что при взаимодействии одинаковых навесок этих солей с раствором нитрата серебра **[12]** массы образовавшихся осадков соотносятся как 3:2:1 соответственно. Напишите уравнения реакций **[10]** – **[12]** в сокращенном ионном виде, назовите соединения **E** – **F**.

**3.3.** Из данных химического анализа отношение  $Cr:Cl = 19,5/52 : 40/35,5 = 0,375 : 1,128 = 1 : 3$ , что хорошо согласуется с устойчивостью степени окисления +3. Из данных по осаждению хлорида серебра следует, что в комплексном соединении **D** весь хлорид-ион находится во внешней сфере, значит, его внутренняя сфера содержит 6 других лигандов. Молярная масса **D** (и других изомеров) составляет  $52:0,195 \approx 266,7$  г/моль, что на  $266,7 - 52 - 3*35,5 = 108,2$  г/моль превышает массу  $CrCl_3$ . Эта величина соответствует ( $108,2/6 = 18,0$  г/моль) массе 6 молекул воды, следовательно, общая формула комплексных соединений **D**, **E** и **F**  $CrCl_3*6H_2O$ .

Координационные формулы и названия: **D** –  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  – хлорид гексааквахрома(III),

**E** –  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2*H_2O$  – моногидрат хлорида хлоропентааквахрома(III), **F** –  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl*2H_2O$  – дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III).

Уравнения реакций **[10]**  $[Cr(H_2O)_6] + Cl^- = [Cr(H_2O)_5Cl] + H_2O$ ;

**[11]**  $[Cr(H_2O)_5Cl] + Cl^- = [Cr(H_2O)_4Cl_2] + H_2O$ ; **[12]**  $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ .

**3.3.** За общую формулу 1 б., за координационные формулы **D-F** по 1 б., за названия **E-F** по 1 б., за уравнения реакций **[10]** – **[12]** по 1 б.  $1+1*3+1*2+1*3 = 9$  баллов.

**3.4.** Как называется тип изомерии, проявившийся в комплексных соединениях **D**, **E** и **F**? Напишите координационную формулу соединения **G**, являющегося изомером того же типа.

**3.4.** Тип изомерии, проявившийся в комплексных соединениях **D** – **F** называется гидратная (сольватная) изомерия. Возможные их изомеры того же типа имеют общую формулу  $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ .

**3.4.** За тип изомерии 1 б., за формулу **G** 1 б.

$1+1 = 2$  балла.

3.5. Для соединений **F** и **G** возможно проявление еще одного типа изомерии. Назовите этот тип изомерии, поясните, чем будут отличаться друг от друга изомеры соединений **F** и **G**, приведите названия соответствующих изомеров.

3.5. Еще один тип изомерии, возможный для соединений **F** и **G**, это геометрическая изомерия. Изомеры будут отличаться значениями валентных углов  $H_2O-Cr-OH_2$ . У цис-изомера **F** (дигидрат хлорида цис-дихлоротетрааквахрома(III)) это значение составляет  $90^\circ$ , а у транс-изомера (дигидрат хлорида транс-дихлоротетрааквахрома(III))  $180^\circ$ . Для граневого (возможные варианты приставки «гран-, фас- или фац-») изомера **G** (тригидрат гран-трихлоротриаквахрома(III)) значения всех углов  $H_2O-Cr-OH_2$  составляют  $90^\circ$ , а для осевого (возможные варианты приставки «ос-, мер- или мер-») изомера (тригидрат ос-трихлоротриаквахрома(III)) один такой угол равен  $180^\circ$ , а два других – по  $90^\circ$ .

3.5. За название типа изомерии 1 б., за отличия в углах по 1 б. (можно не описывать, а изобразить), за названия веществ **F** и **G** по 1 б.  
1+1\*2+1\*2 = 5 баллов.

3.6. Оцените молярную электропроводность  $\mu$  ( $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ ) комплексных соединений **D** – **G** при  $C = 10^{-3}$  моль/л, используя данные приведенной таблицы. Поясните свой ответ с помощью уравнений реакций электролитической диссоциации этих солей [13] – [16].

3.6. [13]  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ ,  $\mu \approx 400 Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ .

[14]  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 2Cl^- + H_2O$ ,  
 $\mu \approx 250 Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ .

[15]  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$ ,  
 $\mu \approx 100 Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ .

[16]  $[Cr(H_2O)_3Cl_3] \cdot 3H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_3Cl_3] + 3H_2O$ ,  
 $\mu \approx 0 Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ .

3.6. За молярную электропроводность **D** – **G** по 0,5 б., за уравнения реакций по 1 б.

0,5\*4+1\*4 = 6 баллов.

Тип соли	Число ионов	$\mu$ ( $C = 10^{-3}$ моль/л), $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$
$A^+B^-$	2	~100
$A^{2+}B_2^-$ ( $A_2^+B_2^-$ )	3	~250
$A^{3+}B_3^-$ ( $A_3^+B_3^-$ )	4	~400
$A^{4+}B_4^-$ ( $A_4^+B_4^-$ )	5	~500

Всего

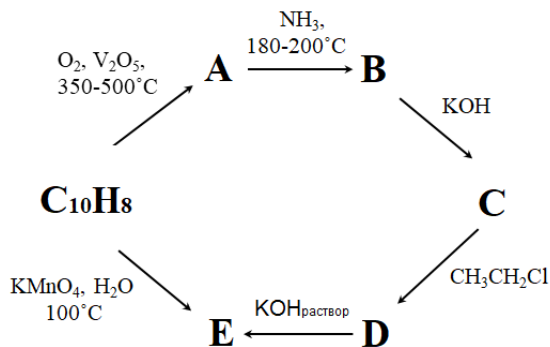
47 баллов

#### Задание 4. «Боремся с молью».

Представленное на схеме соединение  $C_{10}H_8$  – бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом. Известно, что это неполярное соединение относится к ароматическим углеводородам. Удивительно, но в природе существует вид термитов, выделяющих это вещество, чтобы защитить свои гнезда от муравьев, грибов и нематод. Человек широко использует это соединение и его производные в качестве средств для борьбы с молью. Это вещество является важнейшим сырьем химической промышленности, применяется для синтеза разнообразных производных, из которых потом получают широкий спектр красителей и взрывчатых веществ. Крупные монокристаллы этого соединения используют в качестве сцинтилляторов для регистрации ионизирующих излучений.

4.1. Изобразите структурные формулы исходного вещества  $C_{10}H_8$ , соединений **A**–**E** и других органических веществ, образующихся на каждой стадии превращений. Назовите все эти вещества.

4.1. Структурные формулы и названия веществ (могут быть просто в уравнениях):



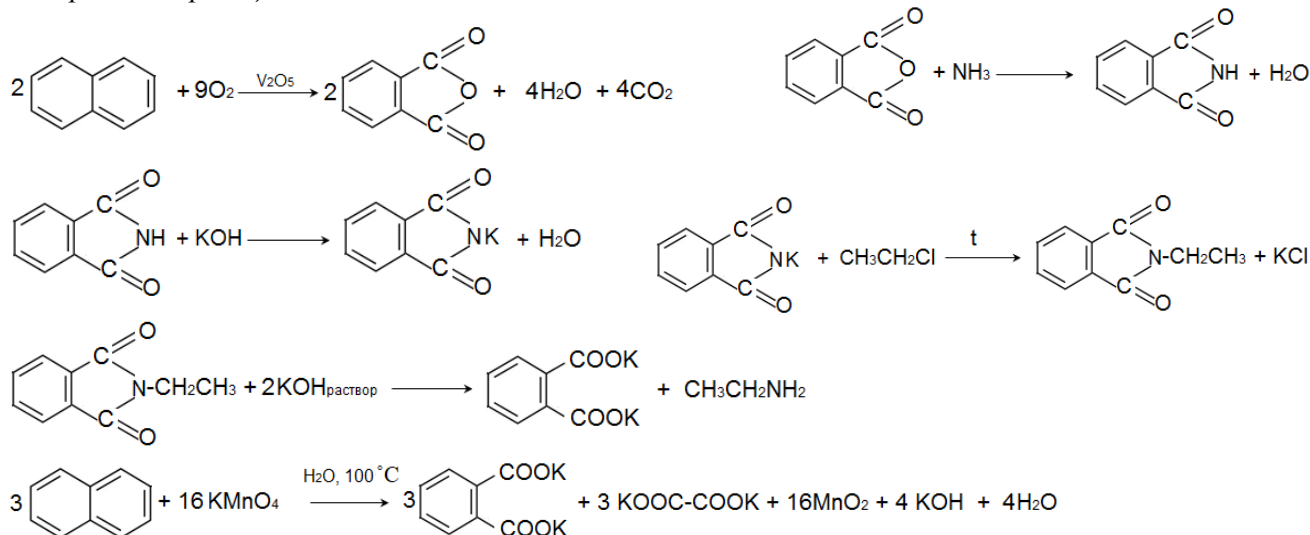
$C_{10}H_8$		Нафталин	<b>C</b>		Фталимид калия
<b>A</b>		Фталевый ангидрид	<b>D</b>		N-этилфталимид
<b>B</b>		Фталимид	<b>E</b>		Фталат калия
		$CH_3CH_2NH_2$	Этиламин	$KOOC-COOK$	Оксалат калия

4.1. За структурные формулы по 1 б., за названия по 1 б.

1\*8+1\*8 = 16 баллов.

4.2. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить эти превращения.

4.2. Уравнения реакций:



4.2. За уравнения реакций по 2 б. (неверные или нет коэффициентов -1 б., нет одного продукта 0 б.)  
2\*6 = 12 баллов.

Всего

28 баллов

### Задание 5. «Емкости на складе».

При инвентаризации склада химических реактивов были обнаружены 6 больших немаркированных емкостей. Рабочая документация позволила установить, что в емкостях находятся водные растворы следующих органических веществ: «Ацетон», «Глюкоза», «Метилкарбинол», «Карболовая кислота», «Щавелевая кислота», «Этиленгликоль».

5.1. Изобразите структурные формулы веществ, растворы которых были обнаружены на складе.

5.1. Структурные формулы:

Ацетон ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), Глюкоза ( $\text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ ), Метилкарбинол ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), Карболовая кислота ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), Щавелевая кислота ( $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ), Этиленгликоль ( $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ).

5.1. За структурные формулы по 1 б.

1\*6 = 6 баллов

В Вашем распоряжении имеются следующие реактивы и оборудование: водные растворы NaOH, FeCl<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub> (в р-ре KI), медная проволока, спиртовка, спички, штатив с пробирками.

5.2. Исходя из этих реактивов и оборудования, предложите план (последовательность действий) качественного анализа, который позволит Вам однозначно идентифицировать содержимое каждой из емкостей. Устанавливать состав раствора только по запаху нельзя, необходимо использовать качественные реакции.

**Рекомендация:** предлагаем Вам в качестве вспомогательного инструмента при решении задачи использовать таблицу, строки и столбцы которой отражают определяемые вещества и используемые Вами реагенты, а ячейки содержат информацию об отсутствии или наличии реакции и ее характерных признаках:

	Реагент 1	Реагент 2	...	...
Определяемое вещество 1				
Определяемое вещество 2				
...				

5.3. Напишите уравнения реакций, которые Вам необходимо провести, чтобы идентифицировать растворы, находящиеся в этих емкостях, и укажите аналитические эффекты, наблюдаемые в этих реакциях (выделение газа, изменение цвета, образование/растворение осадка и т.д.).

5.2-5.3. Оптимизация плана определения соединений, находящихся в емкостях на складе.

1. Для определения всех веществ потребуется приготовление дополнительных реактивов.

1.1. Добавим небольшой избыток раствора щелочи к раствору CuSO<sub>4</sub>:

(1)  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  – выпадает объемный аморфный осадок синего цвета.

1.2. Нагреем медную проволоку в пламени спиртовки:

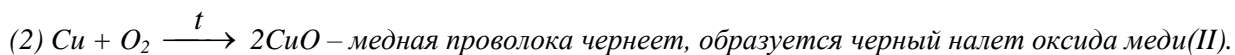
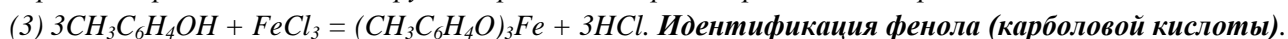


Таблица (эффекты, наблюдаемые при взаимодействии растворов с реактивами):

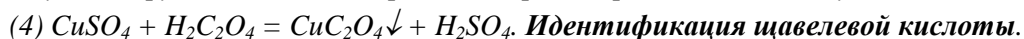
	$\text{FeCl}_3$	$\text{CuSO}_4$	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{NaOH}$	$\text{CuO}, t, ^\circ\text{C}$	$\text{I}_2$ (в р-ре KI) + NaOH
	1	2	3	4	5
«Ацетон»	—	—	—	—	желтый осадок $\text{CHI}_3$
«Глюкоза»	—	—	1. синий р-р 2. красный осадок при $t, ^\circ\text{C}$	черный налет становится розовым	обесцвечивание раствора
«Метилкарбинол»	—	—	—	черный налет становится розовым	желтый осадок $\text{CHI}_3$
«Карболовая кислота»	фиолетовое окрашивание	—	—	—	—
«Щавелевая кислота»	—	бирюзовый осадок	исходный синий осадок превращается в бирюзовый	—	—
«Этиленгликоль»	—	—	синий р-р	черный налет становится розовым	—

2. В чистые пробирки берем пробу раствора из очередной емкости.

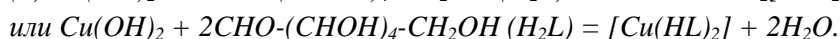
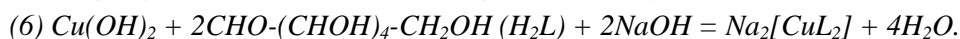
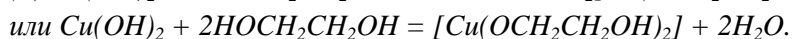
2.1. Первый шаг: к пробам анализируемых соединений добавим раствор  $\text{FeCl}_3$ . По фиолетовой окраске определим фенол. Ни один из других определяемых растворов такого окрашивания не дает.



2.2. Второй шаг: к пробам оставшихся соединений добавим раствор  $\text{CuSO}_4$ . По образованию осадка определим щавелевую кислоту. Цвет осадка бирюзовый (принимаются варианты бело-синий, зелено-голубой). Другие соединения в реакцию с раствором  $\text{CuSO}_4$  не вступают.



2.3. Третий шаг: к пробам оставшихся соединений добавим приготовленный реактив  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в щелочной среде. По растворению синего осадка гидроксида меди(II) и образованию (темно-)синих прозрачных растворов в двух пробирках достоверно определим этиленгликоль и глюкозу (качественная реакция на многоатомные спирты). Другие оставшиеся соединения в реакцию с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в растворе NaOH не вступают.



Чтобы обеспечить надежную идентификацию соединений пробирки с образовавшимися (темно-)синими растворами нагреем на спиртовке. В пробирке с этиленгликолем видимых изменений нет.

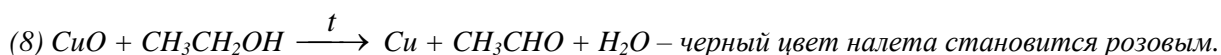
**Идентификация этиленгликоля.**

В пробирке с глюкозой при нагревании происходит восстановление  $\text{Cu}(\text{II})$  с превращением синего осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в желтый осадок  $\text{CuOH}$ , далее переходящий в красный осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



**Идентификация глюкозы.**

2.4. Четвертый шаг. Ацетон от метилкарбинола (этанола) отличим по реакции с  $\text{CuO}$ . Нагреем почерневшую медную проволоку и внесем в пробирки с оставшимися двумя соединениями.



принимается также уравнение вида  $2\text{CuO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{t} \text{Cu}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ .

В пробирке с ацетоном видимых изменений нет. **Идентификация метилкарбинола (этанола).**

Ацетон может быть определен методом исключения. **Идентификация ацетона.**

**Примечание:** Как можно заметить, задача может быть успешно решена и без использования реагента 5:  $\text{I}_2$  (в р-ре  $\text{KI}$ ) +  $\text{NaOH}$  (ацетон определен методом исключения). Тем не менее, есть и другие варианты определения веществ в емкостях, требующие проведения большего числа качественных реакций (менее оптимальные).

3. Отметим, какие еще реакции могут быть использованы для решения поставленной задачи.

3.1. Проба с реактивом  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в щелочной среде. В пробирке со щавелевой кислотой аморфный синий осадок уменьшается в объеме и переходит в бирюзовый (принимаются варианты бело-синий, зелено-голубой).

(9)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CuC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  – один осадок переходит в другой (меняет цвет).

3.2. Отношение к действию реактива  $\text{I}_2 + \text{NaOH}$ . Ацетон и этанол дают галоформную реакцию с иодом в щелочной среде. Признаком реакции является желтый осадок иодоформа. Глюкоза при действии иода в щелочи окисляется в соль глюконовой кислоты, иодная вода при этом обесцвечивается, но образования осадка не происходит:

(10)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{I}_2 + 6\text{NaOH} = \text{HCOONa} + \text{CHI}_3\downarrow + 5\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$ .

(11)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CHI}_3\downarrow + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

(12)  $\text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}_2 + 3\text{NaOH} = \text{COONa}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

5.2. За оптимальную последовательность действий по 1 б. за каждое определяемое вещество. Если план по этому веществу не оптимальный, но позволяет определить это вещество, то 0,5 б. за план по этому веществу.  
 $1*6 = 6$  баллов

5.3. За уравнения реакций 1 и 2 (дополнительные реактивы) по 1 б. За набор уравнений реакций, позволяющих определить конкретное вещество, в сумме 1 б. За признаки всех этих реакций для одного вещества в сумме 1 б. Если вещество определяется посредством трех реакций, то ставится 1 б. в сумме за все три реакции и 1 б. в сумме за признаки всех трех реакций. Если вещество определено методом исключения (и это верное определение, а не ошибочное), то за это определение также ставится  $1+1 = 2$  балла, несмотря на то, что формально отсутствуют уравнения реакций и их признаки  
 $1*2+(1+1)*6 = 14$  баллов

5.4. По какой причине водный и спиртовый растворы иода обычно готовят не в чистых растворителях, а в растворе  $\text{KI}$ ? Поясните свой ответ уравнениями реакций.

5.4. Иод плохо растворим в полярных растворителях, но его растворимость многократно возрастает в растворе  $\text{KI}$  за счет образования полииодид-ионов:  $n\text{I}_2 + \text{KI} = \text{KI}_{2n+1}$  (для полного балла достаточно  $\text{KI}_3$ ). На окислительные свойства иода его перевод в форму полииодид-ионов практически не влияет, и именно такие растворы называют «иодной водой» или «спиртовым раствором иода», соответственно.

5.4. За указание на низкую растворимость иода в этих растворителях 0,5 б., за указание на то, что в растворе  $\text{KI}$  растворимость значительно больше 0,5 б., за уравнение реакции 1 б.  $0,5*2+1 = 2$  балла.

Всего

28 баллов

**ИТОГО**

156 баллов