

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической
технологии
«Потомки Менделеева»
2025/2026 учебный год**

Комплект решений теоретического тура

10-й класс

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>
telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru
тел.: +7(843)206-54-04 (5403)

Решение задачи 10-1 (Алёшин Р.П.)

1. Согласно условию, **X** – основная соль, содержащая минимум 4 элемента – водород, кислород, **A** и **B**. Информация о крайне низкой растворимости вещества должна способствовать исключению из выборки элементов третьего периода натрия и хлора. На выбор в качестве **A** и **B** остаются 5 элементов, из которых минимум один – металл (Mg или Al). Предположим, что элементы **A** и **B** проявляют в **X** высшие степени окисления. Тогда комплексную кислоту в присутствии HF смогут образовать лишь Al^{+3} и Si^{+4} . В тех же условиях среднюю соль с нитрат-анионом могут дать только Mg^{2+} и Al^{3+} . К тому же логика обозначений в тексте задачи намекает, что вещества **A**₁ и **A**₂ содержат элемент **A**, а **B**₁ и **B**₂ – элемент **B**. Как следствие, элементом **A** может быть лишь Mg, а **B** – Al или Si.

Для протекания следующей реакции используется «средняя соль комплексона», а в продуктах возникает растворимая комплексная соль магния. В подобных ситуациях атом металла содержится в комплексном анионе, в то время как катион зачастую образован щелочным металлом. Следовательно, в реакции образуются щёлочь и средняя соль **B**₂, стабильная в растворе. Поскольку средние алюминаты в щелочной среде гидролизуются до комплексных солей, остаётся лишь вариант **B** – Si. Из качественных свойств элементов следует, что **A**₁ – $Mg(NO_3)_2$, **B**₁ – $H_2[SiF_6]$, **B**₂ – Na_2SiO_3 . По количественным данным подтверждается состав **X** – $Mg_3H_4Si_2O_9$, в виде основной соли – $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$:

$$\omega_X(Mg) = \frac{24.305 \cdot 3}{24.305 \cdot 3 + 1.008 \cdot 4 + 28.086 \cdot 2 + 15.999 \cdot 9} = 26.31\%,$$

$$\omega_X(Si) = \frac{28.086 \cdot 2}{24.305 \cdot 3 + 1.008 \cdot 4 + 28.086 \cdot 2 + 15.999 \cdot 9} = 20.27\%;$$

а также **Y** – Mg_2SiO_4 :

$$\omega_X(Mg) = \frac{24.305 \cdot 2}{24.305 \cdot 2 + 28.086 + 15.999 \cdot 4} = 34.55\%,$$

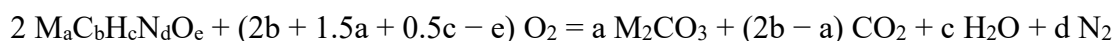
$$\omega_X(Si) = \frac{28.086}{24.305 \cdot 2 + 28.086 + 15.999 \cdot 4} = 19.96\%.$$

Разложение $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ идёт до Mg_2SiO_4 , летучих продуктов и оксида **Z**. В условиях нахождения элементов в привычных степенях окисления можно ожидать выделения только одного летучего продукта – паров воды, тогда для удовлетворения материального баланса по магнию и кремнию останется лишь **Z** – SiO_2 . График указывает на потерю массы около 13%, что подтверждается и материальным балансом по водороду:

$$\Delta m = \frac{m(H_2O)}{m(Mg_3(OH)_4Si_2O_5)} = \frac{2x \cdot 18.015}{x \cdot 277.110} = 13.00\%.$$

Для определения формулы **C** воспользуемся данными по сгоранию в избытке кислорода. Катионы щелочных металлов при сгорании органических веществ зачастую образуют твёрдые карбонаты, и соль **D** хорошо подходит под это описание. Другие привычные продукты – пары воды и углекислый газ. Избыток карбоната **D** полностью поглотит CO_2 , однако не свяжет инертные газы. Для простоты состав инертного газа можно ограничить одним веществом. Это может быть N_2 , особенно если учесть, что азот часто входит в состав комплексонов. Отсюда следует, что в газовой смеси CO_2 и N_2 содержались в мольном

соотношении 8:1. Вероятно, в состав **C** также входят атомы кислорода. Далее составим параметрическое уравнение:



Вещество	$M_a C_b H_c N_d O_e$	M_2CO_3	CO_2	H_2O	N_2
Стехиометрия	2	a	$2b - a$	c	d
Количества	n	$\frac{0.558}{2A_r(M) + 60.008}$	0.021038	0.015765	$2.63 \cdot 10^{-3}$

$$n(CO_2) = \frac{0.579 \cdot \frac{8}{9} \cdot 101.325}{8.314 \cdot 298.15} = 0.02104 \text{ моль,}$$

$$n(H_2O) = \frac{0.284}{18.015} = 0.01576 \text{ моль,}$$

$$n(N_2) = \frac{0.579 \cdot \frac{1}{9} \cdot 101.325}{8.314 \cdot 298.15} = 2.63 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Выясняется, что $c:d = 6:1$. Далее подбираем $A_r(M)$, чтобы получить соотношение $a:d$ с целым или рациональным значением. Правильный вариант: $M - Na$, $A_r(M) = 22.990$ г/моль,

$$n(Na_2CO_3) = \frac{0.558}{105.988} = 5.26 \cdot 10^{-3} \text{ моль,} \quad a:d = 2:1, \quad b = \frac{8d + a}{2} = 5d.$$

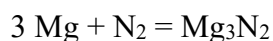
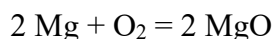
Можно заметить, что простейшая формула вещества приобретает вид $Na_2C_5H_6NO_e$. Впрочем, такая запись электронейтрального вещества невозможна, поскольку при наличии 1 атома азота суммарное количество 1-валентных атомов должно быть нечётным. Значит, в истинной формуле вещества можно принять $d = 2$. Тогда:

$$n = \frac{1.000}{22.99a + 12.011b + 1.008c + 14.007d + 15.999e} = \frac{1.000}{252.18 + 15.999e} = 2.63 \cdot 10^{-3},$$

откуда $e = 8$. Брутто-формула **C** – $Na_4C_{10}H_{12}N_2O_8$, это средняя натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. С солью **C** магний реагирует в стехиометрии 1:1, образуя комплексный двухзарядный анион.

Вещество	X	Y	Z	A₁	A₂
Формула	$Mg_3(OH)_4Si_2O_5$	Mg_2SiO_4	SiO_2	$Mg(NO_3)_2$	$Na_2MgC_{10}H_{12}N_2O_8$
Вещество	B₁	B₂	C		D
Формула	$H_2[SiF_6]$	Na_2SiO_3	$Na_4C_{10}H_{12}N_2O_8$		Na_2CO_3

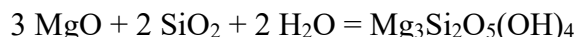
2. При горении магния на воздухе протекают следующие реакции:



Для тушения магния необходимо перекрыть доступ к воздуху, а во избежание ожогов – использовать термостойкий изолятор. Асбестовое одеяло хорошо справляется и с диффузионным, и с высокотемпературным факторами. К тому же его можно использовать многократно.

В качестве альтернативных вариантов тушения магния можно рассмотреть тушение водой, различными газами, песком, порошком соды. Тушение водой неэффективно по причине её взаимодействия с магнием. Газообразные азот и углекислый газ также вступают в реакцию с металлом, поэтому эффективным будет только использование инертных газов. Твёрдые вещества, такие как песок или сода, заблокируют доступ кислорода, однако упомянутые соединения способны реагировать с разогретым магнием (в случае соды реагируют продукты её термического разложения – вода и углекислый газ). Таким образом, высокая реакционная способность магния делает непригодными большинство широко используемых для тушения пламени веществ.

3. Сокращённое уравнение лабораторного процесса:



Исходя из сведений о стехиометрическом соотношении оксидов, считаем теоретическую массу продукта через массу SiO_2 . Тогда выход реакции выражается так:

$$\eta = \frac{2.26}{1.00 \cdot \frac{277.110}{60.084} \cdot \frac{1}{2}} \cdot 100\% = 98\%.$$

4. Основные образующиеся примеси – силикат щелочного металла M_2SiO_3 и гидроксид магния, получаемые по реакциям оксидов с компонентами раствора (щёлочью MOH и водой). Силикаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, и они быстро удаляются из осадка. Гидроксид магния растворим заметно хуже, однако при многократной промывке он будет переходить в раствор, и в конечном счёте в осадке будет чистый $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Система оценивания

1	Формулы 8 веществ X, Y, Z, A₁, A₂, B₁, B₂, D – по 1 б Формула вещества C – 2 б <i>Без расчёта – 0 б за неподтверждённые формулы X, Y, C, D</i>	10 баллов
2	Указание 3 преимуществ асбестового одеяла – по 0.5 б Полное описание минимум 3 других способов тушения – по 0.5 б	3 балла
3	Уравнение образования X – 0.5 б Расчёт выхода X – 0.5 б	1 балл
4	Указание на M_2SiO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – по 0.5 б	1 балл

Итого 15 баллов

Решение задачи 10-2 (Росляков С.Н.)

1. Определим состав соединения X_1 по кристаллической решетке типа рутила – AB_2 . Так как соединение X_3 образуется при разложении X_1 , справедливо предположить, что оно имеет такой же качественный состав. Учитывая, что X_1 и X_3 – бинарные вещества одного качественного состава, определим количественный состав X_3 , который представим в виде A_xB_y . Неизвестно, для какого элемента (А или В) приведены данные в таблице. Положим, что для А, тогда:

$$\omega_A^{X_1} = \frac{A}{A+2B}; \quad \omega_B^{X_1} = \frac{2B}{A+2B}; \quad \omega_A^{X_3} = \frac{xA}{xA+yB}; \quad \omega_B^{X_3} = \frac{yB}{xA+yB}$$

$$\frac{\omega_A^{X_1} \omega_B^{X_3}}{\omega_B^{X_1} \omega_A^{X_3}} = \frac{\frac{A}{A+2B} \cdot \frac{yB}{xA+yB}}{\frac{2B}{A+2B} \cdot \frac{xA}{xA+yB}} = \frac{1 \cdot y}{2 \cdot x} = \frac{0.903 \cdot 0.067}{0.097 \cdot 0.933} = 0.668 \Rightarrow \frac{y}{x} = 1.34 \approx \frac{4}{3}$$

Если данные в таблице приведены для элемента В, то

$$\frac{\omega_A^{X_1} \omega_B^{X_3}}{\omega_B^{X_1} \omega_A^{X_3}} = \frac{1 \cdot y}{2 \cdot x} = \frac{0.097 \cdot 0.933}{0.903 \cdot 0.067} = 1.5 \Rightarrow \frac{y}{x} = 3$$

Таким образом, возможный состав X_3 может быть как A_3B_4 , так и AB_3 . Из соединения X_2 также получается соединение X_3 . Предположим, что X_2 имеет такой же качественный состав (A_nB_m). Проверим:

$$\frac{\omega_A^{X_1} \omega_B^{X_2}}{\omega_B^{X_1} \omega_A^{X_2}} = \frac{0.903 \cdot 0.084}{0.097 \cdot 0.916} = \frac{1 \cdot m}{2 \cdot n} = 0.854; \frac{m}{n} = 1.71 (?)$$

или

$$\frac{\omega_A^{X_1} \omega_B^{X_2}}{\omega_B^{X_1} \omega_A^{X_2}} = \frac{0.097 \cdot 0.916}{0.903 \cdot 0.084} = \frac{1 \cdot m}{2 \cdot n} = 1.17; \frac{m}{n} = 2.34 \approx \frac{7}{3} (A_3B_7)$$

Таким образом, соединения X_1 - X_3 имеют стехиометрию AB_2 , A_3B_7 и AB_3 , причём данные таблицы относятся именно к элементу “В”. Небольшая массовая доля второго элемента “А” указывает на то, что это значительно более легкий элемент по сравнению с “В”. Попробуем определить качественный состав соединений:

$$\omega_B^{X_1} = \frac{2B}{A+2B} = 0.903$$

Элемент А	H	Li	Be	B	C	N
Атомная масса В, г/моль	4.65 (?)	32.31 (?)	41.95 (?)	50.32 (?)	55.85 (Fe)	65.17 (?) (Zn ₂ N ?)

Исключая пару цинк – азот из-за нереалистичной стехиометрии, получаем, что речь идёт о соединениях железа и углерода:

X_1	X_2	X_3	X_4
Fe ₂ C	Fe ₇ C ₃	Fe ₃ C	C

Соединения Z_2 - Z_5 отличаются только 1 атомом и структурно близки с газом Z_1 . Учитывая, что Z_3 реагирует с NH₃, можно предположить, что Z_2 - Z_5 – различные галогенпроизводные (фторид, хлорид, бромид и иодид). Рассмотрим отношения молярных масс:

$$\frac{M_{Z_3}}{M_{Z_4}} = \frac{x+19}{x+35.5} = \frac{1}{1.37}; \quad x = 25.6 \text{ г/моль}$$

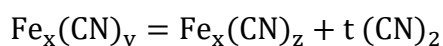
$$\frac{M_{Z_4}}{M_{Z_5}} = \frac{x+35.5}{x+80} = \frac{1.37}{2.35}; \quad x = 26.7 \text{ г/моль}$$

$$\frac{M_{Z_5}}{M_{Z_6}} = \frac{x+80}{x+127} = \frac{2.35}{3.40}; \quad x = 25.2 \text{ г/моль}$$

Видно, что значение остатка близко к 26 г/моль. Учитывая наличие в составе соединения X железа и углерода, остаток в 26 г/моль может соответствовать фрагменту CN.

Наиболее очевидный вариант для Z_1 – HCN – исключается, так как вещество X, при разложении которого образовался Z_1 , содержало 3 элемента – Fe, C и N. Тогда Z_1 – $(CN)_2$, а под Z понимаются анионы CN^- . Ионные формы железа (Y) в реакции с цианид-ионами образуют комплексные анионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, которые, в свою очередь, способны давать соли с незакомплексованными ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Состав образующихся соединений X и X5 может быть отражён общей формулой $Fe_x(CN)_y$.

Рассмотрим реакцию разложения X при 370 °С. По условию задачи, в этой реакции образуется только 2 продукта, поэтому представим данную реакцию схематично:



Потеря массы относится к дициану. Тогда:

$$1 - 0.0363 = \frac{55.85x + 26z}{55.85x + 26y}$$

Очевидно, что $y > z$. Ограничивая состав X и X5 возможными комбинациями гексацианоферрат-ионов, ионов железа и цианид ионов ($Fe(CN)_3$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = Fe(CN)_{2.571}$, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2 = Fe(CN)_{2.4}$, $Fe(CN)_2$), находим, что потере массы в 3.63 % соответствует пара соединений $Fe(CN)_{2.571}$ и $Fe(CN)_{2.4}$. Тогда:

X	X5	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	$(CN)_2$	FCN	ClCN	BrCN	ICN

При реакции ClCN с аммиаком образуется цианамид H_2N-CN – соединение Z6. При тримеризации цианамид образует соединение состава $(H_2N-CN)_3$ – Z7.

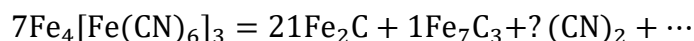
2. Уравнение реакции разложения X при 370 °С имеет вид:



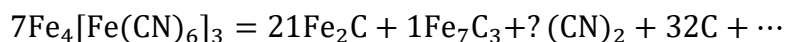
Для того чтобы правильно написать реакцию разложения X при 700 °С, необходимо воспользоваться данными о массовом соотношении продуктов и информацией о потере массы. Так как соединения Fe_2C образуется в 6.084 раза больше по массе, чем Fe_7C_3 , то можно найти мольное отношение:

$$\frac{n_{Fe_2C}}{n_{Fe_7C_3}} = \frac{m_{Fe_2C} \cdot M_{Fe_7C_3}}{m_{Fe_7C_3} \cdot M_{Fe_2C}} = 6.084 \cdot \frac{426.95}{123.70} = 21$$

Таким образом, схема реакции принимает вид:



Используя потерю массы в 43.31 % рассчитаем суммарную молярную массу твердых продуктов разложения: $7 \cdot (858.95) \cdot (1 - 0.4331) = 3408.6$ г/моль. Суммарная молярная масса газообразных продуктов тогда составляет $7 \cdot (858.95) \cdot (0.4331) = 2604$ г/моль. Молярная масса $21Fe_2C$ и $1Fe_7C_3$ составляет, однако, только 3024.6 г/моль. Остаток молярной массы твердых продуктов (384 г/моль) приходится на углерод (32 моль). Таким образом:

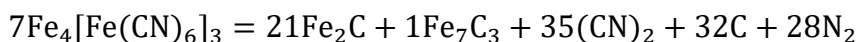


Молярная масса газообразных продуктов 2604 г/моль соответствует примерно 50 молекулам $(CN)_2$, однако количество атомов азота в левой части уравнения – 126. Это

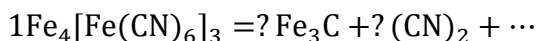
возможно, если в состав газообразных продуктов также входит молекулярный азот. Пусть коэффициент при $(\text{CN})_2$ – x , а при N_2 – y . Тогда:

$$\begin{cases} 52x + 28y = 2604 \\ 2x + 2y = 126 \end{cases} \begin{cases} x = 35 \\ y = 28 \end{cases}$$

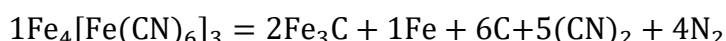
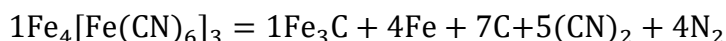
Итоговое уравнение реакции:



Учитывая, что коэффициенты данной реакции, приведенные к 1 молю X , – целые числа, запишем схему реакции:

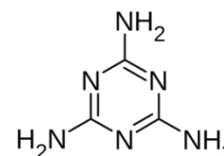


Разложение при 1000°C является продолжением реакции при 700°C лишь с той лишь разницей, что твердые продукты реакции претерпели дополнительное разложение до Fe_3C и углерода. Это подтверждается тем, что потеря массы не изменилась (43.31 %). Те же рассуждения, можно распространить на газообразные продукты реакции – они не должны измениться, как и их соотношение ($5(\text{CN})_2 + 4\text{N}_2$). Так как Fe_2C и Fe_7C_3 по условию задачи при 1000°C образуют Fe_3C , их не стоит ожидать в продуктах этой реакции. Помимо Fe_3C твёрдая фаза содержит два простых вещества – это Fe и C . Учитывая также тот факт, что все коэффициенты в уравнении реакции должны быть целочисленными, получаем два варианта:



Оба варианта записи реакции разложения являются допустимыми.

3. Z_7 – $(\text{H}_2\text{N}-\text{CN})_3$ – имеет тривиальное название *меламин*. Его структура приведена на рисунке. Объём производства этого вещества связан с его использованием для получения полимеров – меламинформальдегидных смол, продуктов конденсации меламина и формальдегида.



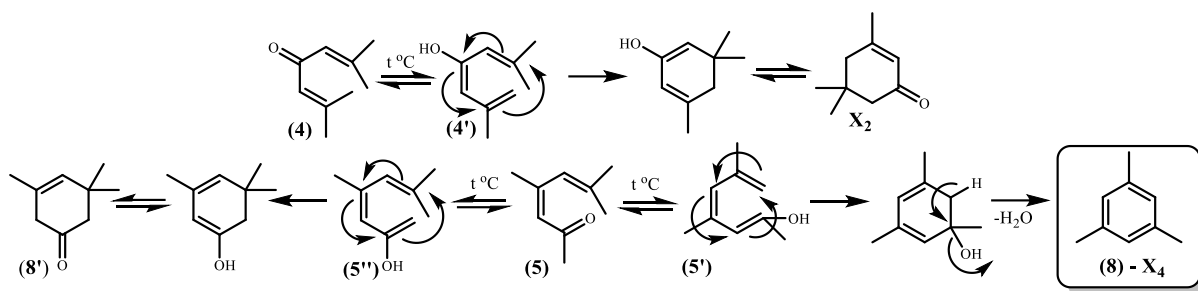
Система оценивания

1	Формулы соединений X , X_1 , X_2 , X_3 , X_5 – по 1 б Формулы соединений X_4 , Z_1 - Z_7 – по 0.5 б	9 баллов
2	Уравнения реакций разложения при трёх температурах - по 1.5 б	4.5 балла
3	Структура Z_7 – 0.5 б Название вещества Z_7 – 0.5 б Использование вещества Z_7 – 0.5 б	1.5 балла

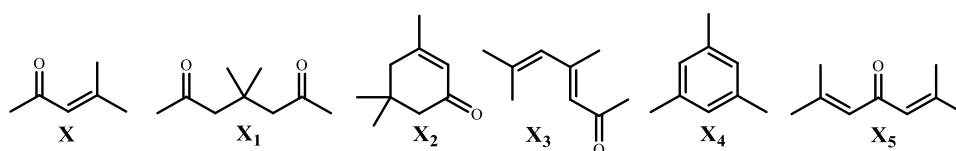
Итого 15 баллов

Решение задачи 10-3 (Лукаш Т.А.)

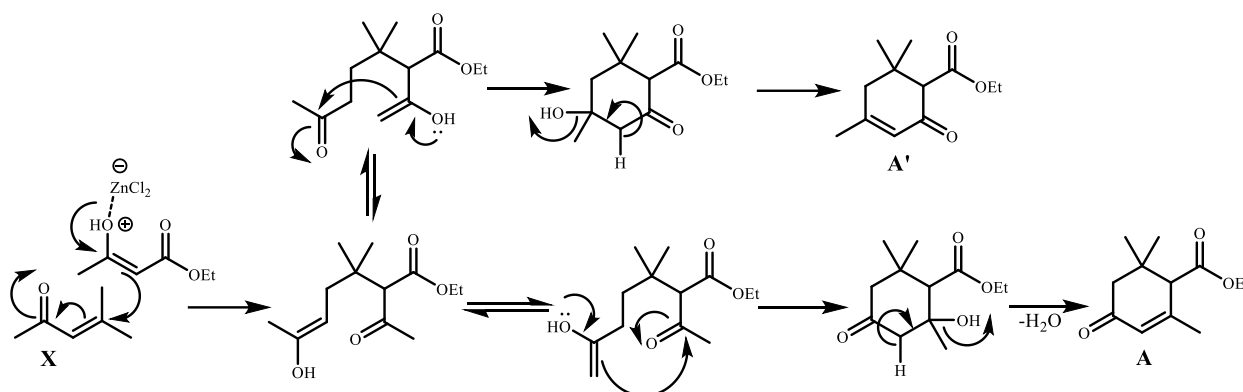
В ходе конденсации конденсации ацетон выступает в роли метиленовой и карбонильной компонент, поэтому на первой стадии возможно образование трёх продуктов: 4-гидрокси-4-метилпентан-2-она (1), 4-метилпент-4-ен-2-она (2) и 4 метилпент-3-ен-2-она (3).



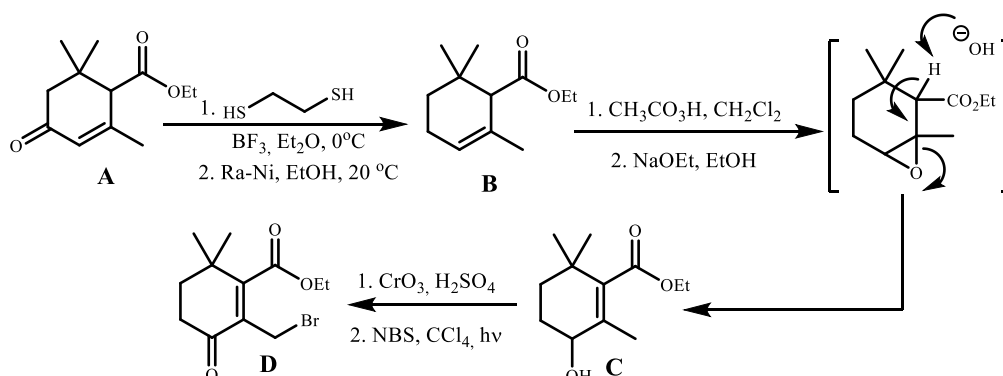
Таким образом, получаем:



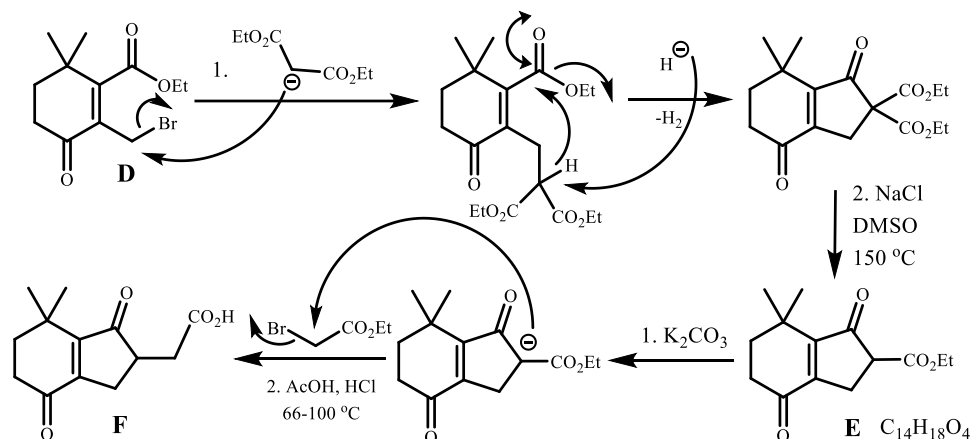
Рассмотрим синтез стригола. Первая стадия - конденсация этил 3-оксобутаноата с 1,4-присоединением к **X**, приводящая к **A** или **A'**. Анализируя дальнейшие превращения, можно понять, что карбонильная группа, содержащаяся в **A**, отсутствует стриголе и, следовательно, должна быть удалена. Видно также, что двойная связь претерпит окисление в оксиановый фрагмент с последующим раскрытием алкоголятом. Получаемый фрагмент прослеживается в конечном продукте синтеза в том случае, когда при конденсации после присоединения этил 3-бутаноата фрагмент **X** в промежуточной молекуле выступает метиленовой компонентой:



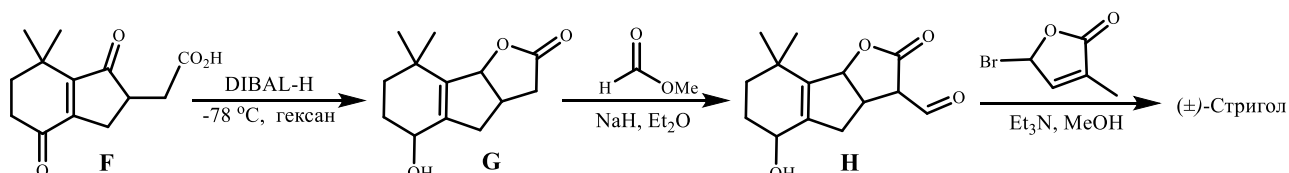
Последующее присоединение этандитиола с его восстановлением удаляет карбонильную группу, превращая её в метиленовый фрагмент в соединении **B**. Окисление двойной связи мета-хлорпербензойной кислотой даёт эпоксид, который раскрывается при действии спиртового раствора щёлочи с образованием ненасыщенного спирта **C**. Окисление по Джонсу превращает гидроксильную группу в кетон, а N-бромсукцинимид под действием света позволяет провести бромирование в аллильное положение и получить **D**.



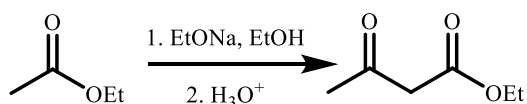
На следующей стадии малонат-анион, образующийся в ходе взаимодействия диэтилмалоната с гидридом натрия, вступает с бромидом **D** в реакцию нуклеофильного замещения с образованием промежуточного вещества, которое в условиях реакции подвергается депротонированию, и образующийся анион атакует атом углерода сложноэфирной группы с формированием цикла. Однако анализ брутто-формулы **E** показывает, что дополнительно должно произойти удаление одной из сложноэфирных групп. Деэтерификация происходит под действием хлорида натрия в условиях реакции Крапчо. Последующее превращение заключается в нуклеофильном замещении бромид-иона карбанионом, образующимся из **E**, и декарбоксилировании образующейся в результате гидролиза кислоты.



Действие диизобутилалюминий гидроксида приводит к восстановлению двух карбонильных групп, сопровождающемуся циклизацией с образованием лактона **G**. Конденсация с метилформиатом приводит к появлению в α -положении альдегидной группы (**H**). На последней стадии происходит образование енолят-иона, который нуклеофильно замещает атом брома в добавляемом соединении, что даёт \pm -стригол.



Так как ацетоуксусный эфир нужно получить путём самоконденсации, однозначным решением является сложноэфирная конденсация Кляйзена с использованием этилацетата:



Система оценивания:

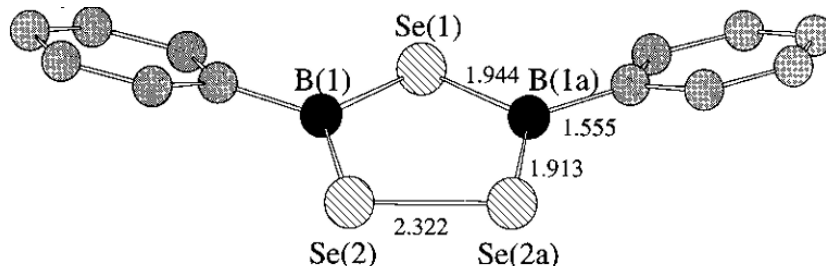
1	Структурные формулы X , X1-X5 – по 1 б	6 баллов
2	Структурные формулы A-H – по 1 б	8 баллов
3	Структура этилацетата с указанием условий реакции – 1 б (без указания условий – 0.5 б)	1 балл

Итого 15 баллов

Решение задачи 10-4 (Миронов В.А.)

1. Решение задачи стоит начать с определения веществ **A** и **C**. Зная массовые доли углерода и водорода, можно определить их соотношение – 6 : 5, что, вероятнее всего, соответствует фенильной группе C_6H_5 . Записав формулу **A** в виде $X(C_6H_5)_n$ и перебирая возможные значения n , при $n = 3$ получаем молярную массу **X**, равную 10.81 г/моль, что с хорошей точностью соответствует бору. Судя по очень высокой массовой доле **Y** в **C**, логично предположить, что это водородное соединение. Записав формулу **C** в виде H_mY , при $m = 2$ получим молярную массу **Y** 78.96 г/моль. Следовательно, **X** – B, а **Y** – Se.

Далее, зная массы **A** и **C**, можно определить их соотношение в синтезе **I**: $BPh_3 : H_2Se = 2 : 3$, значит, вещество **I** – производное несуществующего в свободном виде B_2Se_3 . $n(I) = n(A)/2 = 2.42 \cdot 10^{-3}$ моль, $M(I) = 1/(2.42 \cdot 10^{-3}) = 413$ г/моль. После вычета массы B_2Se_3 остаётся 154.5 г/моль, что соответствует двум фенильным группам (вспомним, что исходным борсодержащим соединением был трифенилборан). Следовательно, вещество **I** – $B_2Se_3Ph_2$, в структуре которого присутствует пятичленный цикл из атомов B и Se, включающий селенидный и диселенидный мостики между атомами бора. Каждый атом бора также соединён с фенильной группой (атомы водорода не приведены):



Соединение **B** – продукт реакции BPh_3 с иодом, в результате которой разрываются связи B-C и образуются C-I и B-I. В случае соотношения реагентов 1 к 2 стоит ожидать образования $PhBI_2$ (**B**).

2. Структура **II** построена из тех же пятиугольных фрагментов B_2Se_3 , дополнительно содержащих по два мостиковых селена. Тогда в расчете на один пятиугольный фрагмент получается формула $B_2Se_3Se_{2/2} = BSe_2$.

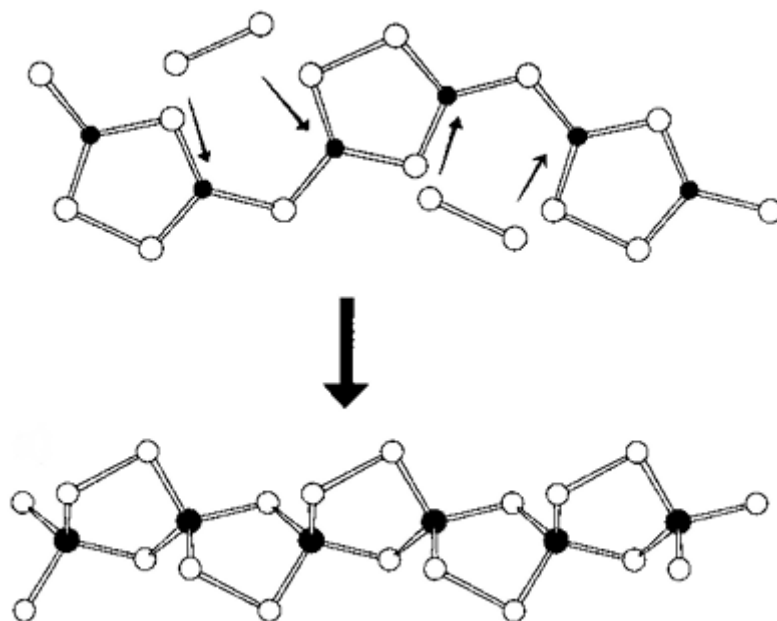
Для определения структуры **III** стоит рассмотреть окружение атома бора. Его окружают четыре атома селена, два из которых мостиковые, а два других являются частями диселенидных мостиков, что даёт формулу аниона BSe_3 . Отрицательный заряд в ионах несут атомы бора, координирующие неподелённые электронные пары селена по донорно-акцепторному механизму. Тогда на один атома бора приходится один атом рубидия, следовательно, формула соединения **III** – $Rb[BSe_3]$.

Вещество **E**, используемое в синтезе **III**, легко определяется исходя из массовой доли селена – это $HgSe$. При реакции с рубидием оно будет давать Rb_2Se – вещество **D**.

Таким образом, **II** – BSe_2 , **III** – $Rb[BSe_3]$, **D** – Rb_2Se , **E** – $HgSe$.

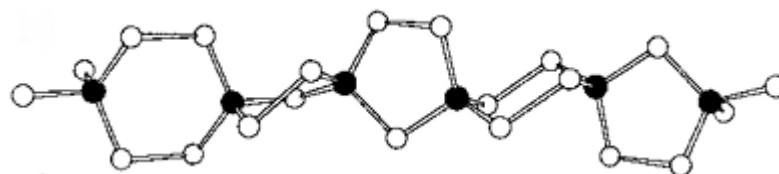
3. Металлический рубидий слишком активен и при реакции с селеном и бором будет образовывать смесь всевозможных селенидов и боридов, поэтому для реакции используют Rb_2Se .

4. Сравнив структуры, можно заметить, что в соединении **III** пятичленные фрагменты B_2Se_3 соединены не только селенидными мостиками, но и диселенидными:



Тогда анион **Z** – Se_2^{2-} .

5. При замене в каждом третьем цикле мостикового селенида на диселенид структура полимерного аниона будет выглядеть так:



Тогда формула аниона **IV** – $\text{B}_3\text{Se}_{10}^{3-}$ (отрицательные заряды локализованы на атомах бора). При замене в половине циклов получается структура **V**:

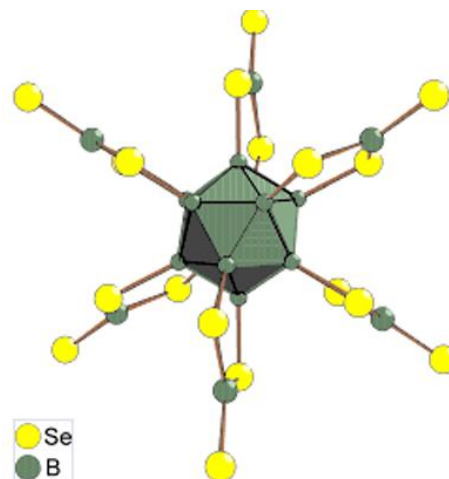


Формула **V** – $\text{B}_2\text{Se}_7^{2-}$.

6. При переборе формулы вещества **G** в расчете на один атом селена получается молярная масса 121.66 г/моль. При вычете масс одного атома селена и калия остается 3.61 г/моль, что при утроении даст 10.83 г/моль (1 атом бора). Формула **G** – $\text{K}_3[\text{BSe}_3]$, а анион этой соли (**F2**) – треугольный BSe_3^{3-} с зарядами, локализованными на атомах селена.

Далее определим формулу семейства анионов, к которому относится фрагмент **F1**. Исходя из высокой массовой доли бора, предположим, что второй элемент – водород. Тогда искомые анионы относятся к семейству $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$. Все они, в свою очередь, входят в семейство $\text{B}_n\text{X}_n^{2-}$ (наряду, например, с галогенидными кластерами). В случае же соединения **VI** фрагмент **F2** – $[\text{B}_n\text{Se}_n]$, все атомы селена в которой общие с атомами селена из BSe_3^{3-} . Тогда формулу **VI** можно представить как $[\text{B}_n(\text{SeBSe}_2)_n]$ (на каждый атом бора в кластере приходится один фрагмент BSe_3^{3-}), либо как $[\text{B}_n(\text{Se}_2\text{BSe})_{n/2}]$ (фрагмент BSe_3^{3-} соединён сразу с двумя атомами бора в кластере). При этом внутренняя часть $[\text{B}_n\text{Se}_n]$ имеет заряд 2-, как и в $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, а

дополнительный заряд формируется фрагментом BSe_2^{2-} в случае $[B_n(SeBSe_2)_n]$ и фрагментом BSe^- в случае $[B_n(Se_2BSe)_{n/2}]$. Составляя зарядовые балансы в первом ($2n + 2 = 8$) и во втором ($n/2 + 2 = 8$) случаях, получаем $n = 3$ или $n = 12$. Результат первого решения соответствует треугольнику из атомов бора, который затруднительно назвать кластером. Второму решению соответствует икосаэдр из атомов бора (см. рисунок). Таким образом, формула аниона **VI** – $B_{12}(BSe_3)_6^{8-}$.



Система оценивания

1	Формулы элементов X и Y – по 0.5 б Формулы соединений A-C – по 1 б Структурная формула I – 0.5 б	4.5 балла
2	Формулы соединений II, III, D, E – по 1 б	4 балла
3	Объяснение использования D в синтезе – 0.5 б	0.5 балла
4	Формула аниона Z – 0.5 б Схема формирования цепей – 0.5 б	1 балл
5	Брутто-формулы IV и V – по 0.5 б Фрагменты структур IV и V – по 0.5 б	2 балла
6	Формула G – 0.5 б Формулы фрагментов F1 и F2 – по 0.5 б Брутто-формула аниона VI – 1.5 б	3 балла

Итого 15 баллов

Решение задачи 10-5 (Алёшин Р.П.)

1. Для оценки массы топлива необходимо помнить, что исходный уран представлен двумя изотопами с различающимися массами – ^{235}U и ^{238}U . Соответственно, молярные массы диоксидов изотопов – 267 и 270 г моль $^{-1}$.

За полтора года работы реактор выработает энергию количеством:

$$E = 200 \cdot 10^6 \text{ Вт} \cdot 3600 \text{ с} \cdot 24 \cdot 365.2425 \cdot 1.5 = 9.467 \cdot 10^{15} \text{ Дж.}$$

На распад ^{235}U будет приходиться 2/3 выработанной энергии, соответственно, можно вычислить количество распавшихся ядер ^{235}U :

$$n(^{235}U \text{ расп.}) = \frac{9.467 \cdot 10^{15} \text{ Дж}}{3.150 \cdot 10^{-11} \text{ Дж}} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 332.71 \text{ моль.}$$

Далее найдём исходное количество урана-235 и урана-238:

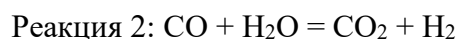
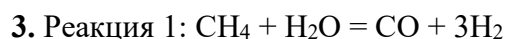
$$n_0(^{235}U) = \frac{332.71 \text{ моль}}{0.88} = 378.08 \text{ моль,}$$

$$n_0(^{238}U) = 378.08 \text{ моль} \cdot \frac{0.95}{0.05} = 7183.52 \text{ моль.}$$

Далее остаётся рассчитать требуемую массу:

$$m(\text{UO}_2) = 267 \text{ г моль}^{-1} \cdot 378.08 \text{ моль} + 270 \text{ г моль}^{-1} \cdot 7183.52 \text{ моль} = \\ = 2.04 \cdot 10^6 \text{ г} = 2.04 \text{ т.}$$

2. В ходе цепного распада ^{235}U выделяется большое количество нейтронов, способных воздействовать как на ^{235}U , так и на ^{238}U . При этом ^{238}U превращается в ^{239}U , который в ходе двух β^- -распадов образует ^{239}Pu . Последний, в свою очередь, превращается в ^{235}U в результате α -распада.



4. Водород С можно очистить от примесей при ректификации или вымораживании газовой смеси, поскольку он характеризуется самой низкой температурой кипения среди представленных веществ ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$).

5. Последовательно рассчитаем требуемые термодинамические параметры:

$$\Delta_r C_p = 29.1 + 3 \cdot 28.8 - 35.3 - 33.6 = 46.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(25 \text{ }^\circ\text{C}) = -110.53 + 74.81 + 241.82 = 206.10 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(850 \text{ }^\circ\text{C}) = 206100 + 46.6 \cdot (850 - 25) = 244545 \text{ Дж моль}^{-1} = 244.55 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 197.7 + 3 \cdot 130.7 - 186.3 - 188.8 = 214.7 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(850 \text{ }^\circ\text{C}) = 214.7 + 46.6 \cdot \ln\left(\frac{1123}{298}\right) = 276.5 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{244550}{1123 \cdot 8.314}\right) \cdot \exp\left(\frac{276.5}{8.314}\right) = 1170$$

6. Пусть исходное давление N_2 было p , а в ходе реакции оно понизилось на x , тогда:

	N_2	$+ 3 \text{ H}_2$	$= 2 \text{ NH}_3$	Суммарно
Было	p	$3p$	0	$4p$
Стало	$p - x$	$3(p - x)$	$2x$	$4p - 2x = 355 \text{ бар}$

Выразим p через x : $p = \frac{355+2x}{4} = 88.75 + 0.5x$. Тогда $p - x = 88.75 - 0.5x$ и далее:

$$K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3}$$

$$1.111 \cdot 10^{-5} = \frac{(2x)^2}{(88.75 - 0.5x) \cdot (3(88.75 - 0.5x))^3},$$

решением уравнения будет $x = 40.58 \text{ бар}$. Тогда $p = 88.75 + 0.5 \cdot 40.58 = 109.04 \text{ бар}$, а равновесный выход составит:

$$\eta = \frac{p(\text{NH}_3)}{p(\text{NH}_3)_{\text{теор}}} = \frac{p(\text{NH}_3)}{2p_0(\text{N}_2)} = \frac{2 \cdot 40.58}{2 \cdot 109.04} \cdot 100\% = 37.2\%.$$

7. Согласно принципу динамического равновесия Ле Шателье, система стремится противодействовать внешнему воздействию. Известно, что увеличение температуры ведёт к

повышению выхода эндотермических реакций ($\Delta_r H > 0$), уменьшение же температуры благоприятствует протеканию экзотермических реакций ($\Delta_r H < 0$). Влияние давления на положение равновесия будет определяться разницей между количествами газообразных компонентов в левой и правой частях уравнения (Δn_r). При положительном знаке Δn_r (количество газов в правой части уравнения больше, чем в левой) повышение давления снижает выход реакции, при отрицательном знаке Δn_r – увеличивает.

Реакция 1, как было показано ранее, является эндотермической, а $\Delta n_r > 0$.

В реакции 2 $\Delta n_r = 0$, и увеличение общего давления практически не повлияет на положение равновесия. Она является экзотермической, что можно показать расчётом:

$$\Delta_r H^\circ = -393.51 + 241.82 + 110.53 = -41.16 \text{ кДж моль}^{-1}$$

(для определения знака величины $\Delta_r H^\circ$ можно не принимать в расчёт её зависимость от температуры)

В реакции 3 $\Delta n_r < 0$. Она также является экзотермической:

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-46.11) = -92.22 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Направление смещения равновесия оформим в виде таблицы:

Реакция	1	2	3
Увеличение давления	←	=	→
Увеличение температуры	→	←	←

8. Реакция 4: $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{NCOONH}_4$

Реакция 5: $\text{H}_2\text{NCOONH}_4 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

С учётом того, что первая рассматриваемая реакция – экзотермическая, а вторая – эндотермическая, значительное уменьшение или увеличение температуры будет существенно снижать выход одной из них. Поэтому для синтеза мочевины необходимо применять умеренную температуру (160–190 °C).

Система оценивания:

1	Верный расчёт массы топлива – 1.5 б <i>За каждую вычислительную ошибку – штраф 0.5 баллов</i>	1.5 балла
2	Указание на плутоний-239 – 0.5 б	0.5 балла
3	Уравнения реакций 1-3 – по 0.5 б	1.5 балла
4	Указание на ректификацию или вымораживание – 0.5 б	0.5 балла
5	Расчёт $\Delta_r H^\circ(850 \text{ °C})$, $\Delta_r S^\circ(850 \text{ °C})$ и K_p – по 1.5 б	4.5 балла
6	Составление уравнения с 1 неизвестной – 1 б Расчёт выхода – 1 б	2 балла
7	Обоснованный вывод о направлении смещения равновесия в 6 случаях – по 0.5 б	3 балла
8	Уравнения 4-5 – по 0.5 баллов Указание на использование умеренных температур с обоснованием – 0.5 б	1.5 балла

Итого 15 баллов