

### Задача 1 (16 баллов)

Вещество А, представляющее собой порошок желтого цвета, применяется в промышленности для синтеза присадок к смазочным маслам и пестицидов. Навеску вещества массой 3,33 г полностью растворили в воде при нагревании. В результате реакции был получен газ Б и раствор вещества В. При пропускании газа Б в раствор, содержащий избыток нитрата серебра, выпало 18,6 г черного осадка, не растворимого в разбавленной азотной кислоте. Вещество В, оставшееся в водном растворе, представляет собой кислоту, на полную нейтрализацию которой потребовалось 45 мл раствора NaOH с концентрацией 2 моль/л. При добавлении нитрата серебра в раствор, полученный после нейтрализации, образовалось 12,57 г желтого осадка Г.

1. Определите вещества А–Г. Приведите необходимые для этого рассуждения и расчеты. Считайте, что газ Б, образовавшийся в реакции, был выделен из раствора полностью.

2. Напишите уравнения упомянутых реакций

#### Решение:

1) Черный осадок, выпадающий при действии нитрата серебра, может представлять собой нерастворимую соль серебра, например,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , или металлическое серебро. Однако металлическое серебро растворимо в разбавленной азотной кислоте, таким образом осадок, скорее всего, сульфид серебра. Следовательно газ **Б** — **сероводород**.

Определим количество вещества сероводорода по массе осадка.  $M_r(\text{Ag}_2\text{S}) = 216 + 31 = 248$ .  $18,6 : 248 = 0,075$  моль.

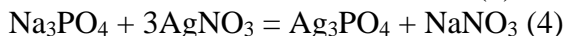
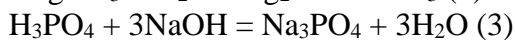
2) Желтый осадок соли серебра может указывать на бромид или фосфат. На нейтрализацию потребовалось 0,09 моль щелочи. В случае бромида это означало бы 0,09 моль  $\text{HBr}$ , что дало бы 16,92 г осадка. Это не соответствует условию. В случае фосфата — 0,03 моль кислоты, так как  $\text{H}_3\text{PO}_4$  трехосновная, и соответственно 0,03 моль  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , что составляет 12,57 г и соответствует условию.

Таким образом: В =  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Г =  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

Вещество А содержит элементы Р и S в отношении 0,03 : 0,075 = 2 : 5, что соответствует формуле  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Количество вещества = 0,015 моль  $\text{P}_2\text{S}_5$  (так как фосфора 0,03 моль)

$M_r(\text{P}_2\text{S}_5) = 222$ . Масса 0,015 моль составляет 3,33 г, что равно исходной навеске, т.е. других элементов вещество не содержит. **А =  $\text{P}_2\text{S}_5$**

Вещество существует в виде  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , однако оба варианта оценивались как правильный ответ



*Критерии оценки:*

Вещество Б (при наличии расчета и рассуждения)	4 балла
Вещества В и Г (при наличии расчета и рассуждения)	4 балла (2 +2)
Вещество А (при наличии расчета и рассуждения)	4 балла
Реакция 1	2 балла (если коэффициенты расставлены неправильно или их нет — минус 2 балла)
Реакции 2, 3, 4	2 балла за все реакции (если коэффициенты расставлены неправильно или их нет — минус 1 балл)
Всего	<b>16 баллов</b>

## Задача 2 (20 баллов)

В конце 19 века немецкий химик-органик, ученик Ф. Вёлера, впервые получил вещество **X**, которое по сей день применяется в медицине для местной анестезии. В молекуле **X** содержится (по массе) 65,45% углерода, 6,67% водорода, 19,39% кислорода и азот. Через несколько лет другой немецкий химик усовершенствовал вещество **X**, получив на его основе другой препарат для анестезии — **Y**, в молекуле которого содержится (по массе): 66,10% углерода, 8,47% водорода, 13,56% кислорода и азот.

Соединение **X** может быть получено из вещества **A**, имеющего брутто-формулу  $C_7H_7O_2N$ . Вещество **A** не обесцвечивает бромную воду, но вступает в реакцию с бромом в присутствии  $FeCl_3$ , при этом может получиться два изомерных продукта монобромирования (с сильным преобладанием одного из них). Кроме того, **A** не реагирует с соляной кислотой.

Синтез **X** из **A** включает три стадии, на которых используются следующие реагенты: 1): (а)  $KMnO_4$ ,  $t^\circ$ , (б)  $HCl$ . 2)  $C_2H_5OH/H_2SO_4$ ; 3)  $Fe/NH_4Cl$ . Вещество **Y** можно получить реакцией **X** с  $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$  в присутствии катализатора.

1. Определите вещество **X** и исходное вещество **A** (напишите их названия по систематической номенклатуре, либо изобразите структурные формулы).

2. Определите вещество **Y** (изобразите его структурную формулу).

3. Определите продукты, которые получаются на каждой стадии: 1а, 1б, 2 и 3, напишите уравнения реакций.

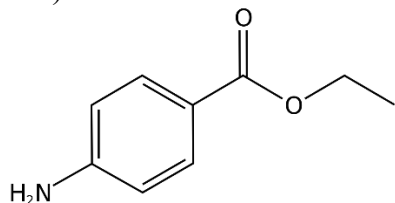
### Решение:

1. Наличие азота в соединении **A** и его свойства указывают на ароматическое нитропроизводное. Тот факт, что возможно только два продукта монобромирования говорит о *para*-расположении заместителей. Таким образом, **A** = *para*-нитротолуол  $p-CH_3C_6H_4NO_2$ .

Судя по реагентам, в ходе синтеза получают следующие продукты:

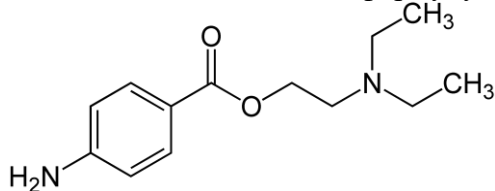
1а:  $p-NO_2C_6H_4COOK$ , 1б:  $p-NO_2C_6H_4COOH$ , 2:  $p-NO_2C_6H_4COOC_2H_5$ .

На стадии 3 нитрогруппа восстанавливается до аминогруппы и образуется вещество **X** (анестезин)



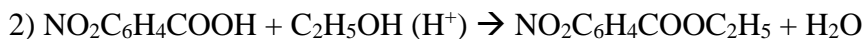
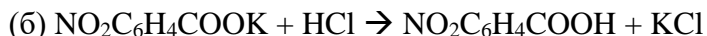
Содержания элементов в этом продукте соответствуют условию.

2. При действии указанного реагента на **X** происходит реакция переэтерификации и получается новокаин, имеющий формулу

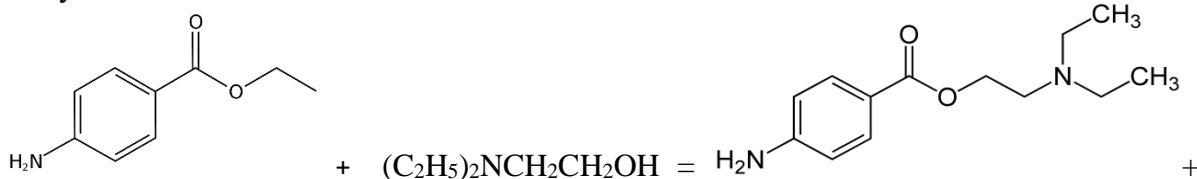


Содержания элементов в этом продукте соответствуют условию.

Уравнения реакций:



Получение новокаина:



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Критерии оценки:

Вещество А	3 балла (при наличии обоснования пара-изомера, иначе 1 балл)
Вещество Х	4 балла (если есть пояснение ИЛИ расчет или проверка по % элементов, иначе 2 балла)
Промежуточные продукты 1а, 1б и 2	3 балла (1 + 1 + 1)
Вещество Y	3 балла (если есть проверка или расчет по % элементов, иначе 2 балла)
Реакции:	
1а и 1б	2 + 1 баллов (если коэффициентов нет или уравнено неправильно 1 + 1)
2	1 балл
3	2 балла (если коэффициентов нет или уравнено неправильно 1)
Реакция получения новокаина	1 балл
Всего	<b>20 баллов</b>

### Задача 3 (18 баллов)

На химическом заводе открыли старый стальной баллон, в котором хранили синтез-газ (смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ). После удаления газа на дне баллона обнаружили небольшое количество неизвестной жидкости **X**. При нагревании выше  $150^\circ\text{C}$  вещество **X** разлагается с образованием твердого простого вещества **A** и газа **B**. Масса полученного **A** составляет  $0,2857$  ( $2/7$ ) от массы разложившегося **X**. При выдерживании на свету **X** превращается в вещество **Y**, при этом снова выделяется **B**, на этот раз его масса равна  $0,07143$  ( $1/14$ ) от массы разложившегося **X**. При действии на **X** разбавленной серной кислоты в диэтиловом эфире выделяется смесь двух газов, один из которых газ **B**, при этом на  $1,0000$  г исходного **X** получается газовая смесь объемом  $0,6857$  л (н.у.) и массой  $0,7245$  г.

1) Определите вещества **X**, **Y**, **A** и **B**. Приведите необходимые для этого рассуждения и расчеты.

2) Объясните появление **X** в баллоне.

3) Напишите уравнения упомянутых реакций, а также, если нужно, реакций для ответа на вопрос 2.

**Решение:**

С учетом газов, которые присутствовали в баллоне, и материала самого баллона можно понять, что речь идет о карбониле железа.

Его формулу легко определить по продуктам его разложения. Так как железо ( $56$  а.е.м.) составляет  $2/7$  от общей массы вещества, то формула вещества –  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

$\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5\text{CO}$  (реакция 1)

При выдерживании на свету вещество выделяет тот же газ (CO) массой 1/14 от массы исходной навески, что соответствует удалению одной молекулы CO на две молекулы Fe(CO)<sub>5</sub>.



Таким образом, X = Fe(CO)<sub>5</sub>, A = Fe, B = CO, Y = Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>

Реакция с серной кислотой



Если вещества уже определены, то количественные данные по этой реакции можно не использовать, либо использовать для проверки. Действительно объем выделившегося газа составляет 0.0306 моль, то есть средняя молекулярная масса выделившегося газа составляет  $0,7245 : 0,0306 = 23,67$ . Смесь H<sub>2</sub> + 5CO имеет именно такую молекулярную массу. 1,000 г карбонила железа составляет 1/196 моль, значит в реакции должно получиться 1/196 моль H<sub>2</sub> и 5/196 моль CO, суммарная масса газов соответствует условию.

2) Баллон сделан из железа, поэтому ясно, что карбонил получился при реакции железа с CO, который находился внутри. Fe + 5CO = Fe(CO)<sub>5</sub>. Однако эта реакция идет под давлением, при нагревании и с участием порошка железа. Давление в баллоне, заполненном газом, достаточно высокое, баллон мог случайно нагреться при эксплуатации или хранении, либо реакция прошла без нагревания в течение долго времени. Что касается порошка железа, то он мог появиться, если оксиды железа, находящиеся на внутренней поверхности баллона восстановились под действием водорода (который тоже был в баллоне) или под действием того же CO под давлением: FeO + H<sub>2</sub> → Fe + H<sub>2</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub> → 3Fe + 4H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub> → 2Fe + 3H<sub>2</sub>O, FeO + CO → Fe + CO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 4CO → 3Fe + 4CO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3CO → 2Fe + 3CO<sub>2</sub>

Критерии оценки:

Вещество X	4 балла
Вещества A и B	4 балла (2 + 2)
Вещество Y	3 балла
<i>Оценки за вещества — при наличии расчета. Без расчета — на 1 балл меньше за каждое вещество.</i>	
<i>Расчеты смеси газов специально не оцениваются, но их можно считать обоснованием CO, если CO определили, а карбонил нет</i>	
Реакция 1	1 балл
Реакция 2	1 балл
Реакция 3	2 балла
Объяснение образования карбонила в баллоне	3 балла (неполное объяснение 2 балла, только реакция образования карбонила без комментариев 1 балл)
<b>Всего</b>	<b>18 баллов</b>

#### Задача 4 (24 балла)

Некоторый минерал можно в общем виде представить формулой MO<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> (x и y — целые числа). При выдерживании образца минерала массой 1,000 г при температуре выше 500°C он разложился с образованием твердого оксида, имеющего формулу MO<sub>3</sub>, молекулярного кислорода и паров воды. Продукты, газообразные при 500°C, полностью собрали в металлический сосуд объемом 250 мл. При температуре 200°C давление в сосуде составило 1420 мм рт. ст. При охлаждении до 25°C пары воды частично сконденсировались, в результате чего давление упало до 123,2 мм рт. ст. Давление насыщенного пара воды при этой температуре составляет 23,8 мм рт. ст.

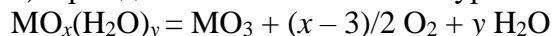
1. Определите значения  $x$  и  $y$  в формуле минерала. Считайте универсальную газовую постоянную равной  $0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм.)}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , а  $1 \text{ атм.} = 760 \text{ мм рт. ст.}$

2. Определите металл  $M$ . Приведите рассуждения и расчеты, необходимые для обоснования вашего решения.

3. Какую степень окисления имеет металл в минерале? Дайте пояснение

### Решение

1) Прежде всего стоит написать уравнение реакции разложения минерала:



2) Определим количества образовавшихся летучих продуктов, пользуясь уравнением Клапейрона–Менделеева:  $PV = nRT$ . При  $200^\circ\text{C}$  в газовой фазе находятся и кислород, и вода:

$$P = 1420 : 760 \text{ (атм)}, V = 0.25 \text{ л}, T = 473 \text{ К}, R = 0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм.)}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$n(\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2) = 0,012 \text{ моль.}$$

При  $25^\circ\text{C}$  давление паров воды составляет  $23,8 \text{ мм рт. ст.}$ , если вычесть его из общего давления  $123,2 \text{ мм рт. ст.}$ , получим  $99,4 \text{ мм рт. ст.} =$  давление кислорода.

$$P = 99,4 : 760 \text{ (атм)}, V = 0.25 \text{ л}, T = 298 \text{ К}, R = 0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм.)}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$n(\text{O}_2) = 0,00134 \text{ моль.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,012 - 0,00134 = 0,01066 \text{ моль}$$

3) Масса газообразных продуктов составит:  $18 \times 0,01066 + 32 \times 0,00134 = 0,235 \text{ г.}$   
 Масса оксида:  $1,000 - 0,235 = 0,765 \text{ (г)}$

Определим  $x$  и  $y$ . Из уравнения реакции видно, что  $x > 3$ . Если  $x = 4$ , то по уравнению реакции количество вещества  $\text{MO}_3$  в два раза больше количества кислорода, т.е. получено  $0,00134 \times 2 = 0,00268 \text{ моль}$  оксида металла. Молекулярная масса оксида:  $0,765 : 0,00268 = 285,44$ , отсюда атомная масса металла равна  $237,44$ , что соответствует урану. (По атомной массе подошел бы и нептуний, но минералов нептуния не существует). При  $x = 5$  и больше реального металла не получается, таким образом  $x = 4$ , металл = уран.

По уравнению реакции получено  $0,5 \text{ моль}$  кислорода и  $y \text{ моль}$  воды. Так как реальное количество воды больше количества кислорода в  $0,01066 : 0,00134 \approx 8$  раз, то  $y = 4$ .

4) Формула минерала  $\text{UO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ , и на первый взгляд, степень окисления урана 8. Но это невозможно, так как у урана всего 6 валентных электронов. Единственным возможным объяснением такой ситуации является предположение, что часть кислорода находится в виде пероксида, т.е. фактически имеет степень окисления минус 1. Так как уран в низшей степени окисления не может находиться совместно с таким сильным окислителем как пероксид, то степень окисления урана +6, а формулу минерала можно записать как  $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$ .

### Критерии оценки:

Определение суммарного количества воды и кислорода	3 балла (должно быть пояснение, что именно найдено)	Весь расчет по уравнению Клапейрона 9 баллов, неважно в каком порядке
Определение количества моль кислорода	3 балла (должно быть пояснение, что именно найдено)	
Определение количества моль воды	3 балла (должно быть пояснение, что именно найдено)	
Уравнение реакции в общем виде (с $x$ и $y$ )	2 балла	Эти элементы решения в явном виде не требуются. Оцениваются, если нет полного решения
Соотношение воды и кислорода	2 балла	
Определение $x$ и $y$	4 балла (2 + 2)	

Определение металла	4 балла (расчет)	Определение атомной массы, но неправильный металл = 2 балла
Степень окисления урана	3 балла (при наличии пояснения)	Без пояснения 1 балл
<b>Всего</b>	<b>24 балла</b>	

### Задача 5 (22 балла)

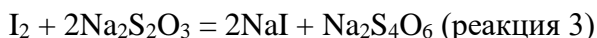
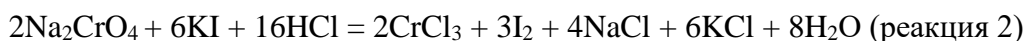
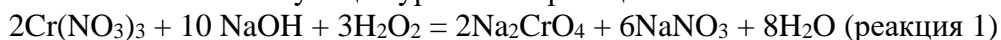
Один из методов количественного определения хрома(III) разработал в 1930 году химик Ф. Фейгль. Согласно предложенной им методике, к анализируемому раствору, содержащему раствор соли трехвалентного хрома, прибавляли избыток раствора NaOH и избыток 3% раствора пероксида водорода. Полученную смесь кипятили, пока раствор не окрашивался в желтый цвет. Далее осторожно приливали 5% раствор нитрата никеля, не допуская чрезмерного вспенивания. По окончании выделения газа раствор дополнительно кипятили в течение 3 минут, затем прибавляли 10 мл раствора иодида калия с концентрацией 1 моль/л и 10 мл концентрированной HCl и почти сразу проводили титрование раствором тиосульфата натрия.

- 1) Напишите уравнения реакций, которые протекают в ходе анализа.
- 2) Какую роль играет нитрат никеля? Что будет, если пропустить эту стадию?
- 3) Для анализа взяли 50 мл раствора, содержащего нитрат хрома(III). На титрование на последней стадии потребовалось 30 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия. Определите массу нитрата хрома(III) в исходной пробе.

#### Решение:

1) По описанию видно, что метод основан на первоначальном окислении хрома(III) до хрома(VI), который затем окисляет иодид калия, выделяя иод, при этом хром снова восстанавливается до состояния +3, а выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия.

Напишем соответствующие уравнения реакций



2) Реакцию 1 проводят с избытком пероксида водорода, который затем требуется удалить из раствора. При нагревании пероксид водорода разлагается по уравнению реакции  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (реакция 4)

Разложение пероксида водорода катализируется солями тяжелых металлов, но малой концентрации хрома, которая присутствует в растворе, для полного удаления недостаточно. Между тем нельзя допускать, чтобы  $\text{H}_2\text{O}_2$  оставался в растворе, так как на следующей стадии он может дополнительно окислять иодид калия, что даст дополнительное количество иода, и результат анализа окажется завышенным (получится, что хрома больше, чем есть в реальности). Поэтому добавляют соль никеля, так как никель хорошо катализирует реакцию разложения (об этом можно догадаться по упоминанию вспенивания).

3) Расчет. В 30 мл 0,1 М раствора содержится 0,003 моль (3 ммоль)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . По реакции (3) в растворе было 1,5 ммоль молекулярного иода.

Такое количество иода (по реакции 2) образовалось при участии 1 ммоль  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , соответственно в исходной пробе был 1 ммоль нитрата хрома. Посчитаем его массу.

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $M_r = 238$ , т.е. в пробе было 238 мг (0,238 г) нитрата хрома.

Критерии оценки:

Реакция 1	4 балла (за любую из реакций минус 1 балл, если коэффициенты расставлены неправильно)
Реакция 2	3 балла
Реакция 3	2 балла
Реакция 4	2 балла
Роль соли никеля	4 балла (катализатор 2 балла, завышенный результат 2 балла)
Расчет количества хрома в моль (или ммоль)	5 баллов
Масса нитрата хрома (ответ)	2 балла
<b>Всего</b>	<b>22 балла</b>