

Десятый класс

Задача 10-1 (автор Куриленко К. А.)

1. На основании того, что соль **A** имеет интенсивно-синюю окраску и образуется из растворов солей железа и цианида калия, можно предположить, что она является цианидным комплексом железа – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (берлинская лазурь). Эта краска в 18 веке широко использовалась в красильном деле и книгопечатании. Исходя из этого предположения, можно определить состав соли **B**, она может содержать ионы калия и анионы: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$$0,4246 = \frac{39,10 \cdot n}{39,10 \cdot n + 212,0};$$

где n – количество атомов калия в **B**,

решая уравнение, находим $n = 4$, откуда **B** – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

A – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ или $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (берлинская лазурь, железная лазурь, парижская лазурь, прусская лазурь, гамбургская синь);

B – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль, желтое синькали).

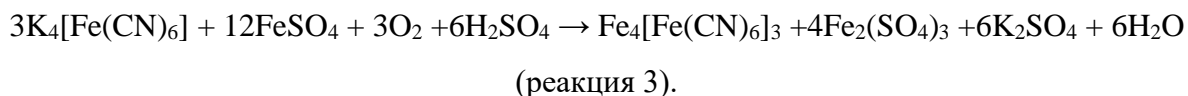
2. При прокаливании железа с серой образуется сульфид железа,



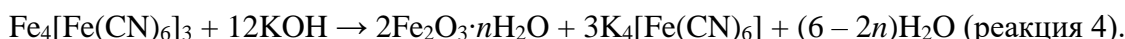
который взаимодействует с цианидом калия, образуя желтую кровяную соль;



если же к полученному после растворения в воде раствору $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавить подкисленный раствор железного купороса на воздухе, то будет выделяться осадок берлинской лазури;



$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ разлагается под действием щелочей с выделением гидратированного оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;



3. Метод получения берлинской лазури, описанный Д. Вудвордом, включает в себе ряд недостатков, так при прокаливании органических остатков (кожа, шерсть) большое количество азота теряется в виде аммиака, синильной кислоты, летучих органических соединений, и лишь 10 – 15 % переходит в KCN, поэтому сейчас используют другие способы получения цианида калия.





4. При взаимодействии желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с хлором протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой железо изменяет степень окисления с +2 на +3. В результате этого образуется другая комплексная соль калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (соль С).

Исходя из данных, можно посчитать состав соли **D**;

$$v(\text{N}) : v(\text{O}) = \frac{28,57}{14,01} : \frac{5,44}{16,00} = 6 : 1;$$

по этому соотношению можно судить, что в соли **D** содержится один атом кислорода.

Тогда

$$M(\mathbf{D}) = \frac{16,00}{0,0544} = 294,1;$$

Учитывая то, что цианоккомплексы железа довольно устойчивы, можно предположить, что **D** содержит, кроме кислорода и азота, еще атомы железа, углерода и калия. Из вышесказанного следует, что анион соли **D** содержит центральный атом железа, 5 координированных цианид-ионов и, возможно, нитрогруппу NO^+ . Тогда получаем

$$M(\text{катиона}) = 294,1 - 5 \cdot M(\text{CN}) - M(\text{NO}) - M(\text{Fe}) = 294,1 - 5 \cdot 26,02 - 30,01 - 55,85 = 78,14$$

Эта молярная масса соответствует 2 атомам калия, значит соль **D** – $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$.

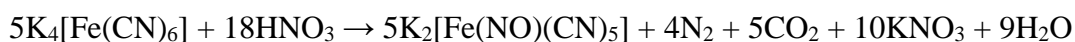
C – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль, красное синькалии);

D – $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ (нитропруссид калия).

5. При окислении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хлором образуется красная кровяная соль по уравнению



если же обрабатывать желтую кровяную соль концентрированной азотной кислотой, то образуется $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$



(реакция б).

Система оценивания:

1. Формулы солей **A** и **B**

2 балла \times 2 = 4 балла;

Подтверждение расчетом соли **B**

0,5 балла;

Названия **A** и **B**

1 балл \times 2 = 2 балла;

2. Уравнения реакций 1–4

1 балл \times 4 = 4 балла;

3. Способ получения KCN

1 балл;

4. Формулы солей **C** и **D**

2 балла × 2 = 4 балла;

Подтверждение расчетом соли **D**

0,5 балла;

Названия **C** и **D**

1 балл × 2 = 2 балла;

5. Уравнения реакций 5–6

1 балл × 2 = 2 балла;

Итого 20 баллов.

Задача 10-2 (автор Ильин М. А.)

1-2. Анализ условия задачи позволяет предположить, что речь идет о соединениях серы: простым веществом **Ж** желтого цвета может быть сера (**S**), а отвратительно пахнущим ядовитым газом **И** с молярной массой 34 г/моль (плотность по аммиаку 2,0, $M = 17 \cdot 2 = 34$ г/моль) является сероводород (H_2S).

Установим формулы солей **D** и **E**. Заметим, что сумма содержания натрия и серы для соли **E** составляет 100 % (т. е. вещество **E** – бинарное), а для соли **D** до 100 % не хватает 38,08 %, которые, вероятно, приходятся на кислород. Тогда:

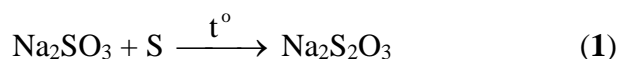
$$\text{для D} - \text{Na} : \text{S} : \text{O} = \frac{36,48}{22,99} : \frac{25,44}{32,07} : \frac{38,08}{16,00} = 1,587 : 0,7933 : 2,380 = 2 : 1 : 3$$

 $\Rightarrow Na_2SO_3$ – сульфит натрия;

$$\text{для E} - \text{Na} : \text{S} = \frac{58,92}{22,99} : \frac{41,08}{32,07} = 2,563 : 1,281 = 2 : 1$$

 $\Rightarrow Na_2S$ – сульфид натрия.

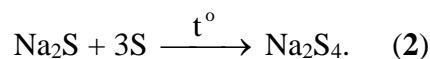
При кипячении раствора сульфита натрия с тонкорастертым порошком серы образуется **A** – тиосульфат натрия (мольное соотношение реагентов 1 : 1):



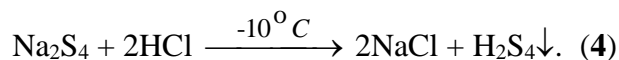
При подкислении водного раствора тиосульфата натрия, вместо тиосерной кислоты (соединение **B**, $H_2S_2O_3$) образуется сера и выделяется сернистый газ (**3**, SO_2):



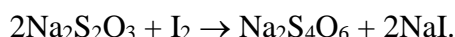
Нагревание раствора сульфида натрия с тонкорастертым порошком серы приводит к образованию полисульфидов Na_2S_n . В зависимости от количества введенной в реакцию с сульфидом серы, удается получить полисульфиды с $n = 2-6$. Поскольку в условии задачи мольное соотношение сульфида натрия (в расчете на безводную соль) к сере составляет $\sim 1 : 3$ (на $\sim 0,1$ моль (~ 8 г) Na_2S берут $\sim 0,3$ моль (~ 10 г) S), соль **B** – тетрасульфид натрия:



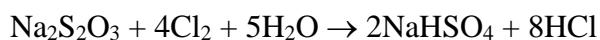
При добавлении к водному раствору тетрасульфида натрия избытка соляной кислоты на холоду ($\sim -10\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуется тетрасульфан (Г) в виде маслянистой желто-оранжевой жидкости. Полисульфан быстро разлагается с образованием серы и сероводорода.



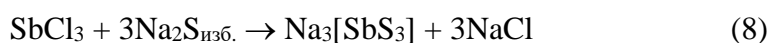
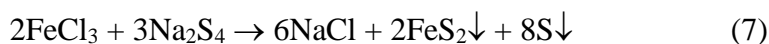
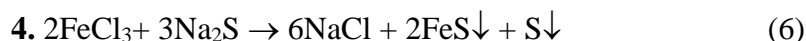
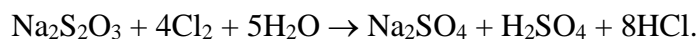
3. Тиосульфат-ион проявляет восстановительные свойства. Слабые окислители, например, иод, окисляют его до тетраионат-иона (эту реакцию используют в иодометрическом титровании):



Более сильными окислителями, такими, как хлор, тиосульфат-ион окисляется до сульфат-ионов:



или



Система оценивания

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. Названия веществ А – И | 1 балл \times 9 = 9 баллов; |
| 2. Уравнения реакций 1–5 | 1 балл \times 5 = 5 баллов; |
| 3. Уравнения реакций $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с I_2 и Cl_2 | 1 балл \times 2 = 2 балла; |
| 4. Уравнения реакций 6–9 с солями | 1 балла \times 4 = 4 балла; |
| | Итого 20 баллов. |

Задача 10-3 (автор Кебец П. А.)

1. Найдем среднюю молярную массу газовых смесей А и В: $M(\text{А}) = M(\text{В}) = 18 \cdot 2 = 36$ г/моль. Эти смеси содержат в своем составе по два компонента в равных мольных соотношениях, а одним из компонентов смеси В, вызывающим помутнение известковой воды и не обесцвечивающим раствор перманганата калия, является углекислый газ (молярная масса $M_1 = 44$ г/моль):



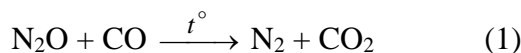
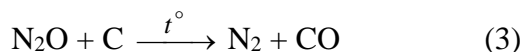
Молярная масса M_{II} второго компонента смеси **В**: $0,5 \cdot 44 + 0,5 \cdot M_{II} = 36 \Rightarrow M_{II} = 28$ г/моль.

Один из компонентов смеси **А** взаимодействует с оксидом иода (V). Эта реакция используется в аналитической химии для количественного определения оксида углерода (II), который окисляется до углекислого газа:



Таким образом, смесь **А** состоит из угарного газа (молярная масса 28 г/моль) и газа с молярной массой 44 г/моль (N_2O , CO_2 , C_3H_8), а смесь **В** – из углекислого газа и газа с молекулярной массой 28 г/моль (N_2 , CO , C_2H_4 , B_2H_6).

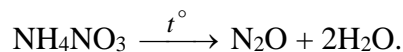
Уменьшение плотности смесей **А** и **В** (до $14 \cdot 2 = 28$ г/моль) при пропускании над раскаленным углем говорит о наличии в их составе газов, проявляющих окислительные свойства в этой реакции. Такими газами могут быть N_2O и CO_2 . Следовательно, смесь **А** – $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$, смесь **В** – $\text{CO}_2 + \text{N}_2$.



2. Структурные формулы молекул оксидов азота (I), углерода (II) и (IV), диазота:



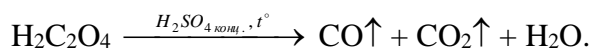
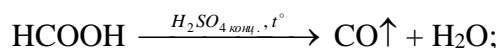
3. Оксид азота (I) в лаборатории получают при термическом разложении нитрата аммония:



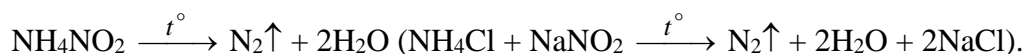
Для получения углекислого газа в лаборатории обычно используют взаимодействие карбонатов с минеральными кислотами, например:

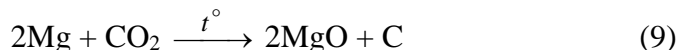
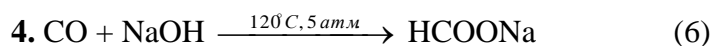


Угарный газ в лаборатории можно получить при взаимодействии муравьиной или щавелевой кислоты с концентрированной серной кислотой (правда, в последнем случае образуется смесь угарного и углекислого газа, поэтому для получения угарного газа в чистом виде образовавшуюся смесь пропускают через раствор щелочи):



Молекулярный азот можно получить при нагревании раствора нитрита аммония:



**Система оценивания:**

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. Составы смесей А и В | 1,5 балла × 2 = 3 балла; |
| Уравнения реакций 1–5 | 1 балл × 5 = 5 баллов; |
| 2. Структурные формулы CO, N ₂ O, CO ₂ , N ₂ | 1 балл × 4 = 4 балла; |
| 3. Способы получения CO, N ₂ O, CO ₂ , N ₂ | 1 балл × 4 = 4 балла; |
| 4. Уравнения реакций 6, 7 | 1 балл × 2 = 2 балла; |
| 5. Уравнения реакций 8, 9 | 1 балл × 2 = 2 балла; |
| | Итого 20 баллов. |

Задача 10-4 (автор Каргов С. И.)

1. Из соотношения $E = \frac{hc}{\lambda}$ следует, что

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{498000} = 2,40 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 240 \text{ нм.}$$

2. Согласно приведённому механизму, озон образуется по реакции 2, и скорость его образования равна $k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$, то есть пропорциональна концентрациям $[\text{O}]$, $[\text{O}_2]$ и $[\text{M}]$. На очень большой высоте концентрация атомов кислорода O достаточно велика (поскольку велика интенсивность ультрафиолетового излучения), однако концентрации O₂ и M очень малы. Напротив, на очень малой высоте, где концентрации O₂ и M велики, концентрация атомов кислорода O очень мала (ультрафиолетового излучения для их образования недостаточно).

3. Молекула M поглощает выделяющуюся в реакции 2 энергию. Если бы молекулы M не было, то образовавшаяся молекула озона сразу бы снова распалась.

4. Как сказано выше, защитные свойства озонового слоя объясняются поглощением ультрафиолетового излучения. Энергия света, поглощённая в реакции 3, выделяется в виде кинетической энергии молекул в реакции 2. В результате многократного повторения

реакций 2 и 3 энергия поглощённого света преобразуется в кинетическую энергию молекул, что приводит к повышению температуры.

5. Скорости реакций:

$$r_1 = k_1[\text{O}_2], r_2 = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}], r_3 = k_3[\text{O}_3], r_4 = k_4[\text{O}_3][\text{O}].$$

Молекулы озона образуются в реакции 2, а распадаются в реакциях 3 и 4, поэтому $r_2 = r_3 + r_4$, или

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = k_3[\text{O}_3] + k_4[\text{O}_3][\text{O}].$$

Атомы кислорода образуются в реакциях 1 и 3 и распадаются в реакциях 2 и 4, поэтому $2r_1 + r_3 = r_2 + r_4$, или

$$2k_1[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3] = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + k_4[\text{O}_3][\text{O}].$$

Складывая эти два уравнения, получаем

$$k_1[\text{O}_2] = k_4[\text{O}_3][\text{O}],$$

откуда

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_2]}{k_4[\text{O}_3]}.$$

Вычитая второе уравнение из первого, получаем

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = k_1[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3].$$

Поскольку по условию $k_1/k_3 = 5,5 \cdot 10^{-9}$ и $[\text{O}_3]/[\text{O}_2] \approx 10^{-5}$, то $\frac{k_1[\text{O}_2]}{k_3[\text{O}_3]} \approx 5,5 \cdot 10^{-4}$, и

величиной $k_1[\text{O}_2]$ по сравнению с $k_3[\text{O}_3]$ можно пренебречь. Тогда полученное выражение упрощается:

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = k_3[\text{O}_3].$$

Подставляя $[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_2]}{k_4[\text{O}_3]}$ в это выражение, получаем

$$k_1 k_2 [\text{O}_2]^2 [\text{M}] = k_3 k_4 [\text{O}_3]^2,$$

откуда

$$\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = \left(\frac{k_1 k_2 [\text{M}]}{k_3 k_4} \right)^{1/2}.$$

6. Подставляя численные значения, получаем

$$\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = \left(\frac{3,0 \cdot 10^{-12} \cdot 1,2 \cdot 10^{-33} \cdot 1,0 \cdot 10^{18}}{5,5 \cdot 10^{-4} \cdot 6,9 \cdot 10^{-16}} \right)^{1/2} = 9,7 \cdot 10^{-5}.$$

Полученная величина приблизительно в 10 раз больше экспериментально измеренного значения 10 ppm. Такое различие объясняется тем, что в цикле Чепмена учитывается только «самопроизвольный» распад молекул озона по реакциям 3 и 4. В действительности

имеют место и другие механизмы распада озона, например, в присутствии NO, радикалов OH и Cl.

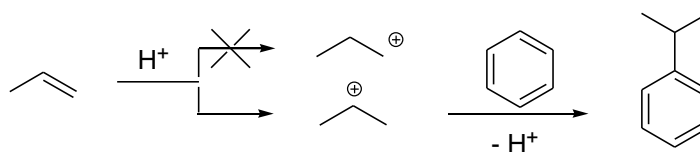
Система оценивания

- | | |
|---|----------|
| 1. За правильный расчёт | 2 балла |
| 2. За правильное объяснение | 2 балла |
| 3. За правильное объяснение | 2 балла |
| 4. За правильное объяснение | 2 балла |
| 5. За выражения для скоростей 4×1 балл, за вывод формулы 4 балла, всего | 8 баллов |
| 6. За расчёт 2 балла, за объяснение различия 2 балла, всего | 4 балла |

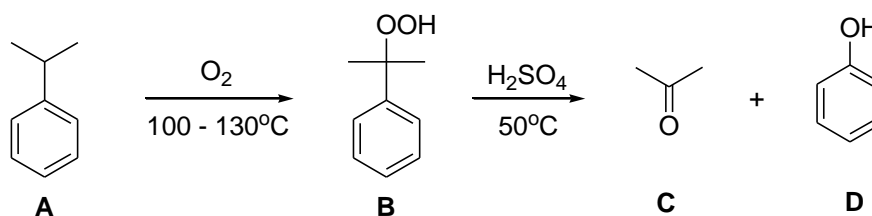
Итого 20 баллов

Задача 10-5 (авторы Сальников О. Г., Ильин М. А.)

1. Реакция бензола с алкенами в кислой среде представляет собой один из вариантов реакции алкилирования по Фриделю–Крафтсу, причем алкилирование протекает через образование наиболее устойчивого карбокатиона и приводит к образованию изопропилбензола (соединение **A**, тривиальное название – кумол).

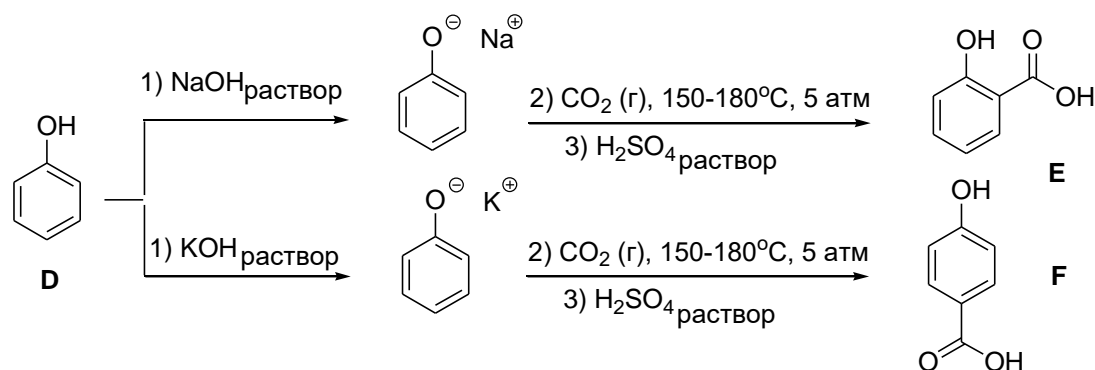


Последующие две стадии приведенных на схеме превращений лежат в основе самого известного промышленного способа получения фенола – «кумольного». В результате окисления изопропилбензола кислородом воздуха образуется неустойчивый гидропероксид кумола (**B**). Полученный гидропероксид далее подвергают разложению в кислой среде, в результате чего образуется ценный растворитель ацетон (**C**) и фенол (**D**).

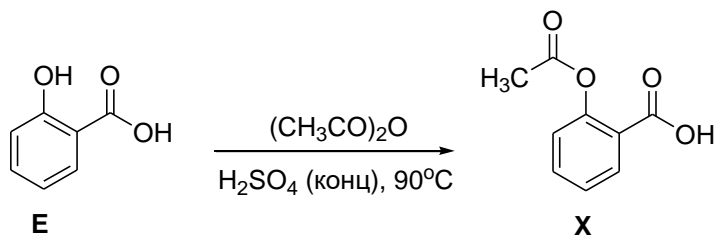


Далее фенол реагирует со щелочью (гидроксидом натрия или калия) с образованием соответствующего фенолята. Полученный фенолят подвергают карбоксилированию действием углекислого газа в жестких условиях и обработке полученных солей раствором серной кислоты. В случае использования гидроксида натрия образуется *орто*-изомер гидроксibenзойной кислоты (соединение **E** – салициловая кислота, в молекуле которой

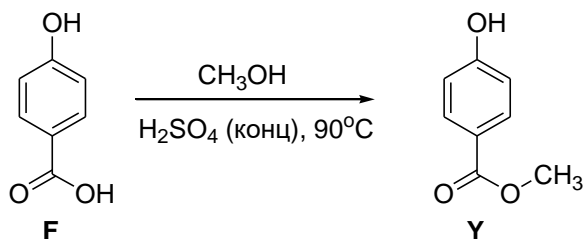
присутствуют внутримолекулярные водородные связи), в случае же гидроксида калия образуется *para*-гидроксibenзойная кислота (соединение **F**, в молекуле которой нет внутримолекулярных водородных связей).



При обработке салициловой кислоты уксусным ангидридом в присутствии каталитического количества концентрированной серной кислоты и при небольшом нагревании образуется ацетилсалициловая кислота (соединение **X**) – широко используемое лекарственное средство, более известное под названием «аспирин», обладающее противовоспалительным, жаропонижающим, болеутоляющим, кроворазжижающим действием (ежегодно потребляется более 80 миллиардов таблеток аспирина!).



При взаимодействии *para*-гидроксibenзойной кислоты с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании образуется метиловый эфир *para*-гидроксibenзойной кислоты (соединение **Y**).



Система оценивания:

Структурные формулы соединений **A–F**, **X** и **Y**

2,5 балла × 8 = 20 баллов

Итого 20 баллов.