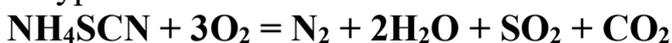


11 класс

Задание 1.

1. Ионное строение указывает на присутствие NH_4^+ в его составе, значит формула вещества А – NH_4SCN (0.5 балла) – роданид (или тиоцианат) аммония. (0.5 балла)

2. Вещество сгорает в избытке кислорода с образованием SO_2 , H_2O , CO_2 и N_2 по уравнению:



Оксид фосфора поглощает воду: $\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{HPO}_3$ либо $3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{H}_3\text{PO}_4$.

Оксид марганца поглощает газ-восстановитель (SO_2):



Гидроксид калия поглощает углекислый газ:

$\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (поскольку KOH в избытке, образование кислой соли невозможно).

(По 1 баллу за каждое верное уравнение, всего 4 балла).

3. Определим количество поглощенного CO_2 : $n = 8.8/44 = 0.2$ моль, по уравнению реакции сгорания выделилось столько же SO_2 и вдвое больше воды.

Значит $\Delta m_1 = 18 \cdot 2 \cdot 0.2 = 7.2$ г (1 балл), $\Delta m_2 = 64 \cdot 0.2 = 12.8$ г (1 балл).

По уравнению количество кислорода в три раза больше количества CO_2 , значит объём израсходованного кислорода: $V_1 = 22.4 \cdot 3 \cdot 0.2 = 13.44$ л. Но часть кислорода осталась в смеси с азотом в составе не поглотившихся 5 л.

Количество азота равно количеству CO_2 , значит его объём $V = 22.4 \cdot 0.2 = 4.48$ л, следовательно, на непрореагировавший кислород приходится $V_2 = 5 - 4.48 = 0.52$ л. Откуда начальный объём кислорода: $V(\text{O}_2) = 13.44 + 0.52 = 13.96$ л (2 балла).

4. По закону Гесса:

$$Q = n \cdot (Q_c(\text{S}) + Q_c(\text{C}) + 2 \cdot Q_c(\text{H}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}))$$

$$Q = 0.2 \cdot (32 \cdot 9.28 + 12 \cdot 32.75 + 2 \cdot 2 \cdot 143 - 82) = 236 \text{ кДж (2 балла).}$$

Всего максимум 11 баллов.

Задание 2.

Очевидно, что X – металл, образующий при растворении в соляной кислоты и при прямой реакции с хлором хлориды в разных степенях окисления. Обозначив эти хлориды как XCl_m и XCl_n , выразим массовую долю хлора в каждом из соединений и поделим одно выражение на другое:

$$\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_n) = \frac{35.5n}{X + 35.5n}, \quad \omega(\text{Cl в } \text{XCl}_m) = \frac{35.5m}{X + 35.5m}$$

$$\frac{\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_n)}{\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_m)} = 1.172 = \frac{(X + 35.5m) \cdot n}{(X + 35.5n) \cdot m}$$

Откуда $X = 6.106nm/(n-1.172m)$

Очевидно, что n больше m . Переберём различные варианты:

$n = 2, m = 1, X = 14.7$

$n = 3, m = 1, X = 10.0$

Дальнейшее увеличение n при $m = 1$ не даёт результата.

$n = 3, m = 2, X = 55.85$, что соответствует железу

Остальные значения n и m не дают разумных вариантов. Итак, **X – железо Fe (1 балл).**

Тогда **A – FeCl₂ (1 балл), B – FeCl₃ (1 балл).**

Широко известные качественные реакции – взаимодействие ионов железа с соответствующими кровяными солями. Тогда **C – K₃[Fe(CN)₆] (1 балл), D – K₄[Fe(CN)₆] (1 балл), E – KFe[Fe(CN)₆] или Fe₄[Fe(CN)₆]₃ (1 балл).**

Высший стабильный оксид железа – **F – Fe₂O₃ (1 балл).** При его восстановлении можно получить **G – Fe₃O₄ (1 балл) и H – FeO (1 балл).**

Взаимодействие железа с угарным газом ведёт к образованию карбонила **J – Fe(CO)₅ (1 балл).**

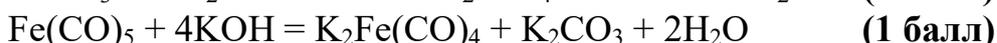
При взаимодействии карбонила железа с гидроксидом калия образуется соединение **K – K₂Fe(CO)₄ (1 балл).** Состав этого соединения можно установить, исходя из массовой доли железа. В расчёте на один атом железа молярная масса вещества равна $M = 55.85/0.2272 = 245.8$ г/моль, а остаток после вычитания железа имеет массу 190 г/моль. Поочерёдное вычитание 28 (CO) в остатке даёт 78, что соответствует двум атомам калия. Кроме того, состав этого соединения поможет отгадать подсказка о равном числе атомов железа, калия и кислорода в K и N, если формула N ранее была установлена.

M – Fe(OH)₂ (1 балл), L – Fe(OH)₃ (1 балл).

При окислении соединений железа хлором в щелочной среде образуются фиолетовые ферраты. Тогда **N – K₂FeO₄ (1 балл).**

Состав этого вещества может быть установлен расчётом. При образовании хлора из хлорид-иона на одну молекулу необходимо отнять два электрона. Предположим, что железо в N имеет высокую степень окисления $+(3+x)$, которая в результате реакции снижается до +3. Тогда атом железа принимает x электронов, что соответствует образованию $x/2$ молекул хлора. Тогда $n(N) = n(Cl_2) \cdot 2/x = 0.0163 \cdot 2/x$. Молярная масса N равна $M = m/n = 1.98/(0.0163 \cdot 2/x) = 60.7x$. Очевидно, что $x = 1$ не даёт решений, $x = 2$ даёт очень маленький остаток, недостаточный для кислорода и калия, а $x = 3$ позволяет рассчитать формулу K₂FeO₄ (которую легче найти, если уже известна формула K).

Уравнения реакций:

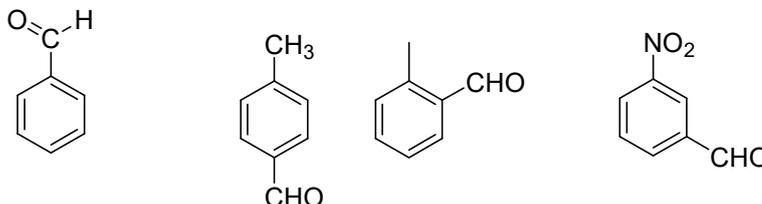


Формальная степень окисления железа в K₂Fe(CO)₄ равна -2 , поскольку CO в карбонилах металлов – незаряженный лиганд. **(1 балл)**

Всего максимум 18 баллов.

Задание 3.

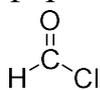
1. Формилирование подразумевает введение в ароматическое соединение СНО группы:



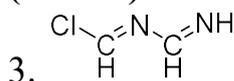
При этом необходимо учитывать ориентирующее влияние заместителя. В случае толуола возможно образование как орто, так и пара-продукта.

(По 1 баллу за каждую структуру, всего 4 балла.)

2. Из угарного газа и хлороводорода образуется нестабильный хлористый формил (хлорангидрид муравьиной кислоты):



(1 балл)



(2 балла)

4. Найдём соотношение атомов азота и кислорода:

$$21.89/16 : 19.16/14 = 1.368 : 1.369 = 1:1$$

Предположим, что молекула содержит 1 атом азота и 1 атом кислорода. Тогда её молярная масса равна $16/0.2189 = 73$ г/моль, а масса остатка равна $73 - 16 - 14 = 43$ г/моль. Разумно предположить, что большая часть этой массы приходится на углерод. Тогда формула молекулы C_3H_7NO **(1 балл)**.

Широко используемый растворитель с такой формулой – диметилформамид $HCON(CH_3)_2$ **(по 1 баллу за структуру и название, всего 2 балла)**.

5. Обозначим галогенид Z как $ЭCl_n$. Тогда формула Y будет $ЭOCl_{n-2}$. Массовая доля хлора в первом веществе равна $35.5n/(Э + 35.5n)$, а в продукте гидролиза – $35.5(n-2)/(Э + 35.5(n-2) + 16)$. Запишем выражение для разности массовых долей:

$$\omega_2 - \omega_1 = \frac{35.5(n-2)}{(Э + 35.5(n-2) + 16)} - \frac{35.5n}{(Э + 35.5n)} = 0.1576$$

Последнее соотношение удобно решать не в общем виде, а для целых значений $n > 2$ (поскольку речь идёт о частичном гидролизе). При $n = 5$ $Э = 31$, что соответствует фосфору. Тогда $Z - PCl_5$, $Y - POCl_3$ **(по 1 баллу)**.

Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

Поскольку при сгорании пиколината хрома полученная газовая смесь не полностью поглощается щёлочью, она, вероятно, содержит азот. Оставшиеся три элемента в соответствующей органической кислоте – это водород, углерод

и кислород. Предположив, что пиколинат хрома содержит один атом металла, состав соединения можно выразить формулой $\text{CrC}_n\text{H}_m\text{N}_x\text{O}_y$, а уравнение реакции сгорания записать следующим образом:



Газовая смесь продуктов сгорания после удаления паров воды содержит $(2n+x)$ моль газов, а после удаления углекислого газа – x моль газов. Уменьшение объёма в 13 раз позволяет рассчитать соотношение n и x : $(2n+x)/x = 13$, тогда $n = 6x$.

В результате сгорания было получено 0.258 г воды, что соответствует 0.0143 моль воды. Масса полученного оксида хрома (III) равна 0.182 г, что соответствует 0.0012 моль вещества. Тогда исходного пиколината было в два раза больше, 0.0024 моль. Как следует из уравнения реакции, отношение количества воды к количеству оксида хрома (III) есть $m = 0.0143/0.0012 = 12$.

Молярная масса пиколината хрома равна $1/0.0024 = 417$ г/моль. Из массовой доли хрома получается значение $52/0.1243 = 418$ г/моль. За вычетом хрома и водорода получаем остаток $353-354$ г/моль, который равен $12n + 14x + 16y$ или $86x + 16y$ (с учётом ранее полученного равенства $n = 6x$).

Таким образом, имеем следующее: $356 = 86x + 16y$. Найдём y , соответствующий целым значениям x :

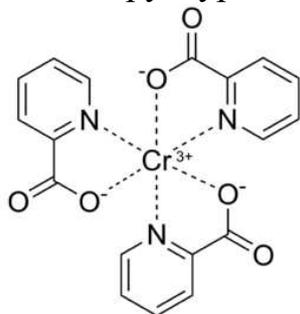
$$x = 1, y = 16.7$$

$$x = 2, y = 11.3$$

$$x = 3, y = 6.0$$

Как видно, разумные значения получаются только в последнем варианте. Тогда $y = 6$, $x = 3$, $n = 18$ и $m = 12$, что даёт формулу **$\text{CrC}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_6$ (4 балла)**.

2. Обратим внимание, что все количества всех органических атомов в молекуле кратны 3. Тогда формулу можно записать в виде $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$, а с учётом того, что в молекуле должна быть карбоксильная группа (без водорода) - $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_3$. Оставшиеся после выделения карбоксильной группы атомы с учётом небольшого числа атомов водорода могут соответствовать гетероциклической системе пиридина. При этом для координации с атомом хрома азот должен располагаться как можно ближе к ароматической системе. Тогда структура молекулы следующая:



(3 балла)

3. Объём одной таблетки равен $\pi(5/2)^2 \cdot 10 = 196$ мм³ или 0.196 см³. Её масса равна $1.4 \cdot 0.196 = 0.275$ г. Если каждая таблетка содержит по 200 мкг Cr, то содержание пиколината хрома равно $200/0.1243 = 1609$ мкг или 1.61 мг.

Массовая доля вещества в таблетке равна $1.61/275 = 0.0059$ или **0.59 %**. (2 балла)

Всего максимум 9 баллов

Задание 5.

1. $PP = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$, $PP = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$, $PP = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}]$ (по 1 баллу, всего 3 балла).

2. Найдём количество вещества $PbCl_2$: $n = 0.474/278.1 = 0.0017$ моль.

Концентрация ионов свинца в результате полной диссоциации равна: $[Pb^{2+}] = 0.0017/0.1 = 0.017$ моль/л (здесь 0.1 – объём раствора в литрах). Концентрация ионов хлора будет в два раза выше: 0.034 моль/л.

Тогда $PP = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 0.017 \cdot (0.034)^2 = 2.0 \cdot 10^{-5}$ (2 балла)

3. $PP = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}$

С учётом того, что концентрации обоих ионов одинаковы в насыщенном растворе сульфата бария, $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1.1 \cdot 10^{-10}} = 1.05 \cdot 10^{-5} M$.

Таким образом, в 1 л растворяется $1.05 \cdot 10^{-5}$ моль сульфата бария, а в 100 г воды – $1.05 \cdot 10^{-6}$ моль. Масса соли равна $233 \cdot 1.05 \cdot 10^{-6} = 2.44 \cdot 10^{-4} g$ (2 балла)

4. Запишем произведения растворимости трёх веществ:

$PP_1 = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$, $PP_2 = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$, $PP_3 = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$

Выразим из каждого произведения растворимости концентрацию ионов кальция на пороге осаднения:

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_1}{[OH^-]^2} = \frac{5.5 \cdot 10^{-6}}{0.02^2} = 0.01375 M \text{ (1 балл)}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_2}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.3 \cdot 10^{-4}}{0.02} = 0.0065 M \text{ (1 балл)}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{PP_3}{[PO_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-29}}{0.002^2}} = 1.36 \cdot 10^{-8} M \text{ (1 балл)}$$

Видно, что для осаднения фосфата необходима наименьшая концентрация ионов кальция, а для осаднения гидроксида – наибольшая. Таким образом, **сначала выпадет осадок фосфата кальция, затем – осадок сульфата, затем – осадок гидроксида.** (1 балл, в том числе при отсутствии расчета).

Всего максимум 11 баллов.