

Решение задачи 1.

1. В растворе сульфата меди при гальванопластике на катоде восстанавливаются ионы меди, а на медном аноде, наоборот, медь окисляется.
На катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, на аноде: $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.
2. Время в секундах:

$$t = 225 \cdot 60 = 13500 \text{ с}$$

Теоретическая масса меди (при 100%-ном выходе):

$$m_{\text{теор}} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{63,5 \cdot 2,25 \cdot 13500}{2 \cdot 96500} = 10,0 \text{ г}$$

С учётом выхода по току:

$$m_{\text{факт}} = m_{\text{теор}} \cdot \eta = 10,00 \cdot 0,900 = 9,0 \text{ г}$$

Ответ: масса меди 9,00 г.

3. Объём осаждённой меди:

$$V = \frac{m_{\text{факт}}}{\rho} = \frac{9,00}{8,96} = 1,0045 \text{ см}^3$$

Площадь катода в см^2 :

$$S = S_{\text{бок}} + 2 \cdot S_{\text{цил}} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot h + 2 \cdot \pi \cdot R^2$$

$$S = 2 \cdot 3,14 \cdot 2,25 \cdot 0,5 + 2 \cdot 3,14 \cdot 2,25^2 = 38,9 \text{ см}^2$$

Толщина слоя:

$$h = \frac{V}{S} = \frac{1,0045}{38,9} = 0,02585 \text{ см} \approx 0,26 \text{ мм}$$

Количество слоев атомарной меди

$$N = \frac{h}{2 \cdot r} = \frac{0,02585}{2 \cdot 1,28 \times 10^{-8}} = 1010156 \approx 1 \text{ млн}$$

Ответ: толщина покрытия 0,26 мм, около 1 млн слоев.

4. Поскольку рельефность приводит к увеличению площади поверхности, а масса и объём остаются такими же, то толщина медного слоя **уменьшается** пропорционально увеличению площади.
5. Воск – плохой проводник, а графит хороший. Графит создает на поверхности тонкий проводящий слой, и только после этого на форме может идти осаждение меди.
6. По таблице за 225 мин выделилось 193 мл газа (водорода) при н.у. Тогда: $V(\text{H}_2) = 193 \text{ мл} = 0,193 \text{ л}$.

Количество вещества водорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{0,193}{22,4} \approx 8,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

На образование 1 моль H_2 требуется 2 моль электронов, поэтому прошедший заряд

$$Q = 2 \cdot F \cdot n(\text{H}_2) = 2 \cdot 96500 \cdot 8,62 \cdot 10^{-3} \approx 1,66 \cdot 10^3 \text{ Кл.}$$

Тогда сила тока $I = \frac{Q}{t} = \frac{1660}{13500} \approx 0,123 \text{ А}$.

Ответ: I = 0,12 А (учет объема кислорода приводит к результату I = 0,25 А, что оценивается полным баллом).

Система оценивания:

1. Процесс на катоде и на аноде по 1 баллу	2 балла
2. Масса на катоде 2 балла Масса на аноде 1 балл	3 балла
3. Площадь катода 1 балла Толщина покрытия 1 балл Количество атомных слоев 1 балл	3 балла
4. Качественное обоснование	1 балл
5. Обоснование покрытия графитом	1 балл
6. Расчет силы тока	1 балл

Итого: 11 баллов

Решение задачи 2.

- Определим природу газов. Для A_1 сказано, что газ «значительно легче воздуха» и его плотность при н.у. равна 0,09 г/л. Тогда молярная масса этого газа равна $0,09 \cdot 22,4 = 2,0$ г/моль, значит, это водород H_2 . Для $A_3 - A_5$ сказано, что газ поддерживает горение, следовательно, это кислород O_2 . После всех реакций образуется раствор со сильнощелочной средой, то есть во всех случаях в растворе появляется гидроксид активного металла.

Это сразу наводит на ряд кислородных соединений ЩМ/ЩЗМ. Проверим это по количественным данным. Используем титрование раствора после реакции A_3 с водой. На 10 мл раствора ушло 9,6 мл HCl концентрации 0,0205 М. Количество вещества HCl равно $n(HCl) = 0,0096 \cdot 0,0205 = 1,968 \cdot 10^{-4}$ моль.

Значит, в 10 мл раствора было столько же OH^- : $n(OH^-) = 1,968 \cdot 10^{-4}$ моль.

Тогда в 500 мл раствора: $1,968 \cdot 10^{-4} \cdot 50 = 9,84 \cdot 10^{-3}$ моль OH^- .

Далее можно перебрать известные кислородсодержащие соединения и их реакции с водой. Судя по выделению кислорода, это может быть пероксид, надпероксид или озонид ЩМ или ЩЗМ. Для пероксида щелочного металла:

$$2M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4MOH + O_2.$$

Из 1 моль M_2O_2 получается 2 моль OH^- . Тогда количество вещества A_3 равно $n(A_3) = \frac{9,84 \cdot 10^{-3}}{2} = 4,92 \cdot 10^{-3}$ моль. Молярная масса $A_3: M(A_3) = \frac{1,0}{4,92 \cdot 10^{-3}} \approx 203,3$ г/моль, откуда $M \approx 85,7$ г/моль – **рубидий**.

Тогда ряд пяти соединений (подтверждается количеством выделившихся газов:

$A_1 = Rb_6O$ – субоксид рубидия,

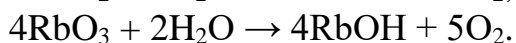
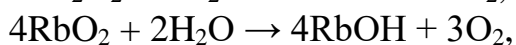
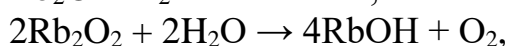
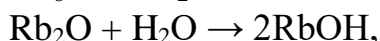
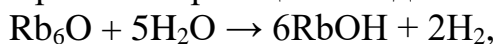
$A_2 = Rb_2O$ – оксид рубидия,

$A_3 = Rb_2O_2$ – пероксид рубидия,

$A_4 = RbO_2$ – супероксид рубидия,

$A_5 = RbO_3$ – озонид рубидия.

2. Уравнения реакций с водой:



Система оценивания:

1. Металл **М** 1,5 балла

10,25 баллов

Вещества **A1–A5** по 1 баллу

Названия/класс веществ по 0,75 балла

2. Реакции **A1–A5** с водой по 0,75 балла

3,75 баллов

ИТОГО: 14 баллов

Решение задачи 3.

1. Расшифровку схемы превращений можно начать с различных рассуждений. Канцерогенная жидкость, производимая в процессе риформинга – бензол **А**. Из него алкилированием пропиленом **Г** по Фриделю-Крафтсу получают кумол **Д**, последующее окисление и гидролиз которого является промышленным методом синтеза растворителя ацетона **Е** и фенола **Ж**, активного в реакциях электрофильного замещения. Его хлорирование приводит к 2,4-дихлорфенолу, что согласуется с активностью фенола, влиянием ориентантов и аббревиатурой продукта **2,4-Д**.

Хлорирование бензола в жестких условиях приводит к тетрахлорбензолу **Б** (расположение заместителей в 1,2,4,5-положениях согласуется с аббревиатурой продукта **2,4,5-Т**), что подтверждается массовой долей хлора:

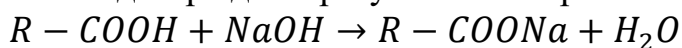
$$\omega(Cl) = \frac{A_r(Cl)}{M(C_6H_2Cl_4)} = \frac{4 \cdot 35,5}{12 \cdot 6 + 2 + 4 \cdot 35,5} = 0,6574.$$

Щелочной гидролиз приводит к 2,4,5-трихлорфенолу **В**, а перегрев в процессе синтеза является причиной образования трициклического 2,3,7,8-тетрахлородибензодиоксина **ТХДД**.

Распространенная кислота-консервант с резким запахом – уксусная кислота **И**, а её хлорпроизводное – монохлоруксусная кислота **К**.

Конденсация 2,4-дихлорфенола и 2,4,5-трихлорфенола с монохлоруксусной кислотой приводит к 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоте **2,4-Д** и 2,4,5-трихлореноксиуксусной кислоте **2,4,5-Т** соответственно.

Это подтверждают результаты титрования:



$$n(R - COOH) = \frac{m}{M} = \frac{0,1000}{8 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 3 \cdot 35,5 + 3 \cdot 16} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$


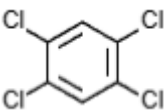
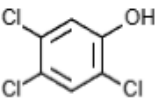

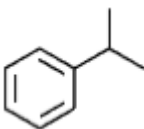

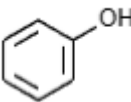
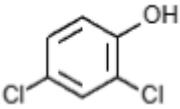
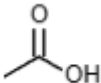
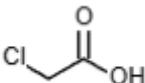
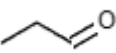
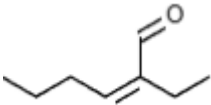
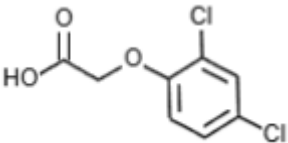
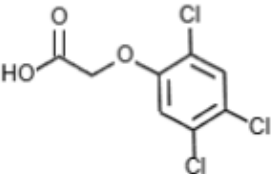
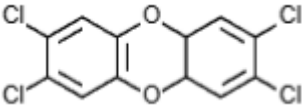
$$V(NaOH) = \frac{n}{c} = \frac{3,9 \cdot 10^{-4}}{0,0490} \approx 8,0 \text{ мл}$$

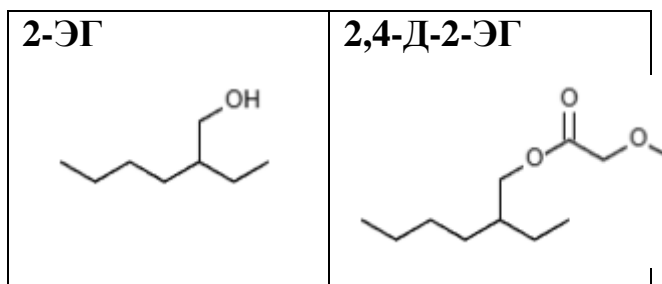
Аналогично выполняется расчет для **З**.

Карбонилированием пропилена получают бутаналь **Л**, который подвергают альдольно-кетоновой конденсации с образованием 2-этилгекс-2-енала **М**:

$$\omega(O) = \frac{A_r(O)}{M(C_8H_{14}O)} = \frac{16}{12 \cdot 8 + 14 + 16} = 0,127.$$

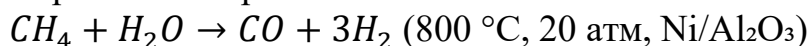
Гидрирование **М** приводит к 2-этилгексанолу 2-ЭГ. Широко используемый гербицид, обладающий большей стабильностью и меньшей летучестью **2,4-Д-2-ЭГ** – соответствующий сложный эфир.

А 	Б 	В 	Г 
Д 	Е 	Ж 	З 
И 	К 	Л 	М 
2,4-Д 	2,4,5-Т 	ТХДД 	

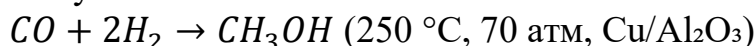


2. Реализуемая в промышленности схема получения уксусной кислоты:

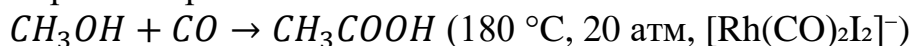
Паровая конверсия метана



Получение метанола из синтез-газа



Карбонилирование метанола



Система оценивания:

1. Формулы соединений **А-М** по 1 баллу **22 балла**
 Формулы соединений, обозначенных аббревиатурами по 2 балла
2. Разумный метод синтеза **И** из природного газа **3 балла**
 (оценивается любой разумный подход)

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4.

1. Расчёт по веществу Д (продукт реакции 4):

$$M(\text{Д}) = \frac{23}{0,1769} \approx 130\text{г/моль}$$

Формула NaAsO_2 : $23 + 75 + 32 = 130 \rightarrow \text{X} = \text{As}$ (мышьяк)

А = H_3AsO_3 (As^{+3})

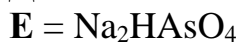
Б = H_3AsO_4 (As^{+5})

Сульфидные минералы: аурипигмент As_2S_3 , реальгар AsS (As_4S_4), арсенопирит FeAsS

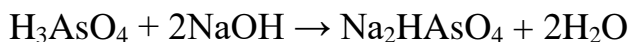
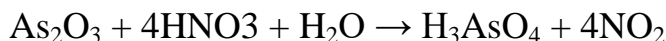
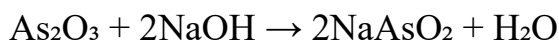
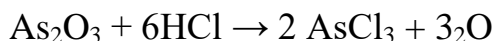
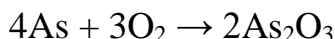
Окисление минерала (As_2S_3):



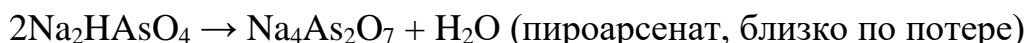
2. $\text{As}(\text{III})$ связывается с тиоловыми ($-\text{SH}$) группами ферментов (липоевая кислота, глутатион), блокирует дыхательную цепь. $\text{As}(\text{V})$ — конкурент фосфата, но менее токсичен.
3. Основываясь на расчетах и логике задачи:
В = As_2O_3 (амфотерный оксид, яд)



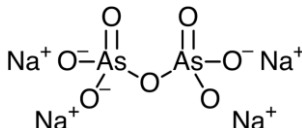
Реакции:



$M(\text{Ж}) = \frac{75}{0,4237} = 177 \text{ г/моль}$, если атомов мышьяка в соединении было 2, то это пироарсенат натрия $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ (также сходится по потере массы $\text{Е} \rightarrow \text{Ж}$)



Структура **Ж**:



4. Метод обнаружения - проба Марша. Восстановление As_2O_3 цинком в кислой среде: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{AsH}_3 + 6\text{ZnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

Разложение арсина при нагревании: $2\text{AsH}_3 \rightarrow 2\text{As}\downarrow + 3\text{H}_2$ (тёмное зеркало)

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Элемент X <i>1 балл</i> | 4 балла |
| Соединения А и Б <i>по 0,75 балла</i> | |
| Минералы <i>0,5 балла</i> | |
| Уравнение окисления минерала <i>1 балл</i> | |
| 2. Разумное объяснение токсичности | 1 балл |
| 3. Вещества В-Ж <i>по 2 балла</i> | 18 баллов |
| Уравнения реакций 1-7 <i>по 1 баллу</i> | |
| Структура Ж <i>1 балл</i> | |
| 4. Название метода <i>0,5 балла</i> | 2 балла |
| Уравнения реакций <i>1,5 балла</i> | |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5.

Начнем решать задачу с определения **A** и элемента **Z**. В условии дана реакция:
 $2A + 7H_2S + 2HCl \rightarrow X + 2Y + 8H_2O$

Про вещество **A** известно, что оно состоит из 3-ех элементов, среди которых наш металл **Z**. Так как в продуктах присутствует 8 молекул воды, то кислород мог взяться только из **A**, причем в нем 4 молекулы кислорода — на 8 молекул воды (а соответственно кислорода) приходится 2 молекулы **A**. Весь водород из H_2S и HCl перешел в воду, судя по соотношению HCl и **Y** весь хлор перешел в **Y**, значит **X** — сульфид металла **Z**, представим его формулу как M_2S_n тогда:

$$M(Z) = \frac{596 - 32 \cdot n}{2}$$

n	M(Z)
1	282 (?)
2	266 (?)
3	250 (?)
4	234 (?)
5	218 (?)
6	202 (?)
7	186 (Re)

Таким образом **X** — Re_2S_7 , а металл **Z** — Re.

Рассчитаем **Y** и **A**:

$$n(Re_2S_7) = \frac{m(Re_2S_7)}{M(Re_2S_7)} = \frac{5,16}{596} = 8,656 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(Y) = 2n(Re_2S_7) = 0,0173 \text{ моль}$$

$$M(Y) = \frac{m(Y)}{n(Y)} = \frac{1,29}{0,0173} = 74,57; \text{ что соответствует молекулярной массе } KCl.$$

$$n(A) = 2n(Re_2S_7) = 0,0173 \text{ моль}$$

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} = \frac{5,00}{0,0173} = 289; \text{ что соответствует молекулярной массе } KReO_4.$$

Определим **B**:

Вещество получается при взаимодействии реагентов, содержащих бром, поэтому массовая доля галогена, указанная в таблице, соответствует бром.

Найдем соотношение элементов в соединении:

$$\frac{\omega(Br)}{M(Br)} : \frac{\omega(Re)}{M(Re)} : \frac{\omega(Cs)}{M(Cs)} = \frac{50,04}{79,9} : \frac{29,15}{186,2} : \frac{20,81}{132,9} = 4 : 1 : 1$$

Простейшая формула: $Cs[ReBr_4]$,

Данное соединение является димером с истинной формулой $Cs_2[Re_2Br_8]$

Определим **C**:

Вещество получается после обработки соляной кислотой, скорее всего **C** содержит галоген – хлор.

Найдем соотношение элементов в соединении:

$$\frac{\omega(Cl)}{M(Cl)} : \frac{\omega(Re)}{M(Re)} : \frac{\omega(Cs)}{M(Cs)} = \frac{30,75}{35,5} : \frac{40,41}{186,2} : \frac{28,84}{132,9} = 4 : 1 : 1$$

Простейшая формула: $Cs[ReCl_4]$,

Данное соединение так же как и **B** является димером с истинной формулой $Cs_2[Re_2Cl_8]$.

Определим **D**: вещество получается после обработки **C** соляной кислотой, следовательно, **D** содержит галоген – хлор.

Найдем соотношение элементов в соединении:

$$\frac{\omega(Cl)}{M(Cl)} : \frac{\omega(Re)}{M(Re)} : \frac{\omega(Cs)}{M(Cs)} = \frac{33,33}{35,5} : \frac{38,90}{186,2} : \frac{27,77}{132,9} = 4,5 : 1 : 1$$

Простейшая формула: $Cs[ReCl_{4,5}]$,

Данное соединение является димером с истинной формулой $Cs_2[Re_2Cl_9]$.

Определим **E**:

Вещество получается при обработке $KReO_4$ HI, в условии сказано, что загаданные вещества не содержат больше двух элементов, логично предположить, что получаемое в этой реакции вещество — иодид.

Найдем массовую долю йода:

$$100 - \omega(Re) = \omega(I) = 100 - 26,84 = 73,16$$

Найдем соотношения элементов:

$$\frac{\omega(I)}{M(I)} : \frac{\omega(Re)}{M(Re)} = \frac{73,16}{126,9} : \frac{26,84}{186,2} = 4 : 1$$

Значит **E** — ReI_4

Определим **F**, найдем массовую долю рения:

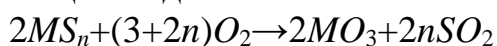
$$100 - \omega(I) = \omega(Re) = 100 - 67,15 = 32,85$$

Найдем соотношения элементов:

$$\frac{\omega(I)}{M(I)} : \frac{\omega(Re)}{M(Re)} = \frac{67,15}{126,9} : \frac{32,85}{186,2} = 3 : 1$$

Значит **D** — ReI_3 .

Определим элемент **M**; запишем уравнение сгорания сульфида металла в общем виде



$$\frac{\frac{m1}{M1}}{A + 48} = \frac{\frac{m2}{M2}}{A + 32n}$$

$$\frac{9,0}{A + 48} = \frac{10,0}{A + 32n}$$

$n=1$: $A = 288.54 - 480 = -191.46$ — невозможно.

$n=2$: $A = 577.08 - 480 = 97.08$ — близко к Mo (95.94) — может быть.

$n=3$: $A = 865.62 - 480 = 385.62$ — нет подходящих элементов, дальнейший расчет не имеет смысла. Значит **M** — Mo.

Определим анион **G**, найдем соотношения элементов:

$\frac{\omega(\text{Se})}{M(\text{Se})} : \frac{\omega(\text{Re})}{M(\text{Re})} : \frac{\omega(\text{CN})}{M(\text{CN})} : \frac{\omega(\text{Mo})}{M(\text{Mo})} = \frac{27,31}{79} : \frac{48,30}{186,2} : \frac{20,24}{26} : \frac{4,15}{96} = 8 : 6 : 18 : 1$ Тогда брутто-формула аниона: $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_{18}\text{Mo}]^{8-}$

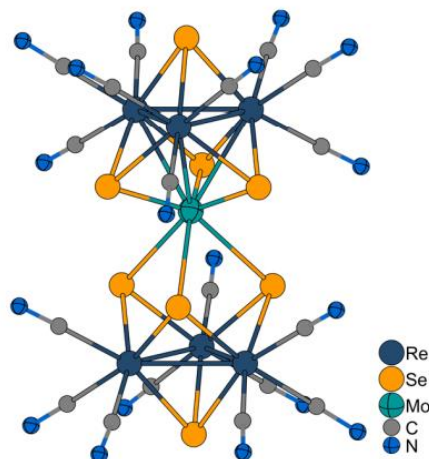


Рисунок 1. Строение комплекса $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MoSe}_4(\text{CN})_9\}]^{8-}$

Пронин, Алексей Сергеевич. Новые тетраэдрические цианидные кластерные комплексы рения автореферат дис. ... Кандидатская Химические науки : 1.4.1. / Пронин Алексей Сергеевич; [Место защиты: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук]. — Новосибирск, 2022. — с 177.

Степени окисления комплексообразователя в:

В — $\text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$ (+3)

С — $\text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ (+3)

Д — $\text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$ (+3,5), хотя фактически $\text{Cs}_2\text{Re}_2\text{Cl}_9$ является смешанновалентным соединением, содержащим кластерный анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$. В отличие от $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, где есть четверная связь $\text{Re}=\text{Re}$, в $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$ два атома рения соединены **одинарной связью** (σ -связь). Один атом Re имеет степень окисления **+4** (d^3), другой — **+3** (d^4). Анион можно рассматривать как $\text{Re}^{4+}-\text{Re}^{3+}$.

F. Albert Cotton, et al. "Valence-Dependent Metal–Metal Bonding and Optical Spectra in Confacial Bioctahedral $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{z-}$ ($z = 1, 2, 3$). Crystallographic and Computational Characterization of $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$ and $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$." *Inorganic Chemistry*, 1996, 35 (23), pp 6838–6843. DOI: 10.1021/ic951604k

Система оценивания:

- | | | |
|---------------|-------------------------------------|------------------|
| 1. | Вещества X, Y, Z, M, A-G по 2 балла | 22 балла |
| 2. | Степени окисления по 0,75 балла | 3 балла |
| ИТОГО: | | 25 баллов |