

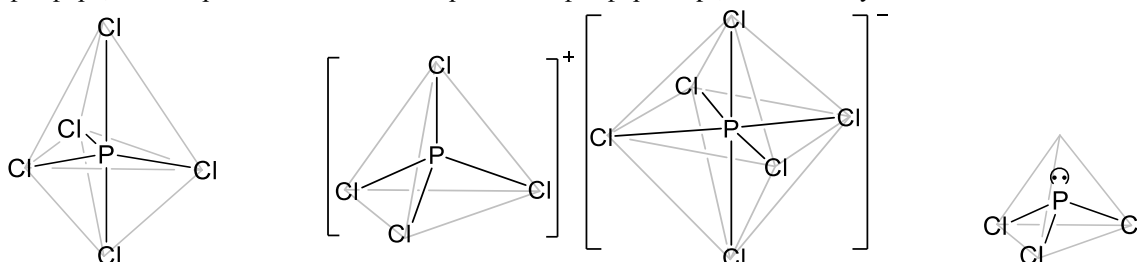
10 класс

№ 1

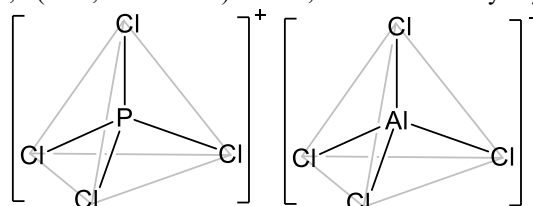
Решение:

1. Обратим внимание на подсказки, присутствующие в 4-м вопросе задачи. Из них следует, что элемент **X** образует несколько простых веществ, одно из которых имеет молекулярное строение, притом химические свойства этих модификаций, по-видимому, заметно различаются. Очевидно, что речь идет о неметаллах – сере, селене, фосфоре или мышьяке. В последнем случае высший хлорид неустойчив и не может быть использован при температурах выше 350 °С, в первом – восстановительная способность серы недостаточна для восстановления иона меди (2+) до металла. Проверка оставшихся двух вариантов позволяет сделать однозначный вывод о том, что искомый элемент **X** – фосфор.

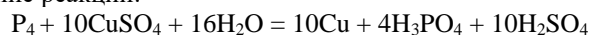
2. Газообразная молекула PCl_5 имеет форму тригональной бипирамиды; тип гибридизации атомных орбиталей фосфора – sp^3d . PCl_5 кристаллический – $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, ионное соединение; катион – тетраэдр, анион – октаэдр. Газообразная молекула PCl_3 – тетраэдр, в одной из вершин которого находится неподеленная электронная пара атома фосфора; тип гибридизации атомных орбиталей фосфора – sp^3 , валентный угол – $100,27^\circ$



3. $\text{Y} = \text{AlPCl}_8$ ($[\text{PCl}_4]^+[\text{AlCl}_4]^-$; и катион, и анион – тетраэдры). Для проверки найдём массовую долю хлора в этом комплексе: $\omega(\text{Cl}) = 100 \cdot 8 \cdot 35,5 / (8 \cdot 35,5 + 27 + 31) = 83\%$, что соответствует условию.



4. P_4 – белый фосфор. Уравнение реакции:



Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|---------------------|
| 1) Определение элемента X 2 балла | = 2 балла |
| 2) Формулы хлоридов элемента X , указание их агрегатного состояния и определение пространственного строения – газообразные молекулы по 1 баллу, кристаллический пентахлорид фосфора 2 балла | 1 · 2 + 2 = 4 балла |
| 3) Формула комплекса Y и его пространственное строение 2 балла | = 2 балла |
| 4) Реакция восстановления меди до металла и определение простого вещества, образуемого элементом X 2 балла | = 2 балла |

ИТОГО

10 баллов

№ 2

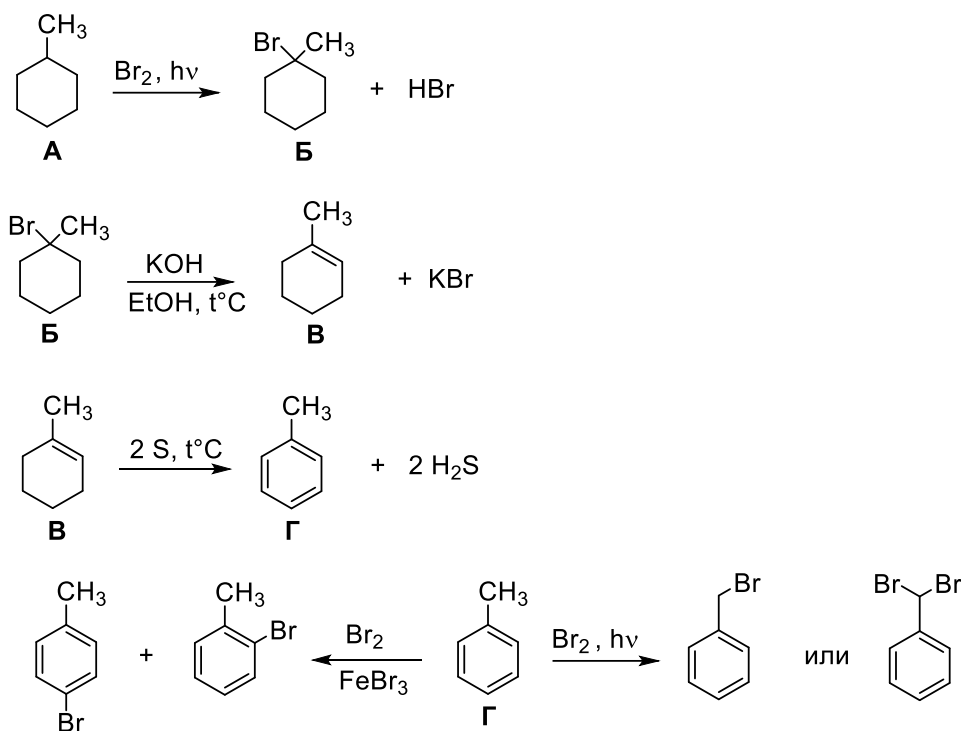
Решение:

Вычислим молярную массу **A**:

$$(M_A - 1 + 80) / M_A = 1,805; 0,805M_A = 79; M_A = 98 \text{ г/моль}$$

Тогда разумная брутто-формула для **A** – C_7H_{14} . Исходя из химических свойств **A**, это циклоалкан. Причём он содержит третичный атом углерода, замещение атома водорода при котором будет происходить при бромировании преимущественно.

Дальнейшие выводы о структуре **A** следуют из свойств углеводорода **Г**. Реакция бромирования в присутствии катализатора бромида железа (III) явно говорит о наличии ароматического цикла в **Г** (учитывая наличие 7 атомов углерода, вещество **Г** – это метилбензол (толуол)), тогда и в **A** должен присутствовать 6-тичленный цикл => **A** – метилциклогексан.



Рекомендации к оцениванию:

- | | | |
|--------------------------------------|--------------|------------------|
| 1) Молярная масса А | 1 балл | = 1 балл |
| 2) Брутто-формула А | 1 балл | = 1 балл |
| 3) Структурные формулы веществ А – Г | по 1,5 балла | 1,5·4 = 6 баллов |
| 4) Реакции вещества Г | по 1 баллу | 1·2 = 2 балла |

Замечание: если нарисован только один из изомеров (орто- или пара-), то за реакцию ставится 0,5 балла.

ИТОГО

10 баллов

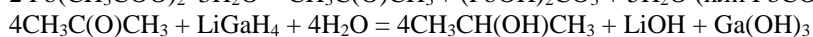
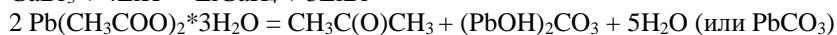
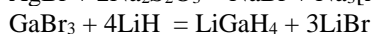
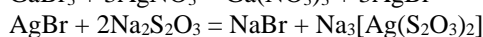
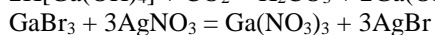
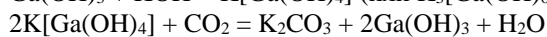
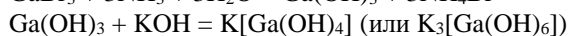
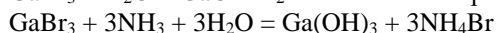
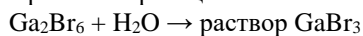
№ 3

Решение:

Образование светло-желтого осадка при взаимодействии с раствором нитрата серебра в азотной кислоте указывает на наличие в растворе бромид-иона. Студенистый бесцветный осадок, растворимый в щелочи, но вновь выпадающий при пропускании углекислого газа – амфотерный гидроксид металла. Таким образом, речь, скорее всего, идет о галогениде металла, образующего комплексные гидриды при взаимодействии с гидридом лития. Скорее всего, этот металл относится к 13 группе ПС.

Молярная масса соединения А составляет $1,03 \cdot 10^{-21} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 620$ г/моль. Такую молярную массу имеет димер бромида галлия – Ga₂Br₆.

Уравнения реакций:



Рекомендации к оцениванию:

- | | | |
|---------------------------|------------|----------------|
| 1) Определение вещества А | 1 балл | = 1 балл |
| 2) Уравнения реакций | по 1 баллу | 1·9 = 9 баллов |

ИТОГО

10 баллов

№ 4

Решение:

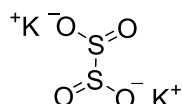
Исходя из приведенных в задаче данных, нетрудно найти электрохимический эквивалент неизвестного вещества, т.е. такое его количество, которое способно отдать 1 моль электронов. 1 моль KMnO₄ присоединяет в кислой среде 5 моль электронов. В реакцию вступило $20 \cdot 0,1/1000 = 2$ ммоль перманганата калия, т.е. 10 ммоль-

экв этого вещества. Следовательно, 0,343 г неизвестного соединения – это также 10 ммоль-экв, а молярная масса эквивалента этого вещества составляет 34,3 г/моль.

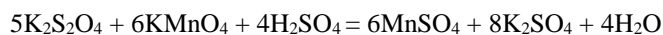
Рассмотрим возможные варианты:

Число отдаваемых электронов	1	2	3	4	5	6	7	8
Молярная масса (M)	34,3	68,6	102,9	137,2	171,5	205,8	240,1	274,4
0,3107·M	10,65 (B)	21,3 (3Li)	31,95 (2O)	42,6 (-)	53,25 (-)	63,9 (4O)	74,55 (As)	85,2 (-)
0,6893·M	23,65 (2C?)	47,3 (4C?)	70,95 (K + S)	94,6		141,9 (2K + 2S)		

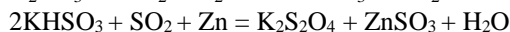
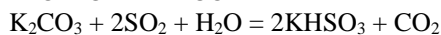
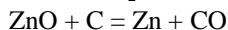
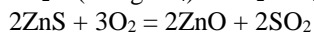
Как видно из полученных данных, простейшая формула искомого вещества, вероятнее всего, KSO_2 . Поскольку для серы, которая является элементом четной группы, характерны четные значения валентности, истинная формула вещества $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Это дитионит калия:



Реакция:



Синтез:



Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|-----------|
| 1) Определение дитионита калия 4 балла (простейшая формула – 3 балла) | = 4 балла |
| 2) Структурная формула 1 балл | = 1 балл |
| 3) Реакция с перманганатом калия 1 балл | = 1 балл |
| 4) Синтез дитионита калия из минерального сырья 4 балла | = 4 балла |

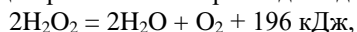
ИТОГО

10 баллов

№ 5

Решение:

Термохимическое уравнение реакции разложения пероксида водорода:



где тепловой эффект реакции $196 \text{ кДж} = 2 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \cdot (286 - 188)$.

Теплотой образования химического соединения называется количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) в процессе получения 1 моль этого соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре.

Завершение разложения пероксида водорода можно определить по прекращению выделения пузырьков газа (кислорода). В качестве катализатора разложения можно использовать порошок диоксида марганца, раствор солей железа, ржавчину или немного крови (за счет содержащегося в ней фермента каталазы). Наиболее активным катализатором является чистая каталаза. Наиболее доступным из активных катализаторов является порошкообразный MnO_2 (пирролюзит) – активная масса из цинковых батареек, скорее всего, это вещество и использовал юный химик.

Изменением массы раствора за счет удаления газообразного кислорода можно пренебречь (масса раствора до начала разложения ПВ равна 412 г, даже если считать гидроперит на 100% состоящим из ПВ, то кислорода выделится максимум $(0,5 \cdot 12/34) \cdot 32 = 5,6 \text{ г}$, т.е. ожидаемая ошибка от неучета выделяющегося газообразного кислорода будет не более 1%).

Количество теплоты, выделившееся в реакции разложения:

$$Q = (400 + 12) \cdot 4,184 \cdot 7,2 = 12411 \text{ Дж}$$

Такое количество теплоты выделится при разложении $12411 \cdot 2/196000 = 0,127$ моль ПВ. Значит в 12 г гидроперита содержится $0,127 \cdot 34 = 4,32 \text{ г}$ ПВ и $12 - 4,32 = 7,68 \text{ г}$ мочевины или $7,68/60 = 0,128$ моль. Формула гидроперита $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Рекомендации к оцениванию:

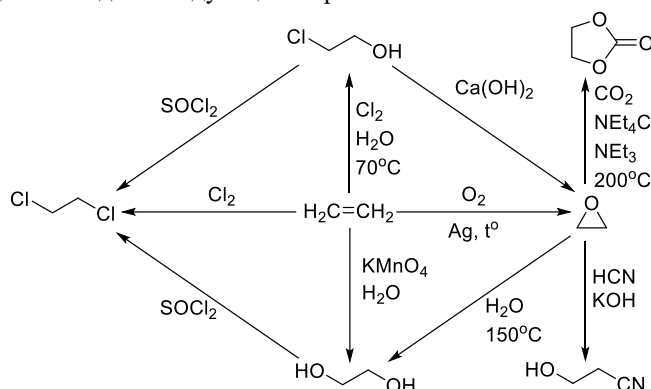
- | | |
|--|-------------------------|
| 1) Термохимическое уравнение 3 балла | = 3 балла |
| 2) Определение термина «теплота образования» 1 балл | = 1 балл |
| 3) Вывод формулы гидроперита 3 балла | = 3 балла |
| 4) Указание хотя бы одного из катализаторов 1 балл, если больше одного 2 балла | = 2 балла |
| 5) Ответы на дополнительные вопросы по 0,5 балла | $0,5 \cdot 2 = 1$ балла |

№ 6

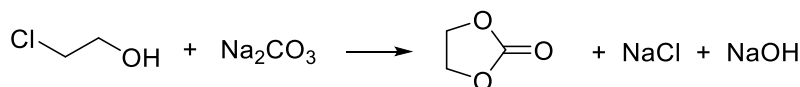
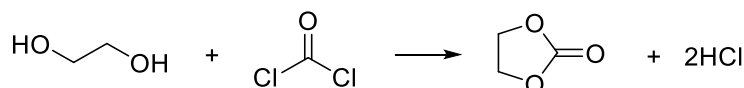
Решение:

1) По описанию, а также по химическим свойствам (реакция с кислородом в присутствии серебра) становится ясно, что **A** – этилен. Для проверки можно вычислить массовую долю кислорода в соединении **E** (этиленоксид): $16/(16 + 12 \cdot 2 + 4) = 0,3636$ (36,36%), что сходится с условием. Установление остальных структур зашифрованных веществ, кроме **G**, проблем не представляет.

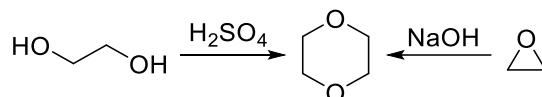
2) Судя по условию, брутто-формула вещества **G** – $C_nO_nH_{(n+1)}$, а брутто-формула этиленоксида – $C_2O_nH_4$. Сравнивая эти брутто-формулы, нетрудно заметить, что если прибавить к брутто-формуле этиленоксида CO_2 , получается брутто-формула $C_3O_3H_4$, которая удовлетворяет условию задачи. Структурная формула соединения **G** становится понятной из дополнительной информации о синтезе (реакция фосгена с этиленгликолем). Тогда расшифрованная схема будет выглядеть следующим образом:



3) Реакции получения соединения **G**:



4) Из оксирана и этиленгликоля получают 1,4-диоксан (вещество **K**) по следующим реакциям:



Рекомендации к оцениванию:

1) Структурные формулы соединений **A** – **G** по 1 баллу

1·7 = 7 баллов

2) Уравнения реакций получения **G** по 1 баллу

1·2 = 2 балла

3) Структурная формула **K** 1 балл

= 1 балл

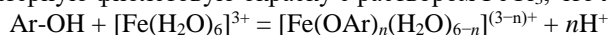
ИТОГО

10 баллов

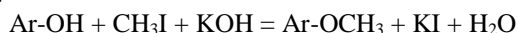
№ 7

Решение:

Вещество **A** дает характерную фиолетовую окраску с раствором $FeCl_3$, что характерно для фенолов:



Также наличие фенольных гидроксильных групп в соединении **A** подтверждается его реакцией с метилиодидом в щелочной среде:



Со спиртами такая реакция не идет, так как для получения алкоголята основности KOH недостаточно.

Тот факт, что метилирование **A** приводит только к двум продуктам, а разность молярных масс $M(B) - M(A)$ и $M(C) - M(B)$ одинакова, позволяет сделать вывод о том, что соединение **A** имеет две фенольные группы. Соответственно, **B** является монометилованным, а **C** – диметилованным продуктами.

Рассчитаем молярную массу **A**. Для этого представим его формулу в виде $X(OH)_2$, а формулу **C** – как $X(OCH_3)_2$. Тогда

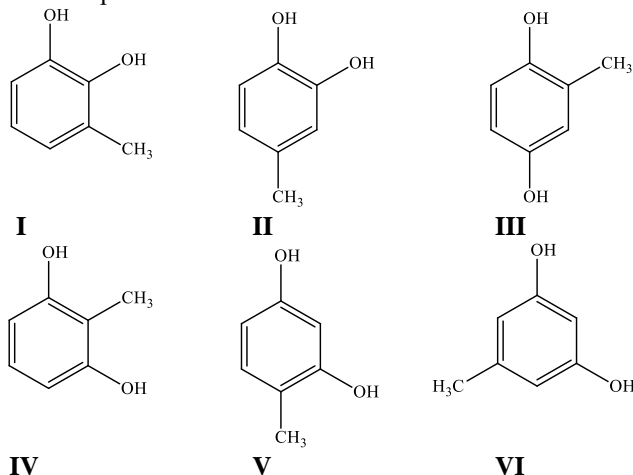
$$\frac{[M(X)+2M(OCH_3)]}{[M(X)+2M(OH)]} = 1,226$$

где $M(X)$ – молярная масса группы **X**. Тогда

$$\frac{[M(X)+2 \cdot 31,03]}{[M(X)+2 \cdot 17,01]} = 1,226$$

Отсюда, $M(X) = 90,05$. Так как **A** – фенол, то его молекула должна содержать не менее 6 атомов углерода. Единственным разумным вариантом для группы X является формула C_7H_6 , а формулу **A** можно представить в виде $C_7H_6(OH)_2$. (Такой же результат можно получить при расчетах по метилированному продукту **B**).

Рассмотрим возможные изомеры **A**. Их всего шесть:



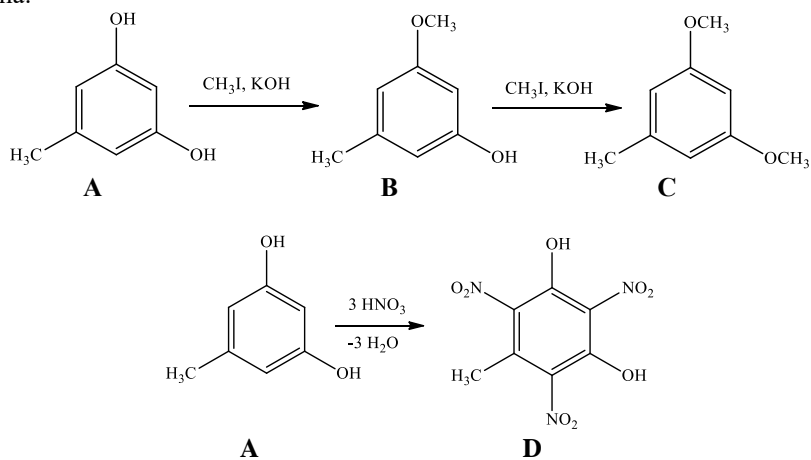
Из них изомеры **I**, **II**, **III** и **V** будут давать по 2 изомерных метилированных продукта, что противоречит условию задачи.

Чтобы сделать выбор между изомерами **IV** и **VI** рассмотрим процесс их нитрования. Так как нитрование фенолов идет в *орто*- и *пара*-положения относительно гидроксильных групп, очевидно, что изомер **IV** даст динитропроизводное, а изомер **VI** – тринитропроизводное.

Определим число вошедших нитрогрупп, исходя из молярной массы **D**. Молярная масса **A** равна 124,13. Каждая вошедшая нитрогруппа увеличивает молярную массу на 45,00 ($14,01 + 2 \cdot 16,00 - 1,01$). Предположим, что продукт нитрования содержит x нитрогрупп, тогда $M(D)/M(A) = (124,13 + 45,00x)/124,13 = 2,088$.

Отсюда $x = 3$. Следовательно, соединению **A** соответствует формула **VI**. Это соединение называется **орцин**.

Реакции орцина:



Рекомендации к оцениванию:

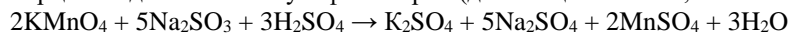
- | | | |
|---|------------|-----------------------|
| 1) За отнесение A к классу фенолов | 1 балл | = 1 балл |
| 2) За реакцию метилирования | 1 балл | = 1 балл |
| 3) За установление двухатомности фенола A | 1 балл | = 1 балл |
| 4) За определение молярной массы A | 2 балла | = 2 балла |
| 5) За определение количества NO_2 -групп в D | 1 балл | = 1 балл |
| 6) За установление структуры A (VI) | 2 балла | = 2 балла |
| 7) За написание реакций метилирования и нитрования A | по 1 баллу | $1 \cdot 2 = 2$ балла |

ИТОГО

10 баллов

10 класс

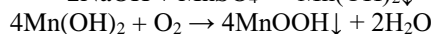
Таким реактивом может быть подкисленный раствор сульфата марганца. Для его приготовления достаточно концентрированный раствор перманганата калия подкисляется серной кислотой, затем к раствору небольшими порциями добавляется сульфит натрия (до обесцвечивания, но без избытка):



При этом важно, чтобы раствор был достаточно концентрированным и не содержал избытка сульфит-ионов.

При добавлении синтезированного реактива к веществам в пробирках будут протекать следующие реакции:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (желтая муть за счет серы)
- $2\text{NaOH} + \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (светло-розовый осадок)



- $2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (бурый коллоидный раствор при нагревании)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (выделение газа)

Плюс карбонат марганца выпадет в осадок.

- $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (бурый осадок)
 $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ (выделение газа)

В растворе должно быть много пероксида, чтобы не вывалился $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Надо будет попробовать этот раствор на месте.

- $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$ (обесцвечивание фенолфталеина)
- В пробирке с MgCl_2 не наблюдается изменений.