

*Десятый класс***Решение задачи 10-1 (Седов И.А.)**

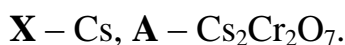
1. Зеркальный налет свидетельствует, что X – металл, причем легкоплавкий (плавится при температуре ниже 600⁰С). В этой установке можно полностью исключить контакт веществ с воздухом и смазкой шлифов, что необходимо при получении чистых щелочных металлов (группа 1). Другие металлы недостаточно летучи, и/или применение подобных предосторожностей для них нецелесообразно.

2. Оранжевый цвет исходного соединения и образование зеленого оксида в результате реакции говорит о том, что был взят дихромат щелочного металла:



Исходя из этого уравнения, можно определить атомные массы X и B по приведенным массовым соотношениям:

$$M(\mathbf{X}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 2M(\mathbf{X}) = 1,81; M(\mathbf{X}) = 133 \text{ г/моль, что соответствует цезию.}$$



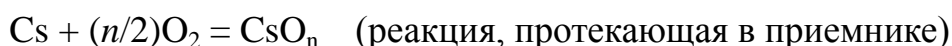
$M(\mathbf{B})/n = 0,69 \cdot 2M(\mathbf{X})/8 = 22,9 \text{ г/моль, что при } n=1 \text{ соответствует натрию, при } n=3 \text{ (68,8 г/моль) относительно близко к галлию (69,7 г/моль), при } n=4 \text{ (91,7 г/моль) – близко к цирконию (91,2 г/моль), при других } n \text{ разумных вариантов с учетом степени окисления нет. Однако натрий и галлий легкоплавки и потому даже если бы восстановление протекало, в кварцевой трубке оставалась бы жидкость, что противоречит условию. Значит, B – Zr.}$



3. При термическом разложении дихромата цезия в отсутствие или недостаточном количестве восстановителя выделяется кислород:

$4\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 4\text{Cs}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$ (реакция, протекающая в кварцевой трубке)

Кислород реагирует с цезием с образованием оксидов и пероксидов:



Пероксиды и оксиды цезия при нагревании обратимо разлагаются, а

потому при перегонке загрязненного ими цезия выделяется кислород, который загрязняет также и перегнанный цезий.



Это свойство – способность к фотоэлектронной эмиссии – испусканию электронов под действием света, что используется в фотоэлементах.

Система оценивания:

1.	За верный ответ	2 балла
2.	За вывод о дихромате – 2 балла, за нахождение В и Х – по 4 балла, за уравнение реакции – 1 балл	11 баллов
3.	За уравнения реакций – два уравнения – по 1,5 балла, за верное объяснение – 1,5 балла	4,5 балла
4.	За уравнение реакции – 2 балла, за применение – 0,5 балла	2,5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 10-2 (Курамшин Б.К.)

1. Определим среднюю молярную массу смеси газов после разложения соли Г.

Когда один из компонентов (**Y**) поглотился водой, молярная масса стала равна

Такую молярную массу имеют азот, CO, C₂H₄ и несколько хуже подходят диборан (B₂H₆ 27,67 г/моль). Из условия химической инертности **Y** можно сделать вывод, что **Y** = N₂. Исходя из молярной массы второго компонента, найдем молярную массу **A**. С учетом того, что в исходной смеси газы смешаны в равных количествах $M_1 = 0,5M(A) + 0,5M_2$, значит $M(A) = 67,79$ г/моль. Из всех галогенов в **A** может содержаться только фтор или хлор (так как $M(\text{Br}) > 67,79$). Однако хлорида с такой молярной массой не существует.

Возможные варианты фторидов вида XF_n :

n	M_X	XF_n
1	48.79	~TiF
2	29.79	~PF ₂
3	10.80	BF ₃

Из рассмотренных вариантов может существовать только BF₃, кроме того, он лучше всего подходит по молярной массе. Значит, **X = B, A = BF₃**.

В исходном веществе **Г** найдем мольное отношение элементов:

— — — — — , что соответствует наличию фенильного фрагмента в молекуле (C₆H₅).

Если в **Г** 6 атомов углерода (то есть содержится одна фенильная группа), то молярная масса **Г** равна $M = 6 \cdot 12,01 : 0,3767 = 191,9$ г/моль. То есть, на остаток, не содержащий углерода и водорода, приходится $191,9 - 6 \cdot 12,01 + 5 \cdot 1,008 = 114,80$ г/моль.

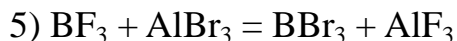
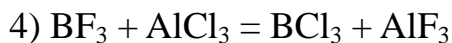
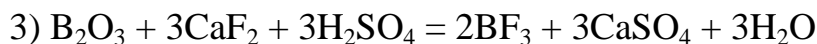
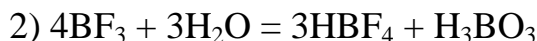
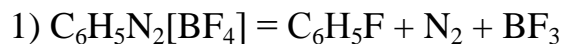
При разложении **Г** образуется BF₃ и N₂ в соотношении 1 : 1, их суммарная молярная масса составляет: $10,811 + 18,998 \cdot 3 + 14,008 \cdot 2 = 95,82$ г/моль, $114,8 - 95,82 = 18,98$ г/моль.

Итак, **Г** имеет формулу C₆H₅N₂BF₄. Это соль фенилдиазония: **Г = C₆H₅N₂[BF₄]**. Если продуктами ее разложения являются BF₃, N₂, то оставшийся продукт разложения **Д** – это C₆H₅F. Разложением этой соли может быть получен чистый BF₃ в лаборатории*.

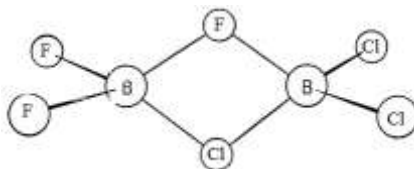
Второй способ получения фторида бора из его оксида, минерала **Z** и серной кислоты – это реакция B₂O₃ с CaF₂ и H₂SO₄. Таким образом, **Z = CaF₂**. Название этого минерала – **флюорит (или плавиновый шпат)**.

Далее, исходя из агрегатных состояний **Б** (газ) и **В** (жидкость), можно понять, что **Б = BCl₃** и **В = BBr₃**.

*D.M. Yost, D. DeVault, T.F. Anderson, E.N. Lassetre // J. Chem. Phys., 1938, V.6., №8 p. 424, doi: 10.1063/1.1750286

2. Уравнения реакций:

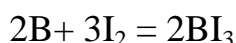
3. Молекулы галогенидов бора содержат в себе одновременно вакантную орбиталь на атоме бора и неподеленные электронные пары на атомах галогена. Вследствие этого обмен галогенами возможен в результате образования промежуточного ассоциата двух молекул, аналогичного по строению димерам хлорида алюминия.



4. Чистый иодид бора может быть получен при взаимодействии раствора иода с борогидридом натрия, калия или лития. Уравнение реакции:



или взаимодействием простых веществ при температуре $900^\circ C$:



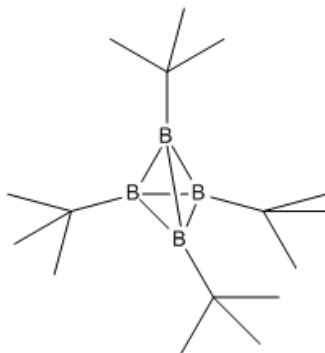
5. Найдем состав **Ж** исходя из массовых долей:

Соединение с формулой B_2H_5 не существует (простейший боран – B_2H_6), однако существует B_4H_{10} . Итак, **Ж** = B_4H_{10} . Значит, в **Е** и **З** по 4 атома бора. Поскольку всего в **Е** 8 атомов, то **Е** = B_4Cl_4 .

Для **З** логично предположить формулу $B_4Cl_x(C_4H_9)_{4-x}$. Однако из тетраэдрической симметрии следует, что все заместители в молекуле одинаковы, а значит **З** = $B_4(C_4H_9)_4$.

Структура **З** содержит тетраэдрический кластер B_4 с 4 одинаковыми

заместителями:



Система оценивания:

1	Соединения А – Д, Y, Z по 1 баллу	7 баллов
2	Реакции 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
3	Структура интермедиата	1 балл
4	Реагенты и реакция	1 балл
5	Соединения Е, Ж, З – по 1 баллу, структура З – 2 балла	5 баллов
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-3 (Серяков С.А.)

1. Поскольку соединения A_n бинарные, сумма массовых долей элементов в составе каждого из них равна 100%, откуда определим массовые доли элементов в составе каждого из веществ:

$$\omega_1 = (100\% + \Delta \omega)/2, \omega_2 = (100\% - \Delta \omega)/2.$$

Вещество	A_1, A_4	A_2	A_3	A_5	A_6
$\omega_1, \%$	52,6	81,6	59,65	42,5	38,8
$\omega_2, \%$	47,4	18,4	40,35	57,5	61,2

Судя по увеличению массовой доли (2) при озонировании A_4 , элемент (2) – кислород. Определим элемент (1). Пусть его валентность в соединении A_6 равна x , тогда его молярная масса в оксиде E_2O_x составит величину

$$M = (\omega_1 / \omega_2) \cdot 8x = 5,072 \cdot x.$$

$x =$	1	2	3	4	5	6	7	8
M г/моль	5,07	10,14 (B^{II})	15,21	20,3	25,36	30,43	35,5 (Cl)	40,5

Жидких и газообразных оксидов бора не известно, поэтому элемент (1) – хлор.

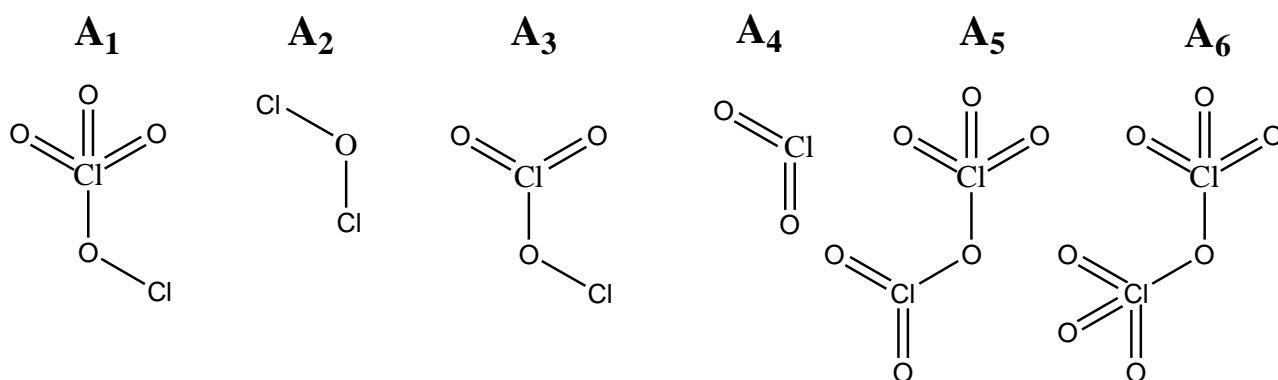
Простейшие формулы веществ (вычислены по массовым долям):

$A_1, A_4 = ClO_2$ (реальная формула требует уточнения). $A_2 = Cl_2O$, $A_3 = Cl_2O_3$, $A_5 = ClO_3$ (реальная формула требует уточнения). $A_6 = Cl_2O_7$.

Степени окисления +4 и +6 являются нехарактерными для хлора, отвечают наличию неспаренного электрона в его атоме. Возможные причины «нехарактерной» степени окисления – существование молекулы в форме устойчивого радикала, либо «усреднение» состава молекулы (содержащей атомы элемента в двух различных «характерных» степенях окисления) при расчете простейшей формулы. Устойчивый (судя по газообразному состоянию) радикал $A_4 = ClO_2$. A_1 , исходя из способа получения, отвечает двум различным степеням окисления хлора в своем составе. A_5 существует в виде димера (в жидком состоянии) Cl_2O_6 .

Вернемся к схеме получения веществ. Вещество **X**, из которого в одну стадию получают оксид хлора(I), а при взаимодействии с солями серебра дающее продукты замещения металла на галоген – это хлор. При нагревании хлора со щелочью образуется хлорат калия ($KZ = KClO_3$), являющийся ключевым веществом при получении кислородсодержащих соединений хлора. Нагревание последнего без катализатора приводит к перхлорату калия $KClO_4$ (**KY**), а вытеснение хлорной кислоты (**HY** = $HClO_4$) из которого открывает путь к высшему оксиду хлора. Таким образом, $AgY = AgClO_4$, $AgZ = AgClO_3$. Отсюда становится понятна структура веществ A_1 и A_3

Структурные формулы веществ:



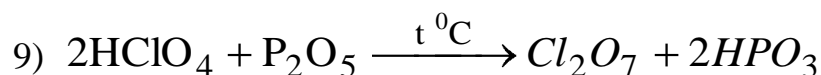
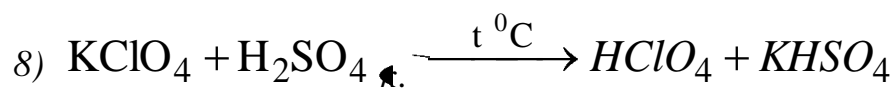
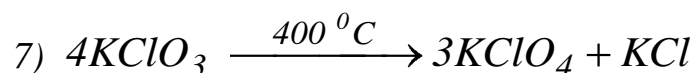
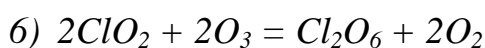
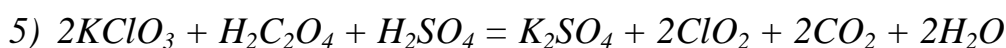
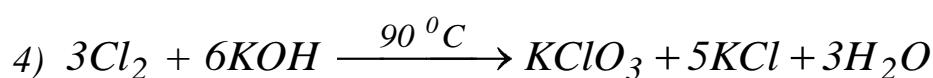
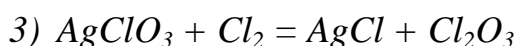
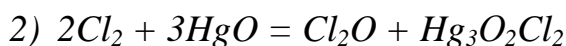
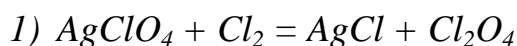
Несмотря на то, что молекула ClO_2 несет неспаренный электрон, её интересной

особенностью является полное отсутствие склонности к димеризации даже в жидком и твердом состояниях.

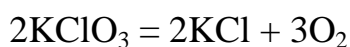
Остальные неизвестные вещества:

$X = Cl_2$, $KZ = KClO_3$, $KY = KClO_4$, $HY = HClO_4$, $AgY = AgClO_4$, $AgZ = AgClO_3$.

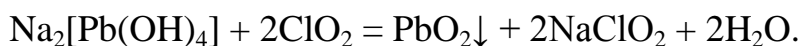
Уравнения реакций:



2. Примеси в составе $KClO_3$ могут выступать катализаторами реакции разложения соли с выделением кислорода, не приводящей к требуемому продукту:



3. Уравнение реакции получения $NaClO_2$, используемого для отбеливания бумажной массы:



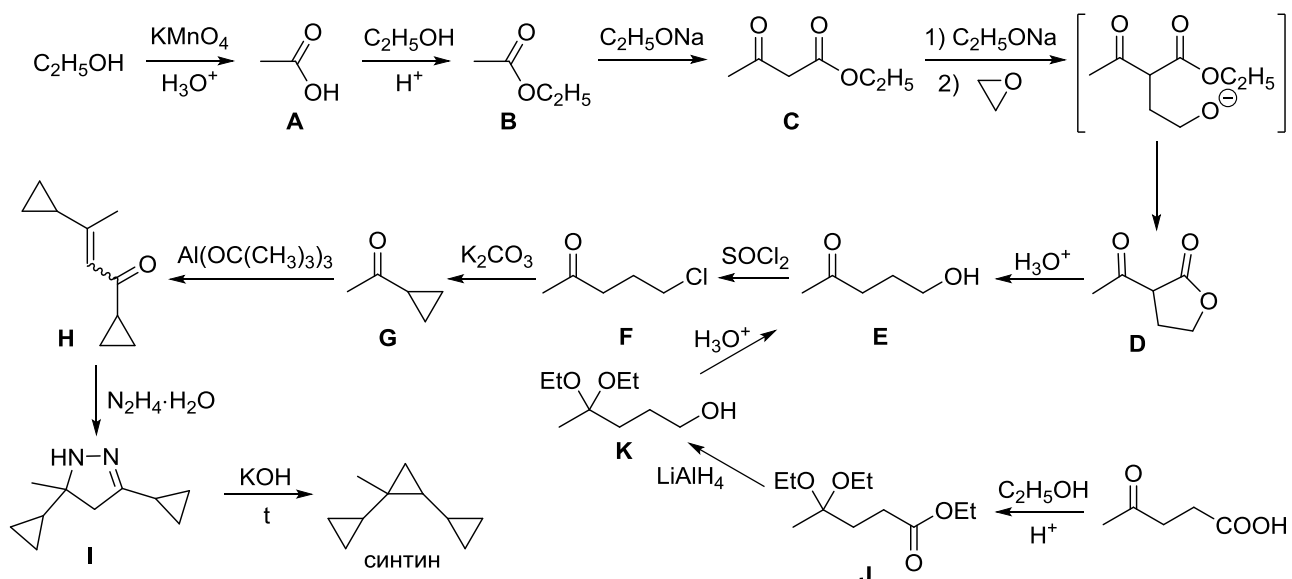
Система оценивания:

1	Установление состава бинарных веществ: Вещества $A_1 - A_6$ по 1,5 балла за структурную формулу (<i>брутто-формула без структурной – по 1 баллу</i>) Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу	18 баллов
2	Уравнение реакции разложения $KClO_3$ в присутствии примесей – 1 балл	1 балл
3	Уравнение реакции получения $NaClO_2$	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

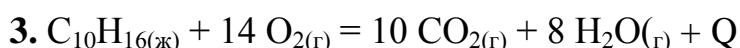
Решение задачи 10-4 (Демаков П.А)

1. Последовательность первых трёх стадий – хорошо известный способ получения ацетоуксусного эфира (С, $C_6H_{10}O_3$), который имеет достаточно высокую кислотность и депротонируется основаниями с образованием С-нуклеофила. После присоединения к нему окиси этилена происходит внутримолекулярная переэтерификация с образованием циклического сложного эфира **D**, который называют лактоном Кнунянца. Кислотный гидролиз лактона, сопровождающийся декарбоксилированием 1,3-кетокислоты, приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). Структуру этого соединения можно также определить из второй цепочки: при нагревании избытка этанола с левулиновой кислотой в присутствии кислотного катализатора фрагмент кетона даёт кеталь, а карбоксильная группа превращается в сложноэфирную. При действии на образовавшееся соединение **J** алюмогидридом лития происходит восстановление сложноэфирной группы до спирта, а последующий гидролиз кеталя приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). В условии сказано, что превращение **G** в **H** – альдольно-кетоновая конденсация. В отсутствие других реагентов это может быть только конденсация двух одинаковых молекул. Брутто-формула образующегося α,β -непредельного кетона **H** – $C_{10}H_{14}O$, следовательно, брутто-формула **G** – C_5H_8O . Это помогает сделать вывод, что превращение **E** в **F** – замена OH -группы на атом хлора, а превращение **F** в **G** идёт с отщеплением HCl . При этом наличие в синтине сразу трёх фрагментов

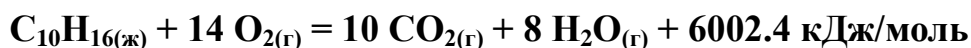
циклопропана позволяет сделать вывод, что это не 1,2-элиминирование, приводящее к образованию С=С связи, а 1,3-элиминирование с образованием фрагмента циклопропана. Образование третьего трёхчленного цикла происходит в результате присоединения ненасыщенным кетоном **Н** гидразина с образованием пиразолина **И**, при нагревании которого со щёлочью отщепляется молекула N₂ и образуется связь между атомами углерода, связанными с атомами азота.



2. Обозначим стандартную теплоту образования *транс*-изомера через x , тогда соответствующая величина для *цис*-изомера равна $(x-2.5)$. Тогда $0.44x + 0.56(x-2.5) = -133.0$. Отсюда $x = -131.6$ кДж/моль. А стандартная теплота образования *цис*-изомера равна -134.1 кДж/моль.



$$Q = 8 \times 241.8 + 10 \times 393.5 - (-133.0) = 6002.4 \text{ кДж/моль.}$$



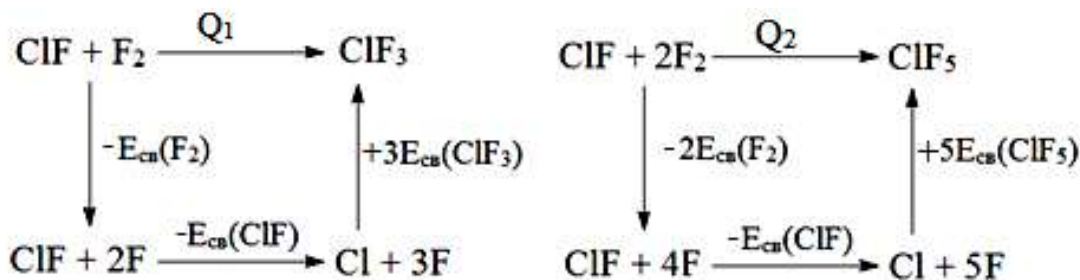
При сгорании 1 кг синтина выделится $6002.4 \times 1000 / 136 = 44\,135$ кДж/моль.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы А–С по 1 баллу, структурные формулы D–K по 1.5 балла.	15 баллов
2.	Теплота образования каждого изомера – по 1 баллу	2 балла
3.	Уравнение реакции – 1 балл. Определение мольного теплового эффекта сгорания синтина – 1 балл. Расчёт количества теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг синтина – 1 балл.	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 10-5 (Курамшин Б.К.)

1. Для реакций с известными теплотами можно записать следующие термохимические циклы с использованием энергий связей:



Из этих циклов по закону Гесса следуют соотношения:

$$-E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 3E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = Q_1 = 108,58 \text{ кДж/моль}$$

$$-2E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 5E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = Q_2 = 188,20 \text{ кДж/моль}$$

Кроме того, известно, что $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3)$ больше $E_{\text{св}}(\text{ClF}_5)$ на 14,2 % (то есть $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 1,142 E_{\text{св}}(\text{ClF}_5)$), но меньше $E_{\text{св}}(\text{ClF})$ на 31,2% (то есть $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 0,688 E_{\text{св}}(\text{ClF})$). Используя эти соотношения, выразим энергии связей в разных фторидах хлора через энергию связи в ClF:

Эти соотношения подставим в уравнения, полученные из закона Гесса, и получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

После решения системы получаем: $E_{\text{св}}(\text{F}_2) = 158,2$ кДж/моль, $E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 250,7$ кДж/моль.

Тогда $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 0,688 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 172,5$ кДж/моль, $E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = 0,6025 E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 151,1$ кДж/моль.

Итоговый ответ:

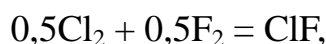
$$E_{\text{св}}(\text{F}_2) = 158,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 250,7 \text{ кДж/моль,}$$

$$E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 172,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = 151,1 \text{ кДж/моль.}$$

2. Изменение теплоты в реакции равно разности суммы энергий образовавшихся связей и суммы энергий разорванных связей. Иначе говоря, для реакции образования ClF:



$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = E_{\text{св}}(\text{ClF}) - 0,5 \cdot (E_{\text{св}}(\text{F}_2) + E_{\text{св}}(\text{Cl}_2))$$

Исходя из уже полученных значений энергий связи, можно рассчитать $Q_{\text{обр}}(\text{ClF})$:

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 250,7 - 0,5 \cdot (158,2 + 242,6) = 50,3 \text{ кДж/моль}$$

Далее проще всего воспользоваться известными значениями Q_1 и Q_2 :

$$Q_1 = Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3) - Q_{\text{обр}}(\text{ClF}),$$

значит

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3) = Q_1 + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 108,58 + 50,3 = 158,9 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_2 = Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5) - Q_{\text{обр}}(\text{ClF}),$$

значит

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5) = Q_2 + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 188,20 + 50,3 = 238,5 \text{ кДж/моль.}$$

3. При увеличении температуры проведения реакции будет увеличиваться равновесный выход ClF (по сравнению с ClF₃ и ClF₅), поскольку реакции образования ClF₃ и ClF₅ из фтора и ClF экзотермические. Согласно принципу Ле Шателье, при увеличении температуры равновесие реакции смещается в

сторону поглощения теплоты (то есть в данном случае в сторону образования ClF).

4. Определим начальный состав смеси. Поскольку объем и суммарная масса системы постоянны, то плотность до реакции равна плотности реакционной смеси после реакции, то есть 2,781 г/л. Найдем массу смеси фтора и хлора:

Найдём суммарное количество газов в исходной смеси из уравнения Менделеева–Клапейрона:

Из двух полученных уравнений относительно количеств фтора и хлора составляем систему уравнений и решаем ее. Получаем значения $n(\text{Cl}_2) = 0,01124$ моль, $n(\text{F}_2) = 0,03392$ моль. То есть фтора изначально в сосуде было примерно в 3 раза больше, чем хлора.

Теоретически после реакции может остаться как фтор (в случае преимущественного образования низших фторидов), так и хлор (в случае преимущественного образования высших фторидов). Предположим, что после опыта остался хлор, но не осталось фтора. Запишем для этого случая условие сохранения массы, которое сводится к равенству числа атомов каждого элемента до и после реакции:

Поделим первое равенство на второе и преобразуем:

Согласно этому равенству, количество ClF_5 больше количества ClF , что не

соответствует условию задания. Значит, в конечной смеси не может присутствовать хлор, и тогда простое вещество, присутствующее в смеси – это **фтор**.

Для нахождения конечного количества фтора вновь запишем условие сохранения числа атомов хлора (с учетом присутствия фтора в смеси):

Общее количество газов в конечной смеси из уравнения Менделеева–Клапейрона:

Сравнивая два последних уравнения и вычитая одно из другого, получаем:

5. Вновь запишем условие материального баланса по фтору и суммарное количество газов в конечной смеси:

После подстановки известных численных данных получим два уравнения:

(1)

(2)

Кроме того, выразим количество выделившейся теплоты через теплоты образования фторидов хлора:

Подставим известные численные данные и получим третье уравнение:

(3)

Уравнения (1), (2) и (3) образуют систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Ее решением является:

$$n(\text{ClF}) = 7,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 7,23 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{ClF}_3) = 10,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 10,54 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{ClF}_5) = 4,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 4,61 \text{ ммоль}$$

Система оценивания:

1.	4 значения энергии связи – по 1,5 балла	6 баллов
2.	3 значения теплот образования – по 1 баллу (Если приведён верный расчёт для неверных значений энергии связи – по 0,5 балла, всего максимально 1,5 балла)	3 балла
3.	Верный ответ и объяснение – по 0,5 балла	1 балл
4.	Определение простого вещества (фтора) с объяснением (Без объяснения – 0 баллов) Количества фтора до и после реакции – по 1,5 балла	1 балл 3 балла
5.	Количества трёх фторидов хлора – по 2 балла (Если пункт верно решён для неверных значений теплот образования или неверного количества фтора или хлора в смеси – 6 баллов , если верно составлена система из трёх уравнений, но неверно решена – 2 балла)	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов