

## 11 класс

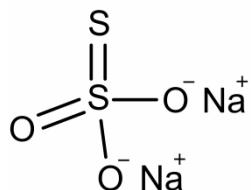
### Решения и критерии

#### **Решение задачи 1 (автор: Иванов А.В.)**

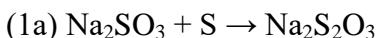
1. По обширному описанию легко догадаться, что речь идет о тиосульфате натрия. Этую догадку можно подтвердить расчетом молярной массы **X**, зная долю кристаллизационной воды.

$M(X) = 18 \cdot 5 \text{ г/моль} / 0,3629 - 18 \cdot 5 \text{ г/моль} = 158 \text{ г/моль}$ , что совпадает с молярной массой  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

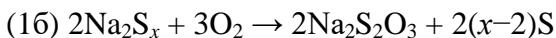
Структура **X**:



Тиосульфат натрия обычно получают кипячением порошка серы в водном растворе сульфита натрия:



Альтернативным способом получения является окисление полисульфидов натрия на воздухе:

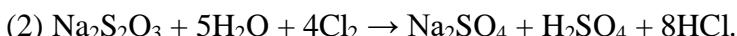


Или взаимодействие сероводорода с сернистым газом в щелочном растворе:



*Примечание: в качестве верного ответа могут быть засчитаны любые две из р-й (1a)-(1в).*

2. В случае избытка хлора будет происходить полное окисление тиосульфата:

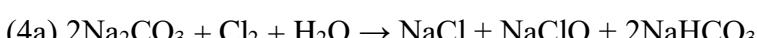


В случае недостатка хлора, кислоты, образующиеся в результате предыдущей реакции, реагируют с тиосульфатом. Реакция сопровождается выделением газообразного оксида серы (IV), который менее ядовит, чем хлор, но также поражает дыхательную систему человека:

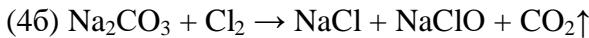


*Примечание: в качестве верного ответа может быть засчитана любая из реакций (3а)-(3г).*

Хлор реагирует и с раствором соды:



или при избытке хлора:



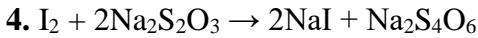
Поэтому защиту органов дыхания такая маска на какое-то время обеспечит. Однако при длительном контакте с хлором не исключены ожоги слизистой оболочки губ и ротовой полости, поскольку образующийся в этой реакции гипохлорит натрия – очень сильный окислитель.

*Примечание: в качестве верного ответа может быть засчитана любая из реакций (4a)-(4б).*

**3.** Растворение хлорида серебра в растворе тиосульфата натрия может приводить к веществам состава  $\text{Na}_x[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_y]$ . Рассчитаем молярные массы, исходя из известных массовых долей:

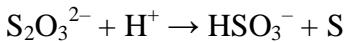
$$M(A) = 107,87/0,2691 = 400,9 \text{ г/моль} - \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] - A$$

$$M(B) = 107,87/0,193 = 558,9 \text{ г/моль} - \text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] - B$$



$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  – тетратионат натрия

**5.** Титрование йода раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  проводят в слабокислой среде, потому что только в этих условиях йод быстро и стехиометрично окисляет тиосульфат-ион. В сильноакислой среде происходит разложение тиосульфата натрия:

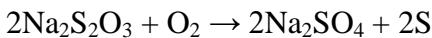


В щелочной среде происходит диспропорционирование йода:

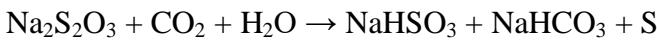


**6.** Водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  является неустойчивым в силу ряда причин:

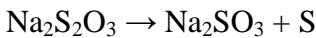
а) окисление тиосульфата натрия кислородом:



б) поглощение раствором углекислого газа из воздуха:



в) фотохимическое разложение (под действием света):

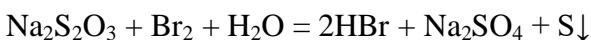


*Примечание: в качестве верного ответа может быть засчитано уравнение с образованием  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  или  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ .*

г) жизнедеятельность тиобактерий, поглащающих тиосульфат натрия.

*Примечание: в качестве верного ответа могут быть засчитаны любые два из (а)-(г).*

**7.** Уравнения реакций:





### **Система оценивания**

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Вещество <b>X</b> – 1 балл, структурная формула – 1 балл. По 1 баллу за каждое верное уравнение реакции получения <b>X</b> (но не более 2-х баллов)	<b>4</b>
2.	По 1 баллу за каждое верное уравнение реакции (но не более 3-х баллов), 1 балл – за вывод почему маски с раствором <b>X</b> не смогли защитить от отравления хлором, 1 балл – за верные рассуждения о возможности защиты от хлора маской, пропитанной раствором соды	<b>5</b>
3.	Вещества <b>A</b> , <b>B</b> – по 1 баллу, По 0,5 балла за каждое верное уравнение реакции	<b>3</b>
4.	Верное уравнение реакции – 1 балл, верное название – 1 балл	<b>2</b>
5.	По 1 баллу за уравнения разложения тиосульфата и диспропорционирования йода	<b>2</b>
6.	По 1 баллу за каждый верный ответ (но не более 2-х баллов)	<b>2</b>
7.	По 1 баллу за каждое верное уравнение реакции	<b>2</b>
	ИТОГО:	<b>20 баллов</b>

### **Решение задачи 2 (автор: Паршин Т.В.)**

1. Простое вещество **Y<sub>1</sub>** – желто-зеленый газ – под это подходит только Cl<sub>2</sub>. По плотности и соотношению находим молярную массу:

$$M(\text{смеси}) = 33.75 * 2 = 67.5 \text{ г/моль}$$

Смесь 1:1 – Cl<sub>2</sub> и X<sub>2</sub>:

$$67.5 = 0.5 * 71 + 0.5 * M(X_2)$$

$$M(X_2) = 64 \text{ г/моль} – \text{SO}_2.$$

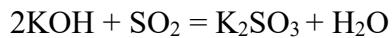
После реакции плотность увеличилась в 2 раза – образовался единственный продукт присоединения:

$$M(X_1) = 67.5 \cdot 2 = 135 \text{ г/моль} - SO_2Cl_2.$$

$X_3$ , имеет такой же качественный состав, но отличающийся на 1 атом: в  $SO_2Cl_2$  у кислорода и хлора валентности 2 и 1 не могут изменяться, а у серы может поменяться с 6 до 4 (соответственно, и с.о. с +6 до +4, но никак не до -2):  $X_3 - SOCl_2$ .

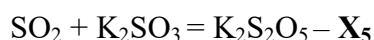
Высший галогенид фосфора с хлором  $Y_2 - PCl_5$ .

Из  $SO_2$  можно получить  $X_4$  пропусканием его через избыток гидроксид калия:

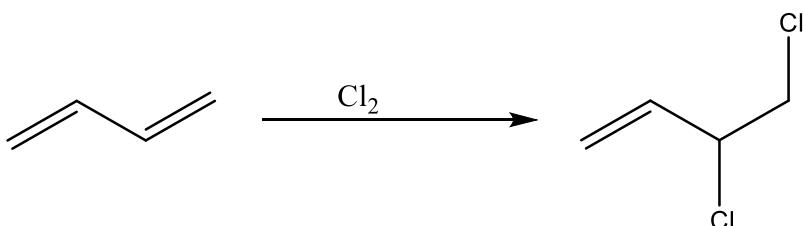


$X_4$  — это сульфит калия.

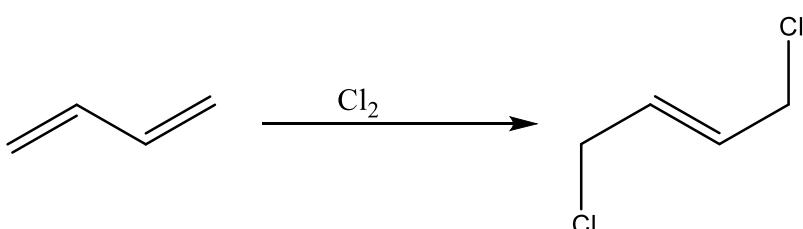
Из  $X_5$  можно получить эквимолярную смесь сульфита калия и оксида серы; напишем мысленно обратную реакцию:



Бутадиен с хлором может пойти по двум реакциям:



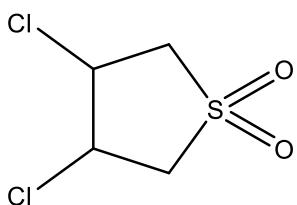
или



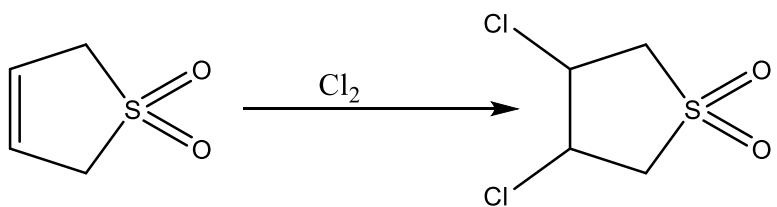
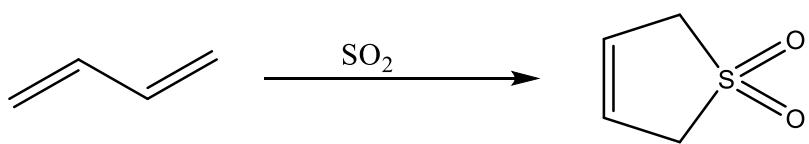
Значит, реакция с  $SO_2$  идет с циклизацией. Посчитаем молярную массу  $Y_3$ , предположив, что там 4 углерода от бутадиена:

$$M(Y_3) = (12 \cdot 4) / 0.254 = 189 \text{ г/моль}$$

Если предположить, что происходит однократное присоединение хлора по двойной связи и циклизация с оксидом серы, можно получить брутто-формулу:  $C_4H_6Cl_2SO_2$  или вот такую структуру:

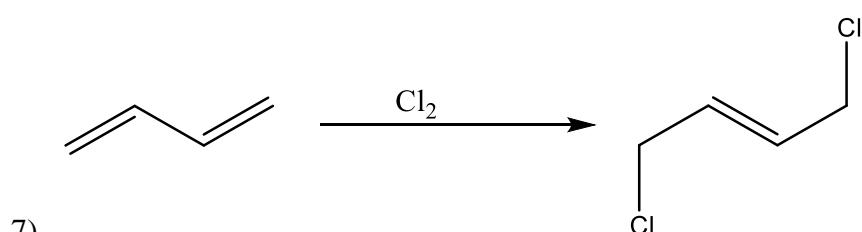
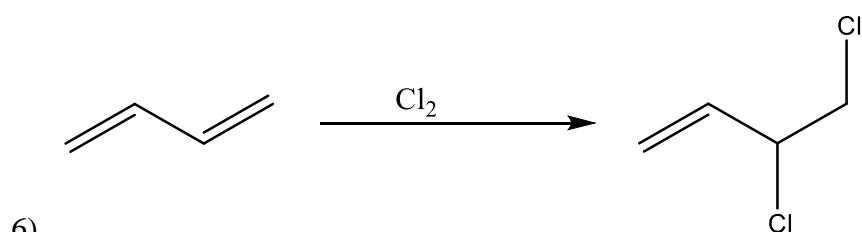
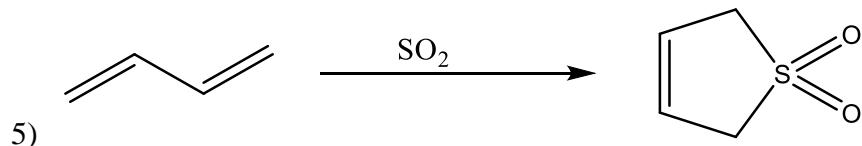


А значит, продуктом циклизации является:

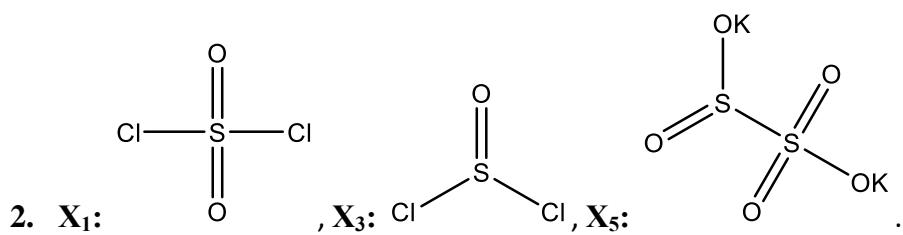


Реакции:

- 1)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 = \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_3$
- 2)  $2\text{KOH} + \text{SO}_2 = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
- 4)  $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$



<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>4</sub></b>
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\text{SO}_2$	$\text{SOCl}_2$	$\text{K}_2\text{SO}_3$
<b>X<sub>5</sub></b>	<b>Y<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub></b>	<b>Y<sub>3</sub></b>
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\text{Cl}_2$	$\text{PCl}_5$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{SO}_2$



2.  $\text{X}_1:$  ,  $\text{X}_3:$  ,  $\text{X}_5:$  .
3.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (или почти любое соединение, содержащее K, S, O и способное существовать).
4. В зависимости от условий можно получать продукты либо 1,2-присоединения (низкие температуры, кинетический контроль), либо 1,4-присоединения (более высокие температуры, термодинамический контроль).

#### *Система оценивания*

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Каждое соединение под буквой 1 балл, за каждую реакцию по 0.5 баллу	<b>11.5</b>
2.	Каждая структурная формула по 1 баллу	<b>3</b>
3.	Любые 3 соединения, содержащие K, S, O и способные существовать – по 1 баллу за каждое	<b>3</b>
4.	Указание на зависимость от температурного контроля – 2.5 балла	<b>2.5</b>
	ИТОГО:	<b>20 баллов</b>

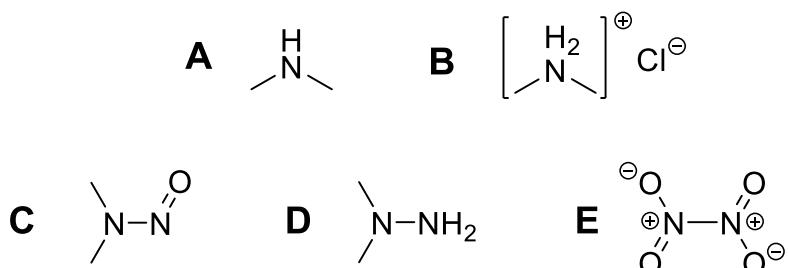
#### Решение задачи 3 (автор: Алексеев Н.В.)

Сначала найдём молярную массу газа **A** из его плотности по воздуху:  $M_w(A) = D \times 29 \text{ г/моль} \approx 45 \text{ г/моль}$ .

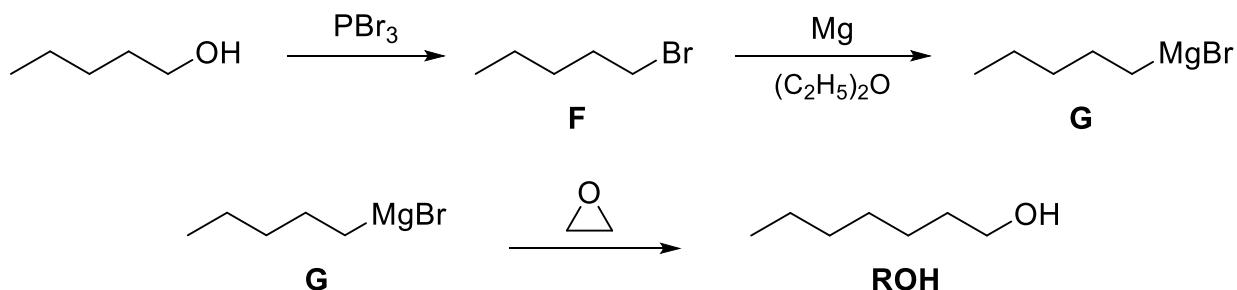
Неприятный запах и образование соли при взаимодействии с соляной кислотой указывает на то, что это амин. По молярной массе подходят диметиламин ( $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) и этиламин ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ), однако только вторичный амин – диметиламин даст устойчивое N-нитрозопроизводное при реакции с нитритом натрия. Этиламин же образует неустойчивую соль diazonия, которая может неселективно превратиться во множество продуктов, например, этанол, этилхлорид, этилен. Ни одно из перечисленных веществ дальше не будет взаимодействовать с цинком в уксусной кислоте. Следовательно: **A** – диметиламин, **B** – гидрохлорид диметиламина, **C** – N-нитрозодиметиламин. Цинк восстановит нитрозогруппу в аминогруппу, образуя **D** – 1,1-

диметилгидразин, который действительно может быть использован в качестве ракетного топлива.

Бинарное соединение **E** очевидно представляет собой оксид с общей формулой  $A_xO_y$ . Поскольку оно должно выступать в качестве окислителя по отношению к диметилгидразину и в продуктах горения должно выделяться много газа для ускорения ракеты, то скорее всего **E** – это оксид неметалла в высокой степени окисления. Подходящим по массовой доле кислорода оксидом является оксид азота(IV) –  $\text{NO}_2$ , который, однако, имеет неспаренный электрон (т.е. является радикалом), а ещё окрашен в бурый цвет. По условию соединение **E** бесцветно и не имеет неспаренных электронов. Поскольку оксид азота(IV) может существовать как в мономерной, так и в димерной форме –  $\text{N}_2\text{O}_4$ , то последняя и является в действительности соединением **E**.

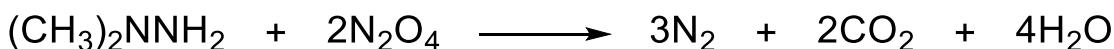


Амиловый спирт под действием бромида фосфора превращается в *n*-пентильтримонийбромид (**F**), который образует с магнием в эфире *n*-пентилемагнийбромид (**G**, реактив Гриньяра), который в свою очередь раскрывает эпоксид, давая *n*-гептиловый спирт **ROH**. Строение **G** можно также определить исходя из массовой доли магния в нём.



Таким образом, тривиальным названием для несимметричного 1,1-диметилгидразина (НДМГ) является «гептил».

Уравнение реакции взаимодействия **D** с **E** («гептила» с «амилом»):



*Система оценивания:*

Пункт	Элементы решения	Оценка
-------	------------------	--------

1.	Структуры соединений <b>A – G</b> по <b>2 балла</b>	<b>14</b>
2.	Название радикала <b>R</b> (соединения <b>D</b> )	<b>2</b>
3.	Уравнение реакции взаимодействия <b>D</b> с <b>E</b>	<b>4</b> (неверные коэффициенты – <b>0 баллов</b> )
	ИТОГО:	<b>20 баллов</b>

#### **Решение задачи 4 (автор: Мещеряков Н.В.)**

1. Исходя из того, что соединения элемента **Z** используются как удобрения, то **Z** – фосфор или азот, а раз при гидролизе **Y** выделяется газ с запахом гниющей рыбы, то это скорее всего фосфин, который может выделиться при гидролизе фосфидов. Аммиак вряд ли подойдет по запаху, да в качестве отравы для крыс вряд ли подойдет. Значит, **X** –  $\text{PH}_3$ , а **Y** – фосфид.

Тогда молярная масса остатка, приходящаяся на один атом фосфора, равна:

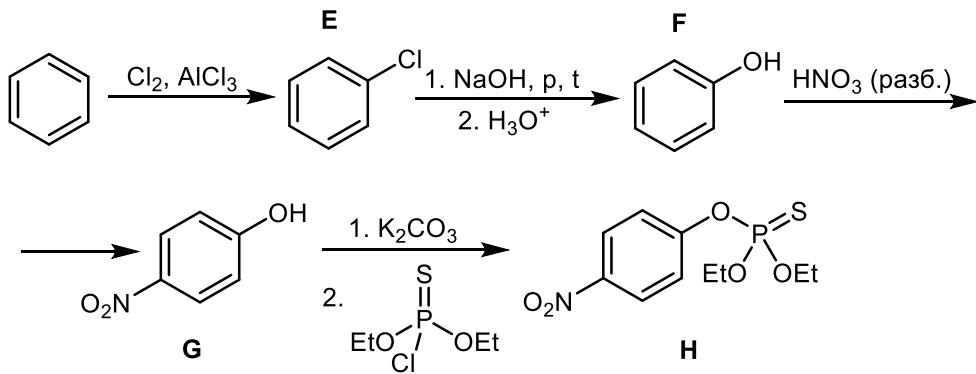
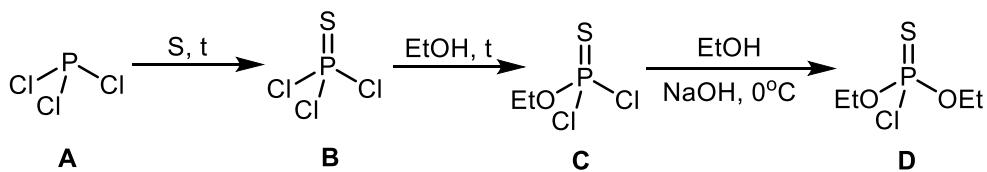
$$M = \frac{M(P)}{\omega(P)} - M(P) = \frac{31}{0,2412} - 31 = 97,5$$

Фосфоров тогда минимум 2, тогда молярная масса остатка равна 195, что подходит под 3 атома цинка (можно перебрать и другое количество атомов, но адекватных результатов не будет). Значит, **Y** –  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ .

2. При хлорировании красного фосфора получается хлорид фосфора(III) – вещество **A**. Дальнейшее взаимодействие с серой дает трихлорид тиофосфорила (**B**). В дальнейшем этанол нуклеофильно замещает хлорид у атома фосфора, при этом отщепляется молекула  $\text{HCl}$ . Последующая стадия аналогична предыдущей, только для смещения равновесия вправо используется раствор щелочи.

Хлорбензол получают по реакции электрофильного ароматического замещения в бензоле, после его превращают в фенолят натрия по ариновому механизму. Фенолят натрия обрабатывают раствором кислоты, получая фенол – **F**. Фенол после нитруют, для этого достаточно и разбавленной азотной кислоты из-за высокой активности фенола. В данном случае получается пара-нитрофенол, поскольку у орто-нитрофенола пять типов атомов водорода.

На финальной стадии происходит нуклеофильное замещение фенолятом у атома фосфора, при этом получается паратион. Полученные вещества представлены на схеме:



3. Концентрированная азотная кислота может окислить фенол в различные хиноны, поэтому ее не используют для нитрования.

**Система оценивания:**

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	Вещества <b>X</b> – 1 балл, вещество <b>Y</b> – 2.	<b>3</b>
2.	Каждое из веществ <b>A-H</b> – по 2 балла.	<b>16</b>
3.	Объяснение – 1 балл.	<b>1</b>
ИТОГО:		<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 5 (автор: Козырев Н.А.)**

1. Первый пункт задачи является довольно простым для выполнения:



2. Для определения энергии активации процесса разложения йодистого водорода и константы скорости при  $T = 374^\circ\text{C}$  воспользуемся уравнением Аррениуса и данными, приведенными в условии задачи:

$$k_{629} = A \times \exp\left(-\frac{E_A}{8,314 \times 629}\right);$$

$$k_{662} = A \times \exp\left(-\frac{E_A}{8,314 \times 662}\right).$$

Разделим нижнее равенство на верхнее и прологарифмируем, затем выразим энергию активации:

$$\frac{k_{662}}{k_{629}} = \exp\left(\frac{E_A}{8,314 \times 629} - \frac{E_A}{8,314 \times 662}\right);$$

$$\ln \frac{k_{662}}{k_{629}} = \frac{E_A}{8,314 \times 629} - \frac{E_A}{8,314 \times 662};$$

$$E_A = \left( \ln \frac{5,88 \cdot 10^{-4}}{8,09 \cdot 10^{-5}} \right) \div \left( \frac{1}{8,314 \times 629} - \frac{1}{8,314 \times 662} \right) = \mathbf{208084 \text{ Дж/моль.}}$$

Воспользовавшись полученным значением энергии активации, найдем константу скорости при  $T = 374^\circ\text{C}$ :

$$\frac{k_{647}}{k_{629}} = \exp\left(\frac{208084}{8,314 \times 629} - \frac{208084}{8,314 \times 647}\right);$$

$$k_{647} = 8,09 \cdot 10^{-5} \times \exp\left(\frac{208084}{8,314 \times 629} - \frac{208084}{8,314 \times 647}\right) = \mathbf{2,45 \times 10^{-4} \text{ л/(моль \cdot с)}}.$$

3. Из приведенной зависимости константы скорости от температуры определим значения констант скорости при 972К и 974К, после чего выразим энергию активации из уравнения Аррениуса:

$$\lg k_{972} = 12,1 - \frac{18960}{972} + 2 \lg 972;$$

$$k_{972} = 10^{12,1 - \frac{18960}{972} + 2 \lg 972} = 0,03708 \text{ л/(моль \cdot с)};$$

$$k_{974} = 10^{12,1 - \frac{18960}{974} + 2 \lg 974} = 0,04083 \text{ л/(моль \cdot с)};$$

$$E_A = \left( \ln \frac{0,04083}{0,03708} \right) \div \left( \frac{1}{8,314 \times 972} - \frac{1}{8,314 \times 974} \right) = \mathbf{379148 \text{ Дж/моль.}}$$

#### **Система оценивания:**

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	За верное написание каждого из двух процессов по 1 баллу.	<b>2</b>
2.	За верный расчет энергии активации процесса разложения йодистого водорода – 8 баллов, за верную логику при решении, но неверное численное значение – 2 балла; за верный расчет константы реакции при $T = 374^\circ\text{C}$ – 4 балла.	<b>12</b>
3	За верный расчет энергии активации – 6 баллов, за верную логику при решении, но неверное численное значение – 2 балла.	<b>6</b>
	ИТОГО:	<b>20</b>