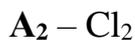
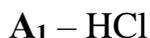


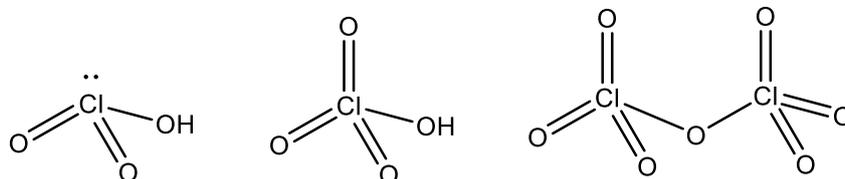
11 класс

Задача 1. Цепочка превращений

1. Формулы веществ A₁–A₁₄:



2. Структурные формулы молекул A₁₀, A₁₃ и A₁₄:



3. Для определения состава газовых смесей следует рассчитать молярную массу для каждого из случаев:

$$M_1 = \frac{mRT}{PV} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0,812 \times 8,314 \times 673}{1,04 \times 101,325} = 43,12 \text{ г/моль}$$

$$M_2 = \frac{mRT}{PV} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0,896 \times 8,314 \times 673}{1,04 \times 101,325} = 47,58 \text{ г/моль}$$

Из найденных молярных масс ясно, что один из компонентов смесей имеет молярную массу меньше 43 г/моль. С учетом того, что смеси получаются при разложении оксолей (что ясно из того, что обсуждаемый в задаче элемент образует оксиды не во всех степенях окисления и упоминается разложение двух солей), то единственный подходящий вариант – это кислород, O₂.

Тогда второй компонент газовых смесей имеет молярную массу более 48 г/моль. Этот компонент одинаков для обеих смесей. Кроме того, т.к. смеси получаются при разложении солей, то соотношения между компонентами должны выражаться небольшими целыми числами. Обозначив молярную массу второго компонента как $M(X)$, а коэффициенты для компонентов как a, b, c и d (для первого (кислород) и второго компонентов в двух смесях) можно выразить молярные массы смесей:

$$M_1 = \frac{aM(O_2) + bM(X)}{a + b}$$

$$M_2 = \frac{cM(O_2) + dM(X)}{c + d}$$

Из обоих представленных уравнений можно выразить $M(X)$:

$$M(X) = \frac{(a + b)M_1 - aM(O_2)}{b} = \frac{43,12(a + b) - 32a}{b}$$

$$M(X) = \frac{(c + d)M_2 - cM(O_2)}{d} = \frac{47,58(c + d) - 32c}{d}$$

Составим таблицу для небольших целых a, b, c и d и получающихся для них молярных масс:

a	b	$M(X)$, г/моль	c	d	$M(X)$, г/моль
1	1	54,24	1	1	63,16
1	2	48,68	1	2	55,37
1	3	46,83	1	3	52,77
2	1	65,36	2	1	78,74
3	1	76,48	3	1	94,32
2	3	50,53	2	3	57,97
2	5	47,57	2	5	53,81
3	2	59,80	3	2	70,95
5	2	70,92	5	2	86,53

Как видно из таблицы, единственное совпадение – 70,9 г/моль, что хорошо соответствует молярной массе хлора, Cl_2 .

Таким образом, первая смесь состоит из двух частей хлора и пяти частей кислорода, а вторая – из двух частей хлора и трех частей кислорода. В пересчете на мольные проценты получаются следующие значения для первой смеси: 28,6% Cl_2 и 71,4% O_2 , для второй смеси: 40% Cl_2 и 60% O_2 .

Исходя из состава газовых смесей наиболее вероятно, что после прокаливания в твердом остатке остаются оксиды. Исходя из соотношения компонентов в газовых смесях можно сделать вывод, что соль A_{15} – хлорат, а соль A_{16} – хлорит.

Тогда эквивалентные массы металлов можно выразить из потерь массы при прокаливании:

$$M_3(M_1) = \frac{M(\text{Cl}) + 2,5M(\text{O})}{0,7892} - M(\text{Cl}) - 3M(\text{O}) = 12,15 \text{ г/моль}$$

$$M_3(M_2) = \frac{M(\text{Cl}) + 1,5M(\text{O})}{0,4368} - M(\text{Cl}) - 2M(\text{O}) = 68,65 \text{ г/моль}$$

Для первого металла при валентности равной двум получаем 24,30 г/моль, что соответствует магнию. Отсюда $A_{15} - \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$. Для второго металла разумный ответ (137,30 г/моль) получается также при валентности равной двум. Таким образом, $A_{16} - \text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$.

4. Исходя из результатов двух описанных в задаче экспериментов, не существуют оксиды Cl_2O_3 и Cl_2O_5 .

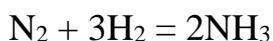
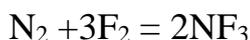
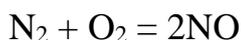
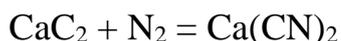
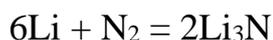
Система оценивания:

1. Формулы веществ A_1 - A_{14} – **14 баллов** (по **1 баллу** за формулу вещества).
2. Структурные формулы молекул A_{10} , A_{13} и A_{14} – **3 балла** (по **1 баллу** за формулу, пространственное строение не учитывается).
3. Ответ на третий вопрос – **7 баллов** (по **2 балла** за состав газовых смесей и по **1,5 балла** за состав соединений A_{15} и A_{16} , подтвержденные расчетом; если состав газовых смесей не определен или определен неверно, но правильно найдены молярные массы смесей – по **0,5 балла** за массу)
4. Формулы оксидов, соответствующие данным задачи – **1 балл** (по **0,5 балла** за формулу несуществующего оксида).

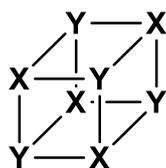
ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Фиксация азота

1. Уравнения упомянутых в задаче реакций:



2. Структура кубического кластера:



3. Исходя из структуры, состав кластера должен соответствовать стехиометрии X_4Y_4 , т.е. соотношение элементов в нем 1:1. Из минералов, образованных бинарными веществами, большое промышленное значение имеют оксидные и сульфидные руды. Исходя из этого предположения, можно рассчитать атомные массы второго элемента (с учетом того, что в условии задачи не сказано, к какому из элементов относится приведенная массовая доля):

$$M = \frac{32,07}{0,3647} - 32,07 = 55,94 \text{ г/моль}$$

$$M = \frac{32,07}{1 - 0,3647} - 32,07 = 18,41 \text{ г/моль}$$

$$M = \frac{16,00}{0,3647} - 16,00 = 27,87 \text{ г/моль}$$

$$M = \frac{16,00}{1 - 0,3647} - 16,00 = 9,18 \text{ г/моль}$$

Из всех рассчитанных молярных масс наиболее хорошее согласие получается в первом случае, где атомная масса соответствует железу. Тогда формула кластера – Fe_4S_4 . Имеющий в промышленности очень большое значение минерал такого же качественного состава – это пирит FeS_2 (производство серной кислоты, а также железа и его сплавов).

Исходя из рассчитанных атомных масс, в третьем и четвертом случае можно предположить оксиды кремния и бериллия (SiO и BeO), однако соответствие рассчитанных атомных масс табличным значениям в этих случаях гораздо хуже. Несмотря на то, что минералы с таким же качественным составом (по крайней мере, в случае кремния) имеют промышленное значение, такие варианты не подходят, т.к. они не соответствуют кубическому кластеру (кремний и бериллий не образуют такого типа кластеров).

4. Металл-комплексообразователь, связанный с Россией – это рутений. Азот содержится в исходном катионе K_1 , откуда можно сделать вывод, что в этом катионе часть лигандов – это молекулы аммиака (нитрогруппы, даже если их шесть, не подходят с учетом содержания азота и атомного веса рутения). Тогда массовую долю азота можно выразить как:

$$\omega(N) = \frac{n \times M(N)}{M(Ru) + n \times M(NH_3) + m \times M(L)}$$

где n – число молекул аммиака в координационной сфере, m – число других лигандов с их молярной массой $M(L)$, причем, наиболее вероятно, что общее число лигандов равно 6. Выражение можно преобразовать:

$$m \times M(L) = \frac{n \times M(N)}{\omega(N)} - M(\text{Ru}) - n \times M(\text{NH}_3) = \frac{14,01n}{0,3426} - 101,07 - 17,03n$$

Откуда перебором значений n можно получить массу, приходящуюся на другие лиганды:

n	1	2	3	4	5	6
$m \cdot M(L)$	-77.21	-53.34	-29.48	-5.62	18.25	42.11

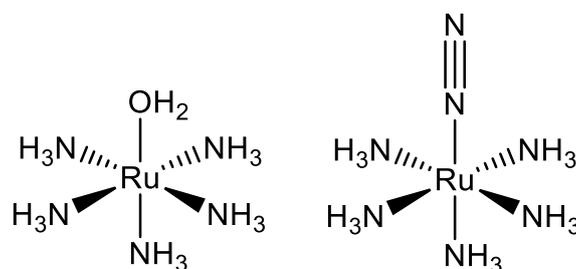
Из представленных результатов расчетов видно, что единственное разумное значение получается в случае пяти молекул аммиака в координационной сфере, причем на оставшийся лиганд приходится 18 г/моль, что соответствует молекуле воды. Таким образом, $\mathbf{K}_1 - [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

При переходе от катиона \mathbf{K}_1 к катиону \mathbf{K}_2 содержание азота увеличивается. Логично предположить, что происходит замещение одного из лигандов – воды. Это предположение легко проверить:

$$\omega(\text{N}) = \frac{7 \times M(\text{N})}{M(\text{Ru}) + 5 \times M(\text{NH}_3) + M(\text{N}_2)} = \frac{7 \times 14,01}{101,07 + 5 \times 17,03 + 28,01} = 0,4577$$

Полученное значение соответствует данным задачи. Значит, $\mathbf{K}_2 - [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$.

5. Структуры комплексных катионов \mathbf{K}_1 и \mathbf{K}_2 :



6. Исходя из массовых долей можно найти соотношение азота, фосфора и углерода:

$$n(\text{N}):n(\text{P}):n(\text{C}) = \frac{8,97}{14,01} : \frac{19,84}{30,97} : \frac{46,15}{12,01} = 0,64 : 0,64 : 3,84 = 1 : 1 : 6$$

Из соотношения углерода и фосфора и условия задачи можно заключить, что в качестве лиганда выступает триэтилфосфин $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

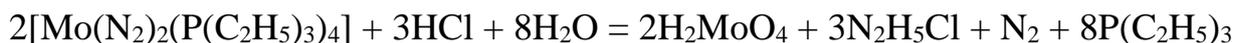
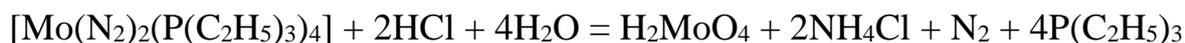
Молекула азота, как и триэтилфосфин, являются монодентатными лигандами. Кроме того, в задаче сказано, что комплекс октаэдрический, значит, общее число лигандов должно быть равно шести. Тогда получается, что комплекс \mathbf{K}_3

должен содержать две молекулы азота и четыре молекулы фосфина. На основе этого можно найти атомный вес комплексообразователя:

$$M = \frac{4 \times 30,97}{0,1984} - 4 \times 14,01 - 4 \times 30,97 - 24 \times 12,01 - 60 \times 1,01 = 95,63$$

Полученное значение соответствует молибдену. Таким образом, $K_3 - [Mo(N_2)_2(P(C_2H_5)_3)_4]$.

7. Уравнения реакций образования солей аммония и гидразония:



Система оценивания:

1. Уравнения шести реакций – **6 баллов** (по **1 баллу** за уравнение с правильными коэффициентами).

2. Структура кластера – **1,5 балла**.

3. Состав кластера – **2,5 балла** (если нет подтверждения расчетом, то **1 балл**; формула пирита и его применение не оцениваются).

4. Состав комплексных катионов – **5 баллов** (по **2,5 балла** за формулу, подтвержденную расчетом, если нет расчета – по **1 баллу**).

5. Структура комплексных катионов – **3 балла** (по **1,5 балла** за структуру).

6. Состав комплекса K_3 – **3 балла** (если приведена просто брутто-формула, то **2 балла**).

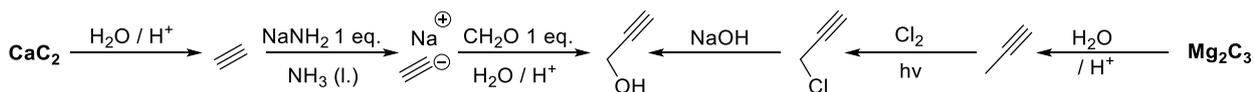
7. Уравнения реакций – **4 балла** (по **2 балла** за уравнение, оцениваются уравнения реакций, близкие к авторским; уравнения с выделением хлора или кислорода оцениваются в **0 баллов**).

ИТОГО: 25 баллов.

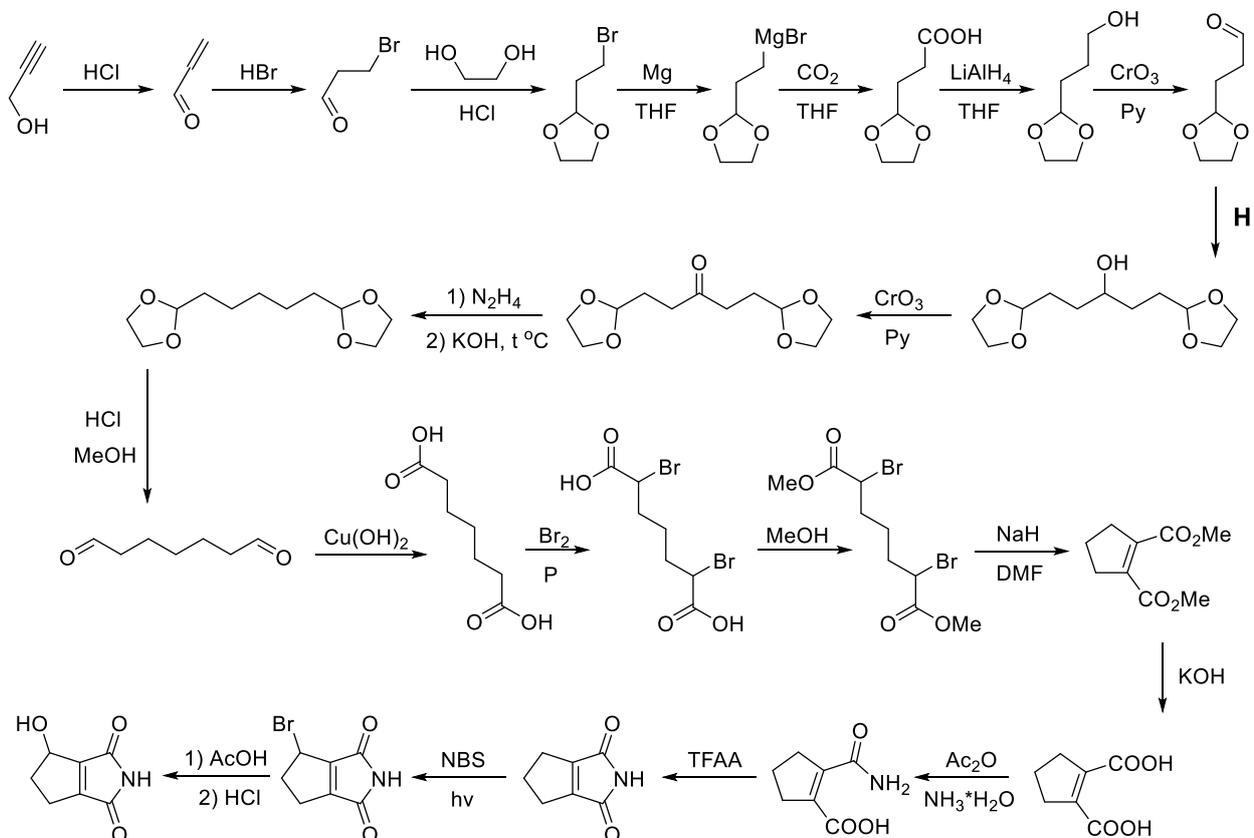
Задача 3. Тень прошлого

1. В условии задачи сказано, что Y и Z – карбиды металлов, гидролиз которых в водной среде приводит к образованию соединений, содержащих тройную связь. Логично предположить, что один из них – это карбид кальция. Действительно, если проверить для соединения Y , то $M(Y) = 40 + 12 + 12 = 64$, $\omega(C) = 24 / 64 = 37,50\%$. Реакции же приводят нас к соединению X , которое является пропаргиловым спиртом. Если пойти от X к Z , то легко установить, что C – пропин, следовательно, Z – карбид, который содержит три атома углерода. Нетрудно рассчитать молярную массу, приходящуюся на атомы металла: $M = 36 / 0,4286 - 36 = 48$ г/моль. Подходят титан и два атома магния, карбид титана имеет другое соотношение атомов, значит, Z – пропенд магния (Mg_2C_3).

2. Расшифрованная цепочка превращений:



Вторая часть:



Примечание: Все реакции с реактивом Гриньяра подразумевают стадию гидролиза, поэтому в зачет идут равноценно как магнийорганические продукты реакций, так и продукты гидролиза. То же самое касается и других реакций, в частности: восстановление алюмогидридом лития, щелочной гидролиз сложных эфиров.

Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **3 балла** (по **1 баллу** за формулы веществ **X**, **Y** и **Z** с расчетами).

2. Ответ на второй вопрос – **22 балла** (по **1 баллу** за верно определенные структуры **A-V** при наличии написанных реакций).

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Быстрее, выше, сильнее!

1. Рассчитаем предэкспоненциальный множитель реакции:

$$A = \frac{k}{e^{\frac{-E_A}{RT}}} = ke^{\frac{E_A}{RT}} = 2.12 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{68500}{8.314 \cdot 298}} = \mathbf{2.16 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}}$$

2. Выразим отношение констант скорости при двух температурах:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-E_A}{RT_2}}}{Ae^{\frac{-E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A}{RT_2}} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$T_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{298} - \frac{8.314}{68500} \ln 2 \right)^{-1} = 305.7 \text{ К}$$

Значит, температуру надо увеличить от 298 К на **7,7 К**.

3. Поскольку температура в степени находится в знаменателе, при очень высоких температурах показатель степени стремится к нулю, а значит,

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} Ae^0 = A$$

Найдем температуру, при которой $k = 0.95A$:

$$0.95A = Ae^{\frac{-E_A}{RT}}$$

$$\ln 0.95 = -\frac{E_A}{RT}$$

$$T = -\frac{E_A}{R \ln 0.95} = -\frac{68500}{8.314 \cdot \ln 0.95} = \mathbf{1.61 \cdot 10^5 \text{ К}}$$

Как видим, действительно, максимально возможных и близких к ним значений константы скорости достичь довольно непросто.

4. Ускоренный рост соответствует положительной второй производной константы скорости по температуре, а замедленный – отрицательной, поэтому необходимо решить уравнение:

$$\frac{d^2k}{dT^2} = 0.$$

Найдем первую и вторую производную:

$$\frac{dk}{dT} = \left(A e^{-\frac{E_A}{RT}} \right)' = A \frac{E_A}{RT^2} e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

А затем вторую производную как производную произведения двух функций:

$$\frac{d^2k}{dT^2} = \left(A \frac{E_A}{RT^2} e^{-\frac{E_A}{RT}} \right)' = A \left(\frac{E_A}{RT^2} \right)' e^{-\frac{E_A}{RT}} + A \frac{E_A}{RT^2} \left(e^{-\frac{E_A}{RT}} \right)' = -A \frac{2E_A}{RT^3} e^{-\frac{E_A}{RT}} + A \frac{E_A}{RT^2} \cdot \frac{E_A}{RT^2} e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

И приравняем вторую производную нулю (учтем, что экспонента ни при каких T не равно нулю):

$$-A \frac{2E_A}{RT^3} e^{-\frac{E_A}{RT}} + A \frac{E_A^2}{R^2 T^4} e^{-\frac{E_A}{RT}} = 0$$

$$A \frac{E_A^2}{R^2 T^4} e^{-\frac{E_A}{RT}} = A \frac{2E_A}{RT^3} e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\frac{E_A}{RT} = 2$$

$$T = \frac{E_A}{2R} = \frac{68500}{2 \cdot 8.314} = 4120 \text{ К}.$$

Система оценивания:

1. Значение A – 3 балла, единица измерения – 1 балл. Всего 4 балла.
2. Увеличение температуры – 4 балла.
3. Предельное значение – 4 балла, температура – 4 балла. Всего 8 баллов.
4. Выражение для первой производной – 3 балла, второй производной – 3 балла, температура – 3 балла. Всего 9 баллов.

ИТОГО: 25 баллов.