

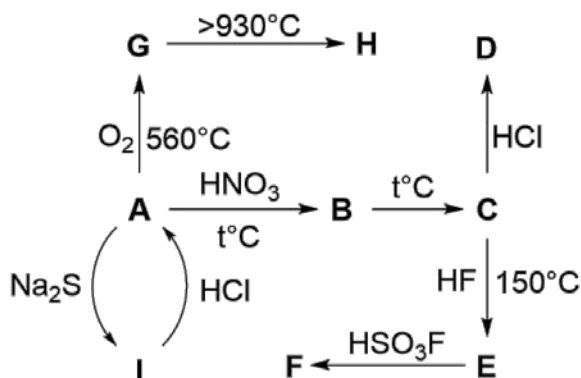
Задача 1. Согласно красивой средневековой легенде, однажды настоятель монастыря Василий Валентин, заметил, что свиньи существенно набирали в весе, если потребляли в пищу соединения элемента **X**. Он решил опробовать их действие на братьях-монахах. Однако затея не увенчалась успехом – служители монастыря начали быстро умирать. Это сказалось на современном названии элемента, которое буквально означает «против монахов».

Основной минерал данного элемента – бинарное соединение **A**, содержащее 71,68 % **X** по массе, – существует в двух модификациях: кристаллической форме тёмно-серого цвета и аморфной форме оранжевого цвета. В настоящее время **A** преимущественно используется в спичечной промышленности и при производстве микроэлектроники.

При обработке соединения **A** горячей концентрированной HNO_3 образуется гидрат **B** переменного состава (*реакция 1*). При нагревании он отщепляет воду, переходя в белое вещество **C** (*реакция 2*). Оно растворяется в концентрированной соляной кислоте с образованием сильной кислоты **D** (*реакция 3*), разлагающейся при разбавлении раствора. Вещество **E**, обладающее свойствами сильной кислоты Льюиса, может быть получено при взаимодействии **C** с фтороводородом при нагревании (*реакция 4*). При добавлении к **E** фторсульфоновой кислоты HSO_3F (*реакция 5*) образуется вещество **F**, обладающее крайне сильными кислотными свойствами ($\text{p}K_{\text{a}} = -20$).

При обжиге **A** на воздухе (*реакция 6*) выделяется бесцветный газ с резким запахом, вызывающий помутнение известковой воды, и образуется желтовато-белое вещество **G**. При дальнейшем прокаливании оно разлагается с образованием **H** (*реакция 7*), при этом масса уменьшается на 5,20 %. Дополнительно известно, что бинарные соединения **C**, **G** и **H** имеют одинаковый качественный состав и число атомов элемента **X** в формульных единицах.

Соединение **A** можно перевести в раствор действием сульфида натрия (*реакция 8*), при этом образуется вещество **I**, разрушающееся под действием разбавленной соляной кислоты (*реакция 9*) с образованием **A**.



1. Определите элемент **X** и приведите формулы соединений **A–H**. Формулу **A** подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения *реакций 1–9*.
3. Приведите тривиальное название вещества **F**.

Рекомендации к решению

При обжиге бинарного соединения **A** выделяется бесцветный газ с резким запахом, вызывающий помутнение известковой воды. Этому описанию удовлетворяет диоксид серы SO_2 , поэтому исходный минерал **A** – это сульфид некоторого элемента с общей формулой X_2S_n . Установим элемент **X**, исходя из его массовой доли в соединении.

$$\omega(X) = \frac{2 \cdot M(X)}{2 \cdot M(X) + n \cdot M(S)}$$
$$M(X) = \frac{M(S) \cdot \omega(X)}{2 \cdot (1 - \omega(X))} \cdot n = \frac{32,066 \cdot 0,7168}{2 \cdot (1 - 0,7168)} \cdot n = 40,58 \cdot n$$

n	$M(X)$	X_2S_n
1	40,58	-
2	81,16	-
3	121,74	Sb_2S_3
4	162,32	DyS_2
5	202,90	-
6	243,48	-

Собственных значимых минералов диспрозий не образует, к тому же степень окисления +4 для него не характерна. Таким образом, **A** – Sb_2S_3 , который встречается в природе в виде минерала антимонита. Стоит отметить, что латинское название элемента antimonium как раз и происходит от словосочетания с буквальным значением «против монахов».

При обработке сульфида сурьмы (III) концентрированной азотной кислотой образуется гидратированный оксид **B** – $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Его прокаливание приводит к пентаоксиду **C** – Sb_2O_5 . Последний растворяется в избытке концентрированной соляной кислоты с образованием гексахлорсурьмяной кислоты **D** – $\text{H}[\text{SbCl}_6]$, которая при разбавлении раствора разрушается. При нагревании Sb_2O_5 с HF образуется пентафторид **E** – SbF_5 , использующийся в химии в качестве кислоты Льюиса. Его растворение в фторсульфоновой кислотой образуется кислота **F** – $\text{H}[\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}]$, обладающая крайне сильными кислотными свойствами ($\text{pK}_a = -20$).

При обжиге сульфида Sb_2S_3 на воздухе образуются бесцветный сернистый газ SO_2 и желтовато-белое вещество **G**, при дальнейшем прокаливании которого образуется **H**. Вещества **G** и **H** являются оксидами сурьмы, поскольку обладают таким же качественным составом, как и **B** – Sb_2O_5 . Логично предположить, что конечным продуктом окисления при высокой температуре является именно триоксид **H** – Sb_2O_3 . Тогда **G** является смешанным оксидом сурьмы (III, V). Его количественный состав можно установить, исходя из потери массы при разложении. Она составляет 5,20%, следовательно, на образующийся Sb_2O_3 приходится 94,80%:

$$M(\mathbf{G}) = \frac{M(\mathbf{H})}{0,9480} = \frac{291,52 \text{ г/моль}}{0,9480} = 307,51 \text{ г/моль}$$

Потеря массы при разложении соответствует 1 атому кислорода, тогда **G** – Sb_2O_4 , поскольку, как и другие оксиды, содержит 2 атома сурьмы в формульной единице.

Сульфид сурьмы может реагировать с сульфидами щелочных металлов и аммония с образованием тиосолей, к которым относится и тиоантимонит (III) натрия **I** – Na_3SbS_3 , разлагающийся соляной кислотой с образованием Sb_2S_3 .

Ответы

X	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Sb	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ O ₅ ·xH ₂ O	Sb ₂ O ₅	H[SbCl ₆]	SbF ₅	H[SbF ₅ SO ₃ F]	Sb ₂ O ₄	Sb ₂ O ₃	Na ₃ SbS ₃

Уравнения реакций 1-9:

- 1) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 28\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + (11-x)\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + x\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 12\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}[\text{SbCl}_6] + 5\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 10\text{HF} \rightarrow 2\text{SbF}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{SbF}_5 + \text{HSO}_3\text{F} \rightarrow \text{H}[\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}]$
- 6) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + 2\text{SO}_2$
- 7) $2\text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$
- 8) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{SbS}_3$
- 9) $2\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow + 6\text{NaCl}$

Тривиальное название H[SbF₅SO₃F] – магическая кислота

Критерии оценивания	
<i>Для большинства задач требуется подтвердить полученное вещество расчетом или рассуждением. При отсутствии вышесказанного балл за задания снижался. Полный балл не ставился, если вместо уравнения химической реакции была написана только схема. В органических задачах при отсутствии структурных формул балл за задание снижался.</i>	
1. Определение элемента X Установление формул веществ A – I	1 балл по 1 баллу
2. Уравнения реакций 1-9	по 1 баллу
3. Тривиальное название H[SbF ₅ SO ₃ F]	1 балл
Итого	20 баллов

Задача 2. В 1866 году французский химик Марселен Бертло опубликовал работу, в которой отметил, что при сильном нагревании вещество **A** превращается в смесь двух продуктов **B** и **X**: «Один летучий, обладающий свойствами и реакциями стирола..., другой почти неподвижный, смолоподобный». Спустя почти 60 лет реакция получения **B** из **A** в присутствии активированного угля была исследована двумя российскими химиками и в настоящий момент входит в базовый курс органической химии в школе.

Вещество **X** является первым примером необычного типа соединений, обладающих особыми физическими свойствами, отличными от обычных органических соединений. За синтез и исследование класса веществ, к которому относится **X**, впоследствии была присуждена Нобелевская премия по химии.

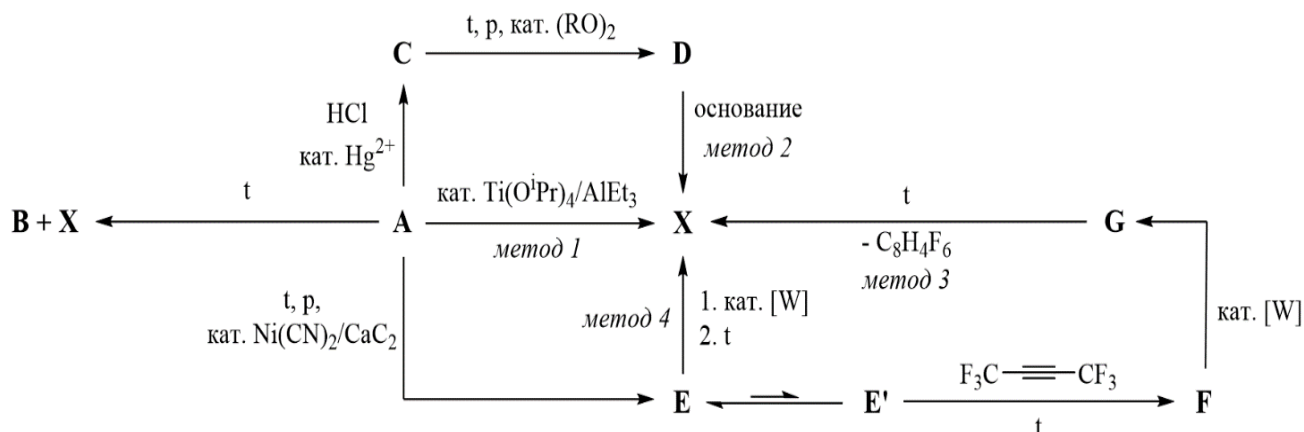
Для селективного получения **X** в разные годы использовали четыре основных метода:

1. Первым применяемым методом было получение **X** из **A** с помощью каталитической системы на основе соединений титана и алюминия, разработанной двумя Нобелевскими лауреатами – Карлом Циглером и Джулио Наттой.

2. Альтернативным методом создания **X** является трёхстадийное превращение, подробно представленное на схеме ниже. Промежуточный продукт **D** находит широкое применение в производстве пластика для оконных рам, перегородок, панелей и т. д.

3. Иной способ получения **X** начинается с симметричного моноциклического соединения **E**, легко получаемого из **A** в результате тетрамеризации на никелевом катализаторе. В результате нагревания в присутствии катализатора на основе вольфрама **E** превращается в целевой продукт **X**.

4. Соединение **E** существует в равновесии со своим бициклическим изомером **E'**, который легко вступает в реакцию с перфторбутином-2 с образованием продукта **F**, в молекуле которого присутствуют шести- и четырёхчленный циклы, объединённые общим ребром. Механизм этого превращения аналогичен реакции Дильса-Альдера. Под действием каталитической системы на основе вольфрама, упомянутой в п. 3, вещество **E'** превращается в **G** в результате раскрытия наиболее напряжённого цикла. При нагревании **G** происходит отщепление ароматического соединения с формулой $C_8H_4F_6$.



1. Приведите структурные формулы неизвестных соединений **X**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **E'**, **F**, **G**. Дополнительно известно, что все они являются углеводородами или их галогенпроизводными. В соединениях **X**, **A**, **B**, **E**, **E'** массовая доля углерода одинакова и равна 92,31 %. Вещества **X**, **D** и **G** относятся к одному классу молекул, за открытие которых была присуждена Нобелевская премия.

2. Напишите уравнение реакции получения **B** из соединения **A** в присутствии активированного угля, исследованной двумя российскими химиками.

Рекомендации к решению

Исходя из приведённой в условии задачи информации, несложно установить, что вещества **X**, **A**, **B**, **E**, **E'** имеют общую формулу C_nH_n . В школьной программе рассматривается реакция тримеризации ацетилена **A** – C_2H_2 в бензол **B** – C_6H_6 в присутствии активированного угля.

Система на основе соединений титана и алюминия была открыта Карлом Циглером и Джулио Наттой и используется для производства полимером (высокомолекулярных соединений). Тогда **X** – это полиацетилен.

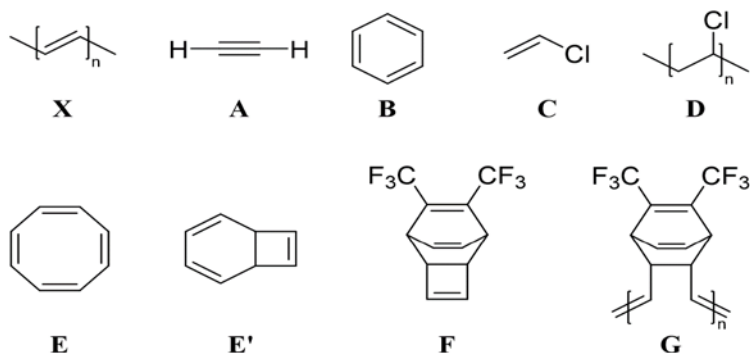
Ацетилен способен присоединять одну или две молекулы хлороводорода, однако под дальнейшее превращение подходит только винилхлорид **C**. Под действием радикального инициатора винилхлорид полимеризуется в поливинилхлорид (ПВХ) **D**, который находит широкое применение в производстве различных пластиков. При действии на ПВХ основания происходит отщепление хлороводорода и образование полиацетилена.

Моноциклическое вещество **E**, которое имеет формулу C_nH_n , получается из ацетилена в результате тетрамеризации на никелевом катализаторе – циклооктатетраен. Для его превращения в полиацетилен используют метатезисную полимеризацию с открытием цикла. При этом изначально образуется изомер с цис- и транс- двойными связями, но при нагреве

происходит изомеризация двойных связей и образуется только самый стабильный транс-полиацетилен.

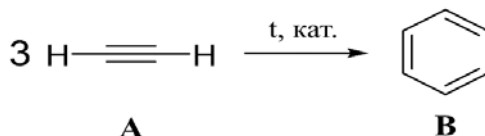
Циклооктатетраен существует в равновесии с [4.2.0]-бициклическим изомером, который легко вступает в реакцию Дильса-Альдера с перфторбутином-2. Полученный продукт содержит напряженный циклобутеновый фрагмент и при катализе соединениями вольфрама также претерпевает полимеризацию с открытием цикла. Образующийся полимер при нагревании отщепляет *o*-бис(трифторметил)бензол и в результате ретро-реакции Дильса-Альдера даёт полиацетилен.

Ответы



Примечание: в качестве структуры X принимаются полиацетилены с любыми конфигурациями двойных связей.

Описанная реакция соответствует классическому синтезу бензола из ацетилена под действием температуры и катализатора (активированного угля).



Критерии оценивания

Для большинства задач требуется подтвердить полученное вещество расчетом или рассуждением. При отсутствии вышесказанного балл за задания снижался. Полный балл не ставился, если вместо уравнения химической реакции была написана только схема. В органических задачах при отсутствии структурных формул балл за задание снижался.

1.	Структурные формулы соединений X, A – G, E'	по 2 балла
2.	Уравнение реакции получения бензола	2 балла
Итого		20 баллов

Задача 3. Основной задачей каждого химического синтеза является получение целевого вещества из минимального количества исходных веществ. Ниже описан один из вариантов производства синтетического полимера, объём выпуска которого достигает несколько миллионов тонн.

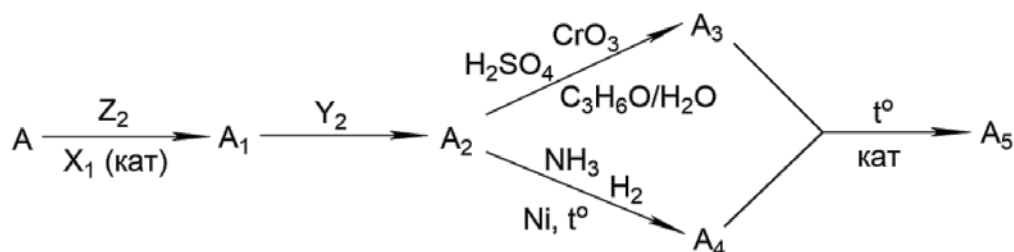
Для осуществления синтеза необходимо использование нескольких ключевых реагентов – X₁, Y₂ и Z₂:

1) Измельчённый редкоземельный металл **X** добавляют к кипящему раствору концентрированных серной и азотной кислот. При этом образуется бинарное соединение **X₁**, в котором массовая доля кислорода составляет 25,18 % (*реакция 1*).

2) Твёрдое простое вещество **Y** чёрно-фиолетового цвета растворили в концентрированном растворе гидроксида натрия. При этом образовалось несколько веществ, в том числе и **Y₁** (*реакция 2*), в котором степень окисления элемента **Y** равна +5. После очистки раствор **Y₁** в результате двухстадийного процесса превращают в **Y₂**, молярная масса которого на 8,085 % больше, чем у **Y₁**.

3) Основной оксид активного металла **Z**, содержащий 10,435 % кислорода по массе, дополнительно окислили кислородом до **Z₁** (*реакция 3*). К полученному веществу добавили серную кислоту до окончания формирования белого кристаллического осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах, и вещества **Z₂** (*реакция 4*).

Дополнительно известно, что исходным веществом является непредельный циклический углеводород **A**, а последняя стадия – совместная поликонденсация веществ **A₃** и **A₄**.



Массовые доли углерода в соединениях **A**, **A₁**–**A₅** приведены в таблице:

Вещество	A	A₁	A₂	A₃	A₄	A₅
ω(C), %	87,8	62,1	63,2	49,3	62,1	63,7

1. Определите вещества **X**, **X₁**, **Y**, **Y₁**, **Y₂**, **Z**, **Z₁**, **Z₂**, **A**, **A₁**–**A₅**.
2. Назовите полимер **A₅**.
3. Приведите уравнения *реакций 1–4*.

Рекомендации к решению

Бинарное соединение элемента **X**, образующееся при растворении металла в смеси азотной и серной кислот – это оксид, исходя из массовой доли кислорода определим, что **X** – Os, **X₁** – OsO₄.

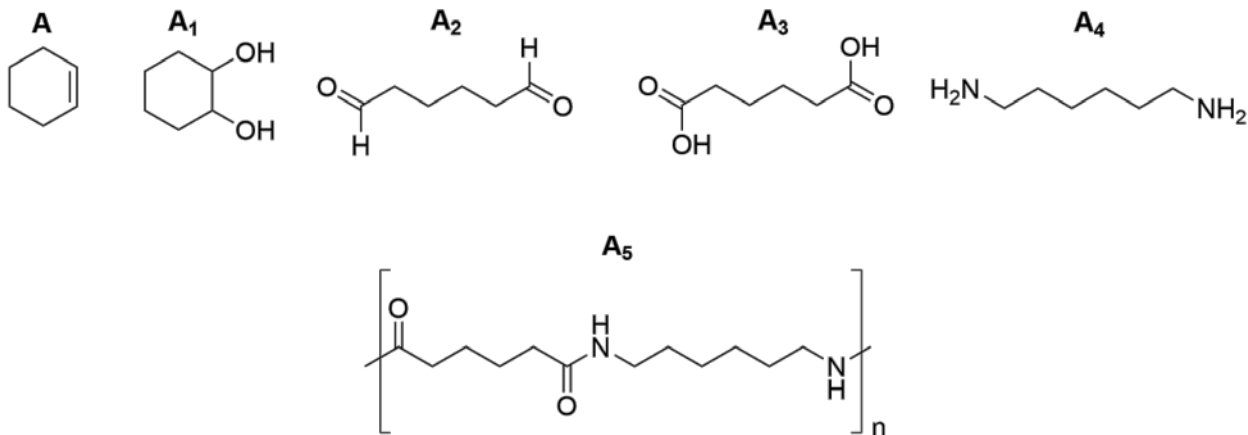
Простое вещество **Y** тёмно-фиолетового цвета – это иод. При его диспропорционировании в горячей щёлочи образуются иодид и иодат **Y₁** – NaIO₃. Последующее двухстадийное превращение приводит к увеличению массы молекулы на 8,085%, что эквивалентно 16 г/моль, тогда **Y₂** – NaIO₄.

Исходя из массовой доли кислорода в оксиде активного металла, установим, что это оксид бария **Z** – BaO. Продуктом его окисления в избытке кислорода является пероксид **Z₁** – BaO₂, при действии на которой пероксидом водорода образуется **Z₂** – H₂O₂.

Исходя из массовой доли углерода в углеводороде, а также дальнейших превращениях органического вещества **A** в **B**, можно определить, что это циклогексен **A** – C₆H₁₀. Его окисление с помощью тетраоксида осмия и пероксида водорода приводит к образованию циклогександиола-1,2 **A₁** – C₆H₁₂O₂. При последующем окислительном расщеплении диола

образуется адипиновый альдегид $A_2 - C_6H_{10}O_2$, окисление которого приводит к адипиновой кислоте $A_3 - C_6H_{10}O_4$. Восстановительное аминирование адипинового альдегида приводит к гексан-1,6-диамину $A_4 - C_6H_{16}N_2$. Продуктом поликонденсации адипиновой кислоты и гексан-1,6-диамина является нейлон (нейлон-66) $A_5 - [C_{12}H_{22}O_2N_2]_n$.

Ответы



Уравнения реакций 1-4:

- 1) $Os + 8HNO_3 \rightarrow OsO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$
- 2) $3I_2 + 6NaOH \rightarrow NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$
- 3) $2BaO + O_2 \rightarrow 2BaO_2$
- 4) $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$

Критерии оценивания

Для большинства задач требуется подтвердить полученное вещество расчетом или рассуждением. При отсутствии вышесказанного балл за задания снижался. Полный балл не ставился, если вместо уравнения химической реакции была написана только схема. В органических задачах при отсутствии структурных формул балл за задание снижался.

1. Установление формул веществ $X, X_1, Y, Y_1, Y_2, Z, Z_1, Z_2, A, A_1$ – A_5	по 1 баллу
2. Название полимера A_5	2 балла
3. Уравнения реакций 1-4	по 1 баллу
Итого	20 баллов

Задача 4. День Химика, зародившийся на химическом факультете в далёком 1965 году, и по сей день остаётся одним из наиболее ярких и любимых событий календарного года. Именно студенты предложили посвящать праздники элементам в таблице Менделеева. Первый из них прошёл под символом водорода H , а в текущем году в центре внимания будет элемент \mathcal{E} .

Прокаливание на воздухе простого вещества, образованного элементом \mathcal{E} , приводит к светло-жёлтому соединению A (реакция 1), массовая доля кислорода в котором равна 18,59 %.

1. Определите элемент \mathcal{E} и установите формулу вещества A .

При растворении простого вещества в соляной кислоте образуется бесцветный раствор хлорида B (реакция 2), действие на который гидроксида натрия приводит к выпадению осадка гидроксида B (реакция 3). При его окислении с помощью щелочного раствора гипохлорита натрия образуется осадок гидратированного оксида Γ (реакция 4), содержащего элемент в той

же степени окисления, что и в **А**. Он полностью растворяется в соляной кислоте с выделением жёлто-зелёного газа и образованием вещества **Б** в соотношении 1 : 2 (*реакция 5*). При упаривании раствора выпадает кристаллогидрат **Д**, содержащий 28,554 % хлора по массе. Прокаливание гидроксида **В** в инертной атмосфере позволяет получить оксид **Е** (*реакция 6*).

2. Расшифруйте соединения **Б–Е**, ответ подтвердите рассуждениями и/или расчётами.

Растворение **А** в даже горячей концентрированной азотной кислоте затруднено, зато **Е** растворяется в концентрированной азотной кислоте с образованием оранжевого раствора оксонитрата. Проведение подобной реакции в присутствии нитрата аммония позволяет выделить из раствора кристаллы комплексного соединения **Ж**, не содержащего кристаллизационной воды и на 52,54 % по массе состоящего из кислорода (*реакция 7*).

3. Определите состав соли **Ж** и координационное число атома **Э** в её анионе.

4. Приведите уравнения *реакций 1–7*.

Рекомендации к решению

Э – Се. К такому же выводу можно прийти, учитывая массовую долю кислорода в продукте окисления, имеющего общую формулу M_2O_n :

$$\omega(O) = \frac{n \cdot M(O)}{2 \cdot M(X) + n \cdot M(O)}$$

$$M(X) = \frac{M(O) \cdot (1 - \omega(O))}{2 \cdot \omega(O)} \cdot n = \frac{16,000 \cdot (1 - 0,1859)}{2 \cdot 0,1859} \cdot n = 35,03 \cdot n$$

n	$M(X)$	X_2O_n
1	35,03	-
2	70,06	GaO?
3	105,09	-
4	140,12	CeO ₂
5	175,15	-
6	210,18	AtO ₃ ?

По химическим свойствам и нехарактерным степеням окисления можно отметить варианты GaO и AtO₃. При прокаливании на воздухе образуется оксид церия (IV), имеющий светло-жёлтый цвет, то есть **А** – CeO₂. Гидратированный оксид **Г** имеет формулу CeO₂·xH₂O. Допустимо написание и Ce(OH)₄. Растворение гидроксида в соляной кислоте с выделением жёлто-зелёного газа хлора говорит о протекании окислительно-восстановительной реакции. Вспомним, что в основном состоянии электронная конфигурация церия [Xe]4f¹5d¹6s², а Ce⁺⁴ имеет конфигурацию ксенона, что говорит о достаточно сильных окислительных свойствах, тогда **Б**- хлорид церия в более низкой СО. Наиболее распространённая СО для лантаноидов +3, потому что валентными электронами в основном состоянии являются 5d¹6s². Тогда **Б**- хлорид(III). К такому же выводу можно прийти из соотношения количеств хлора и хлорида церия, равное 1:2, свидетельствует об образовании **Б** – CeCl₃. Действие на него гидроксидом натрия приводит к гидроксиду церия (III) **В** – Ce(OH)₃, а последующее прокаливании в инертной атмосфере – к оксиду **Е** – Ce₂O₃.

При упаривании раствора выпадает осадок кристаллогидрата **Д**, имеющий состав CeCl₃·nH₂O. Определим n, исходя из массовой доли хлора:

$$M(D) = \frac{3M(Cl)}{\omega(Cl)} = 372,484 \text{ г/моль}$$

$$n = \frac{M(D) - M(CeCl_3)}{M(H_2O)} = \frac{372,484 \text{ г/моль} - 246,479 \text{ г/моль}}{18 \text{ г/моль}} = 7$$

Тогда кристаллогидрат имеет состав Д – $CeCl_3 \cdot 7H_2O$

Растворение диоксида церия в даже горячей концентрированной азотной кислоте затруднено, зато Ce_2O_3 легко растворяется с образованием оранжевого раствора оксонитрата $Ce_2O(NO_3)_6$. Проведение данной реакции в присутствии нитрата аммония позволяет получить комплексный нитрат церия (IV) – аммония. Предположим, что его формула $Ce(NO_3)_4 \cdot xNH_4NO_3$. Найдём x , исходя из массовой доли кислорода в этом веществе. Его брутто-формула $CeN_{4+2x}H_{4x}O_{12+3x}$.

$$\omega(O) = \frac{16 \cdot (12 + 3x)}{140,12 + 14 \cdot (4 + 2x) + 4x + 16 \cdot (12 + 3x)} = 0,5254$$

Решая данное уравнение, приходим к $x = 2$, тогда Ж – $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$. Поскольку соединение не содержит кристаллизационную воду, в анионе атом церия полностью связан с нитрат-анионами. Для нитрат-ионов в комплексных соединениях характерна дентатность 2, поэтому атом церия в анионе соли Ж имеет высокое координационное число 12.

Ответы

Уравнения реакций 1-7:

- 1) $Ce + O_2 \rightarrow CeO_2$
- 2) $2Ce + 6HCl \rightarrow 2CeCl_3 + 3H_2$
- 3) $CeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Ce(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$
- 4) $2Ce(OH)_3 + NaClO + 4H_2O \rightarrow 2CeO_2 \cdot xH_2O \downarrow + NaCl + (4-2x)H_2O$ или
 $2Ce(OH)_3 + NaClO + H_2O \rightarrow 2Ce(OH)_4 \downarrow + NaCl$
- 5) $2CeO_2 \cdot xH_2O + 8HCl \rightarrow 2CeCl_3 + Cl_2 \uparrow + (4+2x)H_2O$ или
 $2Ce(OH)_4 + 8HCl \rightarrow 2CeCl_3 + Cl_2 \uparrow + 8H_2O$
- 6) $2Ce(OH)_3 \rightarrow Ce_2O_3 + 3H_2O$
- 7) $Ce_2O_3 + 10HNO_3 + 4NH_4NO_3 \rightarrow 2(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] + 2NO_2 \uparrow + 5H_2O$

Критерии оценивания	
<i>Для большинства задач требуется подтвердить полученное вещество расчетом или рассуждением. При отсутствии вышесказанного балл за задания снижался. Полный балл не ставился, если вместо уравнения химической реакции была написана только схема. В органических задачах при отсутствии структурных формул балл за задание снижался.</i>	
1. Определение элемента Э	1 балл
Установление формулы вещества А	1 балл
2. Определение веществ Б – Г, Е	по 1 баллу
Определение вещества Д	2 балла
3. Определение соли Ж	2 балла
Координационное число атома Э в анионе соли	2 балла
4. Уравнения реакций 1-6	по 1 баллу
Уравнение реакции 7	2 балла
Итого	20 баллов

Задача 5. Кристаллическое вещество X тёмно-красного цвета, состоящее из атомов трёх химических элементов, разлагается при малейшем контакте с водой (реакция 1). В результате

реакции навески **X** массой 2,51 г получено 112 мл (н.у.) газа **Г** с относительной плотностью по водороду, равной 16. Образовавшийся зелёный раствор содержал кислоту **A** массой 0,4 г и её соли **B** и **C** в отношении 2 к 1. На полную нейтрализацию раствора понадобилось 11,2 г 10 % раствора едкого кали (*реакция 2*). При добавлении избытка реагента выпал зелёный осадок вещества **D** (*реакция 3*), который отделили, высушили и прокалили (*реакция 4*). Полученное вещество **E** массой 0,747 г, на 21,42 % по массе состоит из кислорода. Интересно, что раствор после отделения осадка содержал только соль **B** и избыток едкого кали.

1. Определите вещества **A–E**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Определите исходное вещество **X**
3. Напишите уравнения *реакций 1–4*.

Рекомендации к решению

Установим формулу оксида **E**, исходя из массовой доли кислорода в нём:

$$\omega(O) = \frac{n \cdot M(O)}{2 \cdot M(X) + n \cdot M(O)}$$

$$M(X) = \frac{M(O) \cdot (1 - \omega(O))}{2 \cdot \omega(O)} \cdot n = \frac{16,000 \cdot (1 - 0,2142)}{2 \cdot 0,2142} \cdot n = 29,35 \cdot n$$

n	$M(X)$	X_2O_n
1	29,35	-
2	58,7	NiO, CoO
3	88,05	-
4	117,4	-
5	146,75	-
6	176,1	-
7	205,45	-
8	234,8	-

Таким образом, **E** – NiO, что также подтверждается цветом образовавшегося раствора. Соединения кобальта не подходят по цветам получаемых веществ. Для полной нейтрализации 0,4 г кислоты, находящейся в растворе, потребовалось 1,12 г (0,02 моль) гидроксида калия. Если предположить, что она является одноосновной, то её молярная масса составляет 20 г/моль. Это соответствует плавиковой кислоте **A** – HF. Выделяющийся газ с молярной массой 32 г/моль – это кислород **Г** – O₂. Тогда соли **B** и **C** – это фториды калия и никеля (II). После нейтрализации кислоты раствором едкого кали и отделения осадка гидроксида никеля в растворе обязательно присутствует фторид калия, образовавшийся в ходе *реакций 2* и *3*.

В ходе *реакции 1* выделилось 0,005 моль кислорода. Поскольку образование каждой молекулы кислорода сопровождается переносом 4 электронов к окислителю, в ходе реакции было отдано 0,02 моля электронов. Вероятно, данная реакция представляет собой ОВР, где атом никеля в высокой степени окисления разлагает воду с выделением кислорода. Поскольку количество атомов никеля в исходной соли равно 0,01 моль, каждый из них принял по 2 электрона. Значит, степень окисления никеля в ней была равна +4. Поскольку в ходе реакции **X** с водой образуются фторид калия и фторид никеля в соотношении 2 к 1, исходное вещество могло иметь формулу K₂[NiF₆], что соответствует условию.

Ответы

Уравнения *реакций 1–4*:

- 1) $2\text{K}_2\text{NiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{KF} + 2\text{NiF}_2 + 4\text{HF} + \text{O}_2$
- 2) $\text{HF} + \text{KOH} \rightarrow \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{NiF}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{KF}$
- 4) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$

Критерии оценивания	
<i>Для большинства задач требуется подтвердить полученное вещество расчетом или рассуждением. При отсутствии вышесказанного балл за задания снижался. Полный балл не ставился, если вместо уравнения химической реакции была написана только схема. В органических задачах при отсутствии структурных формул балл за задание снижался.</i>	
1. Установление формул веществ А – Е	по 2 балла
2. Установление формулы исходного вещества Х	2 балла
3. Уравнения реакции 1	3 балла
Уравнения реакций 2-4	по 1 баллу
Итого	20 баллов

Задача 6. Полимер **Х** был совершенно случайно обнаружен в 1938 году, когда бинарное соединение **А** в течение долгого времени хранилось в баллоне под высоким давлением при низкой температуре (*реакция 1*). При внимательном осмотре внутри баллона обнаружили плёнку крайне химически устойчивого соединения **Х**. Оно не растворялось в воде, кислотах, щелочах, ацетоне, спирте и не горело даже в атмосфере чистого кислорода. Благодаря этим свойствам **Х** нашло широкое применение для изготовления покрытий.

Вещество **А** обладает куда большей химической активностью и при малейшем воздействии разлагается на чёрное простое вещество **В** и достаточно инертный газ **С** в соотношении 3 : 22 по массе (*реакция 2*). При сгорании вещества **А** в атмосфере кислорода образуется смесь двух газообразных веществ **С** и **Д** с плотностью по водороду 33 (*реакция 3*).

Синтез соединения **А** осуществляется следующим образом:

1. На первой стадии вещество **Е** вводят во взаимодействие с газообразным соединением **Г**, при этом получают смесь, из которой впоследствии выделяют соединение **А₁** (*реакция 4*).
2. После соединения **А₁** подвергают пиролизу при 600 °С (*реакция 5*). Считается, что реакция пиролиза протекает через образование чрезвычайно реакционной частицы **А₂**, масса которой в 2 раза меньше соединения **А**.

Дополнительно известно:

- Газ **Г** хорошо растворяется в воде с образованием кислоты, соли которой играют важную роль в формировании зубной эмали.
- Ненадлежащее хранение **Е** приводит к взаимодействию с кислородом и образованию чрезвычайно ядовитого газа **Г** плотностью 4,415 г/л (н. у.) и хлороводорода в мольном соотношении 1 : 1 (*реакция 6*).

1. Определите соединения **Х**, **А–Г**, **А₁** и частицы **А₂**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения реакций 1–6.
3. Укажите побочные продукты взаимодействия **Е** и **Г**

Рекомендации к решению

При нагревании бинарное соединение **A** разлагается на простое вещество **B** и газообразное соединение **C** в массовом соотношении 3 : 22, а его сгорание приводит к смеси газов со средней молярной массой 66 г/моль. Вероятно, что чёрное простое вещество – это **B** – углерод, тогда одним из продуктов сгорания является диоксид углерода **D** – CO₂.

Хорошо растворимый в воде газ, использующийся при получении **A**₁, является фтороводородом **F** – HF, поскольку фториды играют важную роль в формировании зубной эмали. Тогда вероятно бинарные соединения **A** и **C** содержат в своём составе атомы фтора. Достаточно инертным газом, образующимся при сгорании **A**, может являться тетрафторметан **C** – CF₄. Средняя молярная масса газовой смеси в 66 г/моль позволяет установить, что CF₄ и CO₂ образуются в мольном соотношении 1 : 1. Тогда исходное вещество **A** – C₂F₄, а продукты его разложения углерод и тетрафторид действительно образуются в массовом соотношении 3 : 22.

Ядовитый газ **G**, образующийся при окислении **E** кислородом, обладает молярной массой 98,896 г/моль и, вероятно, содержит хлор. Под эти условия прекрасно подходит фосген **G** – COCl₂, тогда исходное вещество – это хлороформ **E** – CHCl₃.

При реакции хлороформа с фтороводородом происходит замещение атомов хлора на атомы фтора, при этом последовательно образуются CHFCl₂, CHF₂Cl, CHF₃. Для синтеза C₂F₄ необходимо, чтобы C и F присутствовали в веществе в соотношении 1 : 2, поэтому **A**₁ – CHF₂Cl. Его пиролиз при 600°C приводит к хлороводороду и дифторкарбену **A**₂ – :CF₂, который впоследствии и образует вещество **A**.

Ответы

Уравнения реакций 1-6:

1. $n\text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow (-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$
2. $\text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CF}_4$
3. $\text{CF}_2=\text{CF}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CF}_4$
4. $\text{CHCl}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CHF}_2\text{Cl} + 2\text{HCl}$
5. $2\text{CHF}_2\text{Cl} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{C}_2\text{F}_4$
6. $2\text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{COCl}_2 + 2\text{HCl}$

Критерии оценивания

Для большинства задач требуется подтвердить полученное вещество расчетом или рассуждением. При отсутствии вышесказанного балл за задания снижался. Полный балл не ставился, если вместо уравнения химической реакции была написана только схема. В органических задачах при отсутствии структурных формул балл за задание снижался.

1. Установление формул веществ B , C , D , E , F , G , A ₁ и частицы A ₂	по 1 баллу
Установление формулы вещества X , A	по 2 балла
2. Уравнения реакций 1-6	по 1 баллу
3. Побочные продукты взаимодействия E и F (достаточно двух)	2 балла
Итого	20 баллов