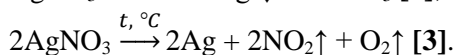
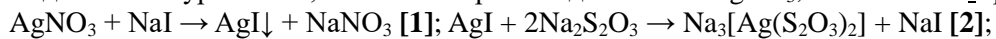
**Задание 1.** (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов).

1. Количество протонов, приходящихся на одну ф. е., в этих веществах следующее: белый фосфор (P_4) – $15 \cdot 4 = 60$, азид свинца ($Pb(N_3)_2$) – $82 + 7 \cdot 6 = 124$, гидразин (N_2H_4) – $7 \cdot 2 + 4 \cdot 1 = 18$, дисульфид натрия (Na_2S_2) – $11 \cdot 2 + 16 \cdot 2 = 54$, озонид калия (KO_3) – $19 + 8 \cdot 3 = 43$, гидрокарбонат аммония (NH_4HCO_3) – $7 + 5 + 6 + 8 \cdot 3 = 42$.

2. Поскольку в растворе после взаимодействия остаётся лишь нитрат натрия, следовательно, одна из искомым солей – нитрат $M(NO_3)_n$, а другая соль натрия Na_mX . Также из этого ясно, что в реакции $mM(NO_3)_n + nNa_mX = (n \cdot m)NaNO_3 + M_nX_n \downarrow$ оба вещества прореагировали полностью. Так как начальные количества веществ были одинаковые (по 0,004 моль $M(NO_3)_n$ и Na_mX), из этого следует, что n и m равны между собой и с очень высокой вероятностью равны единице. В этом случае вещества **A** в осадок выпало 0,004 моль, а его молярная масса равна $M_A = 0,94/0,004 = 235$ г/моль. Цвет осадка и растворимость в растворе тиосульфата натрия этого бинарного вещества со степенями окисления элементов +1 и -1 наводят на мысль о бромиде либо иодиде серебра, из которых последний имеет молярную массу $107,87 + 126,9 = 234,77$, что с хорошей точностью (концентрации растворов даны с одной значащей цифрой) совпадает с необходимым значением.

Таким образом, **A** – AgI – иодид серебра. Количество протонов на одну ф.е. в этом веществе, ровно $100 = 47 + 53$. Столько же протонов на одну ф. е. будет и в веществах **B**, **C** и **D**. Судя по данным о разложении *соли 1* с выделением бурого газа, *соль 1* – нитрат. Тогда *соль 1* – $AgNO_3$, *соль 2* – NaI . Уравнения реакций:



3. Решим задачу при помощи данных о массовой и мольной доле хлора в соединении **F**. Для этого составим два уравнения:

1) Уравнение на массовую долю:

$$\omega(Cl) = \frac{35,5n}{M(H)} = 0,4671 \Rightarrow M(H) = 76n,$$

где n – число атомов хлора в формульной единице вещества **F**.

2) Уравнение на мольную долю:

$$\chi(Cl) = \frac{n}{m} = 0,3529 \Rightarrow m = 2,833n, \text{ где } m \text{ – общее число атомов в формульной единице } F.$$

Наименьшее целое решение составляет пара $n = 6$, $m = 17$. Тогда из уравнения на массовую долю получаем, что $M(F) = 456$ г/моль. Тогда вычитая из молярной массы **F** атомную массу шести атомов хлора, получим молярную массу остатка: $M(\text{остаток}) = 243$ г/моль.

По условию задачи вещество **F** было синтезировано при добавлении хлорида аммония. При этом на остаток приходится ещё 11 атомов. Разумно предположить, что **F** содержит 2 катиона аммония и тогда останется последний неизвестный атом:

$$M(F) = 456 \text{ г/моль} = 6M(Cl) + 2M(NH_4^+) + x, \quad x = 207 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует атому свинца.}$$

Тогда **F** – $(NH_4)_2[PbCl_6]$ – гексахлороплюмбат (IV) аммония.

Имея массы реагирующих веществ и данные о выходе реакции рассчитаем молярную массу соединения **E** (предполагаем, что **E** и **F** содержат одинаковое количество атомов свинца):

$$n(F) = \frac{14,62}{456} = 0,0321 \text{ моль.}$$

$$n(E) = 0,0321 \cdot 0,94 = 0,030 \text{ моль}$$

$$\text{Тогда } M(E) = \frac{10,47}{0,030} = 349 \text{ г/моль.}$$

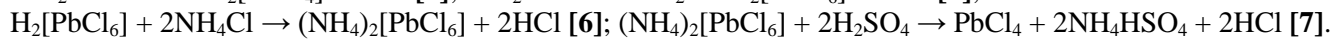
Учитывая, что **E** синтезировали из $(NH_4)_2[PbCl_6]$, найдём формулу вещества **E**:

$$M(E) = 349 \text{ г/моль} = M(Pb) + x$$

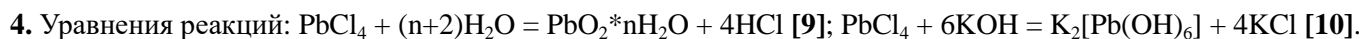
$$x = 142 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует четырём атомам хлора.}$$

Тогда **E** – $PbCl_4$ – хлорид свинца (IV). Вещество примечательно тем, что связь между свинцом и хлором является ковалентной, вследствие чего оно является жидким при н.у.

Отыщем формулу вещества **B**. Оно содержит ровно 100 протонов, значит, вычитая свинец, получим 18 протонов. Единственный разумный вариант получаем при формуле **B** = PbF_2 . Уравнения реакций:



Реакционную смесь необходимо охлаждать, так как тетрагидрохлорид свинца легко разлагается при слабом нагревании: $\text{PbCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$ [8]. Хлор и есть тот самый желто-зеленый газ Z.



5. Известные всем элементы, образующие жидкое простое вещество при стандартных условиях, это бром и ртуть. Поскольку ртуть обычно образует соли ртути (II), проверим данный вариант. На один атом ртути должно приходиться 80 протонов; но тогда остающиеся атомы содержат по 20 либо 10 протонов каждый. Таким числам соответствуют Ca и Ne, которые не образуют анионов. Тогда проверим возможность присутствия брома в C. При наличии двух атомов будет выполняться условие о степени окисления металла +2 – тогда остаётся 30 протонов, что соответствует цинку Zn. Тогда C – ZnBr_2 .

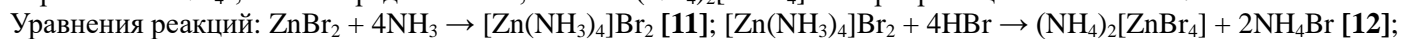
При его растворении в водном растворе аммиака образуется G, в состав которого входят молекулы аммиака, что непосредственно намекает на образование амминокомплексов. Предположив координационное число цинка 4, можно рассчитать состав вещества G:

$$M_r(\text{G}) = \frac{17 \cdot n \text{ г/моль}}{0,2321} = 73,25 \cdot n \text{ г/моль. } (n = 4, 6)$$

При $n = 4$ молярная масса G равна 293,0 г/моль. При отнятии массы четырёх молекул аммиака остаётся 225,0 г/моль. Данная молярная масса соответствует бромиду цинка. Значит, вещество G – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ – бромид тетраамминцинка. При растворении амминокомплекса в концентрированном растворе HBr произойдёт замещение молекул аммиака на бромид-ионы, а также образуются аммонийные катионы. Рассчитаем молярную массу для четырёх бромид-ионов в составе H:

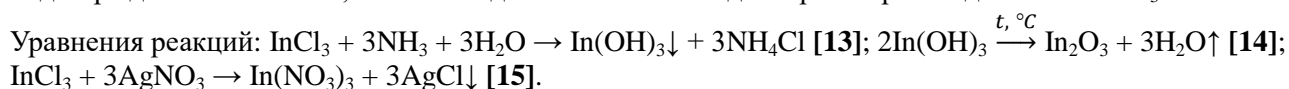
$$M_r(\text{H}) = \frac{80 \cdot 4 \text{ г/моль}}{0,7601} = 421,0 \text{ г/моль.}$$

При отнятии 320 г/моль (4 атомов Br) и 65 г/моль (1 атома Zn) остаётся 36 г/моль. Так как есть все условия для образования NH_4^+ , можно предположить, что H – $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnBr}_4]$ – тетрабромозинкат аммония.



6. Осадок I, выпадающий из раствора при действии раствора аммиака – гидроксид. Нагревание I до 340 °C приводит к отщеплению воды, так что вещество J должно быть оксидом этого элемента. Чаще всего при таком нагревании гидроксидов не происходит изменения степени окисления элемента, поэтому наиболее вероятно, что формула его оксида $\text{Э}_2\text{O}_3$. Вычислим атомную массу Э, исходя из этого предположения и массовой доли кислорода в оксиде. $0,1727 = 48/(2M_3+48)$, откуда $M_3 = 115$ а.е.м.

Тогда получается, что элемент – это индий, I – $\text{In}(\text{OH})_3$ и J – In_2O_3 . Так как индий входит в состав исходной соли D, то на остающиеся атомы приходится 51 протон. Это может быть как атом сурьмы, так и три атома хлора. Оба вещества существуют, однако InSb нерастворим в воде, а InCl_3 – растворим. Последний вариант подтверждается также тем, что соль I даёт с D белый осадок в растворе. Тогда D – это InCl_3 .



7. Элементы одного семейства – это галогены, расположенные в VIIA (17) группе ПС. Тогда есть ещё три таких соединения, в состав которых входят галогены: PCl_5 , GeCl_4 и DyCl_2 (существует в сухой инертной атмосфере).

A	B	C	D	E	F	G	H
AgI	PbF ₂	ZnBr ₂	InCl ₃	PbCl ₄	(NH ₄) ₂ [PbCl ₆]	[Zn(NH ₃) ₄]Br ₂	(NH ₄) ₂ [ZnBr ₄]
I	J	два вещества из трех			соль 1	соль 2	газ Z
In(OH) ₃	In ₂ O ₃	GeCl ₄ , PCl ₅ и DyCl ₂			AgNO ₃	NaI	Cl ₂

Система оценивания:

1. Верные ф. е. по 0,5 б., количество протонов по 0,5 б. (если ф. е. неверна, то 0 б.)	(0,5+0,5)*6 = 6 б.
2. Формула вещества A, солей 1 и 2 по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*3 = 6 б.
3. Формулы веществ B, E, F и газа Z по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*4+1*5 = 9 б.
4. Уравнения реакций по 1 б.	1*2 = 2 б.
5. Формулы веществ C, G и H по 1 б., названия G и H по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*2+1*2 = 7 б.
6. Формулы веществ D, I и J по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*3+1*3 = 6 б.
7. Формулы двух веществ по 1 б.	1*2 = 2 б.
Всего:	38 баллов.

Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1. «Кислые» газы – составная часть коксовых газов, которые образуются из каменного угля в результате пиролиза без доступа воздуха, значит, все газы образованы неметаллами, содержащимися в каменном угле. Уголь в свою очередь образовался из растительности, поэтому «кислые» газы могут содержать такие элементы, как С, Н, О, N, S, P. Растворимость «кислых» газов в аммиачной воде и лёгкое извлечение их из нее при нагревании позволяет исключить соединения фосфора, следовательно, «кислые» газы состоят из следующих 5 элементов С, Н, О, N, S. Сера могла бы быть не очевидной, но на ее присутствие есть явное указание при описании полезного продукта. Комбинируя эти элементы попарно (газы бинарные), можно составить лишь три вещества, реагирующих с аммиаком с образованием солей, которые будут разлагаться при температуре ниже 100 °С на исходные компоненты: CO₂, H₂S, SO₂. Однако, эти три газа суммарно образованы вовсе не 5-ю, а всего 4-мя элементами, поэтому данный перечень не удовлетворяет условию задачи. Более того, все три этих газа кислые, а в условии задачи сказано, что один из компонентов смеси проявляет основные свойства, с аммиаком не реагирует, а просто хорошо растворяется в воде, частично взаимодействуя с ней. Это позволяет включить в наш список аммиак и требует исключения из него одного из соединений. Исключив из этого списка CO₂, мы снова нарушаем условие 5-ти элементов, да и отсутствие углекислого газа в продуктах пиролиза угля кажется чем-то совсем невероятным. А вот при замене на аммиак как H₂S, так и SO₂ условие 5-ти элементов выполняется.

Проанализируем опыты, проведенные в лаборатории.

I. Концентрированным раствором натриевой щелочи могут поглощаться CO₂, H₂S и SO₂ а аммиак в нем практически не растворяется. То есть, газ А – аммиак. Именно в реакции с аммиаком из раствора сульфата меди выпадает светло-голубой осадок гидроксида меди, который растворяется в избытке аммиака с образованием раствора аммиачного комплекса меди интенсивного темно-синего цвета.

II. Образовывать черный осадок с избытком раствора сульфата меди, подкисленного серной кислотой, может только H₂S. Аммиак будет реагировать лишь с избытком кислоты, карбонаты и сульфиты в кислой среде образоваться не могут, да и цвет был бы не тот. Объективно, SO₂ восстанавливает медь(II), причем в этих условиях получится металлическая медь, но она не черного цвета, а красного. Следовательно, второй компонент смеси «кислых» газов – H₂S. Сульфида меди получилось $14,325/95,5 = 0,15$ моль, следовательно, сероводорода в исходной смеси «кислых» газов тоже было 0,15 моль. Через раствор пропускали $n = PV/RT = 1 \cdot 28,95 / (0,082 \cdot 353) = 1$ моль исходной смеси, следовательно, мольная доля H₂S в ней составляет 0,15 (15 %).

III. При сжигании «кислых» коксовых газов общим количеством $n = PV/RT = 1 \cdot 55,2 / (0,082 \cdot 673) = 1$ моль в избытке (27,6/55,2 = 0,5 моль) кислорода получили смесь газов Б, Г, Д, Е, Ж в количестве 80,04/55,2 = 1,45 моль. Газ Б не сгорел, следовательно, газ Б – CO₂, газ В – H₂S. По условию, продуктами сгорания газа А (NH₃) при 400 °С являются вещества Г и Д (N₂ и H₂O). Тогда газы Е и Ж – SO₂ (второй продукт сгорания H₂S, первый – H₂O) и O₂ (был в избытке).

IV. При пропускании горячей смеси газов через трубку с оксидом кальция поглощаются CO₂ (Б), H₂O (Д) и SO₂ (Е). После этой операции в смеси газов остаются N₂ (Г) и O₂ (Ж) общим количеством $5,6/22,4 = 0,25$ моль. Средняя молярная масса смеси двух газов 31,2 г/моль, поэтому ее масса будет $31,2 \cdot 0,25 = 7,8$ г. Обозначив за n количество молей азота в смеси, составим уравнение: $28n(N_2) + 32(0,25 - n(N_2)) = 7,8$, решив которое, получим $n(N_2) = 0,05$. Тогда кислорода в этой смеси $0,25 - 0,05 = 0,2$ моль. Азот получался только при сгорании аммиака, следовательно, аммиака в 1 моле исходного «кислого» газа было $0,05 \cdot 2 = 0,1$ моль, его мольная доля составляла 0,1 (10 %).

Итак, А – NH₃, аммиак; Б – CO₂, углекислый газ (двуокись (диоксид) углерода), В – H₂S, сероводород; Г – N₂, азот; Д – H₂O, вода (водяной пар), Е – SO₂, сернистый газ (двуокись (диоксид) серы, сернистый ангидрид), Ж – O₂, кислород.

2. Уравнения реакций: $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ (NH₃ водн., NH₃·H₂O, NH₄OH или «не реагируют»),

$2NH_3 + H_2O + CO_2 = (NH_4)_2CO_3$ (NH₄HCO₃), $2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$ (NH₄HS);

$NH_3 \xrightarrow{t, ^\circ C} NH_3 \uparrow + H_2O$ (частично); $(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t, ^\circ C} 2NH_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$; $(NH_4)_2S \xrightarrow{t, ^\circ C} 2NH_3 + H_2S \uparrow$;

$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$; $H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$;

$2NH_3 + CuSO_4 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + Cu(OH)_2 \downarrow$;

$(NH_4)_2SO_4 + Cu(OH)_2 + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$ или $4NH_3 + Cu(OH)_2 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$;

$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$; $H_2S + CuSO_4 = H_2SO_4 + CuS \downarrow$;

$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} 2N_2 + 6H_2O$, $2H_2S + 3O_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} 2SO_2 + 2H_2O$,

$CaO + CO_2 = CaCO_3$, $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$, $CaO + SO_2 = CaSO_3$.

3. При анализе опыта II мы установили, что мольная доля H₂S в пробе составляла 0,15 (15 %), а опыта IV – что мольная доля NH₃ в пробе составляла 0,1 (10 %). Следовательно, мольная доля CO₂ в этой пробе составила 1-0,1-0,15 = 0,75 (75 %).

4. Мы установили, что не поглощенная оксидом кальция смесь после сжигания 1 моль исходной пробы содержала 0,05 моль азота и 0,2 моль избыточного кислорода. При сжигании 0,1 моль аммиака образовалось 0,05 моль азота и 0,15 моль воды, потрачено 0,075 моль кислорода. При сжигании 0,15 моль сероводорода образуется 0,15 моль сернистого газа и 0,15 моль воды, затрачивается 0,225 моль кислорода. Всего кислорода было истрачено 0,075+0,225 = 0,3 моль, осталось 0,2 моль, что совпадает с предыдущим расчетом. Общее количество газов в смеси, полученной после сжигания 1 моль исходной пробы, составляет 0,75 (Б) + 0,05 (Г) + 0,15*2 (Д) + 0,15 (Е) + 0,2 (Ж) = 1,45 моль, что также совпадает с расчетом по условию.

Итак, мольные доли газов в газовой смеси, полученной после сжигания исходной пробы, составляют: Б – 0,75/1,45 = 0,5172 (51,72 %), Г – 0,05/1,45 = 0,0345 (3,45 %), Д – 0,3/1,45 = 0,2069 (20,69 %), Е – 0,15/1,45 = 0,1034 (10,34 %), Ж – 0,2/1,45 = 0,1379 (13,79 %).

5. По сравнению со смесью, получающейся при сжигании «кислых» коксовых газов в избытке кислорода, в смеси газов, образующаяся в «горячей» зоне специальной печи, отсутствует газ Ж (кислород), но остается часть газа В (H₂S). Именно сероводород и реагирует с сернистым газом в «холодной» зоне печи, давая целевой продукт – серу: 2H₂S + SO₂ = 3S↓ + 2H₂O. В соответствии с этим уравнением реакции, в «горячей» зоне должна быть окислена только треть сероводорода. Его мольная (и объемная) доля составляли 15 %, значит, требуется окислить только 5 %. На один объем сероводорода для окисления требуется 1,5 объема O₂, на 0,05 объема H₂S – 0,075 объема O₂. Содержание кислорода в воздухе 21 % по объему, следовательно, на один объем «кислых» коксовых газов потребуется 0,075/0,21 = 0,357 объемов воздуха.

Система оценивания:

1. Формулы веществ А-Ж по 1,5 б., названия по 0,5 б.,	(1,5+0,5)*7 = 14 б.
2. Уравнения реакций по 1 б.	1*17 = 17 б.
3. Мольные доли компонентов исходной пробы по 2 б.	2*3 = 6 б.
4. Мольные доли газов в смеси, полученной после сжигания, по 1 б.	1*5 = 5 б.
5. Уравнение реакции 1 б., соотношение объемов 3 б.	1+3 = 4 б.
Всего:	46 баллов.

Задание 3. (авторы Т.М. Карнаухов, В.А. Емельянов).

1. Для установления элемента X воспользуемся данными о составе его оксида. Для общей формулы оксидов – XO_{n/2} имеем: $w(X) = \frac{A_r(X)}{A_r(X) + 8n} = 0,7576$, откуда A_r(X) = 25n. Переберем разумные значения n:

n	1	2	3	4	5	6	7	8
A _r (X)	25	50	75	100	125	150	175	200
X	–	–	As	–	–	Sm?	Lu?	Hg?

При n = 3 атомная масса элемента соответствует мышьяку, который действительно очень токсичен. Кроме того, его наиболее устойчивый оксид – As₂O₃. Итак, элемент X – мышьяк, В – оксид мышьяка (III). При восстановлении триоксида в атмосфере водорода образуется неустойчивый газ арсин А – AsH₃, при нагревании разлагающийся на составляющие его простые вещества с образованием мышьякового зеркала.

Уравнения реакций: As₂O₃ + 6Zn + 6H₂SO₄ = 6ZnSO₄ + 2AsH₃↑ + 3H₂O

(или Zn + H₂SO₄ = ZnSO₄ + H₂↑, As₂O₃ + 6H₂ = 2AsH₃↑ + 3H₂O); 2AsH₃ $\xrightarrow{t, ^\circ C}$ 2As + 3H₂↑.

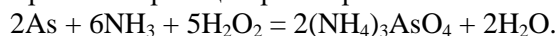
Описанный метод качественного определения соединений мышьяка впервые был описан английским химиком Джеймсом Маршем в 1836 году, и получил название «проба Марша».

2. Определим атомное соотношение мышьяка и кислорода в соли С:

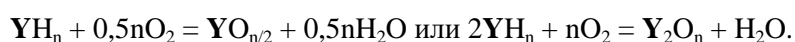
v(As) : v(O) = 1,17/75 : 1/16 = 0,0156 : 0,0625. Разделив на наименьшее число, получаем v(As) : v(O) = 1 : 4.

Кроме того, зная массовую долю мышьяка, можно установить молярную массу вещества С, которая приходится на один атом As: M(С) = 75/0,3884 = 192,9 г/моль. Вычитая массу одного моль атомов мышьяка и четырех моль атомов кислорода, получаем 192,9 – 74,9 – 4·16 = 54 г/моль. Поскольку, согласно условию, соль четырехэлементная, эта масса соответствует оставшимся двум элементам. Реакция проводится в аммиачном растворе, значит, этими элементами могут быть азот и водород, а значение 54 г/моль хорошо соответствует молярной массе трех катионов аммония NH₄⁺. Получаем, что соль С – арсенат аммония (NH₄)₃AsO₄, действительно содержащая мышьяк в высшей степени окисления +5.

Уравнение реакции растворения мышьяка:



3. Ближайшие соседи мышьяка по подгруппе – фосфор и сурьма, по периоду – германий и селен. Кроме того, поскольку один из элементов тяжелее мышьяка, а другой – легче, в качестве **Y** и **Z** подойдут лишь пары P – Se и Ge – Sb. Установить элемент **Y** нам поможет расчёт по уравнению сгорания вещества **D**. Поскольку оно является аналогом вещества **A** – арсина, оно является бинарным водородным соединением состава YH_n . Уравнение его сгорания в общем виде может быть записано так:

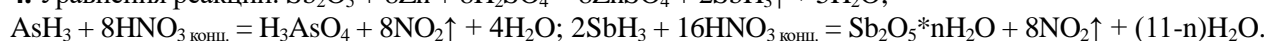
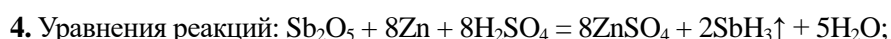


Составим уравнение на атомную массу **Y**:

$$\frac{m(YO_{n/2})}{m(YH_n)} = \frac{M_r(YO_{n/2})}{M_r(YH_n)} = \frac{A_r(Y) + 8n}{A_r(Y) + n} = 1,364, \text{ откуда } A_r(Y) = 18,23n.$$

Так как рассуждениями мы пришли к тому, что **Y** – один из четырех элементов (P, Ge, Se, Sb), делать полный перебор по значениям n необязательно. Достаточно лишь проверить, для какого из элементов удастся получить разумное целое значение n : $A_r(P) = 31$ г/моль, $n = 31/18,23 = 1,7$; $A_r(Ge) = 73$ г/моль, $n = 73/18,23 = 4,0$; $A_r(Se) = 79$ г/моль, $n = 79/18,23 = 4,3$; $A_r(Sb) = 122$ г/моль, $n = 122/18,23 = 6,7$.

Получаем, что элемент **Y** – германий. Так как он сосед мышьяка по периоду и при этом легче его, то элемент **Z** – сосед мышьяка по подгруппе и тяжелее его. Таким образом, **Z** – сурьма. Получается, что **D** – герман GeH_4 , **E** – оксид германия (IV) GeO_2 .

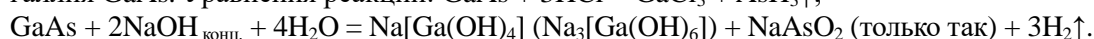


5. Уравнение реакции сгорания гидрида германия: $GeH_4 + 2O_2 = GeO_2 + 2H_2O$. Найдем теплоту сгорания германа:

$$Q_{\text{сгор}}^0(GeH_4) = Q_{\text{обр}}^0(GeO_2) + 2Q_{\text{обр}}^0(H_2O) - Q_{\text{обр}}^0(GeH_4) = 567,43 + 2 \cdot 285,83 - (-90,8) = 1229,89 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда на 1 г выделится $1229,89 \cdot 1/77 = 15,97$ кДж теплоты. Термохимическое уравнение реакции сгорания гидрида германия: $GeH_{4\text{ газ}} + 2O_{2\text{ газ}} = GeO_{2\text{ тв.}} + 2H_{2O\text{ ж.}} + 1229,89 \text{ кДж/моль.}$

6. Рассчитаем состав соединения **G**. Так как это соединение бинарное, и мольная доля мышьяка равна 50 %, то мышьяк и второй элемент входят в соединение в атомном соотношении 1 : 1. Отношение их атомных масс может быть найдено с помощью массовой доли мышьяка: $m_{As}/m_{\text{Э}} = M_{As}/M_{\text{Э}} = 0,517/(1-0,517) = 1,07$, откуда $M_{\text{Э}} = M_{As}/1,07 = 70$ г/моль, что соответствует атомной массе галлия. Таким образом, вещество **G** – арсенид галлия $GaAs$. Уравнения реакций: $GaAs + 3HCl = GaCl_3 + AsH_3\uparrow$;



7. Самые известные главные герои книг Астрид Линдгрэн (кроме Калле Блумквиста), это Карлсон (или Малыш), Пеппи Длинный чулок (ее слова и фото из соответствующего кинофильма приведены в начале этой задачи), Лиза (из серии «Мы все из Бюллербю»), Кати (из серии книг про Кати в разных странах), Лотта («Горластая улица»), Мадикен из одноименной серии книг, Эмиль («Эмиль из Лённеберги»).

Система оценивания:

1. Определение X с расчетом 2 б. (без расчёта 1 б.), формула и название A по 1 б., уравнение реакции получения арсина 2 б. (если неверно, то за формулу B 1 б.), уравнение реакции разложения арсина 1 б., проба Марша 1 б.	$2+1+1+2+1+1 = 8 \text{ б.}$
2. Уравнение реакции 3 б. (если неверно, то за расчет состава C до 2 б.)	3 б.
3. Элементы Y и Z по 1 б., подтверждение Y расчетом 2 б., формулы D и E по 1 б., названия по 0,5 б.	$1 \cdot 2 + 2 + (1 + 0,5) \cdot 2 = 7 \text{ б.}$
4. Уравнения реакций по 2 б.	$2 \cdot 3 = 6 \text{ б.}$
5. Термохимическое уравнение 3 б. (без фаз 2 б., без теплового эффекта и фаз 1 б.), теплота реакции 2 б., тепло на 1 г 2 б.	$3 + 2 + 2 = 7 \text{ б.}$
6. Состав вещества F 1,5 б., название 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$1,5 + 0,5 + 1 \cdot 2 = 4 \text{ б.}$
7. Два главных героя из двух разных серий книг по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
Всего:	37 баллов.

Задание 4. (автор А.С. Чубаров).

1. Название класса соединений спирты происходит от лат. spiritus — дух.

Самым распространённым и используемым спиртом с наибольшим объемом производства (~ 65 млн. тонн) в мире является этанол. Основная часть этанола (~90%) на текущий момент используется в качестве топлива (биотопливо). Вторым по объему производства является метанол (промышленный синтез формальдегида).

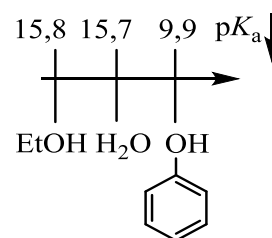
2. Для ответа на этот вопрос достаточно указать, что диссертация посвящена изучению удельных весов спиртоводных растворов в зависимости от концентрации последних и температуры. Ниже приводится выдержка из выпуска к 175-летию Д.И. Менделеева, журнал Природа № 1, 2009 г для расширенного ответа.

В пятой главе своей работы Менделеев отмечает: «...я произвел исследование над удельным весом смесей безводного спирта с водою, начиная от 100 до 50% веса». Измерения проводились с интервалом в 5% и при различных температурах. Растворы с концентрацией спирта от 55 до 40% Менделеев рассмотрел в главе 4, посвященной определению «наибольшего сжатия, происходящего при взаимном растворении безводного спирта и воды». Им было найдено, что наибольшему сжатию отвечает раствор с концентрацией спирта около 46% (по весу). Менделеев искал зависимость плотности (удельного веса) спиртоводных растворов от изменения градусности и пришел к выводу, что она нелинейная. При соединении спирта с водой происходит сжатие (контракция) смеси. К примеру, 55 объемных частей и 49 объемных частей воды при 4°C дадут не 104 объемных части раствора, а только около 100. Поэтому, скажем, 50 градусный спирт (50% по объему) — это «такой, 100 объемов которого получится, если взять 50 объемов спирта и разбавить их водою так, чтобы получилось 100 объемов смешанного или разведенного спирта, приведенного к нормальной температуре, как и взятый для смешения спирт». При этом, разумеется, придется взять не 50 объемов воды, а, учитывая эффект сжатия (контракции), несколько больше. При 15°C водочным 40° отвечают 33,4% по весу, а при 20°C — 33,3%.

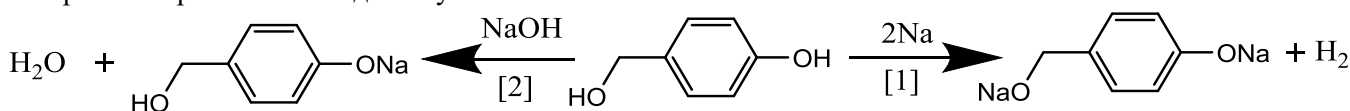
3. Спирты имеют существенно более высокие температуры кипения, чем соединения с аналогичным качественным и количественным составом из-за образования водородных связей между молекулами спирта. Для перехода молекул в газовую фазу необходимо разрушить эти связи, что потребует дополнительной энергии и будет приводить к увеличению температуры кипения.

4. Как слабые кислоты, спирты диссоциируют с образованием алколят- (алкоксид-) иона R-O⁻. Кислотные свойства будут зависеть от устойчивости образующегося аниона спирта, а соответственно структура радикала (R) будет влиять на эффективность его образования. Для увеличения устойчивости аниона необходимо чтобы радикал оттягивал на себя электроны, то есть обладал -I и/или -M эффектом.

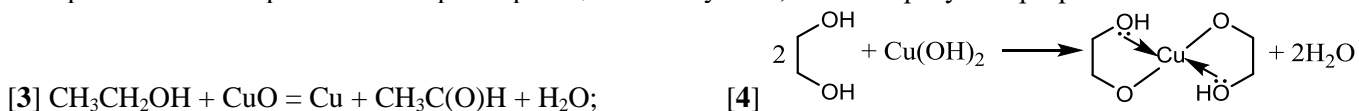
Индуктивный эффект водорода принят за ноль, у этанола радикал этил обладает +I эффектом, остаток фенила -I, -M эффектами. Таким образом, получим ряд в порядке увеличения кислотности (K_a): этанол < вода < фенол. Однако, pK_a = -lgK_a, таким образом, наибольшее значение pK_a будет у этанола, наименьшее у фенола.



5. 4-Гидроксиэтилфенол представляет собой межклассовое соединение (фенол и спирт). Вследствие этого с натрием он будет реагировать по обеим OH-группам. С водным раствором щелочи будет реагировать только «фенольная» группа, обладающая большими кислотными свойствами. С твердыми щелочами или их растворами спирты не взаимодействуют.



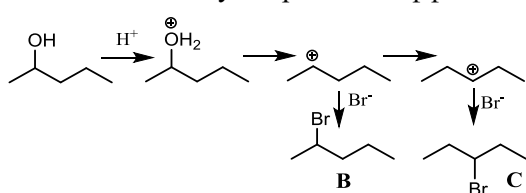
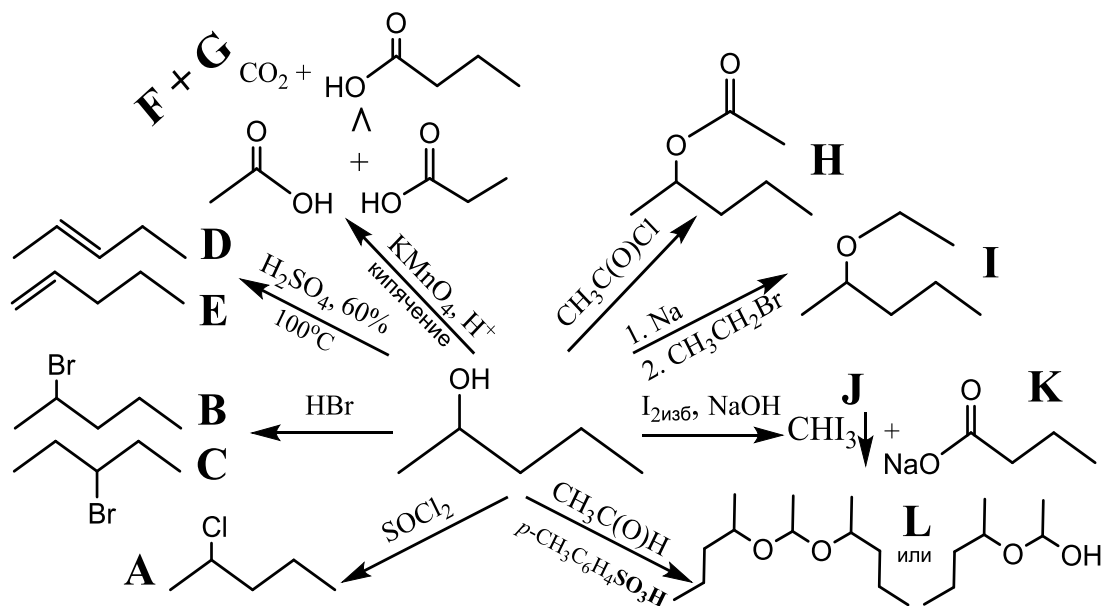
6-7. Основной качественной реакцией для определения класса спиртов является реакция с оксидом меди (II) при нагревании. В ходе реакции происходит изменение цвета нагретой черной проволоки (CuO) на красный из-за образования Cu. Третичные спирты в реакцию не вступают, так как требуется разрыв связи C-C.



Чтобы отличить одноатомные спирты от многоатомных используют свежеосажденный гидроксид меди (II). В ходе реакции происходит образование синего (василькового) раствора хелатного комплекса меди (II).

8. Неизвестные вещества А-Р расшифрованы в представленной ниже схеме. Подробнее описаны реакции, представляющие наибольшую сложность. Реакция получения В и С представляется собой реакцию спирта с кислотой HBr, в которой будут получаться алкилбромиды. Основным продуктом реакции является 2-бромпентан (В). В его ¹H-ЯМР спектре 5 сигналов (5 магнитно неэквивалентных групп атомов водорода: CH₃, CH, CH₂, CH₂, CH₃). Дополнительной подсказкой является существование в виде оптических изомеров. Изомерным продуктом, по-видимому, является оптически не активное (имеет несколько одинаковых радикалов) бромпроизводное С, которое также более симметрично, так как имеет всего 3 сигнала в спектре ¹H-ЯМР (по две магнитноэквивалентные CH₃ и CH₂ группы и группа CH).

Механизм образования вещества **C** представлен на схеме слева внизу. В представленных условиях происходит протонирование OH группы с последующим отщеплением воды и образованием карбокатиона. Карбокатионы перегруппировываются с образованием более устойчивого (гидридный сдвиг). Однако они могут перегруппировываться с меньшей эффективностью в карбокатион с близкой энергией (превращение вторичного во вторичный, немного более устойчивый из-за большего суммарного +I эффекта соседних этильных групп).

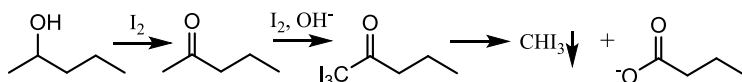


В превращении с получением веществ **D** и **E** к спирту добавляется 60% серная кислота при небольшом нагревании (100°C). В этих условиях могут образовываться три типа соединений, сложный эфир с серной кислотой, простой эфир (межмолекулярная дегидратация) и алкен (внутримолекулярная дегидратация). Для первичных спиртов при реакции с 96% серной кислотой (например, этанола) простые эфиры получаются при температуре ~140°C, а алкен при 170-190°C. Однако, согласно условию, получаемые вещества должны являться изомерами, что может быть, если получится алкен. Причем, согласно правилу Зайцева, одного продукта получится основное количество, второго будет в несколько раз меньше. Для вторичных спиртов условия реакции менее жесткие, для третичных реакция идет уже при ~ 100°C с 20% H₂SO₄. Смесь E,Z-изомеров пентена-2 в качестве веществ **D** и **E** засчитывается как частично правильный ответ.

кислотой (например, этанола) простые эфиры получаются при температуре ~140°C, а алкен при 170-190°C. Однако, согласно условию, получаемые вещества должны являться изомерами, что может быть, если получится алкен. Причем, согласно правилу Зайцева, одного продукта получится основное количество, второго будет в несколько раз меньше. Для вторичных спиртов условия реакции менее жесткие, для третичных реакция идет уже при ~ 100°C с 20% H₂SO₄. Смесь E,Z-изомеров пентена-2 в качестве веществ **D** и **E** засчитывается как частично правильный ответ.

Реакция получения смеси вещества **F** и **G** представляет собой на первой стадии процесс окисления вторичного спирта с образованием кетона. Однако по условию в реакции получается смесь, что приводит к мысли, что реакция на этой стадии не останавливается. Действительно уже при небольшом нагревании получаемый кетон в кислой среде может окисляться. Считается, что окисление протекает через стадию енолизации, а затем происходит разрыв кратной связи енола. Так как у кетонов переход в енольную форму возможен по двум направлениям, то в результате окисления происходит разрыв связей C-C по обе стороны от C=O. У несимметричных кетонов это приводит к образованию смеси четырех соединений. В данном случае возможно образование 4 продуктов, представленных на схеме (углекислый газ, уксусная, пропановая и бутановая кислоты). В кислой среде будет преимущественно получаться енол с более защищенной кратной связью. Таким образом, уксусная и пропановая кислоты будут получаться в большем количестве.

Реакция получения веществ **J** и **K**, называется йодоформным расщеплением. Схема протекания процесса представлена на рис.



Система оценивания:

1. Происхождение названия класса спиртов, названия двух спиртов, использование по 1 б.	1*5 б = 5 б.
2. Изучение удельных весов спиртоводных растворов в зависимости от концентрации 1 б. и температуры 1 б. Просто об удельных весах 1 б.	1+1 = 2 б.
3. За наличие водородных связей 1 б.	1 б.
4. Ряд 1 б., пояснение 1 б.	1+1 = 2 б.
5. Уравнения 1-2 по 1 б.	2 б.
6-7. Уравнения 3-4, признаки реакций, отсутствие реакции с трет. спиртами по 1 б	1*2+1*2+1 = 5 б.
8. Структурные формулы A-L по 1б.	1*12 = 12 б.
Всего:	29 баллов.