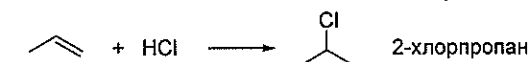
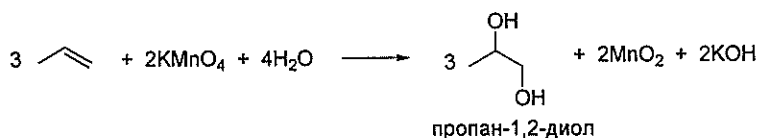
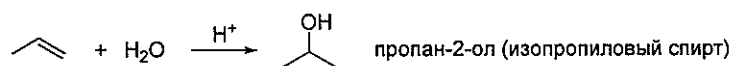
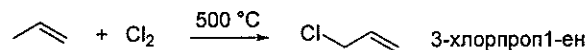
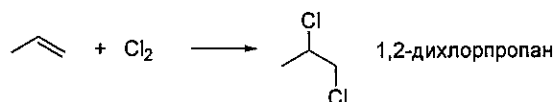
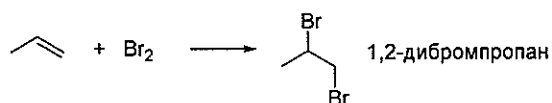
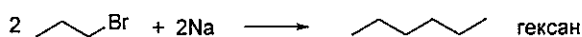
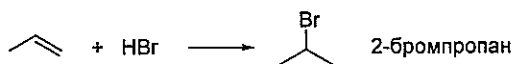
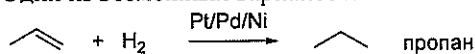


10 класс

10-1. Предложите не менее 10 веществ, которые могут быть синтезированы в одну или несколько стадий из пропена и любых неорганических реагентов. Назовите полученные Вами вещества и напишите уравнения реакций их получения.

Решение:

Один из возможных вариантов:



Рекомендации к оцениванию:

Правильное уравнение реакции – 0.75 балла (0.75 · 10 = 7.5 баллов)

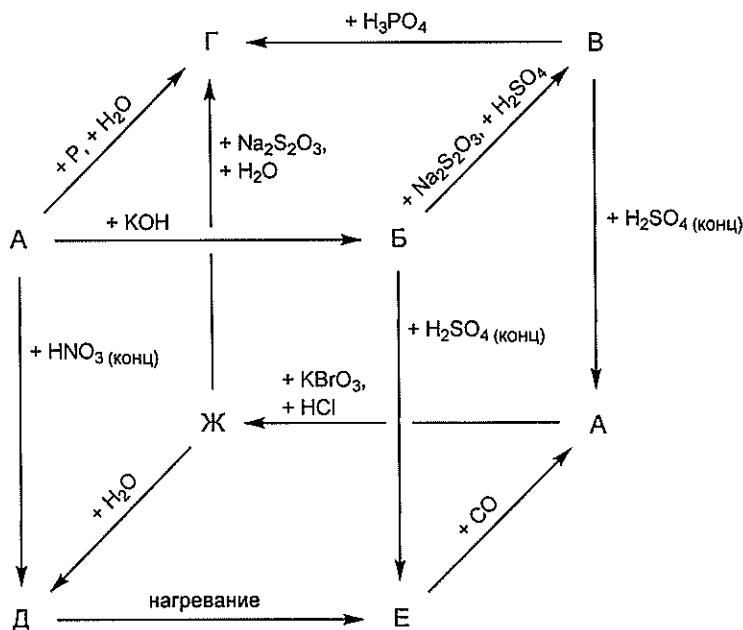
Правильное название – 0.25 балла (0.25 · 10 = 2.5 балла)

**ИТОГО 10 баллов**

Решение:

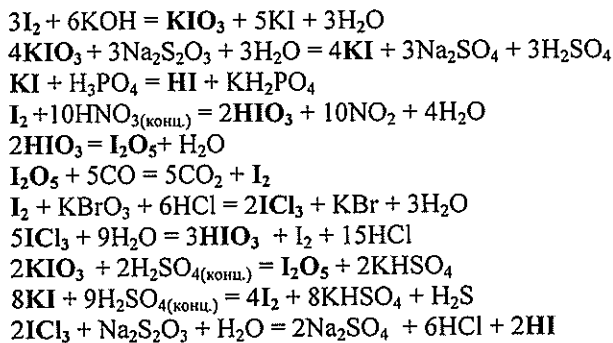
10-2. Справа представлена схема превращений соединений, содержащих элемент X.

Известно, что простое вещество А, отвечающее элементу X, при комнатной температуре образует тёмные кристаллы с металлическим блеском. Е – бинарное соединение, содержащее 76,03% элемента X. При превращении А в Б в качестве побочного продукта образуется В, а при превращении Ж в Д выделяется А. Определите вещества А–Ж и напишите уравнения всех реакций, приведённых на схеме.



А – I<sub>2</sub>, Б – KIO<sub>3</sub>, В – KI, Г – HI, Д – HIO<sub>3</sub>, Е – I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ж – ICl<sub>3</sub>.

I<sub>2</sub> + P + 2H<sub>2</sub>O = HI + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>



**Рекомендации к оцениванию:**

Определение элемента X и веществ А–Ж – по 0.5 балла (0.5 · 8 = 4 балла)

Правильное уравнение реакции – 0.5 балла (0.5 · 12 = 6 баллов)

**ИТОГО 10 баллов**

**10-3.** Запись формулы вещества, образующего природный минерал А, аналогична записи некоторой тригонометрической функции с аргументом. Значение этой функции (при аргументе, выраженном в радианах), составляет –0.416. Минерал А растворили в азотной кислоте. При действии на полученный раствор гидроксида натрия получили синий осадок, при стоянии медленно переходящий в розовый. Осадок отфильтровали, обработали азотной кислотой и аккуратно упарили раствор. Выпавшие кристаллы смешали с нитратом *каменного элемента* и прокалили. Полученное таким образом вещество Б широко используется в качестве катодного материала в аккумуляторах для мобильных телефонов, в которых в качестве анодного материала применяется простое вещество, образуемое *каменным элементом*.

а) Определите состав вещества А, напишите уравнения всех указанных в задаче реакций.

б) Укажите степени окисления всех элементов в веществе А.

в) Какие электрохимические процессы протекают в аккумуляторах на основе вещества Б? Почему в этих аккумуляторах в качестве электролита используют растворы солей только в неводных растворителях?

**Решение и разбалловка:**

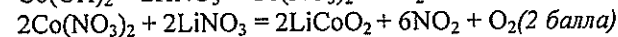
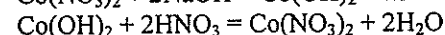
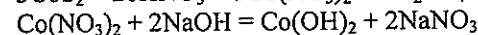
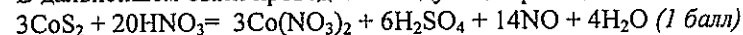
В качестве соединений, запись формулы которых аналогична записи формулы тригонометрической функции, можно предложить нитрид кремния ( $SiN_x$ ) или сульфид кобальта ( $CoS_x$ ). Нитриды в природе не встречаются, следовательно, искомым минералом представляет собой сульфид кобальта. Определим индекс:

$\cos \alpha = -0.416$ . Тогда  $\alpha = 2$  радиана

Вещество А –  $CoS_2$  (2 балла)

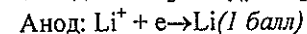
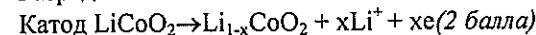
Степени окисления –  $Co^{+2}S^{-1}_2$ . (1 балл)

В дальнейшем были проведены следующие реакции:



В аккумуляторе будут протекать следующие процессы:

Разряд:



При зарядке аккумулятора протекают обратные процессы.

Использование неводных растворителей связано с предотвращением окислительно-восстановительных реакций с участием воды (металлический литий восстанавливает водород из воды, кобальт в высоких степенях окисления способен окислять воду). (1 балл)

**ИТОГО 10 баллов**

**10-4.** Кристаллогидрат комплексного соединения А массой 10,000 г поместили в фарфоровый тигель и нагревали при 120 °С до тех пор, пока масса остатка не перестала уменьшаться. Масса оставшегося твёрдого вещества Б составила 8,703 г. Далее вещество Б нагрели до 400 °С, после продолжительной выдержки при этой температуре в тигле остался порошок хлорида металла В массой 4,845 г, а весь улетевший газ сублимировался на стенках холодного приёмника в виде белого пушистого порошка Г. Установите формулу исходного кристаллогидрата А, если известно, что массовые доли водорода и хлора в нём равны 4,32% и 51,17%, соответственно.

**Решение:**

$$m(H_2O) = 10,000 - 8,703 = 1,297 \text{ г,}$$

$$m(H) \text{ из воды} = 1,297 \cdot \frac{2}{18} = 0,144 \text{ г}$$

$$m(H) \text{ общая} = 10,000 \cdot 0,0432 = 0,432 \text{ г}$$

В веществе Б есть водород, но это не вода. Возможно, катион аммония, тогда, учитывая большое содержание хлора, вещество Г может быть хлоридом аммония (улетает в виде аммиака и хлороводорода).

$$m(NH_4Cl) = 8,703 - 4,845 = 3,858 \text{ г}$$

$$m(Cl) \text{ из } NH_4Cl = 3,858 \cdot \frac{35,5}{53,5} = 2,56 \text{ г}$$

$$m(Cl) \text{ общая} = 10,000 \cdot 0,512 = 5,12 \text{ г}$$

$$m(Cl) \text{ в хлориде металла} = 5,12 - 2,56 = 2,56 \text{ г}$$

$$m(Me) \text{ в хлориде металла} = 4,845 - 2,56 = 2,285 \text{ г}$$

Для хлорида  $MeCl_n$  справедливо равенство:  $v(Cl) = n \cdot v(Me)$

$$2,56/35,5 = n \cdot 2,285/M, \text{ где } M - \text{молярная масса металла}$$

$M = 31,69n$ , при  $n = 2$  получаем  $M = 63,38 \text{ г/моль}$ , что соответствует меди.

Вещество В –  $\text{CuCl}_2$ .

Для составления формулы кристаллогидрата найдём количества веществ составляющих:

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 1,297/18 = 0,072 \text{ моль}$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3,858/53,5 = 0,072 \text{ моль}$$

$$v(\text{CuCl}_2) = 4,845/134,5 = 0,036 \text{ моль}$$

Имеем 2  $\text{H}_2\text{O}$ , 2  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1  $\text{CuCl}_2 \Rightarrow$  формула кристаллогидрата А –  $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Вещество Б –  $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$

**Рекомендации к оцениванию:**

Определение веществ В и Г – по 3 балла ( $2 \cdot 3 = 6$  баллов)

Определение веществ А и Б – по 2 балла ( $2 \cdot 2 = 4$  балла)

**ИТОГО 10 баллов**

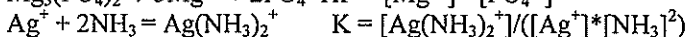
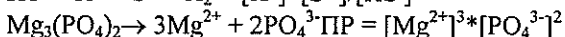
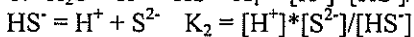
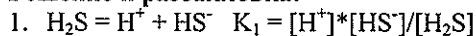
10-5. Как известно, в реальных водных растворах одновременно существует целый ряд равновесий, каждое из которых характеризуется своей константой. Это может быть “константа диссоциации” ( $K_{\text{дисс}}$ ) – константа равновесия процесса диссоциации протолитов (кислот и оснований); “произведение растворимости” (ПР) – константа равновесия процесса растворения ионных соединений; “константа устойчивости” ( $K_{\text{уст}}$ ) – константа равновесия процесса образования комплексных соединений.

А) Выразите через концентрации существующих в растворе частиц константу диссоциации сероводородной кислоты по первой и по второй ступени; произведение растворимости фосфата магния; константу устойчивости комплексного иона диамминсеребра.

Б) Крупный (средний вес раковины – 30 г) двусторчатый моллюск пателла черноморская является одним из основных обитателей дна лиманов – мелких почти не сообщаемых с морем заливов с соленой водой (в среднем, 5 особей на квадратный метр). Этот моллюск отличается повышенной устойчивостью к внешним воздействиям, но он гибнет при разрушении более 50% защитного покрова – раковины. Используя представления о конкурирующих равновесиях в растворе и соответствующих им константах, сделайте заключение, выживет ли популяция моллюсков в лимане площадью 3 км<sup>2</sup> со средней глубиной 3 м, если в результате аварии на химическом заводе в лиман попало 300 м<sup>3</sup> 10 М соляной кислоты ( $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 3,7 \cdot 10^{-9}$ ; константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступени:  $4,45 \cdot 10^{-7}$  и  $4,69 \cdot 10^{-11}$ ).

В) Укажите, какие допущения были сделаны Вами при решении задачи.

**Решение и разбалловка:**



*Разбалловка: по 0,5 балла за выражение для константы равновесия, всего 2 балла*

2. Определим концентрацию ионов водорода в лимане после аварии.

$$n(\text{HCl}) = 10 \cdot 300\,000 = 3\,000\,000 \text{ моль}$$

$$V = 3\,000\,000 \cdot 3 = 9\,000\,000 + 300 = 9\,000\,300 \text{ м}^3 = 9\,000\,300\,000 \text{ л}$$

$$[\text{H}^+] = 3\,000\,000 : 9\,000\,300\,000 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} - 1 \text{ балл}$$

Пусть в 1 л воды растворится  $x$  моль минерального компонента раковин, т.е.,  $x$  моль  $\text{CaCO}_3$ .

Тогда:

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

С другой стороны, концентрация ионов кальция равна суммарной концентрации углеродсодержащих частиц, т.е.,  $x = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]$

Нетрудно показать, что  $[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot x / ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1 \cdot K_2) - 3 \text{ балла}$

В описанной ситуации  $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,91 \cdot 10^{-10} \cdot x \text{ моль/л}$

$$\text{Тогда } 1,91 \cdot 10^{-10} \cdot x^2 = 3,7 \cdot 10^{-9}$$

$$x = 4,4 \text{ моль/л} - 2 \text{ балла}$$

Очевидно, что равновесная концентрация кальция очень высока, следовательно, вся популяция моллюсков погибнет – 0,5 балла

3. При расчете использовались следующие допущения:

А) было принято, что иных источников ионов кальция и карбонат-ионов в лимане нет (0,5 балла);

Б) строго говоря, произведение активности должно быть выражено через активности ионов. В решении считалось, что активности в данном случае равны концентрациям ионов (1 балл).

**ИТОГО 10 баллов**

10-6. Изучив способы получения алкенов, Юный химик решил получить алкен А. Для этого он взял 3,3-диметилбутан-2-ол и нагрел его с 80%-ной фосфорной кислотой. Однако вместо ожидаемого алкена А, образовавшегося лишь в незначительном количестве, была получена смесь алкенов Б и В, изомерных алкену А. Гидробромирование алкенов Б и В приводит к образованию одного и того же бромида Г; проведение этих же реакций в присутствии органической перекиси приводит к различным бромидам Г и Д, соответственно.

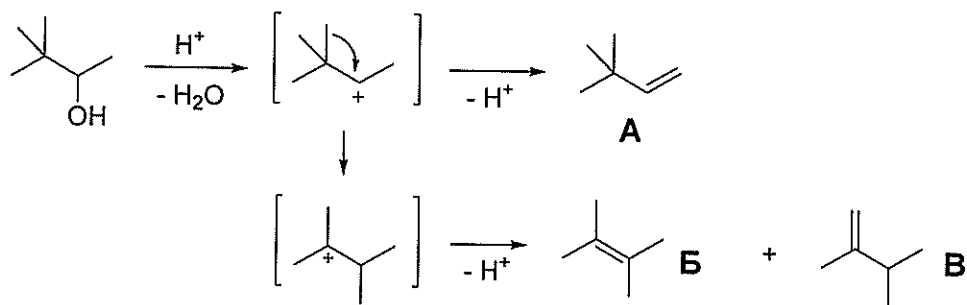
а) Напишите структурные формулы веществ А-Д.

б) Какой из алкенов, Б или В, образовался в большем количестве и почему?

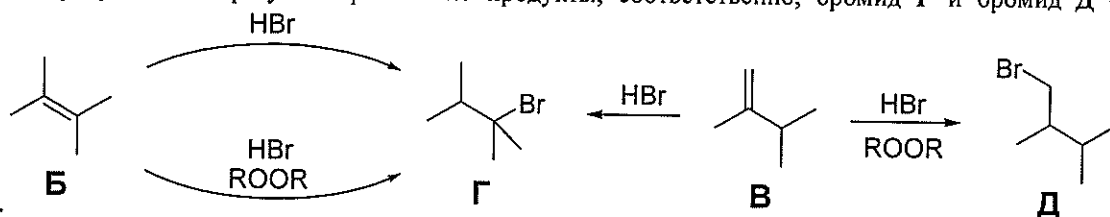
в) Помогите Юному химику получить алкен А. Предложите свой способ.

**Решение:**

а) Единственный алкен, который мог бы получиться при дегидратации 3,3-диметилбутан-2-ола (без изменения углеродного скелета молекулы) – это 3,3-диметилбут-1-ен (алкен А). Однако Юный химик не учёл, что промежуточно образующийся вторичный карбокатион может перейти в более устойчивый третичный карбокатион путём 1,2-метильного сдвига (перегруппировка Вагнера-Меервейна). В результате образуются алкены с изменённым углеродным скелетом: 2,3-диметилбут-2-ен (алкен Б) и 2,3-диметилбут-1-ен (алкен В).



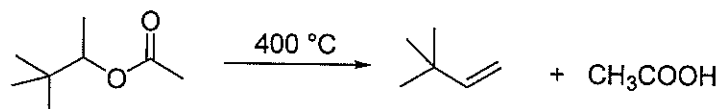
При гидробромировании симметричного алкена **Б** как без перекиси, так и в её присутствии образуется один и тот же бромид **Г** (2-бром-2,3-диметилбутан). При гидробромировании алкена **В** с несимметрично замещённой двойной связью без перекиси и в её присутствии образуются различные продукты, соответственно, бромид **Г** и бромид **Д** (1-бром-2,3-



диметилбутан).

б) По правилу Зайцева в большем количестве образуется более замещённый алкен **Б**.

в) Один из способов, позволяющий избежать перегруппировок, пиролиз ацетатов:



Кроме того, могут быть использованы реакции отщепления в алкилгалогенидах или частичное восстановление 3,3-диметилбут-1-ина:



**Рекомендации к оцениванию:**

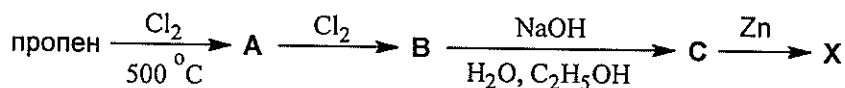
1) Структура **А** – 1 балл, структуры **Б** и **В** – по 2 балла, структуры **Г** и **Д** – по 1 баллу

2) Преимущественное образование **Б** с объяснением – 1 балл

3) Свой способ синтеза **А** – 2 балла

**ИТОГО 10 баллов**

10-7. Газообразный ациклический углеводород **X**, являющийся первым членом соответствующего гомологического ряда, может быть получен по следующей схеме:



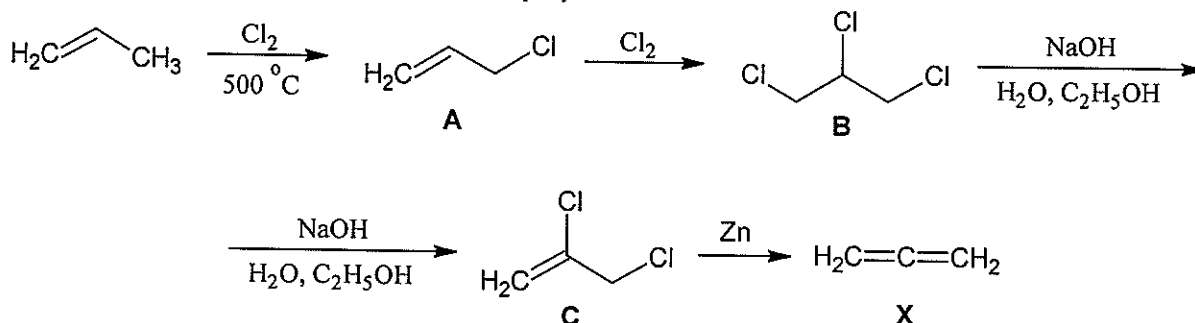
а) Определите структурные формулы веществ **A**, **B**, **C**, **X**. О гомологическом ряду каких углеводородов идет речь?

б) Известно, что некоторые производные углеводорода **X** обладают оптической активностью. Приведите пример пары оптических изомеров для дихлорпроизводного углеводорода **X**. Ответ поясните.

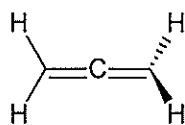
в) При нагревании **X** до 170 °C наблюдается образование двух изомерных продуктов с молярной массой 80 г/моль. Предложите их структурные формулы.

**Решение:**

1) Речь идет о кумулированных диенах (алленах), содержащих двойные связи при одном углеродном атоме. Простейший представитель ряда образуется по следующей схеме превращений:



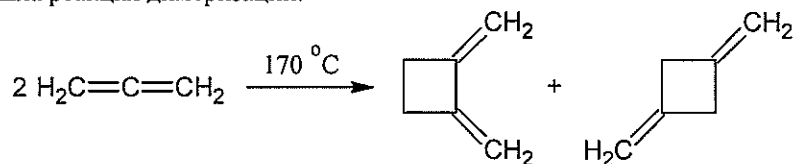
2) В аллене оба крайних атома углерода находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, а центральный –  $sp$ -гибридизован. Поскольку две  $p$ -орбитали центрального атома углерода ортогональны, две  $\pi$ -связи расположены также ортогонально друг другу, т.е. заместители при крайних атомах углерода располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях:



Следовательно, оптической активностью будут обладать такие производные аллена, которые имеют различные заместители при крайних углеродных атомах:



3) Молярная масса образующихся изомерных продуктов составляет  $40 \cdot 2 = 80$  г/моль, что в два раза больше молярной массы аллена. С учетом того, что в процессе нагревания никаких дополнительных реагентов не использовали, логично предположить, что произошла реакция димеризации:



И действительно, нагревание приводит к термической циклодимеризации алленов.

**Рекомендации к оцениванию:**

- 1) Структурные формулы А, В, С, Х по 1 баллу
- 2) Отнесение к гомологическому ряду алленов 1 балл
- 3) Объяснение оптической изомерии алленов 1 балл
- 4) Структурные формулы оптических изомеров по 1 баллу
- 5) Продукты циклодимеризации по 1 баллу

- 1 · 4 = 4 балла  
 = 1 балл  
 = 1 балл  
 1 · 2 = 2 балла  
 1 · 2 = 2 балла

**ИТОГО**

**10 баллов**