

## 11 класс

### Задание 1.

1. Практически дословно приведена цитата из справочника В. А. Филова «Неорганические соединения элементов V-VIII групп» серии «Вредные химические вещества»:

*Физические и химические свойства.* Металлоид. Существует в нескольких аллотропных модификациях, из которых наиболее устойчива в обычных условиях  $\alpha$ -форма — так называемый металлический или серый М. При быстрой конденсации паров М. на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется желтый М. ( $\gamma$ -форма). Известны аморфные формы  $\beta$  и  $\delta$ , переходящие в  $\alpha$ -форму при температурах выше 270 °С. В соединениях проявляет степени окисления +5, +3 и -3. Измельченный М. сгорает ярким голубоватым пламенем с выделением белого дыма оксида М.(III). См. также приложение.

Из степеней окисления следует, что элемент относится к 15 группе. Сразу можно исключить азот (неметалл, газ, не горит) и фосфор (неметалл, наиболее устойчив красный фосфор, горит до оксида (V)). Висмут является металлом. Сурьма исключается из грамматических соображений (название элемента – мужского рода). Остаётся мышьяк – As. На него так же намекает буква М. Итак, М. - As, мышьяк (2 балла за символ, 1 балл за название)

2. Оксид - As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 балл)

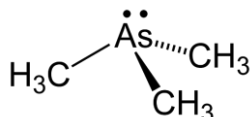


3. Отношение масс показывает, что с серой мышьяк реагирует 1 к 1 по молям: (75/2.3) : (32/1)  $\approx$  1 : 1. Чтобы отразить строение сульфида, корректно использовать формулу As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>:



4. Молярная масса вещества приблизительно равна  $29 \cdot 2.7 \approx 78$  г/моль, что соответствует арсину AsH<sub>3</sub> (1 балл).

5.  $120 \cdot (1 - 0.0756) - 75 = 36$  г/моль. Из соображений о валентности и оси симметрии можно сделать вывод о четырёхвалентном элементе с M = 12. Это углерод. Формула – AsC<sub>3</sub>H<sub>9</sub> либо As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2 балла), структура ниже (2 балла). Допустимо плоское изображение, допустимо раскрывать или не раскрывать CH<sub>3</sub>, допустимо не указывать НЭП. За иные изомеры триметиларсина – 1 балл.



**Всего максимум 16 баллов.**

**Задание 2.**

1. Для определения элементов, входящих в состав веществ А-С, стоит обратить внимание на описание их химических свойств. По условию, вещество А – жидкое соединение переходного металла, которое при восстановлении цинком в соляной кислоте дает фиолетовое окрашивание. Такое описание указывает на то, что А –  $\text{TiCl}_4$  (1 балл), хлорид титана(IV), восстанавливающийся до фиолетового  $\text{H}_3[\text{TiCl}_6]$  (допустимо  $\text{TiCl}_3$ ) (D) (1 балл). К тому же многие соединения титана с неметаллами известны своими исключительными свойствами (например, высокой прочностью). Описанные далее превращения с веществом В являются качественной реакцией на бор: триалкилбораты  $\text{B}(\text{OR})_3$ , получаемые по реакции со спиртом  $\text{ROH}$ , при небольшом нагревании улетают из раствора и сгорают на воздухе характерным зеленым пламенем. Так как В имеет общий элемент с А, то В –  $\text{BCl}_3$  (1 балл), Е –  $\text{B}(\text{OMe})_3$  (1 балл). Значит, вещество Х – борид титана, который можно получить совместным восстановлением хлоридов титана и бора газом С. Информация о том, что он сгорает в кислороде с «хлопком», однозначно дает понять, что С –  $\text{H}_2$  (1 балл). Состав вещества Х можно установить по массовой доле бора в нем: Х –  $\text{TiB}_2$  (1 балл).

2. 1)  $\text{TiCl}_4 + 2\text{BCl}_3 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{TiB}_2 + 10\text{HCl}$
- 2)  $2\text{TiCl}_4 + \text{Zn} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3[\text{TiCl}_6] + \text{ZnCl}_2$
- 3)  $\text{BCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{HCl}$
- 4)  $2\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

(по 1 баллу за уравнение)

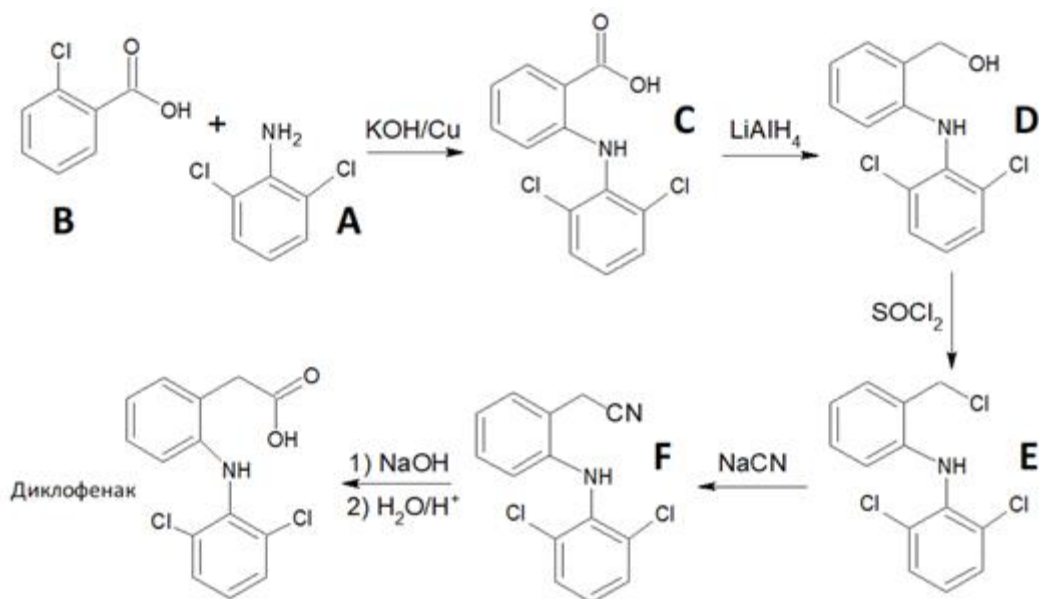
3. А, В и С вступают в реакцию синтеза Х в соотношении 1:2:5. Если предположить, что наиболее оптимально подавать реагенты в стехиометрическом соотношении, то скорость подачи для А будет равняться  $800:5 = 160 \text{ мл мин}^{-1}$  (1 балл), а для В -  $160 \cdot 2 = 320 \text{ мл мин}^{-1}$  (1 балл).

4. Согласно стехиометрии, количество образующегося  $\text{TiB}_2$  равняется количеству подаваемого  $\text{TiCl}_4$ . Количество  $\text{TiCl}_4$ , подаваемое за минуту, равно  $n = 0.16:22.4 = 7.1 \cdot 10^{-3}$  моль. Следовательно, теоретическая масса  $\text{TiB}_2$ , нанесенная за 2 часа, будет равняться  $m = 7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 60 \cdot (47.87 + 10.81 \cdot 2) = 59.21$  г. С учётом выхода величина будет вдвое меньше, то есть 29.6 г. Объем этого покрытия равен  $m:\rho = 29.6:4.52 = 6.55 \text{ см}^3$ . Тогда можно определить площадь покрытия, поделив объем на толщину слоя:  $6.55:(20 \cdot 10^{-4}) = 3275 \text{ см}^2$  (3 балла).

**Всего максимум 16 баллов.**

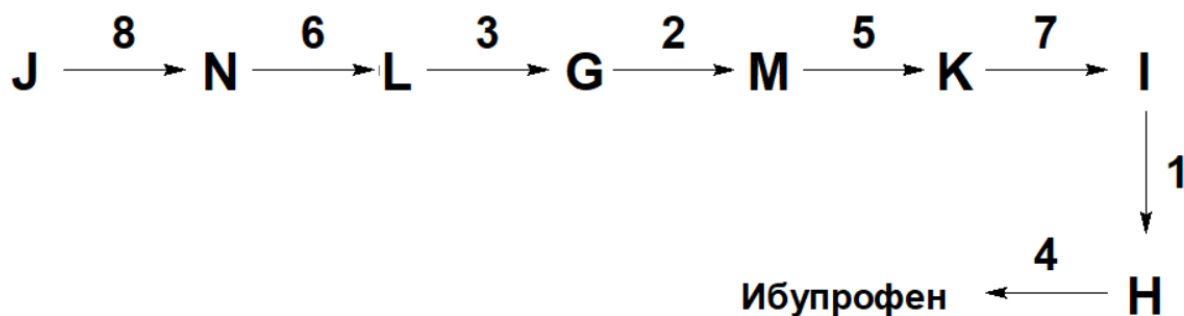
### Задание 3.

1.



За каждую верную структуру 2 балла

2.



За каждый верный сегмент «исходное вещество – реагент - продукт» - 1 балл.

Всего максимум 20 баллов

### Задание 4.

Изменение энтальпии может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 19.1 - 17.3 = 1.8 \text{ кДж моль}^{-1} \text{ (2 балла).}$$

Разница в энтальпиях сгорания изомеров равна по модулю, но обратна по знаку разнице в их энтальпиях образования.

Тогда  $\Delta_{\text{сгор}} H^\circ(\text{м-ксилол}) = -4310.3 - 17.3 + 19.1 = -4308.5 \text{ кДж моль}^{-1}$  (2 балла);  $\Delta_{\text{сгор}} H^\circ(\text{м-ксилол}) = -4310.3 - 18.0 + 19.1 = -4309.2 \text{ кДж моль}^{-1}$  (2 балла).

$\Delta_r S^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 353.8 - 358.5 = -4.7 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  (2 балла).

$K(500 \text{ К}) = \exp[-(1800 - (-4.7) \cdot 500)/(8.314 \cdot 500)] = 0.368$  (2 балла)

Поскольку все реакции относятся к реакциям изомеризации, для ответа на вопрос 4 достаточно сравнить энергии Гиббса изомеров.

$\Delta_r G^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 1800 + 4.7 \cdot 500 = 4150 \text{ Дж моль}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ(\text{мета} - \text{пара}) = (18000 - 17300) - (352.2 - 358.5) \cdot 500 = 3850 \text{ Дж моль}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ(\text{орто} - \text{пара}) = 3850 - (4150) = -300 \text{ Дж моль}^{-1}$

Сопоставляя относительную стабильность изомеров, получаем, что наименьшую энергию Гиббса будет иметь мета-изомер. Следовательно, его содержание в смеси будет наибольшим (5 баллов за верный ответ с обоснованием расчётом, 0 баллов за ответ без обоснования). Альтернативным решением является вычисление констант равновесий процессов.

**Всего максимум 15 баллов**