

10 класс

Задача 1. Кстати о кальции (25 баллов)

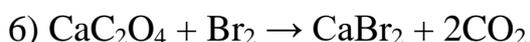
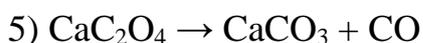
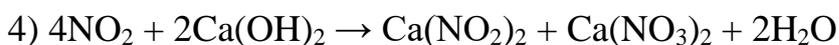
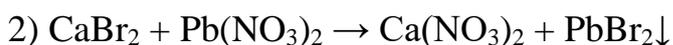
1. Раствор №1 содержит анион сильной кислоты. Соль в этом растворе дает белый осадок с ионами Pb^{2+} (возможно, Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) и окисляется азотной кислотой с образованием красного дурно пахнущего раствора (из перечисленных анионов легче всего окисляется бромид). Эти признаки однозначно указывают на бромид кальция, **CaBr₂**, а красный раствор после реакции с азотной кислотой содержит Br_2 .

Раствор №2 также содержит анион сильной кислоты и при прокаливании соли из этого раствора образуется NO_2 . Такое поведение характерно для нитратов, поэтому **раствор №2** содержит **Ca(NO₃)₂**.

Вещество №3 нерастворимо в воде и при прокаливании выделяет газ с молярной массой 28 г/моль, которого учитель боится, видимо, ввиду его ядовитости. Этот газ – это CO, который образуется при прокаливании оксалатов, так что **вещество №3** – это **CaC₂O₄**.

Выделяющийся NO_2 поглощался раствором №4 с щелочной средой. Как известно, NO_2 хорошо реагирует со щелочами, поэтому **раствор №4** – это раствор **Ca(OH)₂**.

2. Уравнения реакций:



Гипобромиты неустойчивы, однако поскольку многие участники, вероятно, будут использовать аналогию с хлором, оба варианта считаются верными.

3. При электролизе образовалась смесь какого-то газа с молярной массой M и углекислого газа (который дает $CaCO_3$ с раствором гидроксида кальция) в соотношении 2 : 1. Выразим среднюю молярную массу смеси через мольные доли.

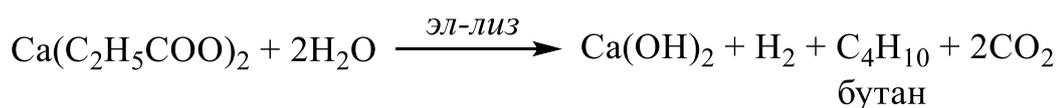
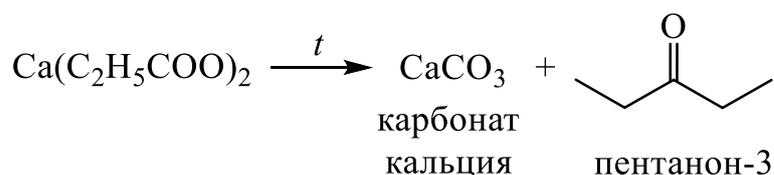
$$M_{cp} = \frac{2}{3} \cdot 44 + \frac{1}{3} \cdot M = 48.66$$

$$M = 58 \text{ г/моль.}$$

Газ с молярной массой 58 г/моль – это бутан, C_4H_{10} . При электролизе соли №5, таким образом, образуется бутан и углекислый газ, это реакция Кольбе, приводящая к декарбоксилированию и димеризации карбоксилатов. Тогда соль №5 – это пропионат кальция, $Ca(C_2H_5COO)_2$.

Продукт прокаливания имеет молярную массу $M = \rho RT/p = 86$ г/моль. Это соответствует брутто-формуле $C_5H_{10}O$. По реакции Дюма из пропионата кальция должен получиться пентанон-3.

4. Уравнения реакций с названиями:



Система оценивания:

1. Вещества №1 - №4 по 2 балла – **8 баллов.**
2. 7 реакций по 1 баллу – **7 баллов.**
3. Вещество №5 – **3 балла.**
4. 2 реакции по 2 балла, 3 названия по 1 баллу – **7 баллов.**

Задача 2. Многоликий ванадий

1. В сильнощелочной среде существует ванадат-ион VO_4^{3-} .

2. Уравнение реакции: $VCl_3 + VO_2Cl \rightarrow 2VOCl_2$.

3. Поскольку объем титранта отличается в 3 раза, количество электронов, отдаваемых ванадием в реакции с марганцовкой, также отличается в 3 раза. Это возможно только в случае, если в первом титровании происходит переход $V^{2+} - 1e^- \rightarrow V^{3+}$, а во втором – $V^{2+} - 3e^- \rightarrow V^{5+}$. Значит, в исходном растворе был V^{2+} .

Уравнения реакций:



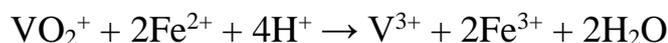
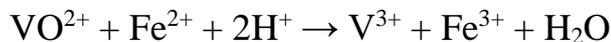
Рассчитаем концентрацию ванадия по первому титрованию.

$$n(\text{VSO}_4) = 5n(\text{KMnO}_4)$$

$$c(\text{VSO}_4)V(\text{VSO}_4) = 5c(\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)$$

$$c(\text{VSO}_4) = 5c(\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)/V(\text{VSO}_4) = \mathbf{0.131 \text{ M}}$$

4. Уравнения реакций в ионном виде:



Обработаем результаты титрования, обозначив концентрации VO^{2+} и VO_2^+ за $x \text{ M}$ и $y \text{ M}$, соответственно.

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{VO}^{2+}) + 2n(\text{VO}_2^+)$$

$$c(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+}) = (x + 2y)V$$

$$x + 2y = 14.35 \cdot 0.1349 : 10 = 0.1936$$

Также известно, что $x + y = 0.1098$. Решением полученной системы из двух уравнений является $x = c(\text{VO}^{2+}) = \mathbf{0.0260 \text{ M}}$, $y = c(\text{VO}_2^+) = \mathbf{0.0838 \text{ M}}$.

5. Перманганатом калия в присутствии дифениламинсульфоната бария все степени окисления ванадия титруются до V^{5+} . Количество затраченного KMnO_4 составило $n(\text{KMnO}_4) = cV = 7.569 \cdot 10^{-4}$ моль.

Железо(II) в фосфорнокислой среде превращает V^{5+} в V^{3+} по уравнению реакции $\text{VO}_2^+ + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{V}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$. Это титрование позволяет рассчитать общее количество ванадия в исходном растворе.

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 2n(\text{VO}_2^+)$$

$$c(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+}) = 2n_{\text{общ}}(\text{V})$$

$$n_{\text{общ}}(\text{V}) = 0.1349 \cdot 21.99 \cdot 10^{-3} : 2 = 1.483 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Поскольку перманганат калия превращается в Mn^{2+} , то каждый перманганат-ион принимает 5 электронов в реакции с ионами ванадия, то есть $1.483 \cdot 10^{-3}$ моль ионов ванадия отдают $5 \cdot 7.569 \cdot 10^{-4} = 3.7845 \cdot 10^{-3}$ моль электронов. В среднем тогда каждый ион ванадия отдал $3.7845/1.483 = 2.552$ электрона. Поскольку в растворе ванадий был в соседних степенях окисления, то часть ионов отдала 3 электрона, а часть – два, значит, **в растворе присутствовали V^{2+} и V^{3+} .**

Пусть 15 мл раствора содержали x моль V^{2+} (отдает 3 электрона) и y моль V^{3+} (отдает 2 электрона). Тогда $x + y = n_{\text{общ}}(\text{V}) = 1.483 \cdot 10^{-3}$, а $3x + 2y = 3.7845 \cdot 10^{-3}$. Решением полученной системы является $x = 8.185 \cdot 10^{-4}$ и $y = 6.645 \cdot 10^{-4}$.

$$c(\text{V}^{2+}) = x : V = \mathbf{0.0546 \text{ M}}$$

$$c(\text{V}^{3+}) = y : V = \mathbf{0.0443 \text{ M}}$$

6. Необходимо, чтобы весь ванадий(V) из раствора 1 прореагировал со всем ванадием(III) и ванадием(II) из раствора 2 по реакциям $V^{3+} + VO_2^+ \rightarrow 2VO^{2+}$ и $V^{2+} + 2VO_2^+ + 2H^+ \rightarrow 3VO^{2+} + H_2O$.

$$c(V^{3+})V_2 + 2c(V^{2+})V_2 = c(VO_2^+)V_1$$

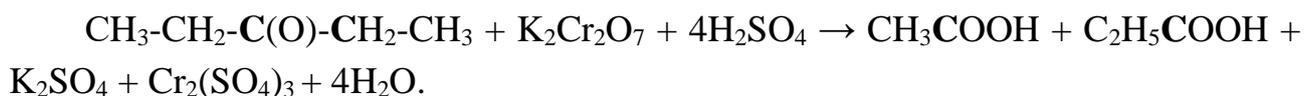
$$V_1 = 183 \text{ мл.}$$

Система оценивания:

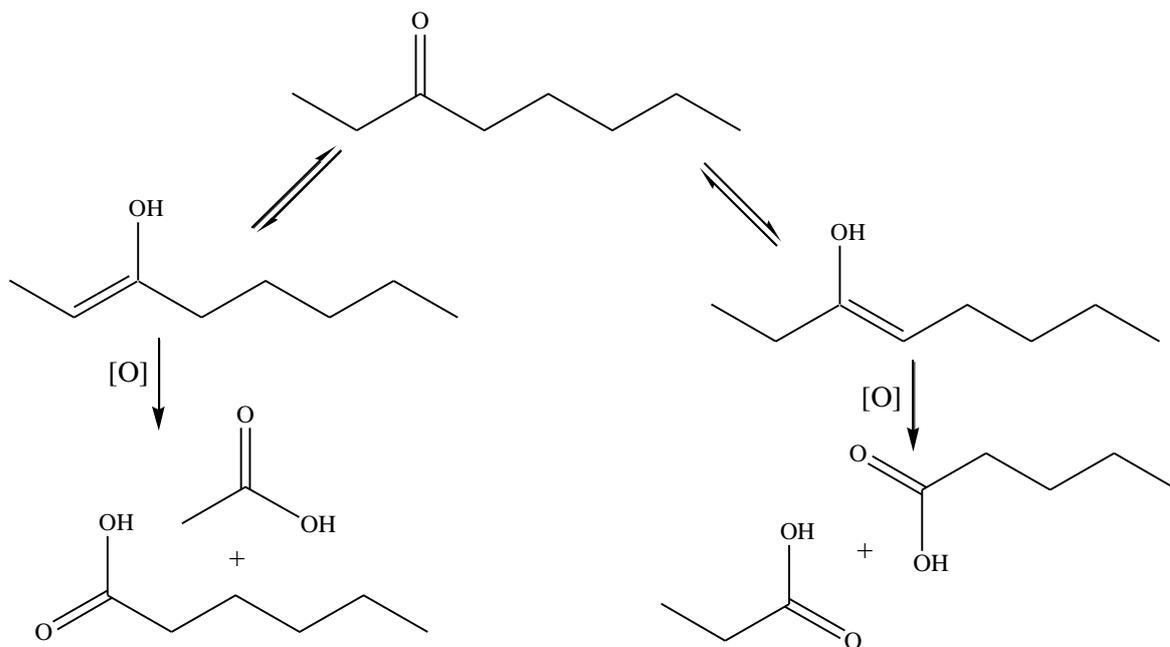
1. Упоминание VO_4^{3-} – **2 балла**.
2. Уравнение реакции – **1 балл**.
3. Определение степени окисления с объяснением 2 балла, 2 реакции по 2 балла, концентрация ванадия 1 балл – **7 баллов**.
4. Составление системы 2 балла, значения двух концентраций по 2 балла – **6 баллов**.
5. Определение степеней окисления ионов с обоснованием 3 балла, значения концентраций по 2 балла – **7 баллов**.
6. Расчет объема – **2 балла**.

Задача 3. Способы окисления кетонов (25 баллов)

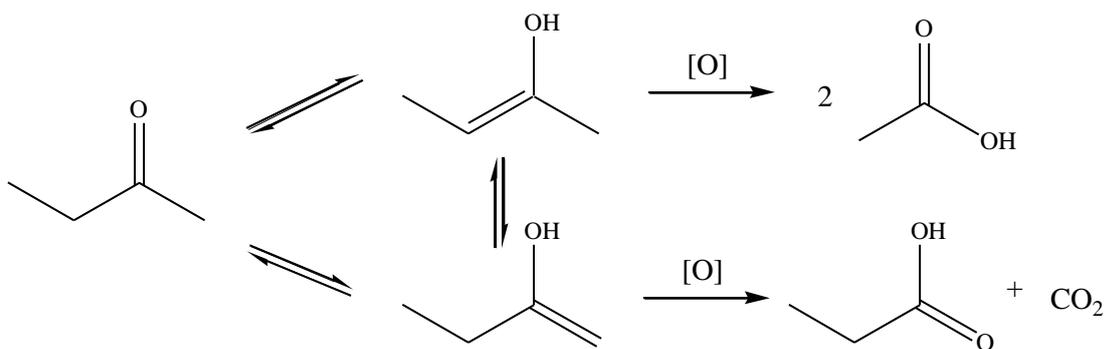
1. В случае окисления пентанона-2 образуется эквимольная смесь уксусной (CH_3COOH) и пропионовой (C_2H_5COOH) кислот, а хром восстанавливается до степени окисления +3:



2. Октанон-3 способен образовывать две енольные формы (без учёта изомерии), каждая из которых при окислении даёт по две карбоновых кислоты в соответствии со схемой:



3. Уксусная и пропионовая кислоты образуются из двух енолов в соответствии со схемой:



При этом енол, содержащий двойную связь на конце, является менее стабильным. Обозначив количество более стабильной формы как X , и менее стабильной как Y , константу равновесия изомеризации можно выразить как:

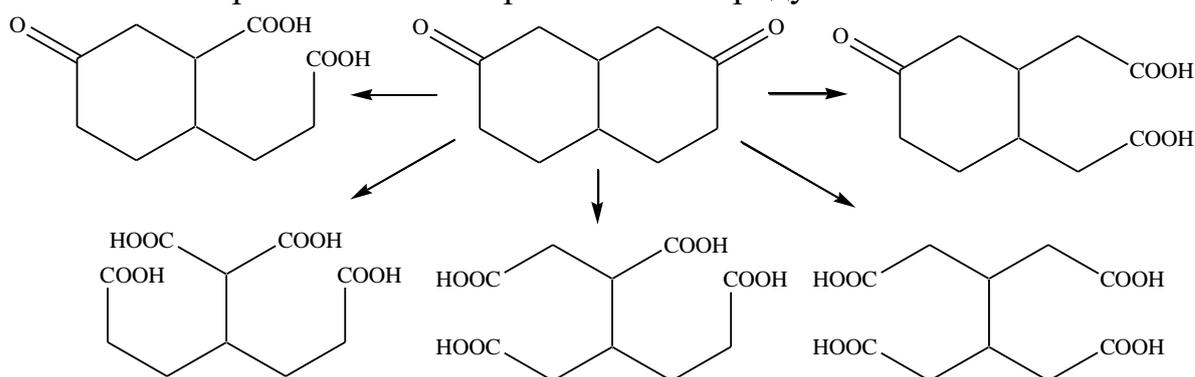
$$K = \frac{X}{Y}$$

При этом из X моль стабильной формы образуется $2X$ моль уксусной кислоты, а из Y моль менее стабильной формы – Y моль пропионовой кислоты. Из условия соотношение форм уксусной и пропионовой кислоты $2X : Y = 5:1$, откуда $X : Y = K = 2.5$.

Константа данного равновесия *a)* не зависит от кислотности среды, *б)* не зависит от количества бутанона (хотя стоит отметить, что абсолютные количества енольных форм будут меняться), но *в)* зависит от температуры (как и константа равновесия любого процесса).

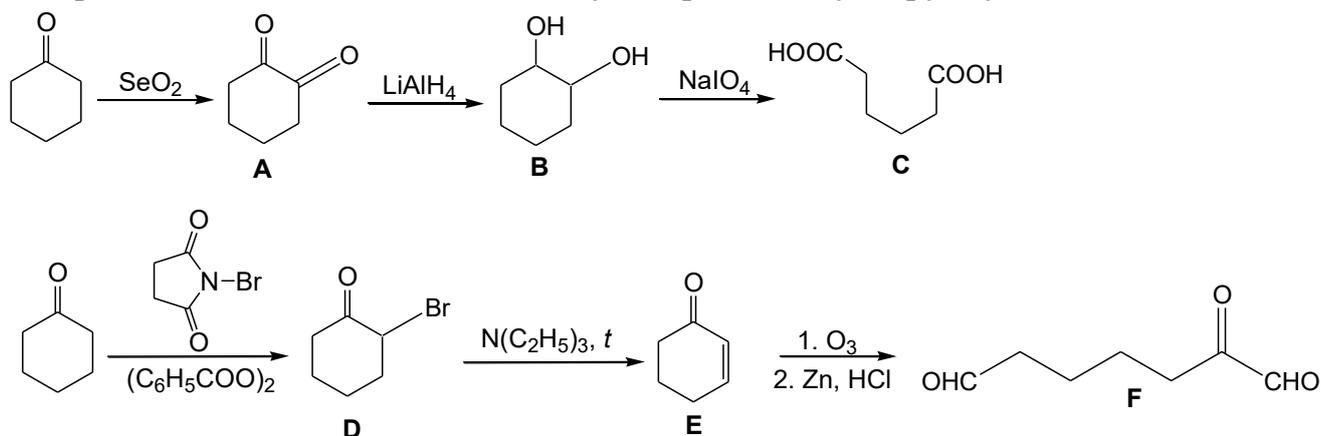
4. Для ответа на следующий вопрос необходимо вновь проанализировать енольные формы, образуемые целевым кетоном. Также необходимо принять во внимание, что окисление идёт достаточно медленно, в связи с чем возможно

образование продуктов, в которых одна из карбонильных групп сохраняется. Итого возможно образование пяти органических продуктов:



5. Сперва проанализируем правую часть цепочки превращений. Взаимодействие кетонов с диоксидом селена – реакция Райли, позволяющая вводить карбонильную группу в альфа-положение к уже существующей. Избыточное восстановление полученного дикетона ведёт к двухатомному спирту, который затем окисляется периодатом натрия. Поскольку на схеме отсутствует стадия нейтрализации литиевой соли после восстановления, в качестве ответа может быть принято литиевое производное **В**. Расщепление диолов периодатом натрия (реакция Малапрада) обычно ведёт к образованию альдегидов, но брутто-формула говорит об образовании дикарбоновой кислоты.

Обработка карбонильного соединения N-бромсукцинимидом – радикальное бромирование в альфа-положение. Последующая обработка основанием ведёт к отщеплению бромоводорода и образованию двойной связи, которая расщепляется под действием озона. Поскольку озонлиз проводят в восстановительных условиях, расщепление ведёт к образованию диальдегида, содержащего дополнительно исходную карбонильную группу.



Система оценивания:

1. Уравнение реакции с коэффициентами – **3 балла**.
2. 4 продукта по 0.5 балла – **2 балла**.
3. Константа равновесия 3 балла, пункты *a-v* по 1 баллу – **6 баллов**.

4. 5 продуктов по 1 баллу – 5 баллов.

5. 6 структурных формул по 1.5 балла – 9 баллов.

Задача 4. Дважды ядовитый (25 баллов)

1. $\text{Hg}(\text{CN})_{2(\text{тв.})} \rightarrow \text{Hg}(\text{CN})_{2(\text{г.})} \Delta H_1 = 372 - 264 = 108 \text{ кДж/моль}$.

В реакции $\text{Hg}(\text{CN})_{2(\text{г.})} \rightarrow \text{Hg}(\text{г.}) + \text{C}_2\text{N}_{2(\text{г.})}$ рвутся 2 связи Hg–C и образуется 1 связь C–C, значит, энтальпия этой реакции равна $\Delta H = +2E(\text{Hg}-\text{C}) - E(\text{C}-\text{C}) = 279 \text{ кДж/моль}$.

Тогда энтальпия реакции



2. Средняя молярная масса смеси равна $M_{\text{ср}} = 29 \cdot 4.88 = 141.52$. Смесь состоит из ртути и дициана в соотношении 1 : 1 и неразложившегося цианида ртути. Тогда $141.52 = 200.6x + 52x + 252.6(1 - 2x)$, где x – мольная доля ртути и дициана в газе. Решением уравнения является $x = 0.440$. Тогда мольные доли соединений в смеси: 44.0% Hg, 44.0% C_2N_2 и 12.0% $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

3. Константа равновесия:

$$K = \frac{P_{\text{Hg}} P_{\text{C}_2\text{N}_2}}{P_{\text{Hg}(\text{CN})_2}} = \frac{x_{\text{Hg}} P_{\text{общ}} x_{\text{C}_2\text{N}_2} P_{\text{общ}}}{x_{\text{Hg}(\text{CN})_2} P_{\text{общ}}} = \frac{x_{\text{Hg}} x_{\text{C}_2\text{N}_2}}{x_{\text{Hg}(\text{CN})_2}} P_{\text{общ}} = \frac{0.44^2}{0.12} \cdot 0.5 = 0.81$$

4. Структурные формулы:



5. Энергия связи равна $E = 281 \text{ кДж/моль}$, значит для разложения 1 молекулы необходимо $E_0 = E/N_A = 281 \cdot 10^3 : (6.02 \cdot 10^{23}) = 4.668 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

6. Из данного в условии соотношения:

$$\lambda = \frac{hc}{E_0} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{4.668 \cdot 10^{-19}} = 4.26 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 426 \text{ нм}.$$

7. Масса радикала CN равна $m_0 = M/N_A = 4.319 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 4.319 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$.

Закон сохранения энергии: $E_{\text{кванта}} = E_{\text{разрыва связи}} + 2E_{\text{кинет}}$.

$$\frac{hc}{\lambda} = E_0 + 2 \frac{mv^2}{2} = E_0 + mv^2$$

$$v = \sqrt{\frac{\frac{hc}{\lambda} - E_0}{m_0}} = \sqrt{\frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{230 \cdot 10^{-9}} - 4.668 \cdot 10^{-19}}{4.319 \cdot 10^{-26}}} = 3030 \text{ м/с}$$

Система оценивания:

1. Энтальпия возгонки без разложения 2 балла, с разложением 3 балла – 5 баллов.

2. Значения 3 мольных долей по 1 баллу – 3 балла.

3. Константа равновесия – 3 балла.

4. 2 структуры по 2 балла – 4 балла.

5. Энергия в джоулях – 3 балла.

6. Длина волны в нм – 3 балла.

7. Масса 1 радикала и выражение для закона сохранения энергии по 1 баллу, расчет скорости 2 балла – 4 балла.