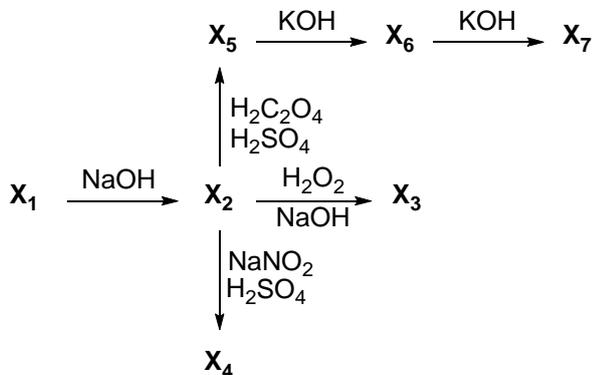


11 класс

Указание: при решении задач используйте точные значения атомных масс.

Задача 1.

Ниже приведена схема превращений соединений некоторого элемента **X**:



Соединение	Массовая доля X, %
X₁	56,02
X₂	41,78
X₃	20,55
X₄	26,12
X₅	31,25
X₆	50,46
X₇	47,84

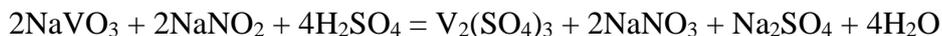
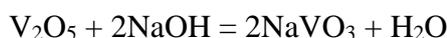
Определите неизвестные вещества **X₁–X₇** и напишите уравнения приведённых реакций. Дополнительно известно, что вещество **X₁** состоит из двух элементов, вещества **X₂–X₇** – из трёх, а формульные единицы веществ **X₂, X₃, X₅, X₆** содержат по одному атому элемента **X**.

Решение

Поскольку в схеме описываются реакции с кислотами и щелочами, логично предположить, что **X₁** – оксид. Тогда на основе массовой доли элемента **X** находим, что **X₁** – **V₂O₅**. Состав остальных соединений также можно установить/подтвердить на основе массовых долей ванадия.

X₁	X₂	X₃	X₄	X₅	X₆	X₇
V ₂ O ₅	NaVO ₃	Na ₃ [V(O ₂) ₄]	V ₂ (SO ₄) ₃	VO SO ₄	VO(OH) ₂	K ₂ V ₄ O ₉

Уравнения реакций:



Критерии оценивания

Формулы веществ X₁–X₇ – по 2 балла (всего 14 баллов)

Уравнения реакций – по 1 баллу (всего 6 баллов) (за неуровненные реакции по 0.5 балла)

Итого 20 баллов

Задача 2.

Неорганическое вещество **X** было впервые получено в 1910 году путём взаимодействия бинарного соединения **A** и концентрированного водного раствора бинарного соединения **B** (*реакция 1*). Если ту же реакцию проводить в среде ацетонитрила, то удаётся достичь гораздо более высокого выхода **X**. Водные растворы **X** неустойчивы и со временем распадаются на соединение **B** и вещество **C** (*реакция 2*), которое производится в промышленных масштабах. Вещество **C** можно использовать для получения **X**. Для этого вещество **C** окисляют фтором на холоду, с образованием веществ **D** и **E** (*реакция 3*), а затем полученное вещество **D** подвергают частичному гидролизу, с образованием веществ **C** и **X** (*реакция 4*). Соединение **D** также можно получить при взаимодействии хлорной кислоты с солью **F** (*реакция 5*), образующейся при электролизе холодного концентрированного раствора соли **G** (*реакция 6*), содержащей 44,9% калия (по массе). Известно, что при взаимодействии раствора соли **G** с раствором хлорида бария выпадает белый осадок (*реакция 7*), растворимый в соляной кислоте (*реакция 8*). Определите неизвестные вещества **A–G** и **X** и напишите уравнения реакций 1–8. Изобразите структурные формулы веществ **D** и **X**. Как в промышленности получают вещество **C**?

Решение

Поскольку большинство процессов протекает в водных растворах речь, скорее всего, идет о кислородосодержащих соединениях. Определим соль **G**. Молярная масса **G** может быть рассчитана, как:

$$M(\mathbf{G}) = \frac{xM(\mathbf{K})}{\omega(\mathbf{K})} = \frac{39.1x}{0.449} = 87.1x,$$

где x – количество атомов калия в формульной единице соли **G**.

При $x=1$ нет подходящих вариантов, а при $x=2$ находим, что $M(\mathbf{G})=174.2$ г/моль, т.е. на кислотный остаток приходится $174,2-39,1 \cdot 2 = 96$ г/моль, что соответствует сульфату и гидрофосфату. Поскольку сульфат бария нерастворим в соляной кислоте, то единственный подходящий вариант на роль соли **G** – гидрофосфат калия K_2HPO_4 . Значит, речь в задаче идет о соединениях фосфора. Соединение **D** получается либо при окислении **C** фтором, либо при подкислении соли **F**, являющейся продуктом электролиза **G**. Данный набор реакций указывает на образование пероксидных соединений. При электролизе гидрофосфата калия образуется пероксодифосфат калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ **F** (аналогия с получением пероксодисульфата из гидросульфата). Значит вещество **D** – пероксодифосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$. Гидролиз пероксодифосфорной кислоты даст пероксомонофосфорную кислоту H_3PO_5 **X** и ортофосфорную кислоту H_3PO_4 **C**. Бинарные соединения **A** и **B** – оксид фосфора (V) P_2O_5 и пероксид водорода H_2O_2 .

Формулы веществ:

A – P_2O_5 (P_4O_{10})

B – H_2O_2

C – H_3PO_4

D – $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$

E – HF

F – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$

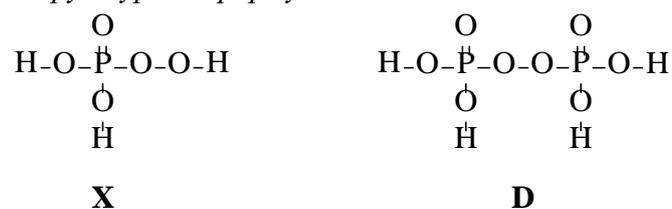
G – K_2HPO_4

X – H₃PO₅

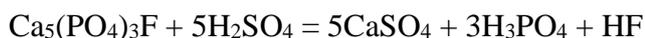
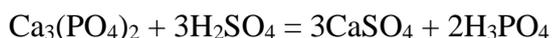
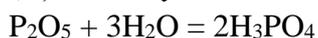
Уравнения реакций:

1. P₂O₅ + 2H₂O₂ + H₂O = 2H₃PO₅
2. H₃PO₅ + H₂O = H₃PO₄ + H₂O₂
3. 2H₃PO₄ + F₂ = H₄P₂O₈ + 2HF
4. H₄P₂O₈ + H₂O = H₃PO₅ + H₃PO₄
5. K₄P₂O₈ + 4HClO₄ = H₄P₂O₈ + 4KClO₄
6. 2K₂HPO₄ = K₄P₂O₈ + H₂↑
7. K₂HPO₄ + BaCl₂ = BaHPO₄↓ + 2KCl
8. 2BaHPO₄ + 2HCl = BaCl₂ + Ba(H₂PO₄)₂ (допускается вариант с образованием BaCl₂ и H₃PO₄)

Структурные формулы:



Ортофосфорную кислоту получают в промышленности либо гидратацией оксида фосфора (V), либо путем взаимодействия фосфорита или апатитов с серной кислотой.



(засчитывается один любой вариант)

Критерии оценивания:

Формулы веществ **A-G**, **X** – по 1 баллу (всего 8 баллов)

Уравнения реакций 1-8 – по 1 баллу (всего 8 баллов) (неуравненные реакции оцениваются в 0,5 балла)

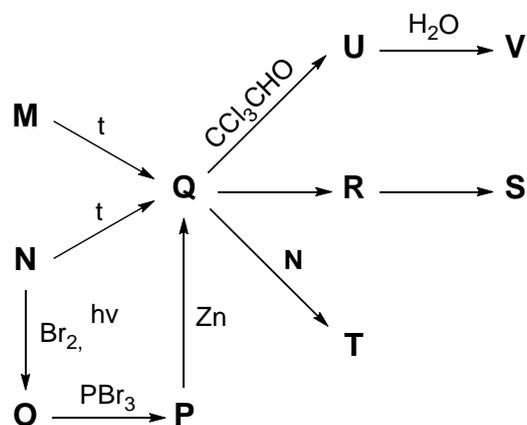
Структурные формулы **X** и **D** – по 1 баллу (всего 2 балла)

Любой верный способ промышленного получения фосфорной кислоты – 2 балла.

Итого 20 баллов.

Задача 3.

Вещество **Q** представляет собой бесцветный газ с резким запахом. В промышленности газ **Q** получают пиролизом соединений **M** или **N**, каждое из которых является продуктом крупнотоннажного производства, причём вещество **N** применяют как в органическом синтезе, так и в кулинарии. Одним из лабораторных способов получения **Q** является взаимодействие вещества **P** с цинковой пылью. Основным промышленным применением газа **Q** является получение вещества **T** путём взаимодействия с веществом **N**. Газ **Q** крайне реакционноспособен, и в отсутствие других реагентов со временем превращается в жидкость **R**, которая, в свою очередь, со временем превращается в твёрдое вещество **S**. Вещество **S**, молярная масса которого в 4 раза больше, чем у газа **Q**, не содержит карбоксильных групп, однако обладает выраженными кислотными свойствами и применяется как фунгицидное и бактерицидное средство. При взаимодействии газа **Q** с хлоралем образуется соединение **U**, гидролиз которого даёт органическую кислоту **V**, встречающуюся во многих фруктах и ягодах. Определите неизвестные вещества **M-V** и приведите их структурные формулы.



Решение

M	N
O	P
Q	R
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	
S	T
U	V

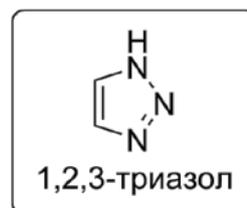
Критерии оценивания

Структурные формулы веществ M–V – по 2 балла (всего 20 баллов)

Итого 20 баллов.

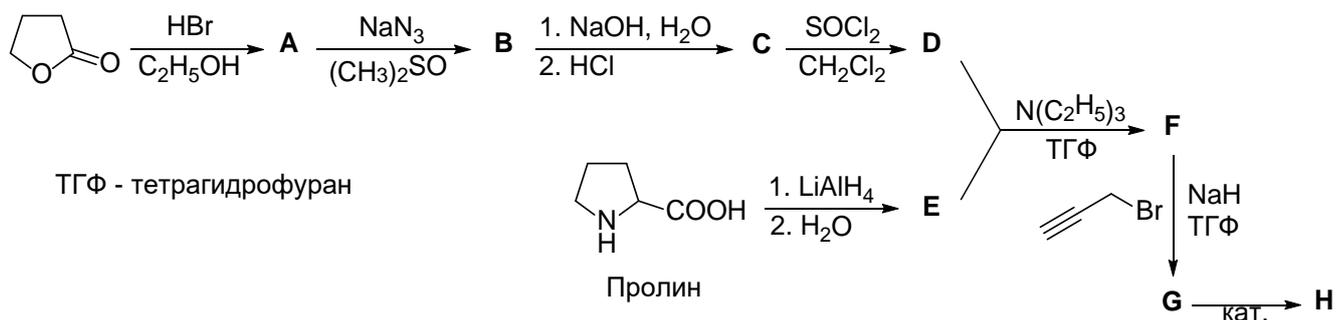
Задача 4.

1. Взаимодействие органических азидов с алкинами с образованием 1,2,3-триазолов является важным инструментом в синтетической органической химии и биохимии. За разработку эффективных методов данного превращения была присуждена Нобелевская премия по химии 2022 года. Региоселективность протекания данной реакции сильно зависит от выбора катализатора. Один из катализаторов, получают следующим образом: к раствору тригидрата хлорида рутения(III) в этаноле добавляют 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен-1,3 и кипятят полученную смесь в инертной атмосфере в течение 3 часов. Затем в реакционную смесь добавляют трифенилфосфин и продолжают кипячение ещё 16 часов. Затем полученный раствор охлаждают и наблюдают выпадение оранжевых кристаллов катализатора. Из 200 мг тригидрата хлорида рутения(III) можно



получить почти 500 мг катализатора (выход при этом составит около 82 %). Определите структуру катализатора. Ответ подтвердите расчётом.

2. Полученный катализатор использовали на последней стадии синтеза вещества **H**:



Определите неизвестные вещества **A–H** и приведите их структурные формулы.

Решение

1. При выходе в 100% мы бы получили $500/0,82=610$ мг катализатора. Количество хлорида рутения:

$$n(\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})}{M(\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,2 \text{ г}}{261,5 \text{ г/моль}} = 7,648 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Отсюда примерная молярная масса катализатора $M(\text{катализатора}) = m(\text{катализатора})/n = 0,610/7,648 \cdot 10^{-4} = 798$ г/моль в расчете на 1 моль рутения. В системе присутствуют хлорид ионы, рутений, пентаметилциклопентадиен и трифенилфосфин. Получить требуемую молярную массу можно при составе $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$.

2. Структуры веществ:

A	B
C	D
E	F
G	H

Критерии оценивания

1. Расчет молярной массы катализатора – 2 балла

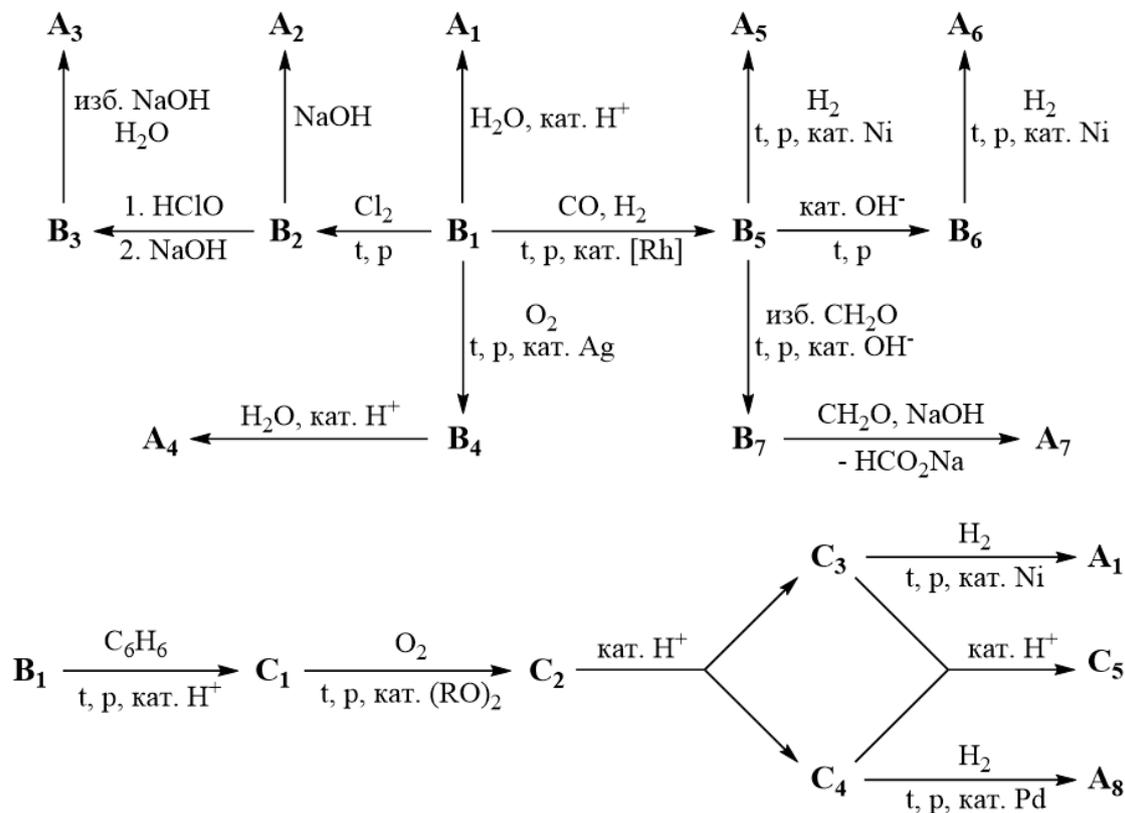
Вывод формулы катализатора – 2 балла

2. Структурные формулы веществ **A–H** – по 2 балла (всего 16 баллов)

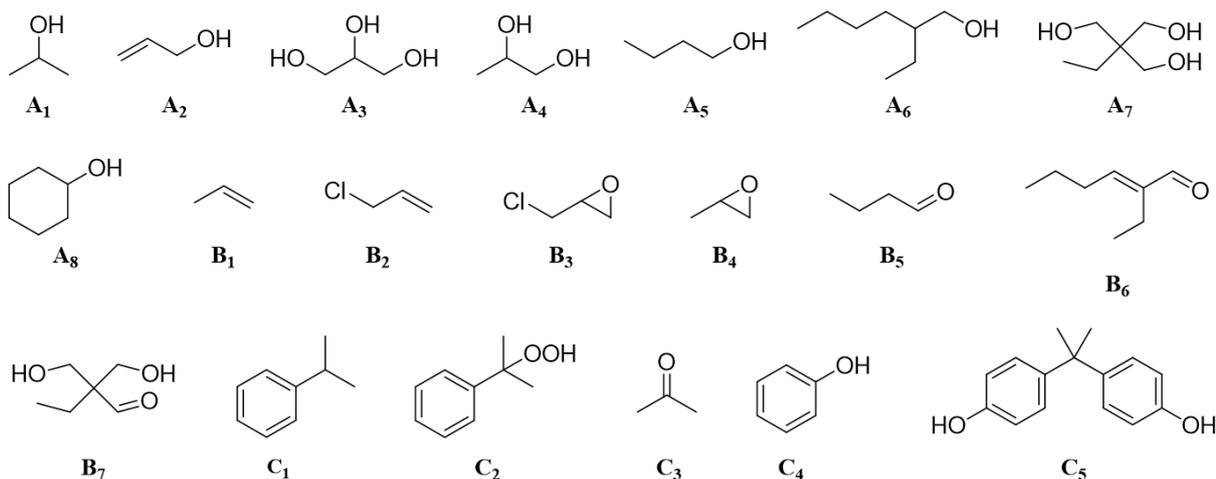
Итого 20 баллов

Задача 5.

Соединения **A**₁–**A**₈ являются крупнотоннажными продуктами химического синтеза и относятся к одному классу органических веществ. На схеме представлены промышленные процессы для получения этих соединений из углеводорода **B**₁. В лаборатории **B**₁ можно получить дегидратацией **A**₁ или его изомера, также относящегося к классу соединений **A**₁–**A**₈, при этом других изомеров **A**₁, относящихся к этому классу веществ, нет. Определите приведённые на схеме неизвестные вещества **A**₁–**A**₈, **B**₁–**B**₇, **C**₁–**C**₅ и запишите их структурные формулы.



Решение и критерии оценивания



Примечание: в качестве структуры **B**₆ принимается структура с любой конфигурацией кратной связи, а также продукт альдольной конденсации (гидроксиальдегид).

За каждое соединение по 1 б, всего 20 баллов.

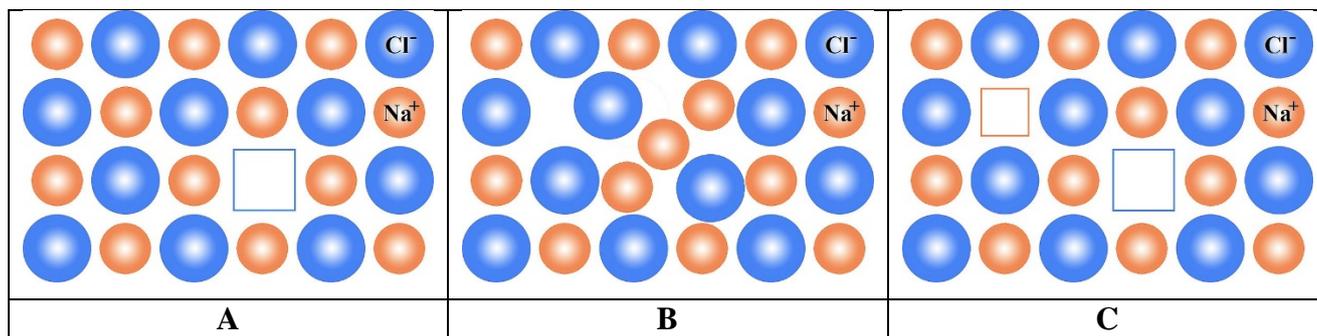
Задача 6.

Кристаллохимия – наука о кристаллических структурах веществ и о том, как связаны особенности кристаллической структуры вещества с его химическими и физическими свойствами. Обычно кристаллохимия имеет дело с идеальными кристаллическими структурами, в которых каждая позиция занята правильным атомом или ионом. Однако такое состояние возможно лишь при температуре, равной 0 К, поэтому в реальности мы почти всегда имеем дело не с идеальными кристаллами, а с дефектными, хотя эти дефекты и бывают незаметны. *Внутренними* дефектами называют дефекты, которые возникают в чистых веществах в отсутствие примесей.

Выделяют три основных типа внутренних дефектов:

- **Дефект Шоттки**, при котором в позициях, соответствующих катионам и анионам, отсутствуют атомы, причём для стехиометрии A_mB_n на каждые n отсутствующих атомов В приходится m отсутствующих атомов А.
- **Дефект Френкеля**, при котором атом занимает одну из пустот кристалла, оставляя узел решётки свободным.
- **F-центр**, который возникает, если электрон оказывается локализован в одной из позиций атома в кристаллической решётке («F» от немецкого *Farbe* – цвет).

1. На рисунке ниже изображены три типа дефектов решётки NaCl (в одном слое). Соотнесите изображения дефектов с их названиями.



2. Влияют ли дефекты Френкеля и Шоттки и F-центры на стехиометрию вещества?

Чтобы определять наличие и концентрацию дефектов используют разнообразные спектральные и дифракционные методы анализа. Так, для определения концентрации F-центров очень мощным методом является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Она основывается на том, что в достаточно сильном магнитном поле неспаренные электроны могут находиться на двух энергетических уровнях: более выгодном по энергии, при котором спин электрона параллелен вектору магнитного поля, создаваемого прибором, и менее выгодном, при котором спин электрона антипараллелен вектору магнитного поля. По интенсивности сигнала в спектре ЭПР образца можно судить о количестве неспаренных электронов в нём.

3. Какие из следующих чистых веществ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, KMnO_4 , CdCl_2 , $\text{V}(\text{CO})_6$) можно обнаружить методом ЭПР?

Образец NaCl в течение 10 часов облучали рентгеновским излучением с энергией 50 кэВ. По результатам исследования полученного образца с помощью метода спектроскопии ЭПР концентрация F-центров составила 10^{18} см^{-3} .

4. Приведите уравнения процессов, протекающих при облучении NaCl и приводящих к образованию F-центров.
5. Формулу облучённого хлорида натрия можно записать в общем виде как Na_xCl . Рассчитайте величину x (либо её отклонение от целочисленного значения), если известно, что плотность NaCl равна $2,165 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.
6. Обычные электронные аналитические весы имеют предел взвешивания 80 г и дискретность измерения массы 0,1 мг. Возможно ли с помощью этих весов по изменению массы найти концентрацию F-центров в описанном выше образце NaCl? Если да, то чему будет равна минимальная абсолютная погрешность величины x ?
7. Каким ещё способом можно получить хлорид натрия с F-центрами?

Решение

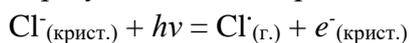
1. На изображении **A** нет только аниона, но электронейтральность кристалла нужно как-то сохранять, поэтому на его месте останется электрон, а значит, что это F-центр. На изображении **B** и анион, и катион присутствуют, однако катион находится не в своей позиции, а в междоузлии, поэтому это дефект Френкеля. На изображении **C** отсутствуют как анион, так и катион, поэтому это дефект Шоттки. Итого: **A** – F-центр, **B** – дефект Френкеля, **C** – дефект Шоттки.

2. Дефекты Френкеля **не влияют**, так как общее число атомов в решетке остаётся таким же, как и в случае идеального кристалла и стехиометрия сохраняется. Дефекты Шоттки **не влияют**, так как при удалении из решетки атомов в стехиометрическом соотношении стехиометрическое соотношение в дефектном кристалле сохраняется. F-центры **влияют**, так как их образование вызвано потерей одного типа атомов/ионов, однако другой тип сохраняется, что приводит к нарушению стехиометрии.

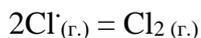
3. В медном купоросе содержится атом меди с конфигурацией d^9 , что соответствует четырем парам электронов и одному неспаренному электрону, а значит его можно наблюдать в спектре ЭПР, хлорид хрома (III) имеет конфигурацию атома хрома d^3 , поэтому хотя бы один из трёх электронов будет неспаренным и CrCl_3 мы тоже увидим в спектре ЭПР. $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ существует в виде димера, в котором все d -электроны хрома спарены и образуют связь Cr-Cr. Соединение в итоге диамагнитно и не проявляется в спектре ЭПР. В перманганате калия все атомы обладают устойчивой оболочкой идеальных газов, поэтому неспаренных электронов нет и соединение диамагнитно, а значит оно не проявляется в спектре ЭПР. В хлориде кадмия конфигурация $4d$ -подуровня атома кадмия d^{10} , то есть все электроны спарены, а значит, что хлорид кадмия тоже диамагнитен и не появится в спектре ЭПР. В гексакарбониле ванадия 6 молекул CO донируют 12 электронов на орбитали ванадия, у которого изначально было 5 валентных электронов. В итоге на валентном слое у ванадия всего 17 электронов, то есть останется хотя бы один неспаренный, поэтому $\text{V}(\text{CO})_6$ мы увидим в спектре ЭПР.

Итого: $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – **ДА**, CrCl_3 – **ДА**, $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ – **НЕТ**, KMnO_4 – **НЕТ**, CdCl_2 – **НЕТ**, $\text{V}(\text{CO})_6$ – **ДА**.

4. При облучении высокоэнергетическим электромагнитным излучением происходит ионизация. В кристалле хлорида натрия проще всего ионизировать анион хлора, причём образующийся электрон останется в кристаллической решетке на месте атома хлора:



Получающиеся атомы хлора затем будут рекомбинировать:



5. Судя по уравнениям процессов, формулу хлорида натрия можно записать в виде: $\text{Na}^+\text{Cl}_{1-y}e^-_y$. Для упрощения расчёта разумно предположить, что плотность хлорида натрия осталась примерно такой же, то есть, если объем хлорида натрия равен 1 см^3 , то

$$\nu_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{V_{\text{NaCl}}\rho_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{1 \text{ см}^3 \cdot 2.165 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}}{58.44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.037 \text{ моль}$$

При этом на каждый F-центр приходится один электрон, то есть

$$\nu_{e^-} = \frac{N_F}{N_A} = 1.66 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

И тогда у можно найти как отношение количества электронов к количеству атомов натрия:

$$y = \frac{\nu_{e^-}}{\nu_{\text{NaCl}}} = \frac{1.66 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0.037 \text{ моль}} = 4.5 \cdot 10^{-5}$$

Чтобы перейти к виду Na_xCl и найти x , достаточно разделить индексы в формуле с y на $1 - y$:

$$x = \frac{1}{1 - y} \approx 1 + 4.5 \cdot 10^{-5}$$

6. Если изначально взять максимально возможную навеску NaCl, то

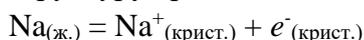
$$\begin{aligned} \nu_{\text{NaCl}} &= \frac{80 \text{ г}}{58.44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1.369 \text{ моль}, \nu_{e^-} = 1.369 \text{ моль} \cdot 4.5 \cdot 10^{-5} = \\ &= 6.16 \cdot 10^{-5} \text{ моль} = \Delta\nu_{\text{Cl}} \\ \Delta m_{\text{Cl}} &= \Delta\nu_{\text{Cl}} \cdot M_{\text{Cl}} \approx 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ г} \end{aligned}$$

Полученное значение изменения массы хлора и будет разностью между массами образца до и после облучения. Эта разность масс существенно выше, чем дискретность весов, поэтому в целом рассчитать x для образца из измерений масс возможно. Чтобы найти абсолютную погрешность для x , достаточно пересчитать x для изменения массы, равного 0.1 мг :

$$\Delta x \approx \Delta y = \frac{\Delta \Delta \nu_{\text{Cl}}}{\nu_{\text{NaCl}}} = \frac{\Delta m}{M_{\text{Cl}} \cdot \nu_{\text{NaCl}}} = \frac{10^{-4} \text{ г}}{35.45 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1.369 \text{ моль}} \approx 2 \cdot 10^{-6}$$

(относительная погрешность относительно отклонения от единицы оказалась равна 4.4% , что неплохо)

7. Хлорид натрия с F-центрами можно также получить реакцией хлорида натрия с кипящим натрием. Натрий при этом ионизируется и образующиеся заряженные частицы входят в структуру кристалла:



Критерии оценивания

1. По **1 баллу** за правильно соотнесенный тип дефекта (**итого 3**).
2. По **1 баллу** за правильный ответ про стехиометрию (**итого 3**) [если участник ответил «влияют» без привязки к конкретному типу дефекта, то ответ оценивается в 1 балл, если участник ответил «не влияют» без привязки к конкретному типу дефекта, то ответ оценивается в 2 балла].
3. По **0,5 балла** за каждый правильный ответ про ЭПР (**итого 3**) [если участник указал соединения без явного пояснения, можно или нельзя их определить с помощью ЭПР, то этим соединениям соотносится ответ ДА, а всем неуказанным – НЕТ и оценка выставляется, исходя из правильности этих ответов].
4. **1 балл** за приведенное уравнение ионизации иона хлора.
5. **4 балла** за правильно рассчитанную величину x [если отклонение такое же по модулю, но противоположное по знаку, то пункт оценивается тремя баллами].

б. **2 балла** за обоснованный ответ про возможность определения x из весового эксперимента, **2 балла** за расчёт абсолютной погрешности (**итого 4**) [в первой части пункта 1 балл выставляется за предположение, что масса хлорида натрия равна 80 г, 1 балл за верный расчёт изменения массы хлора. Если вместо изменения массы хлора правильно вычислено изменение массы натрия, ставится полный балл. При расчёте погрешности ответы $3,2 \cdot 10^{-6}$ (если считать, что изменение массы вызвано потерей атомов натрия), $1 \cdot 10^{-6}$ (если считать, что изменение массы вызвано потерей атомов хлора, а погрешность равна половине дискретности) и $1,6 \cdot 10^{-6}$ (если считать, что изменение массы вызвано потерей атомов натрия, а погрешность равна половине дискретности) оцениваются полным баллом].

7. **2 балла** за реакцию с металлическим натрием [Электролиз и подачу тока через хлорид натрия не оценивают, поскольку поваренная соль в кристаллическом состоянии – диэлектрик и не проводит ток, а в расплавленном состоянии создать дефект невозможно, так как нет определенной кристаллической структуры. Ответ «провести реакцию хлора и натрия с небольшим избытком натрия» оценивается в 1 балл, так как обычно эта реакция протекает между твердым натрием и газообразным хлором, а для получения NaCl с F-центрами необходим газообразный натрий. Использование других типов ионизирующих излучений и ядерных реакций также не оценивается].

Итого 20 баллов.