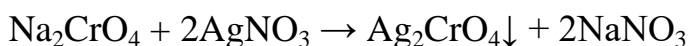
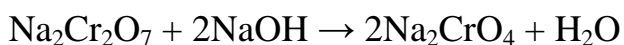
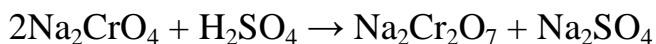


Задача 1. О пользе уборки в лаборатории

1. Исходя из описанных превращений можно сделать вывод о том, что **вещество 1** – хромат натрия, Na_2CrO_4 .

Уравнения реакций:

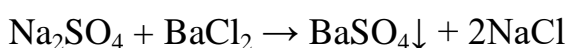
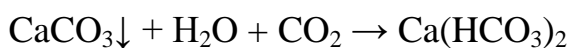
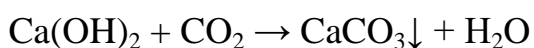
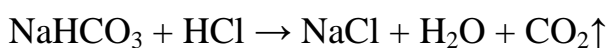
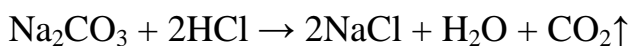
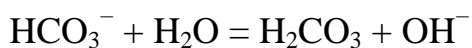
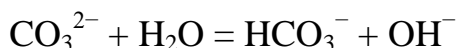


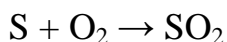
2. Щелочная среда, выделение газа, который при взаимодействии с гидроксидом кальция дает осадок, который при дальнейшем пропускании газа растворяется, а также окончание названий «ат натрия» позволяют сделать вывод о том, что **вещества 2 и 3** соли угольной кислоты, причем более щелочная среда раствора говорит о том, что **вещество 2** – это карбонат натрия, Na_2CO_3 , а **вещество 3** – гидрокарбонат натрия, NaHCO_3 .

Вещество 4 дает с хлоридом бария белый осадок, который растворим только в концентрированной серной кислоте, что говорит о том, что **вещество 4** является солью серной кислоты, а нейтральная среда раствора позволяет сделать заключение, что **вещество 4** – сульфат натрия, Na_2SO_4 .

Исходя из того, что с **веществом 5** Варе не удалось получить осадков, используя имеющиеся в лаборатории реактивы, а также разложение при нагревании с выделением кислорода (в пользу последнего говорит чрезвычайно активное сгорание в нем серы), можно сказать, что **вещество 5** является нитратом натрия, NaNO_3 . Хлорат или перхлорат не подходят, т.к. их соли с некоторыми катионами обладают небольшой растворимостью в воде.

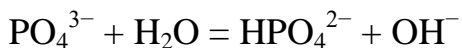
Уравнения реакций:



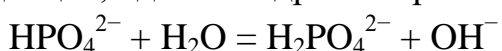


3. Белый осадок с ионом кальция, желтый осадок с ионом серебра, а также один атом третьего периода в составе аниона говорит о том, что **вещества 6-8** соли ортофосфорной кислоты. Исходя из значений рН, можно заключить, что **вещество 6** – ортофосфат натрия Na_3PO_4 , **вещество 7** – гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 , **вещество 8** – дигидроортофосфат натрия.

Ортофосфат натрия имеет сильнощелочную среду из-за гидролиза по аниону:



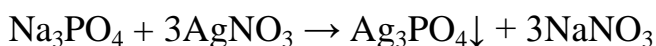
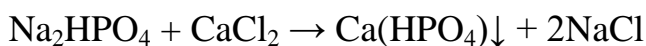
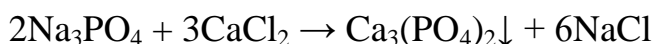
В растворе гидроортофосфата возможен как гидролиз аниона, так и его диссоциация, однако гидролиз преобладает, поэтому среда слабощелочная:



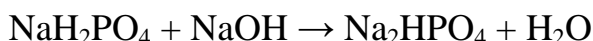
В случае дигидроортофосфата протекает диссоциация, поэтому среда кислая:



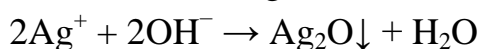
Уравнения реакций:



Реакции с дигидроортофосфатом протекают только после подщелачивания, т.к. оно переводит соль в гидроортофосфат (с которым и протекают последующие реакции):



4. Раствор ортофосфата натрия имеет сильнощелочную среду из-за гидролиза, поэтому при добавлении раствора нитрата серебра наряду с ортофосфатом серебра в осадок выпадает оксид серебра, который и придает коричневый оттенок:



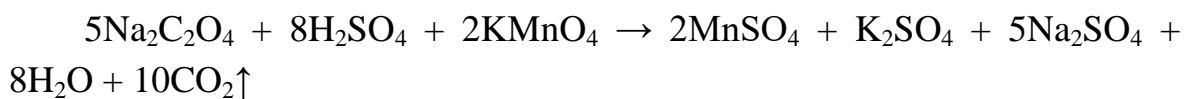
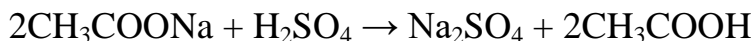
5. В щелочной среде может получиться не только ортофосфат кальция, но и гидроксосоли $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, минерал гидроксиапатит.

6. Отсутствие видимых изменений и появление запаха уксуса при добавлении серной кислоты указывает на то, что **вещество 9** – ацетат натрия CH_3COONa .

Описанные в условии задачи превращения с участием **вещества 10** позволяют сделать заключение, что это оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, который обесцвечи-

вает перманганат калия в кислой среде, а при нагревании разлагается на карбонат натрия и угарный газ.

Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Формула вещества 1 0,5 балла, название аниона 0,5 балла, уравнения трех реакций по 0,5 балла – **2,5 балла**.

2. Формулы веществ 2-5 и названия их анионов по 0,5 балла, уравнения 10 реакций по 0,5 балла – **9 баллов**.

3. Формулы веществ 6-8 и названия их анионов по 0,5 балла, уравнения 5 реакций по 0,5 балла, объяснение значений pH растворов 2 балла – **7,5 баллов**.

4. Объяснение, подтвержденное уравнением реакции – **1 балл**.

5. Формула и название минерала по 0,5 балла – **1 балл**.

6. Формулы веществ 9-10 и названия их анионов по 0,5 балла, уравнение взаимодействия с перманганатом 1 балл (0,5 балла если коэффициенты не верные), другие два уравнения по 0,5 балла – **4 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Кислотное вскрытие

1. Рассчитаем массовую долю кислорода:

$$w(\text{O}) = 100 - 40.08 - 0.15 - 8.14 - 19.06 = 32.57\%$$

Рассчитаем мольное соотношение H:Al:Si:O:

$$n(\text{H}) : n(\text{Al}) : n(\text{Si}) : n(\text{O}) = \frac{0.15}{1.008} : \frac{8.14}{26.98} : \frac{19.06}{28.09} : \frac{32.57}{16} = 2 : 4 : 9 : 27$$

Если в формульной единице 27 атомов кислорода, то молярная масса **Y** равна $16 \cdot 27 / 0.3257 = 1326.4$ г/моль. На элемент **X** приходится $1326.4 \cdot 0.4008 = 531.6$ г/моль. Атомов **X** в формульной единице точно не один.

Если атомов **X** – 2 штуки, то $M(\text{X}) = 531.6 / 2 = 265.8$ – не реалистично.

Если атомов **X** – 3 штуки, то $M(\text{X}) = 531.6 / 3 = 177.2$ – близко к гафнию (но в формуле $\text{Hf}_3\text{H}_2\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{27}$ у гафния была бы необычная степень окисления +4/3).

Если атомов **X** – 3 штуки, то $M(\text{X}) = 531.6 / 4 = 132.9$ – это цезий. В формуле $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{27}$ степень окисления цезия равна +1.

Итак, $Y - Cs_4H_2Al_4Si_9O_{27}$, $X - Cs$.

В 100 г минерала с примесями содержится 87 г чистого алюмосиликата и 13 г примесного вещества. В 87 г алюмосиликата содержится $0.1906 \cdot 87 = 16.58$ г кремния, то есть в 13 г примеси содержится $22.66 - 16.58 = 6.08$ г кремния, и массовая доля кремния в примесном веществе равна $6.08/13 = 0.468 = 46.8\%$.

Если в формульной единице Y атом кремния, то молярная масса этого вещества равна $28.09/0.468 = 60.02$ г/моль = $28.09 + 31.92$, что соответствует логичному варианту примеси – SiO_2 . Диоксид кремния является наиболее распространенным на Земле простым минералом, поэтому часто является примесью к рудам.

2. При кислотном вскрытии металлы переходят в сульфаты, а кремний – в кремниевую кислоту, которую условно можно записать как H_2SiO_3 (принимается и вариант $SiO_2 \cdot xH_2O$).



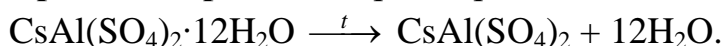
Раствор содержал, таким образом, смесь сульфатов цезия и алюминия, а осадок – кремниевую кислоту (гидратированный оксид кремния).

3. Z образовался из раствора, содержащего смесь сульфатов алюминия и цезия. Он может быть двойной солью: как известно, из таких растворов часто легко выделяются вместо отдельных средних солей двойные сульфаты. Он, кроме того, является кристаллогидратом, поскольку разлагается с выделением воды. Пусть его формула – $CsAl(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

$$0.3803 = \frac{18n}{132.9 + 27 + 96 \cdot 2 + 18n}, \Rightarrow n = 12$$

$Z - CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Тривиальное название – **алюмоцезиевые квасцы** (зачет по слову «квасцы»).

Уравнение реакции при нагревании:



4. Масса раствора после выпадания новой порции квасцов составит $450 - 32.5 = 417.5$ г.

Исходя из растворимости, на 100.19 г насыщенного раствора приходится 0.19 г растворенных в них квасцов, то есть масса квасцов в оставшемся насыщенном растворе:

$$m_1 = \frac{0.19}{100.19} \cdot 417.5 = \mathbf{0.792 \text{ г}}$$

Масса цезия, оставшегося не выделенным из раствора, можно найти, дожив на массовую долю цезия в $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$:

$$m_{Cs1} = \frac{132.9}{132.9 + 27 + 96 \cdot 2 + 12 \cdot 18} \cdot 0.792 = \mathbf{0.185 \text{ г}}$$

В итоге было выделено $110 + 32.5 = 142.5$ г квасцов. Еще 0.185 г осталось в растворе, то есть всего квасцов из минерала было получено 142.685 г. С учетом того, что 110 г соответствуют 73.8% от теоретического выхода, теоретический выход составляет $110/0.738 = 149.05$ г. Значит, масса квасцов, которая соответствует невыделенному из минерала цезию, равна $149.05 - 142.685 = 6.365$ г. Это соответствует следующей массе цезия:

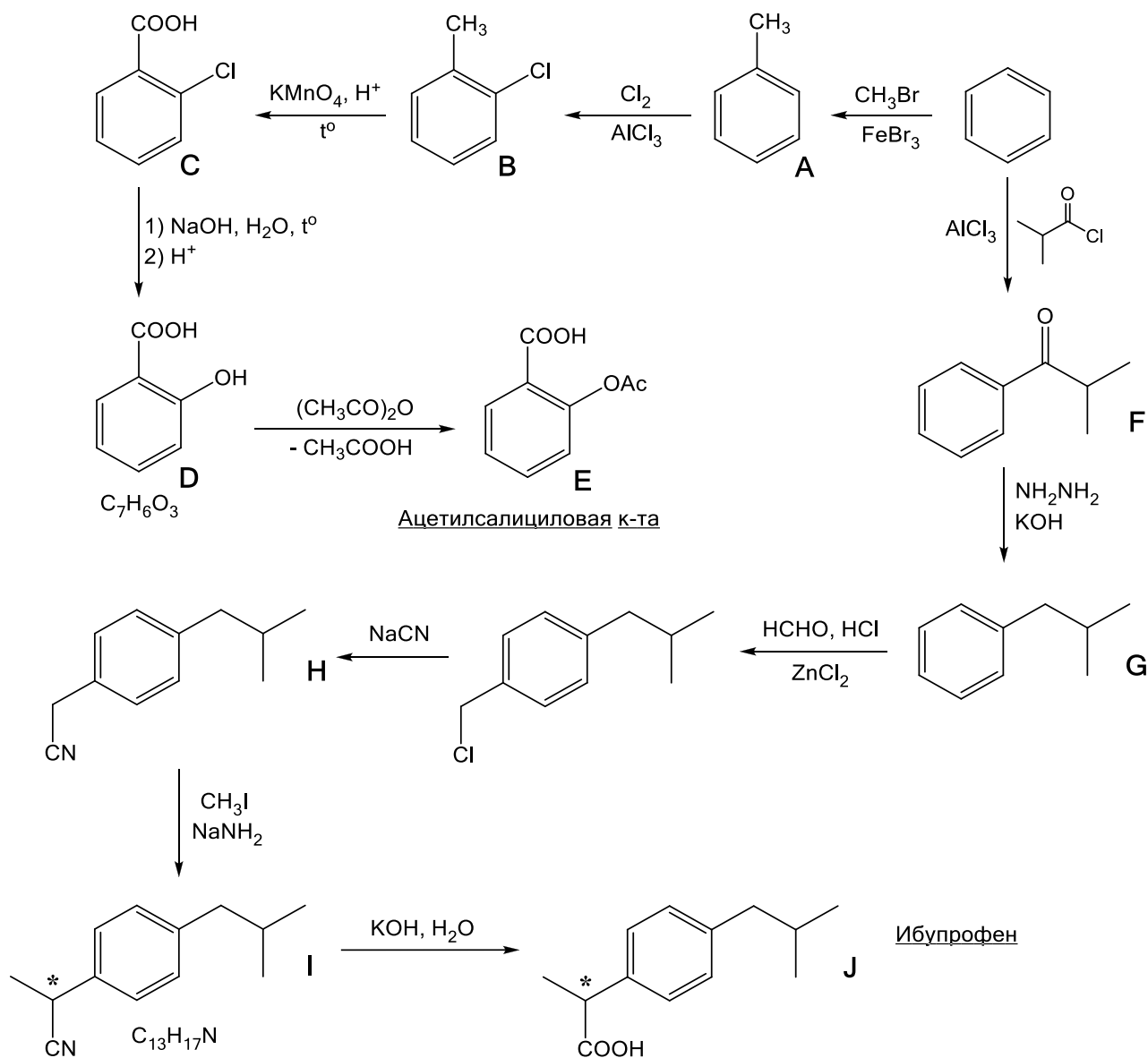
$$m_{\text{Cs}} = \frac{132.9}{132.9 + 27 + 96 \cdot 2 + 12 \cdot 18} \cdot 6.365 = \mathbf{1.49 \text{ г}}$$

Система оценивания:

1. Формула Y, элемент X, формула примеси – **по 3 балла (без расчетов – по 1 баллу)**.
 2. Уравнение реакции – **3 балла**.
Состав раствора и осадка – **по 1 баллу**.
 3. Формула Z – **3 балла**.
Тривиальное название (по слову «Квасцы») и уравнение разложения – **по 1 баллу**.
 4. Масса X в растворе – **3 балла**.
Масса X, не выделенная из минерала – **3 балла**.
Если посчитаны массы Z, а не X – **по 2 балла**.
- ИТОГО: 25 баллов.**

Задача 3. Лед и Пламя

1. Первые две цепочки превращений имеют следующий вид:

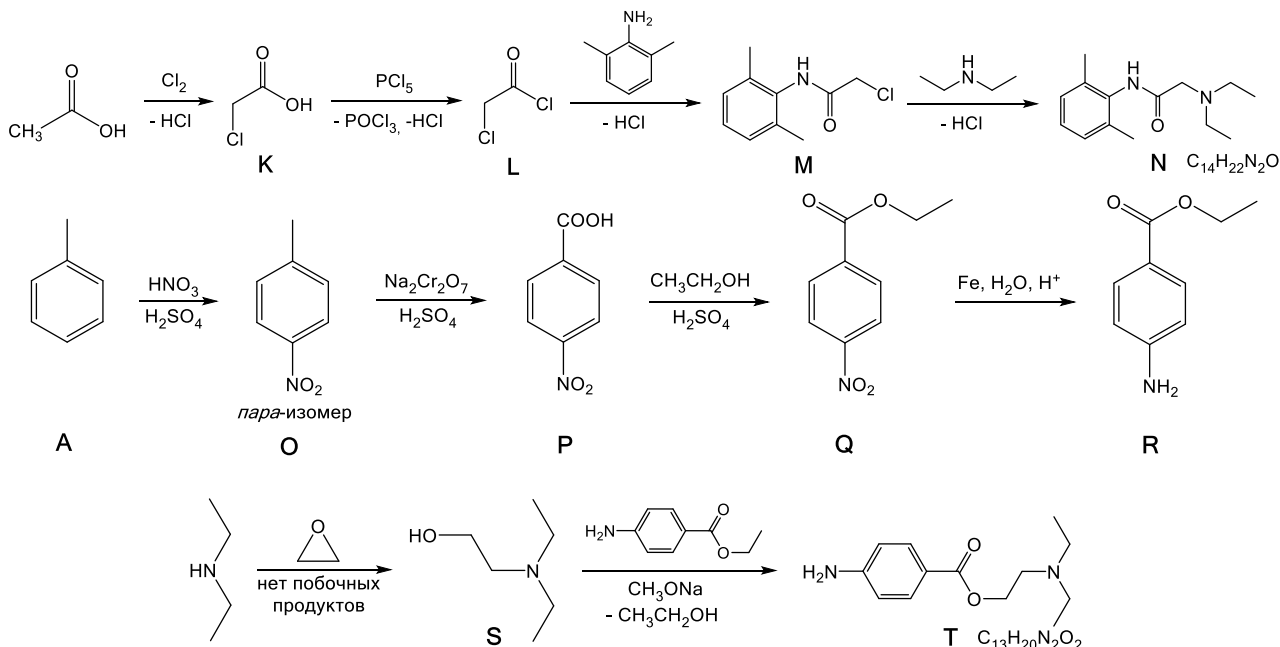


Для расшифровки соединения **D** можно воспользоваться двумя подсказками: первая заключается в названии вещества **E** – поскольку последняя стадия это ацилирование уксусным ангидридом (что также видно по побочному продукту), то вещество **D** – салициловая кислота, структуру которой легко расшифровать и без уравнений, зная, что это кислота, она должна иметь бензольное кольцо (исходя из брутто-формулы) и OH-группу, положение которой выясняется на стадии получения **B**. Другое название **E** – аспирин.

Получение ибупрофена более сложный процесс. Поскольку продукт реакции **G** с формальдегидом и HCl показан, видно, что после ацилирования бензола, происходит превращение карбонильной группы в CH_2 -группу. Превращение **H** в **I** можно расшифровать по брутто-формуле, поскольку в реакции используется алкилирующий агент и молекулярная формула отличается на одну CH_2 -группу, а атака происходит по самым кислым протонам, расположенным рядом с нитрильной группой, поскольку в реакции также используется основание – амид натрия.

Превращение **I** в **J** можно осуществить в условиях щелочного гидролиза с последующим подкислением, а единственное вещество, имеющее оптически активный атом углерода – **J** ибупрофен.

2. Вторые две цепочки получения анестетиков выглядят следующим образом:



Учитывая условие, что **L** содержит 2 атома хлора, можно сделать вывод что **K** – продукт монохлорирования, из которого далее получает хлорангидрид. Соединение **L** может реагировать с ароматическим амином и по типу алкилирования, и по типу ацилирования, однако ацилирование протекает проще и в более мягких условиях.

Во второй цепочке реакция диэтиламина и окиси этилена приводит к получению аминспирта **S**, который в результате переэтерификации заменяет этильный фрагмент с образованием продукта и этанола.

Система оценивания:

1. Структуры **A-D** и **F-I** по 1 баллу, структуры **E** и **J** по 1,5 балла, название «Аспирин» 1 балл, условия щелочного катализа 1 балл – **13 баллов**.

2. Структуры **K-M** и **O-S** по 1 баллу, структуры **N** и **T** по 1,5 балла, определение двух хиральных центров по 0,5 балла – **12 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Ненормальное поведение лития

1. Уравнение реакции: $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 224.6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{Li}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 161.12 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

О протекании реакции говорит знак энергии Гиббса. Поскольку давление CO_2 стандартное (1 бар), то воспользуемся условием $\Delta_r G^\circ < 0$.

$$224600 - 161.12T < 0$$

$$T > 1394 \text{ К (или } 1121^\circ\text{C)}$$

2. Для реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 321.06 \text{ кДж/моль}$$

Если при стандартном давлении CO_2 реакция при $1500^\circ\text{C} = 1773 \text{ К}$ не идет, значит, $\Delta_r G^\circ > 0$.

$$321060 - 1773\Delta_r S^\circ > 0$$

$$\Delta_r S^\circ < 181.08 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 181.08$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{O}) < 181.08 + 135 - 213.67$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{O}) < 102.41 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

3. Рассчитаем равновесное давление при температуре $900^\circ\text{C} = 1173 \text{ К}$.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 224600 - 1173 \cdot 161.12 = 35606.24 \text{ Дж/моль}$$

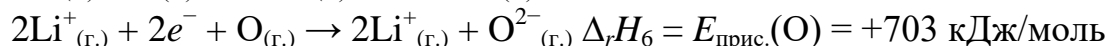
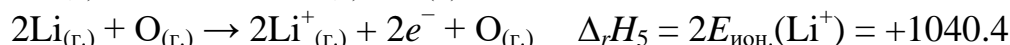
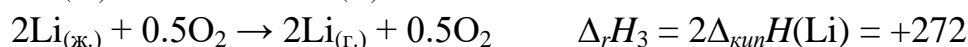
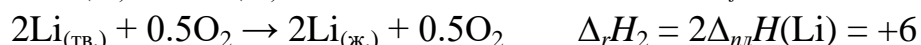
$$K_p = e^{\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{35606.24}{8.314 \cdot 1173}} = 0.0260 = p_{\text{CO}_2}$$

Если равновесное давление CO_2 равно 0.026 бар, то, согласно принципу Ле-Шателье, при меньших давлениях CO_2 реакция идет в сторону разложения.

Итого: $p < 0.026 \text{ бар}$ (или 2.6 кПа).

4. Составим термохимический цикл для превращения $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{тв.})} \rightarrow 2\text{Li}^+_{(\text{г.})} + \text{O}^{2-}_{(\text{г.})}$, которое соответствует энергии решетки оксида лития.

Представим процесс состоящим из стадий:



Итак, по закону Гесса, $E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O})$ равна сумме энтальпий всех этих стадий:

$$E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O}) = +597.9 + 6 + 272 + 249 + 1040.4 + 703 = 2868.3 \text{ кДж/моль}$$

Для Na_2O аналогичных данных в условии нет. Но сказано, что энергия решетки аналогичных по строению ионных кристаллических веществ прямо пропорциональна степеням окисления катиона и аниона и обратно пропорциональна величине $(r_+ + r_-)$ – сумме радиусов катиона и аниона. Значит:

$$\frac{E_{\text{реш}}(\text{Na}_2\text{O})}{E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O})} = \frac{(+1) \cdot (-2) / (r_{\text{Na}} + r_{\text{O}})}{(+1) \cdot (-2) / (r_{\text{Li}} + r_{\text{O}})} = \frac{r_{\text{Li}} + r_{\text{O}}}{r_{\text{Na}} + r_{\text{O}}},$$

$$\Rightarrow E_{\text{реш}}(\text{Na}_2\text{O}) = E_{\text{реш}}(\text{Li}_2\text{O}) \frac{r_{\text{Li}} + r_{\text{O}}}{r_{\text{Na}} + r_{\text{O}}} = 2868.3 \cdot \frac{90 + 126}{116 + 126} = \mathbf{2560 \text{ кДж/моль}}$$

Как видим, энергии решетки отличаются на значительную величину (около 300 кДж/моль).

Система оценивания:

1. Расчет энтальпии и энтропии реакции – по 2 балла

Расчет температуры – **2 балла**

2. Расчет энтальпии реакции – 2 балла.

Верное граничное значение энтропии Na_2O – **3 балла**

Верный знак неравенства ($<$) – **2 балла**

3. Верный расчет давления CO_2 – 3 балла.

Верный знак ($p < \dots$) – **2 балла**

4. Расчет энергии кристаллической решетки Li_2O – 4 балла

Расчет энергии решетки Na_2O – **3 балла.**

ИТОГО: 25 баллов.