

Решение задачи 1

1. Основным компонентом известняка является карбонат кальция **А**, разложением которого получают высокочистый оксид кальция **Б** (негашеную известь), что подтверждается расчетом:

$$\omega(0) = \frac{A_r(0)}{M(CaO)} = \frac{16}{40+16} = 0,286$$


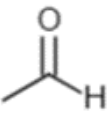
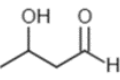
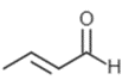
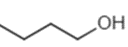
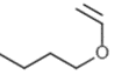


Спекание оксида кальция с коксом приводит к карбиду кальция **В** – до широкого распространения нефтегазохимии гидролиз карбида кальция был основным промышленным методом получения ацетилена **Г**. Химией производных ацетилена занимался А.Е. Фаворский и его ученики. Гидратация ацетилена в присутствии солей ртути (II) – реакция Кучерова – приводит к ацетальдегиду **Д**. В присутствии основания ацетальдегид подвергается альдольной конденсации с образованием 3-гидроксипропаналя **Е** (альдоля), который при дегидратации образует α, β -ненасыщенный альдегид **Ж** (кротоновый альдегид), на что указывает массовая доля кислорода:

$$\omega(0) = \frac{A_r(0)}{M(C_4H_6O)} = \frac{16}{12 \cdot 4 + 6 + 16} = 0,229$$

Ж гидрируют с получением бутанола-1 **З**. Из приведенной в условии структуры основного компонента «Бальзама Шостаковского» можно сделать вывод о том, что **И** – его мономер, винилбутиловый эфир. Присоединение спиртов к ацетиленам в присутствии основания, введенное в практику Фаворским, проходит по механизму нуклеофильного присоединения и приводит к алкилвиниловым эфирам. Непредельные углеводороды **К** и **Л**, получаемые пиролизом, – этилен и пропилен – их стали массово производить для получения полимеров.

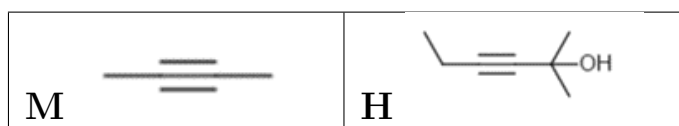
$$\frac{\rho(C_3H_6)}{\rho(C_2H_4)} = \frac{M(C_3H_6)}{M(C_2H_4)} = \frac{12 \cdot 3 + 6}{12 \cdot 2 + 4} = 1,75$$

Ацетальдегид получают окислением этилена кислородом воздуха на медно-палладиевом катализаторе в ходе вакер-процесса, а бутанол-1 производят из пропилена в ходе процесса оксосинтеза.

А $CaCO_3$	Б CaO	В CaC_2	
Г 	Д 	Е 	Ж 
З 	И 	К 	Л 

2. При нагревании терминального алкина в присутствии основания он изомеризуется в более устойчивый нетерминальный – происходит ацетилен-

алленовая перегруппировка, реакция открыта А.Е. Фаворским в 1887 году. При нагревании алкина в присутствии основания и карбонильного соединения ацетиленид-ион, промежуточно образующийся при депротонировании алкина, нуклеофильно присоединяется к кетону с образованием пропаргилового спирта, реакция открыта А.Е. Фаворским в 1905 году.



3. Проведем расчет согласно представленному в условии соотношению:
 $\Delta T = T_{\text{зам.р-ра}} - T_{\text{зам.р-ра}} = 5,5 - 5,0 = 0,5 \text{ К}$, откуда моляльность раствора полимера составляет $\mu = \frac{\Delta T}{K} = \frac{0,5}{5,10} = 0,098 \text{ моль/кг}$. Масса бензола составляет $m_{\text{р-ля}} = \rho \cdot V = 0,879 \cdot 50 = 43,95 \text{ г}$. Это соответствует количеству вещества полимера $n_{\text{полимер}} = m_{\text{р-ля}} \cdot \mu = \frac{43,95}{1000} \cdot 0,098 = 0,0043 \text{ моль}$. Таким образом, средняя молекулярная масса винилина $M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{полимер}}}{n_{\text{полимер}}} = \frac{7,90}{0,0043} = 1837 \text{ г/моль}$.

Система оценивания:

1. Формулы соединений **А-Л** по 1,5 балла

15 баллов

2. Формулы соединений **М, Н** по 1,5 балла

3 балла

3. Расчет средней молекулярной массы

5 баллов

Итого: 23 балла

Решение задачи 2

1. Согласно содержанию хлора в веществах **А-Д**, по следующему примеру можно вывести их формулы:
 Вещество **А**: $0,3395 = \frac{35,5}{(35,5 + 23 \cdot x)}$, откуда $x = 3$, что соответствует количеству атомов натрия в молекуле. Формула **А** – Na_3Cl
 Определив подобным образом соотношения числа атомов для следующих веществ, получаем:



2. Исходя из массовой доли щелочного металла в его соединении с кислородом, можно сделать вывод о его высокой молекулярной массе. Под этот критерий хорошо подходит цезий, образующий надпероксид цезия CsO_2 :
 $0,8059 = \frac{133}{133+x}$, откуда $x = 32$, что соответствует массе двух атомов кислорода. Значит, наше предположение оказалось верным, металл **М** – Cs.
Для определения вещества **Е** найдем массу фтора, которая были бы затрачены на его синтез:

$$\frac{0,98}{1000 \cdot 22,4} = 4,375 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$4,375 \cdot 10^{-5} \cdot 38 = 0,0017 \text{ г}$$

Для определения формулы построим уравнение:

$$\frac{1}{(133+19 \cdot x)} = \frac{0,0017}{19 \cdot x}, \text{ где } x - \text{число атомов фтора в молекуле Е, откуда } x = 0,01.$$

Значит, вещество **Е** – $CsF_{0,01}$

Система оценивания:

1. Вещества **А-Д** по 2 балла

10 баллов

2. Металл **М** и вещество **Е** по 2 балла

4 балла

Итого: 14 баллов

Решение задачи 3

1-2. Решение задачи следует начать с определения **А**:

Серебристо-белое простое вещество **А** — металл или полуметалл.

Желто-зеленый газ **Б** — Cl_2 . **В** — жидкий хлорид, такое характерно для высших хлоридов металлов и полуметаллов. При действии водяного пара получается белое твердое вещество **Г**. Реакция с водяным паром идет при нагревании, поэтому кислоты типа $TiO_2 \cdot nH_2O$ образоваться не могут, т.к. сразу произойдет их дегидратация. Соответственно, под буквой **Г** загадан некий хлорид. Жидкие хлориды и твердые белые оксиды характерны для металлов и полуметаллов в высших степенях окисления (от +4 до +6).

Вычислим массовую долю кислорода в **Г**. Массу кислорода, входящего в состав **Г**, можно найти из разницы масс **А** и **Г**: $1,328 - 1 = 0,328$ г.

Теперь найдем массовую долю кислорода: $\frac{m(O)}{m(\Gamma)} = \frac{0,328}{1,328} = 0,247$

Пусть степень окисления **А** равна +4, тогда оксид имеет состав AO_2 , найдем

$M(\mathbf{A})$: $M(A) = \frac{M(O) \cdot 2}{\omega(O)} - M(O) \cdot 2 = \frac{16 \cdot 2}{0,247} - 16 \cdot 2 = 97,55$ (такого элемента нет).

Пусть степень окисления **А** равна +5, тогда оксид имеет состав A_2O_5 , найдем

$M(\mathbf{A})$: $M(A) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{M(O) \cdot 5}{\omega(O)} - M(O) \cdot 5 \right) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{16 \cdot 5}{0,247} - 16 \cdot 5 \right) = 121,9$ (Sb).

Пусть степень окисления **А** равна +6, тогда оксид имеет состав AO_3 , найдем

$M(\mathbf{A})$:

$M(A) = \frac{M(O) \cdot 3}{\omega(O)} - M(O) \cdot 3 = \frac{16 \cdot 3}{0,247} - 16 \cdot 3 = 146,33$ (такого элемента нет).

Соответственно, **А** – Sb. **В** – $SbCl_5$. **Г** – Sb_2O_5 .

Д — вещество, которое нельзя хранить в стеклянной посуде. Этим свойством известна фтороводородная кислота HF, так как она растворяет SiO_2 , находящийся в составе стекла. Так как при реакции **Д** с **Г** образуется бинарное вещество, то речь идет о фториде сурьмы SbF_5 .

Катализатор, используемый в реакции 5 – оксид ванадия (V) V_2O_5 .

Так как **Ж** — желтое простое вещество, на ум сразу приходит сера — S (S_8). Сера сначала окисляется до **З** — SO_2 , дальнейшее окисление на катализаторе идет до **И** — SO_3 . SO_3 является кислотой Льюиса и при реакции по донорно-акцепторному механизму с HF будет получаться фторсульфоновая кислота.

Проверим это, опираясь на массовые доли элементов: массовая доля 1,01% очевидно принадлежит самому легкому по атомной массе элементу – водороду. Найдем молярную массу соединения **К**.

$$\frac{M(H)}{\omega(H)} = \frac{1}{0,0101} = 100.$$

Проверим массовые доли оставшихся элементов:

$$S: \omega(S) = \frac{M(S)}{M(\mathbf{K})} = \frac{32}{100} = 0,32$$

$$O: \omega(O) = \frac{M(O) \cdot 3}{M(\mathbf{K})} = \frac{48}{100} = 0,48$$

$$F: 100 \% - 1,01 \% - 48 \% - 32 \% = 18,99 \%$$

Все массовые доли элементов сошлись, значит наше предположение о фторсульфоновой кислоте верно.

В последней реакции задачи SbF_5 реагирует с HSO_3F при мольном соотношении 1:1. Это реакция присоединения по донорно-акцепторному механизму, так как у SbF_5 есть вакантная орбиталь, и она является кислотой Льюиса. Соответственно, формула искомой «магической кислоты»: $[\text{HSO}_3]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (в действительности существует смесь различных форм, состав которой зависит от соотношения SbF_5 и HSO_3F).

3. Уравнения реакций:

1. $2 \cdot \text{Sb} + 5 \cdot \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{SbCl}_5$
2. $2 \cdot \text{SbCl}_5 + 5 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + 10 \cdot \text{HCl}$
3. $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 10 \cdot \text{HF} \rightarrow 2 \cdot \text{SbF}_5 + 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
5. $2 \cdot \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{SO}_3$
6. $\text{SO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{HSO}_3\text{F}$
7. $\text{HSO}_3\text{F} + \text{SbF}_5 \rightarrow [\text{HSO}_3]^+ [\text{SbF}_6]^-$

Зашифрованные вещества:

А	Б	В	Г
Sb	Cl_2	SbCl_5	Sb_2O_5
Д	Е	Ж	З
HF	Sb_2O_5	$\text{S}(\text{S}_8)$	SO_2
И	К	"магическая кислота"	
SO_3	HSO_3F	$[\text{HSO}_3]^+ [\text{SbF}_6]^-$	

Система оценивания:

1. Вещества **А-К** по 1 баллу «магическая кислота» 2 балла

12 баллов

2. Катализатор – V_2O_5

1 балл

3. Уравнения реакций **1-7** по 1 баллу

7 баллов

Итого: 20 баллов

Решение задачи 4

1. Начать решение задачи поможет указание на малое содержание вещества **Х** в атмосферном воздухе и способ его получения как побочного продукта при перегонке воздуха. Данное описание указывает на то, что, вероятно, **Х** – один из инертных газов, из которых хорошо изученными химическими свойствами обладают лишь самые тяжёлые.

Текст задачи указывает на то, что данный газ образует несколько соединений с газом **У**, под описание свойств которого хорошо подходит F_2 . Наиболее стабильные вещества с F_2 образует лишь ксенон Хе. Попробуем проверить нашу догадку и рассмотреть остальные превращения вещества **Х** в задаче. Действительно, ксенон при взаимодействии со фтором в зависимости от условий может образовать три вещества – XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 . На то, кто из них скрывается за какой буквой – **А**, **Б** или **В**, указывает третий абзац задачи. XeF_2 можно получить взаимодействием ксенона с фторидом серебра (II) в присутствии фторида бора, а XeF_6 получают диспропорционированием XeF_2 при нагревании. Фториды ксенона являются сильными окислителями, на что однозначно указано в 4 пункте задачи, при этом в реакции 6 образуется высший фторид серы SF_6 .

Известно два нестабильных соединения ксенона с кислородом – XeO_3 и XeO_4 . Под веществом **Г** скрывается первый оксид, поскольку он получается реакцией XeF_6 с оксидом кремния, где кремний находится в высшей степени окисления. При растворении в воде в присутствии щелочи образуется ксенонистая кислота **Е** – H_2XeO_4 .

Высшая кислота ксенона – ксеноновая H_4XeO_6 , её соль вещество **Ж** – Na_4XeO_6 . При взаимодействии с концентрированной серной кислотой происходит ее дегидратация с получением высшего оксида ксенона – вещества **Д**.

Таким образом, вещества описанные в задаче:

Х – Xe

У – F_2

А – XeF_2

Б – XeF_4

В – XeF_6

Г – XeO_3

Д – XeO_4

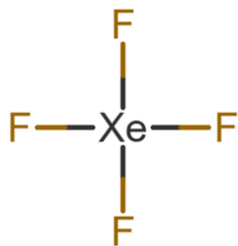
Е – H_2XeO_4

Ж – Na_4XeO_6

2. Уравнения реакций:

- 1) $Xe + F_2 \rightarrow XeF_2$
- 2) $Xe + 2 \cdot F_2 \rightarrow XeF_4$
- 3) $Xe + 3 \cdot F_2 \rightarrow XeF_6$
- 4) $2 \cdot AgF_2 + 2 \cdot BF_3 + Xe \rightarrow XeF_2 + 2 \cdot AgBF_4$
- 5) $3 \cdot XeF_2 \rightarrow 2 \cdot Xe + XeF_6$
- 6) $3 \cdot XeF_2 + S \rightarrow 3 \cdot Xe + SF_6$
- 7) $KBrO_3 + XeF_2 + H_2O \rightarrow KBrO_4 + Xe + 2 \cdot HF$
- 8) $5 \cdot XeF_2 + 2 \cdot Mn(NO_3)_2 + 16 \cdot KOH \rightarrow$
 $\rightarrow 2 \cdot KMnO_4 + 10 \cdot KF + 4 \cdot KNO_3 + 8 \cdot H_2O + 5 \cdot Xe$
- 9) $XeO_3 + H_2O \rightarrow H_2XeO_4$
- 10) $2 \cdot XeF_6 + 3 \cdot SiO_2 \rightarrow 2 \cdot XeO_3 + 3 \cdot SiF_4$
- 11) $2 \cdot NaHXeO_4 + 2 \cdot NaOH \rightarrow Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 2 \cdot H_2$
- 12) $Ba_2XeO_6 + 2 \cdot H_2SO_4 \rightarrow$
 $XeO_4 + 2 \cdot BaSO_4 + 2 \cdot H_2O$ (подходит любая соль данной кислоты)

3. Структуры веществ А-В:



Система оценивания:

1. Вещества **X**, **Y** по 0,5 балла, вещества **A-Ж** по 1 баллу 8 баллов
 2. Уравнения реакций 1-12 по 1 баллу 12 баллов
 3. Структурные формулы по 1 баллу 3 балла
- Итого: 23 балла**

Решение задачи 5

1. Массовая доля **M** в веществе **A**:

$$\omega(\text{M}) = \frac{134,7}{1000 \cdot 0,84 \cdot 0,92 \cdot 0,92} = 0,3158 = 31,58 \%$$

По условию задачи вещество **A** – трёхэлементное и состоит из атомов Fe, **M** и кислорода. Степень окисления кислорода равна -2, а железа может быть либо +2, либо +3. Формулу вещества **A** можно записать как $\text{FeM}^{n+}\text{O}_y$. В случае, если степень окисления железа равна +2, по правилу электронейтральности соединения: $2 + n - 2y = 0$. В то же время известна массовая доля M:

$$\frac{Mr(\text{M})}{Mr(\text{M})} + 56 + 16 \cdot y = 0,3158,$$

откуда $Mr(\text{M}) = \frac{17,68 + 5,05 \cdot y}{0,6842}$. n – степень окисления металла **M**, а это значит, что значение этого параметра ограничивается отрезком [1; 8]. Можно выполнить перебор:

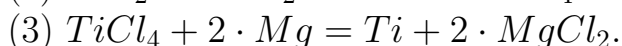
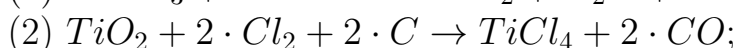
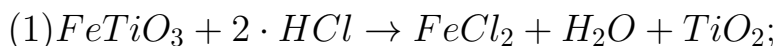
n	1	2	3	4	5	6	7	8
y	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Mr(M)	36,9	40,6	44,3	48,0	51,7	55,4	59	62,7

Единственным разумным результатом такого перебора является полученное значение молярной массы титана при $n = 4$. Степень окисления +4 для титана возможна, а формула **A** в таком случае

будет записана как $FeTiO_3$. Титанат железа является природным источником титана, также называемым ильменитом. Описанные химические явления в задаче не противоречат тому, что $M = Ti$. Так же можно проверить случай, при котором степень окисления равна +3, однако, это не приведёт к подходящим результатам (например, дополнительное подтверждение химии титана является его жидкий хлорид). Таким образом:

А	Б	В
$FeTiO_3$	TiO_2	$TiCl_4$

Уравнения реакций:



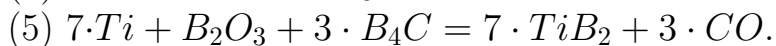
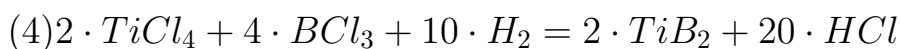
2. Формулу вещества **I** можно определить, обозначив в общем виде как $XCln$, где **X** – общий элемент для соединений **I-III**, n – его степень окисления.

Получим уравнение:

$$\frac{Mr(X)}{Mr(X) + 35,5 \cdot n} = 0,0936.$$

Перебор аналогичен уже выполненному ранее: среди возможных значений n из отрезка $[1; 8]$ только значений $n = 3$ приводит к значению молярной массы $Mr(X) = 11,00$ г/моль, что соответствует бору. Получаем, что **I** = BCl_3 . Таким же образом не составит трудности вывести формулы веществ **II** = B_2O_3 и **III** = B_4C . Соединение **Г** = TiB_2 – борид титана.

Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. 1. Металл **М** – 1 балл
Вещества **А-В** по 2 балла
Уравнения реакций 1-3 по 1 баллу

10 баллов

2. 2. Вещество **Г** – 1 балл
Вещества **I-III** по 2 балла
Уравнения реакций 4 и 5 по 1,5 балла

10 баллов

Итого: 20 баллов