

11 класс

Задание 1.

1. Практически дословно приведена цитата из справочника В. А. Филова «Неорганические соединения элементов V-VIII групп» серии «Вредные химические вещества»:

Физические и химические свойства. Металлоид. Существует в нескольких аллотропных модификациях, из которых наиболее устойчива в обычных условиях α -форма — так называемый металлический или серый М. При быстрой конденсации паров М. на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется желтый М. (γ -форма). Известны аморфные формы β и δ , переходящие в α -форму при температурах выше 270°C . В соединениях проявляет степени окисления $+5$, $+3$ и -3 . Измельченный М. сгорает ярким голубоватым пламенем с выделением белого дыма оксида М.(III). См. также приложение.

Из степеней окисления следует, что элемент относится к 15 группе. Сразу можно исключить азот (неметалл, газ, не горит) и фосфор (неметалл, наиболее устойчив красный фосфор, горит до оксида (V)). Висмут является металлом. Сурьма исключается из грамматических соображений (название элемента — мужского рода). Остаётся мышьяк — As. На него так же намекает буква М.

Итак, М. - As, мышьяк (2 балла за символ, 1 балл за название)

2. Оксид - As_2O_3 (1 балл)

$4\text{As} + 3\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3$ (1 балл)

3. Отношение масс показывает, что с серой мышьяк реагирует 1 к 1 по молям: $(75/2.3) : (32/1) \approx 1 : 1$. Чтобы отразить строение сульфида, корректно использовать формулу As_4S_4 :

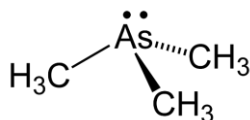
а) $4\text{As} + 4\text{S} = \text{As}_4\text{S}_4$ (2 балла, для AsS — 1 балл)

б) $\text{As}_4\text{S}_4 + 7\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ (2 балла, AsS повторно не штрафуются)

в) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{As} + 3\text{CO}$ (2 балла, допустим вариант с CO_2)

4. Молярная масса вещества приблизительно равна $29 \cdot 2.7 \approx 78$ г/моль, что соответствует арсину AsH_3 (1 балл).

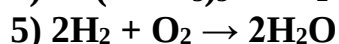
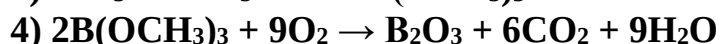
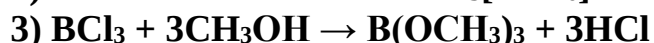
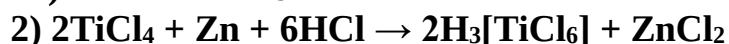
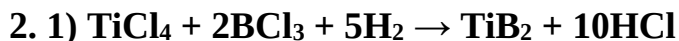
5. $120 \cdot (1 - 0.0756) - 75 = 36$ г/моль. Из соображений о валентности и оси симметрии можно сделать вывод о четырёхвалентном элементе с $M = 12$. Это углерод. Формула — AsC_3H_9 либо $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ (2 балла), структура ниже (2 балла). Допустимо плоское изображение, допустимо раскрывать или не раскрывать CH_3 , допустимо не указывать НЭП. За иные изомеры триметиларсина — 1 балл.



Всего максимум 16 баллов.

Задание 2.

1. Для определения элементов, входящих в состав веществ А-С, стоит обратить внимание на описание их химических свойств. По условию, вещество А – жидкое соединение переходного металла, которое при восстановлении цинком в соляной кислоте дает фиолетовое окрашивание. Такое описание указывает на то, что А – **TiCl₄ (1 балл)**, хлорид титана(IV), восстанавливающийся до фиолетового **H₃[TiCl₆] (допустимо TiCl₃) (D) (1 балл)**. К тому же многие соединения титана с неметаллами известны своими исключительными свойствами (например, высокой прочностью). Описанные далее превращения с веществом В являются качественной реакцией на бор: триалкилбораты B(OR)₃, получаемые по реакции со спиртом ROH, при небольшом нагревании улетают из раствора и сгорают на воздухе характерным зеленым пламенем. Так как В имеет общий элемент с А, то В – **BCl₃ (1 балл)**, Е – **B(OMe)₃ (1 балл)**. Значит, вещество Х – борид титана, который можно получить совместным восстановлением хлоридов титана и бора газом С. Информация о том, что он сгорает в кислороде с «хлопком», однозначно дает понять, что С – **H₂ (1 балл)**. Состав вещества Х можно установить по массовой доле бора в нем: Х – **TiB₂ (1 балл)**.



(по 1 баллу за уравнение)

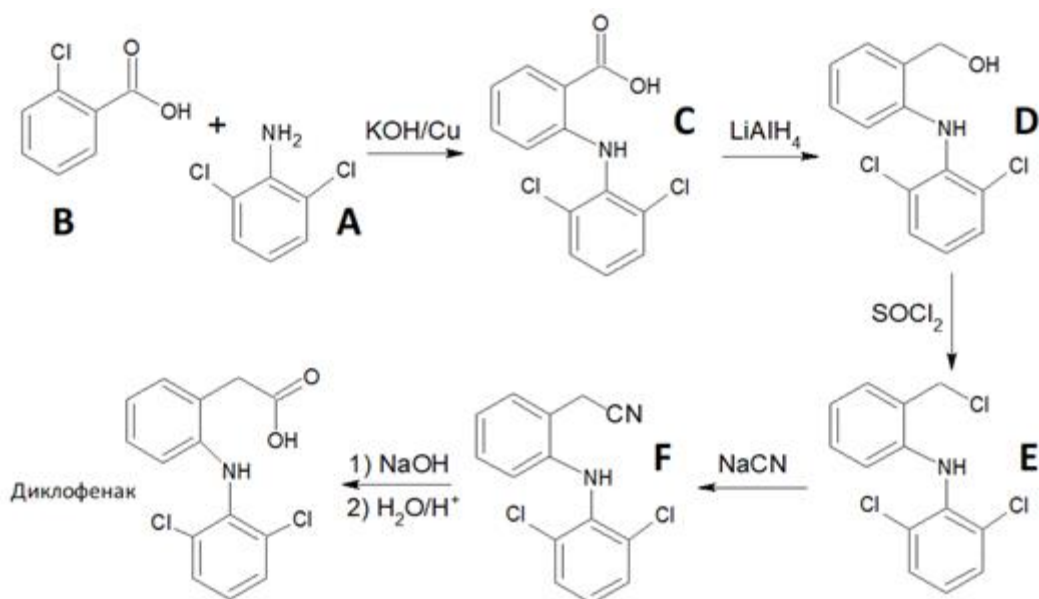
3. А, В и С вступают в реакцию синтеза Х в соотношении 1:2:5. Если предположить, что наиболее оптимально подавать реагенты в стехиометрическом соотношении, то скорость подачи для А будет равняться $800:5 = 160 \text{ мл мин}^{-1}$ (1 балл), а для В - $160 \cdot 2 = 320 \text{ мл мин}^{-1}$ (1 балл).

4. Согласно стехиометрии, количество образующегося TiB₂ равняется количеству подаваемого TiCl₄. Количество TiCl₄, подаваемое за минуту, равно $n = 0.16:22.4 = 7.1 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, теоретическая масса TiB₂, нанесенная за 2 часа, будет равняться $m = 7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 60 \cdot (47.87 + 10.81 \cdot 2) = 59.21 \text{ г}$. С учётом выхода величина будет вдвое меньше, то есть 29.6 г. Объем этого покрытия равен $m:\rho = 29.6:4.52 = 6.55 \text{ см}^3$. Тогда можно определить площадь покрытия, поделив объем на толщину слоя: $6.55:(20 \cdot 10^{-4}) = 3275 \text{ см}^2$ (3 балла).

Всего максимум 16 баллов.

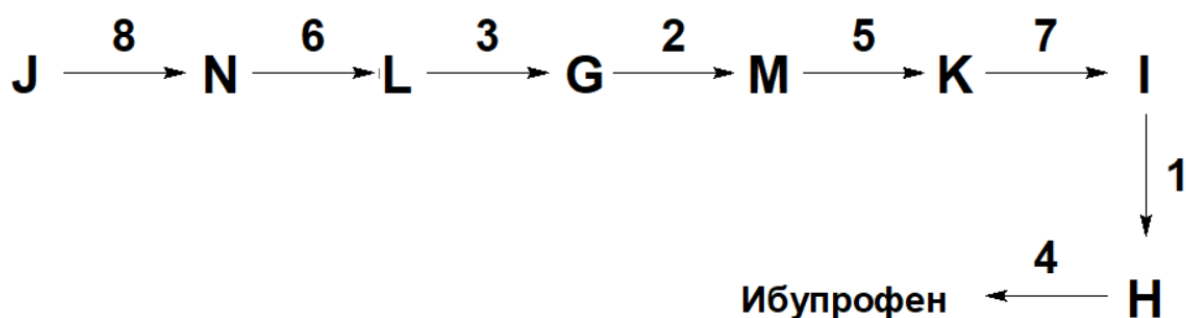
Задание 3.

1.



За каждую верную структуру 2 балла

2.



За каждый верный сегмент «исходное вещество – реагент - продукт» - 1 балл.

Всего максимум 20 баллов

Задание 4.

Изменение энтальпии может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 19.1 - 17.3 = 1.8 \text{ кДж моль}^{-1} \text{ (2 балла).}$$

Разница в энтальпиях сгорания изомеров равна по модулю, но обратна по знаку разнице в их энтальпиях образования.

Тогда $\Delta_{\text{сгор}} H^\circ(\text{м-ксилол}) = -4310.3 - 17.3 + 19.1 = -4308.5 \text{ кДж моль}^{-1}$ (2 балла); $\Delta_{\text{сгор}} H^\circ(\text{м-ксилол}) = -4310.3 - 18.0 + 19.1 = -4309.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ (2 балла).

$$\Delta_r S^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 353.8 - 358.5 = -4.7 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \text{ (2 балла)}.$$

$$K(500 \text{ К}) = \exp[-(1800 - (-4.7) \cdot 500)/(8.314 \cdot 500)] = 0.368 \text{ (2 балла)}$$

Поскольку все реакции относятся к реакциям изомеризации, для ответа на вопрос 4 достаточно сравнить энергии Гиббса изомеров.

$$\Delta_r G^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 1800 + 4.7 \cdot 500 = 4150 \text{ Дж моль}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{мета} - \text{пара}) = (18000 - 17300) - (352.2 - 358.5) \cdot 500 = 3850 \text{ Дж моль}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{орто} - \text{пара}) = 3850 - (4150) = -300 \text{ Дж моль}^{-1}$$

Сопоставляя относительную стабильность изомеров, получаем, что наименьшую энергию Гиббса будет иметь мета-изомер. Следовательно, его содержание в смеси будет наибольшим (5 баллов за верный ответ с обоснованием расчётом, 0 баллов за ответ без обоснования). Альтернативным решением является вычисление констант равновесий процессов.

Всего максимум 15 баллов