

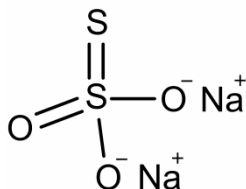
11 класс
Решения и критерии

Решение задачи 1 (автор: Иванов А.В.)

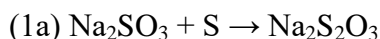
1. По обширному описанию легко догадаться, что речь идет о тиосульфате натрия. Эту догадку можно подтвердить расчетом молярной массы **X**, зная долю кристаллизационной воды.

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

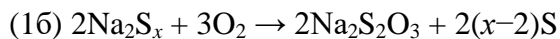
Структура **X**:



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



Альтернативным способ получения является окисление полисульфидов натрия на воздухе:

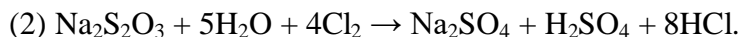


Или взаимодействие сероводорода с сернистым газом в щелочном растворе:

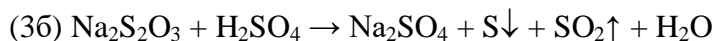
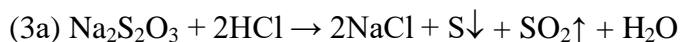


Примечание: в качестве верного ответа могут быть засчитаны любые две из p-й (1a)-(1b).

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

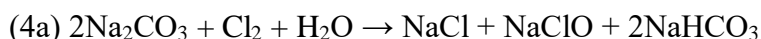


В случае недостатка хлора, кислоты, образующиеся в результате предыдущей реакции, реагируют с тиосульфатом. Реакция сопровождается выделением газообразного оксида серы (IV), который менее ядовит, чем хлор, но также поражает дыхательную систему человека:

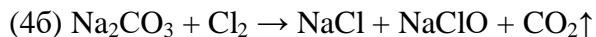


Примечание: в качестве верного ответа может быть засчитана любая из реакций (3a)-(3e).

Хлор реагирует и с раствором соды:



или при избытке хлора:



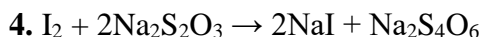
Поэтому защиту органов дыхания такая маска на какое-то время обеспечит. Однако при длительном контакте с хлором не исключены ожоги слизистой оболочки губ и ротовой полости, поскольку образующийся в этой реакции гипохлорит натрия – очень сильный окислитель.

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:

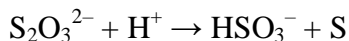
$$M(\text{A}) = 107,87/0,2691 = 400,9 \text{ г/моль} - \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] - \text{A}$$

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



$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ – тетрагидрат 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 сильноокислой среде происходит разложение тиосульфата натрия:

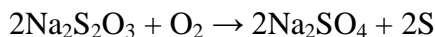


В щелочной среде происходит диспропорционирование йода:

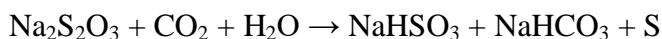


6. Водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является неустойчивым в силу ряда причин:

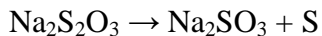
а) окисление тиосульфата натрия кислородом:



б) поглощение раствором углекислого газа из воздуха:



в) фотохимическое разложение (под действием света):

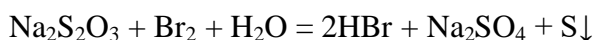


Примечание: в качестве верного ответа может быть засчитано уравнение с образованием $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ или $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$.

г) жизнедеятельность тиобактерий, поглощающих тиосульфат натрия.

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

7. Уравнения реакций:





Система оценивания

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

Решение задачи 2 (автор: Паршин Т.В.)

1. Простое вещество **Y**₁ – желто-зеленый газ – под это подходит только Cl₂. По плотности и соотношению находим молярную массу:

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

Смесь 1:1 – Cl₂ и X₂:

$$67.5 = 0.5 \cdot 71 + 0.5 \cdot M(X_2)$$

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

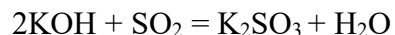
После реакции плотность увеличилась в 2 раза – образовался единственный продукт присоединения:

$$M(X_1) = 67.5 \cdot 2 = 135 \text{ г/моль} - \text{SO}_2\text{Cl}_2.$$

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 измениться, а у серы может поменяться с 6 до 4 (соответственно, и с.о. с +6 до +4, но никак не до -2): $X_3 - \text{SOCl}_2$.

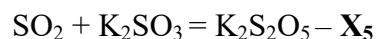
Высший галогенид фосфора с хлором $Y_2 - \text{PCl}_5$.

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

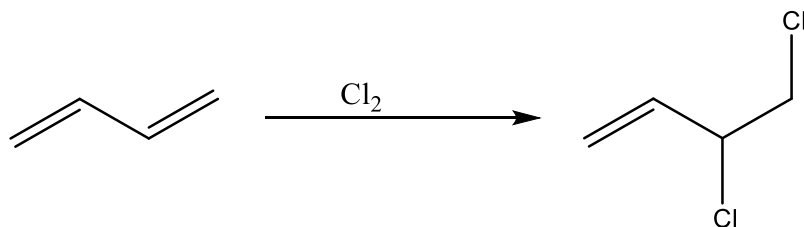


X_4 — это сульфит калия.

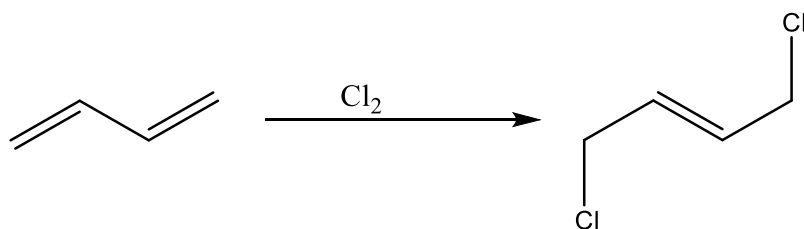
Из X_5 можно получить эквимольную смесь сульфита калия и оксида серы; напомним мысленно обратную реакцию:



Бутадиен с хлором может пойти по двум реакциям:



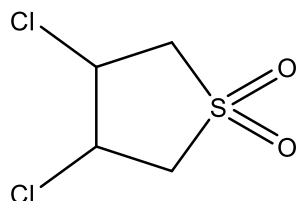
или



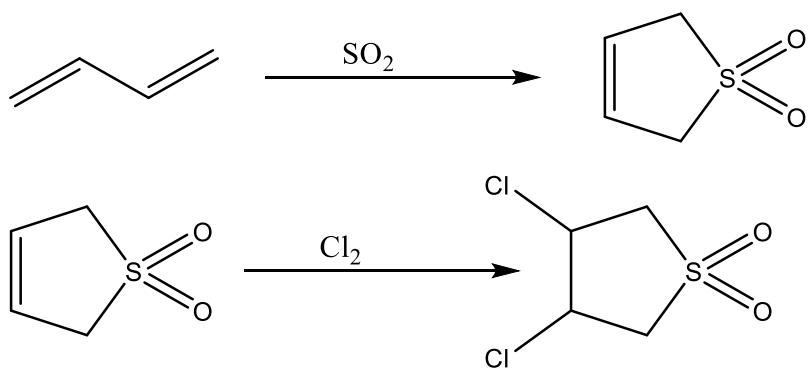
Значит, реакция с SO_2 идёт с циклизацией. Посчитаем молярную массу Y_3 , предположив, что там 4 углерода от бутадиена:

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

Если предположить, что происходит однократное присоединение хлора по двойной связи и циклизация с оксидом серы, можно получить брутто-формулу: $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{SO}_2$ или вот такую структуру:

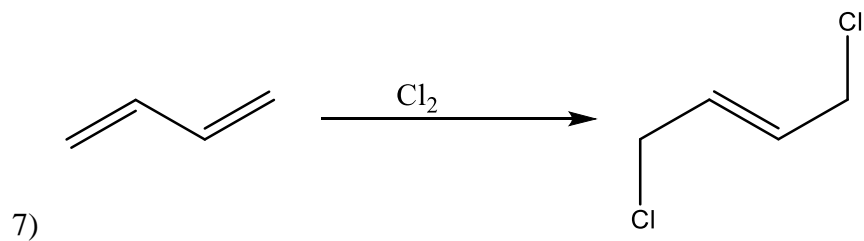
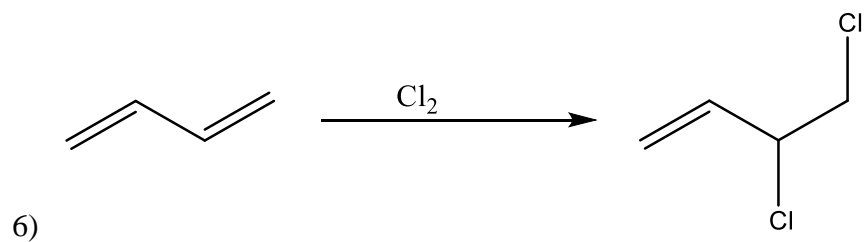
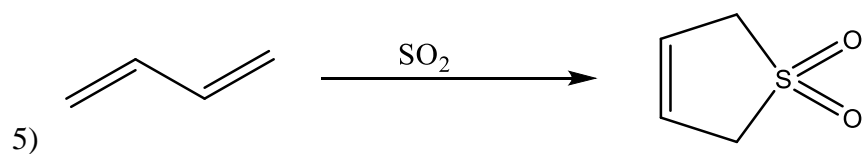


А значит, продуктом циклизации является:

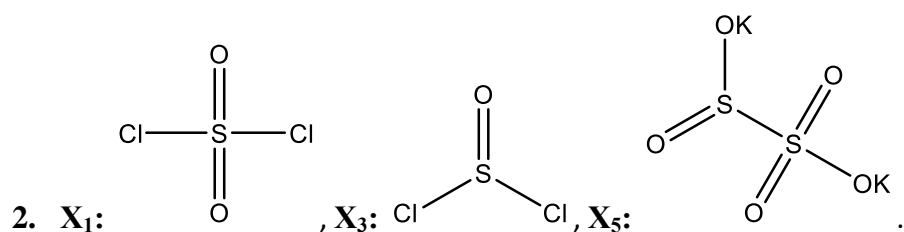


Реакции:

- 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) $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$



X_1	X_2	X_3	X_4
SO_2Cl_2	SO_2	SOCl_2	K_2SO_3
X_5	Y_1	Y_2	Y_3
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Cl_2	PCl_5	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{SO}_2$



3. K_2SO_4 , K_2SO_3 , $K_2S_2O_3$ (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	11.5
2.	Каждая структурная формула по 1 баллу	3
3.	Любые 3 соединения, содержащие K, S, O и способные существовать – по 1 баллу за каждое	3
4.	Указание на зависимость от температурного контроля – 2.5 балла	2.5
	ИТОГО:	20 баллов

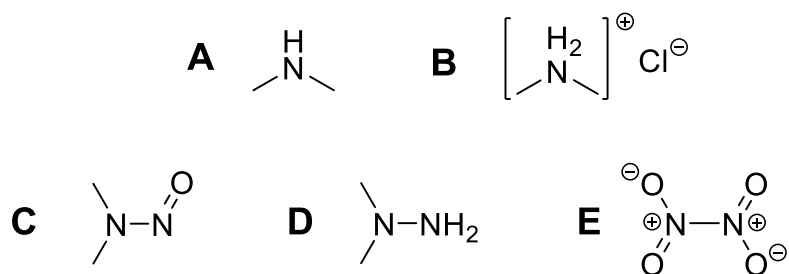
Решение задачи 3 (автор: Алексеев Н.В.)

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

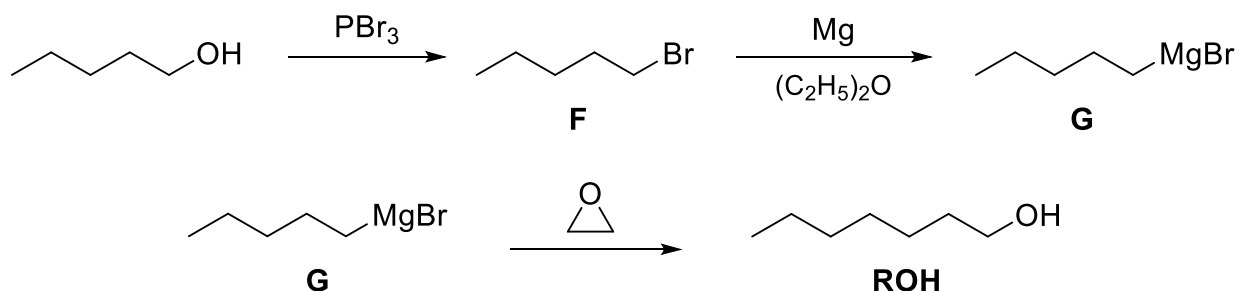
Неприятный запах и образование соли при взаимодействии с соляной кислотой указывает на то, что это амин. По молярной массе подходят диметиламин $((CH_3)_2NH)$ и этиламин $(C_2H_5NH_2)$, однако только вторичный амин – диметиламин даст устойчивое N-нитрозопроизводное при реакции с нитритом натрия. Этиламин же образует неустойчивую соль диазония, 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 **Е** 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 **Е** – это оксид неметалла в высокой степени окисления. Подходящим по массовой доле кислорода оксидом является оксид азота(IV) – NO_2 , который, однако, имеет неспаренный электрон (т.е. является радикалом), а ещё окрашен в бурый цвет. По условию соединение **Е** бесцветно и не имеет неспаренных электронов. Поскольку оксид азота(IV) может существовать как в мономерной, так и в димерной форме – N_2O_4 , то последняя и является в действительности соединением **Е**.

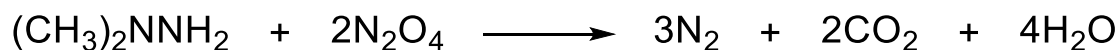


Амиловый спирт под действием бромид фосфора превращается в *n*-пентилбромид (**F**), который образует с магнием в эфире *n*-пентилмагнийбромид (**G**, реактив Гриньяра), который в свою очередь раскрывает эпоксид, давая *n*-гептиловый спирт **ROH**. Строение **G** можно также определить исходя из массовой 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 A – G по 2 балла	14
2.	Название радикала R (соединения D)	2
3.	Уравнение реакции взаимодействия D с E	4 (неверные коэффициенты – 0 баллов)
	ИТОГО:	20 баллов

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 выделяться при гидролизе фосфидов. Аммиак вряд ли подойдет по запаху, да в качестве отравы для крыс вряд ли подойдет. Значит, **X** – PH_3 , а **Y** – фосфид.

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

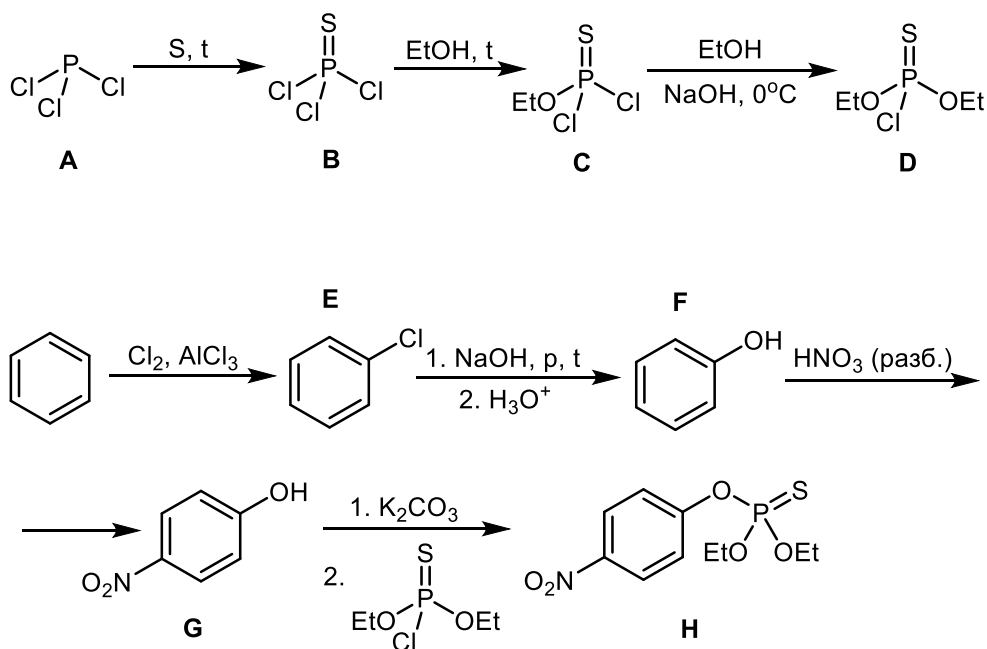
$$M = \frac{M(P)}{\omega(P)} - M(P) = \frac{31}{0,2412} - 31 = 97,5$$

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** – Zn_3P_2 .

2. При хлорировании красного фосфора получается хлорид фосфора(III) – вещество **A**. Дальнейшее взаимодействие с серой дает трихлорид тиофосфорилла (**B**). В дальнейшем этанол нуклеофильно замещает хлорид у атома фосфора, при этом отщепляется молекула 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:



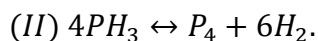
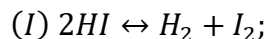
3. Концентрированная азотная кислота может окислить фенол в различные хиноны, поэтому ее не используют для нитрования.

Система оценивания:

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

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 $T = 374^\circ\text{C}$:

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

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

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

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

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

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

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

Система оценивания:

Пункт	Элементы решения	Оценка
1.	За верное написание каждого из двух процессов по 1 баллу.	2
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.	12
3	За верный расчет энергии активации – 6 баллов, за верную логику при решении, но неверное численное значение – 2 балла.	6
	ИТОГО:	20