

## 10 класс

### Задание 1

Соединения металлов с хлором обычно относят к классу солей, однако в ряду хлоридов натрия, кальция и алюминия одно их соединений значительно отличается по своим свойствам от двух остальных.

1) Объясните, почему два из этих хлоридов плавятся, а третий (какой?) при этом улетучивается, а его молекулярная масса в газовой фазе имеет примерно вдвое большее численное значение.

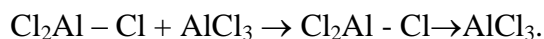
2) Объясните характер связи в частицах этого хлорида в газовой фазе и изобразите их геометрическое строение.

3) Хлориды алюминия и кальция из водных растворов выделяются в виде кристаллогидратов. Можно ли получить безводные хлориды этих металлов нагреванием их кристаллогидратов? Ответ поясните.

4) Один из названных хлоридов широко используется как катализатор реакций хлорирования, алкилирования, ацилирования и изомеризации в органической химии. Будет ли катализировать указанные реакции кристаллогидрат этой соли? Ответ поясните.

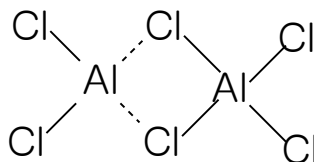
### Решение

1. Хлориды натрия, кальция и алюминия различаются величиной заряда катиона. Чем он больше, тем меньше ионный радиус и тем сильнее протекает взаимодействие иона металла с окружающими частицами (ионами, молекулами). Поэтому хлориды натрия и кальция обладают чисто ионным строением, а хлорид алюминия обладает значительной долей ковалентного характера. При этом атом алюминия в  $\text{AlCl}_3$  имеет незавершенную электронную оболочку. Как следствие, хлорид алюминия обладает свойствами кислоты Льюиса и способен использовать чужие пары электронов (например, от атомов хлора соседней молекулы хлорида алюминия) для построения собственной восьмиэлектронной оболочки.



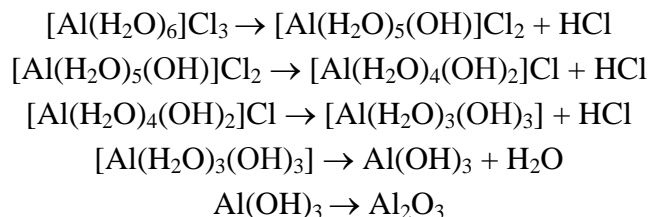
В результате атомы алюминия становятся четырехкоординационными с тетраэдрической координацией, а часть атомов хлора становятся мостиковыми двухкоординационными.

2. При нагревании такие частицы  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  переходят в газовую фазу, что подтверждается двукратным увеличением молекулярной массы. Пространственно такие частицы выглядят как два тетраэдра, сочлененные по ребру:



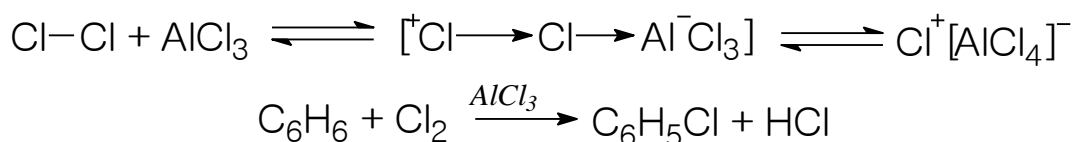
3. При растворении в воде ионы хлора вытесняются молекулами воды. В растворе имеются только гидратированные ионы  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  и  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . При кристаллизации водного раствора хлорид алюминия выделяется в форме кристаллогидрата  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или, точнее,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Ионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  с меньшим зарядом и большим ионным радиусом в растворах также образуют гидратированные ионы  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , в которых молекулы воды удерживаются двухзарядным ионом менее прочно, чем трехзарядным ионом  $\text{Al}^{3+}$ . Тем не менее, обе соли выделяются из растворов в форме кристаллогидратов  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Трехзарядный ион алюминия сильнее взаимодействует с

координированными молекулами воды, чем двухзарядный и большего размера ион кальция, поэтому при нагревании кристаллогидрат хлорида кальция обезвоживается без разложения, а кристаллогидрат хлорида алюминия претерпевает гидролиз с образованием основных солей и последующим разложением до гидроксида алюминия:

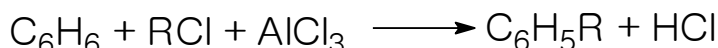


(В структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также осуществляется тетраэдрическая координация и связи  $\text{O} - \text{Al} - \text{O}$  практически ковалентны, ионов  $\text{O}^{2-}$  в этой структуре не существует).

4. Каталитическое действие  $\text{AlCl}_3$  также связано с наличием незавершенной электронной оболочки, способной принимать свободные пары электронов, принадлежащие чужим атомам.



Аналогичным образом  $\text{AlCl}_3$  как кислота Льюиса может активировать связи  $\text{C} - \text{Cl}$  в органических галогенидах (алкил- и ацилхлоридах) в реакциях алкилирования и ацилирования ароматических соединений:



где  $\text{R}$  = алкил, арил.

Кристаллогидрат хлорида алюминия не может быть катализатором указанных реакций, поскольку является координационно насыщенным соединением.

### Критерии оценивания:

1) За объяснение строения хлорида алюминия, характера химической связи в нем, в отличие от $\text{CaCl}_2$ и $\text{NaCl}$	-	4 балла
2) За структурную формулу $\text{AlCl}_3$ в газовой фазе	-	3 балла
3) За объяснение строения кристаллогидратов	-	3 балла
За объяснение различий при плавлении кристаллогидратов	-	3 балла
с приведенными уравнениями	-	6 баллов
4) За объяснение использования $\text{AlCl}_3$ в качестве катализатора и невозможности использования его кристаллогидрата в органических реакциях	-	4 балла
<b>ИТОГО</b>		<b>20 баллов</b>

### Задание 2

1,1-Дибромпропан был обработан избытком спиртового раствора едкого калия. Полученное вещество **A** нагрели до 600 градусов в присутствии древесного угля и выделили два продукта **B** и **B'**, которые вступают в реакцию бромирования как в присутствии бромиды железа (III), так и на свету, причем при монобромировании соединения **B** в каждом случае образуется по одному продукту, а **B'** – по три различных

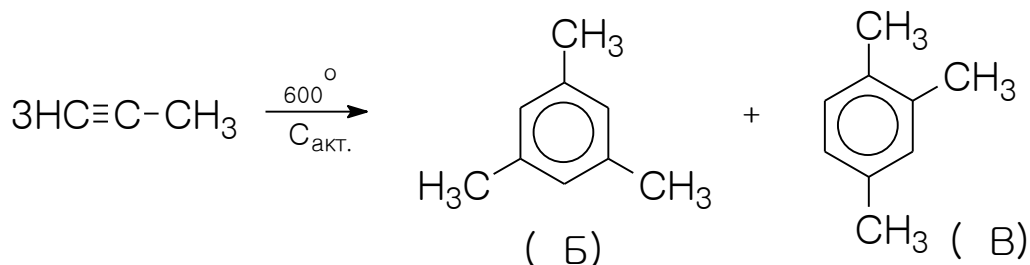
монобромпроизводных. Что за вещества обозначены буквами? Запишите уравнения реакций.

### Решение

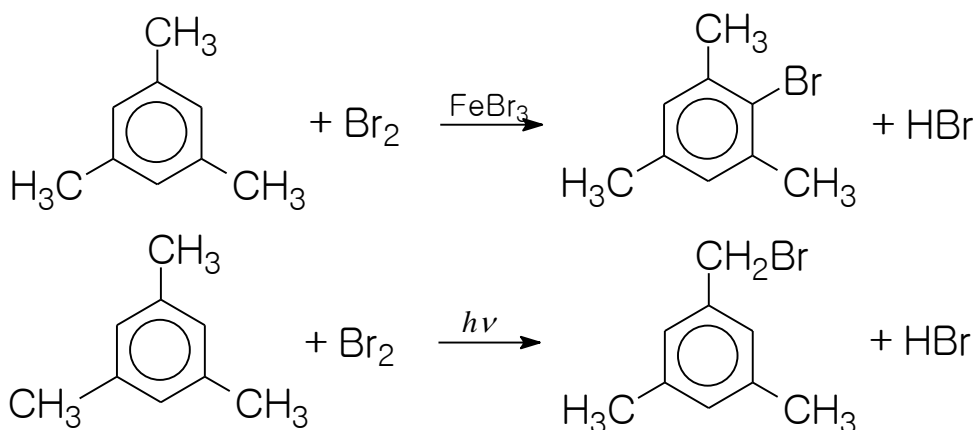
#### 1. Дегидрирование



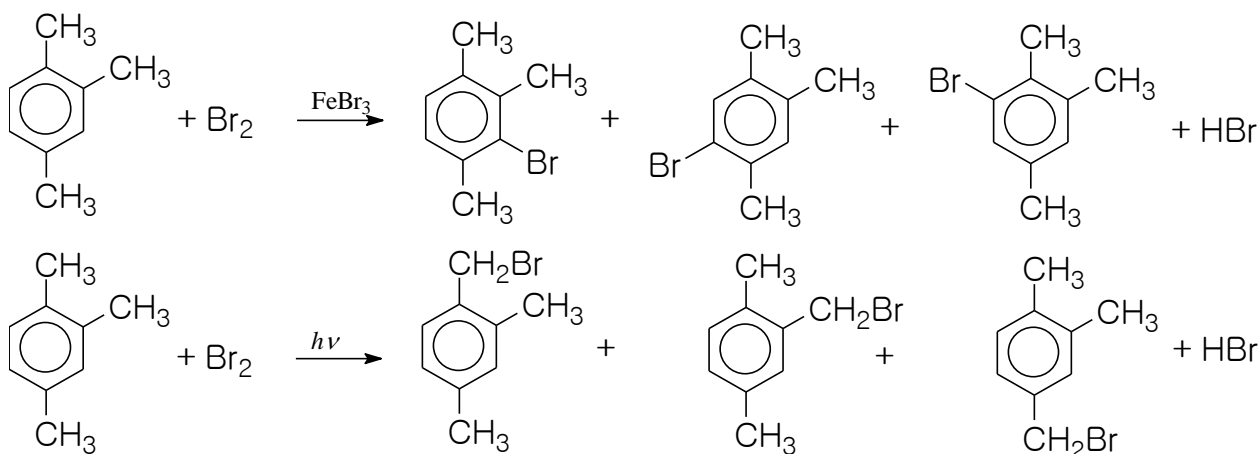
#### 2. Тримеризация пропина



#### 3. Монобромирование симметричного соединения Б:



#### 4. Монобромирование соединения В:



### Критерии оценивания:

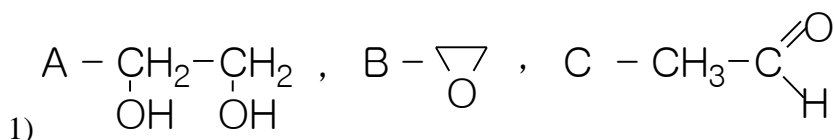
- |  |                               |                  |
|--|-------------------------------|------------------|
| 1) Правильно написанные формулы соединений А, Б, В                                     | по 1 баллу, всего             | 3 балла          |
| 2) Правильно написанное уравнение получения пропина                                    |                               | 2 балла          |
| 3) Правильно написанные уравнения тримеризации и бромирования полученных веществ Б и В | - по 3 балла за каждое, всего | - 15 баллов      |
| <b>ИТОГО</b>   |                               | <b>20 баллов</b> |

### Задание 3

Окисление одного и того же непредельного углеводорода под действием различных окислителей приводит к различным продуктам. Так, при пропускании этилена через нейтральный водный раствор перманганата калия образуется соединение **A** состава  $C_2H_6O_2$ . Те же вещества при взаимодействии в подкисленном серной кислотой растворе при нагревании дают диоксид углерода и воду. Взаимодействие молекулярного кислорода с этиленом при поджигании смеси также дает диоксид углерода и воду, однако пропускание той же смеси над нагретым серебряным катализатором дает соединение **B** состава  $C_2H_4O$ , не дающее реакции серебряного зеркала и при действии воды в присутствии кислоты превращающееся в соединение **A**. Если ту же самую смесь подвергнуть действию палладиевого катализатора, то образуется соединение **C** состава  $C_2H_4O$ , дающее реакцию серебряного зеркала и не превращающееся при действии воды в **A**. Аллотропное видоизменение кислорода – озон с этиленом образует соединение **X** состава  $C_2H_4O_3$ , которое при действии воды превращается в эквимольную смесь муравьиной кислоты и формальдегида, а при реакции с водным раствором сульфита натрия дает формальдегид и сульфат натрия.

1. Изобразите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**.
2. Напишите полные молекулярные уравнения описанных в задаче превращений.
3. Установите строение углеводорода **Y**, устойчивого к действию как нейтрального, так и подкисленного раствора перманганата калия, если известно, что в качестве единственного органического продукта при последовательной обработке **Y** озоном и водным раствором сульфита натрия является вещество состава  $C_2H_2O_2$ .

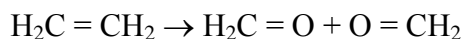
#### Решение



Образование и превращения этих веществ происходит по уравнениям:

- (1)  $2C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_2H_6O_2 (A) + 2MnO_2 + 2KOH$
- (2)  $5C_2H_4 + 2KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 6K_2SO_4 + 12MnSO_4 + 28H_2O$
- (3)  $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
- (4)  $2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O (B, C)$
- (5)  $C_2H_4O (B) + H_2O \rightarrow C_2H_6O_2 (A)$
- (6)  $C_2H_4O (C) + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag + 3NH_3 + H_2O$
- (7)  $C_2H_4 + O_3 \rightarrow C_2H_4O_3 (X)$
- (8)  $C_2H_4O_3 \rightarrow CH_2O + HCOOH$
- (9)  $C_2H_4O_3 + Na_2SO_3 \rightarrow 2CH_2O + Na_2SO_4$

Соединение **Y** состава  $C_2H_2O_2$  может иметь строение только глиоксаля (этандиала)  $O = CH - CH = O$ . Если проанализировать схему превращения этилена в подобной реакции



следует сделать вывод, что карбонильные группы образуются по месту разрыва двойной связи. Следовательно, углеводород **Y** был построен из фрагментов  $= CH - CH =$ , связанных в цикл, и имел молекулярную формулу  $C_xH_x$ , или  $(CH)_x$ . (В структуре

исходного углеводорода не могло быть концевых групп  $\text{H}_2\text{C} =$ ,  $\text{RCH} =$ ,  $\text{R}_2\text{C}$ , которые после разрыва связей дали бы второе соединение  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{RCH} = \text{O}$  или  $\text{R}_2\text{C} = \text{O}$ . Устойчивость соединения **Y** к растворам перманганата калия позволяет предположить, что кратные связи были объединены в устойчивую ароматическую систему, и вероятно, **Y** представляет собой бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ароматическая система которого разрушается только в жестких условиях.

### Критерии оценивания:

1) Написанные структурные формулы А, В, С	- по 2 балла	-	6 баллов
2) За каждое из 9 уравнений	- по 1 баллу	-	9 баллов
3) Доказательство с выводом строения Y		-	5 баллов
Написанная без вывода формула Y		-	1 балл
ИТОГО			20 баллов

### Задание 4

На соль серебра, содержащую 80,6% серебра и 10,4% азота (по массе), подействовали бромом. При этом выделился газ, относительная плотность которого по воздуху равна 1,8. Этот газ пропустили через 5%-ный раствор горячей серной кислоты. При охлаждении из раствора выпали бесцветные кристаллы.

Навеску полученных кристаллов массой 0,02 г растворили в 5 мл 10%-ной серной кислоты и добавили 5 мл воды. Эту смесь оттитровали 0,0055 М раствором перманганата калия (до появления бледно-розовой окраски). Анализ повторили 3 раза. На титрование было израсходовано в среднем 11,54 мл титранта.

- 1) Определите формулу соли серебра.
- 2) Напишите уравнения описанных реакций.
- 3) Определите формулу выпавшего кристаллического вещества.
- 4) Напишите уравнения реакций выделившегося газа со щелочью, водородом и бромом.

### Решение

1. Вывод формулы соли серебра.

$80,6 + 10,4 < 100\%$ ,  $\Rightarrow$  в состав соли входит еще, как минимум, 1 элемент.

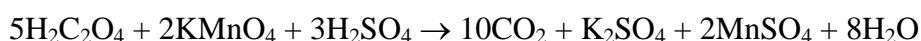
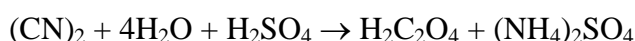
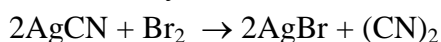
$$v(\text{Ag}) = 80,6 / 108 = 0,74 \text{ моль}$$

$$v(\text{N}) = 10,4 / 14 = 0,74 \text{ моль}$$

Обозначим неизвестный элемент за X,  $m(\text{X}) = 100 - 80,6 - 10,4 = 9$  г. Предположим, что

$v(\text{Ag}) : v(\text{N}) : v(\text{X}) = 1 : 1 : 1$ , тогда  $M(\text{X}) = 9 / 0,74 = 12$  г/моль,  $\Rightarrow$  это С – углерод (другие варианты не подходят).  $\Rightarrow$  Формула соли  $\text{AgCN}$  – цианид серебра.

2. В условии описаны следующие химические реакции:



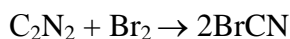
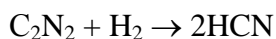
3. При охлаждении из раствора выпали кристаллы щавелевой кислоты. Она может быть кристаллогидратом. Установим формулу.

$$v(\text{KMnO}_4) = 0,0055 \cdot 0,01154 = 6,347 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) \text{ (уравнение 3)} = 5 \cdot 6,347 \cdot 10^{-5} / 2 = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,02 / 1,59 \cdot 10^{-4} = 126 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ г/моль, } \Rightarrow m(\text{H}_2\text{O}) = 36 \text{ г, } v(\text{H}_2\text{O}) = 36/18 = 2, \Rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

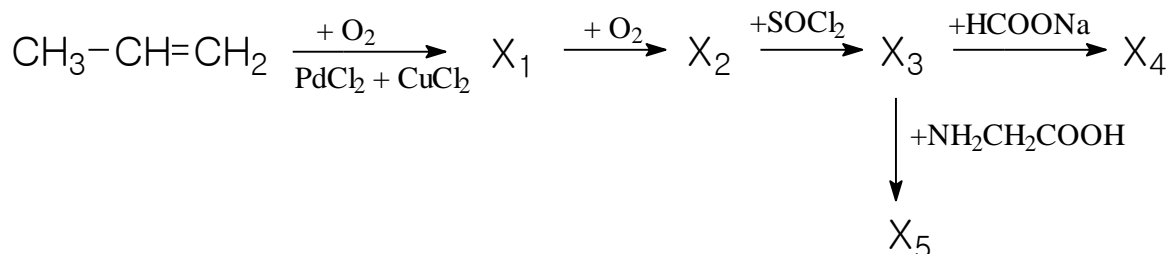


### Критерии оценивания:

1) Вывод формулы соли серебра	-	4 балла
2) 6 уравнений реакций	- по 2 балла за каждое	12 баллов
3) Вывод формулы щавелевой кислоты	-	4 балла
Формула написанная без вывода	-	0,5 балла
ИТОГО	-	20 баллов

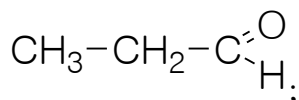
### Задание 5

Напишите уравнения реакций следующих превращений и назовите неизвестные вещества.

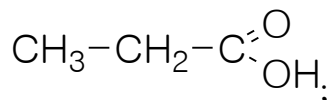


### Решение

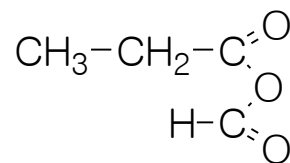
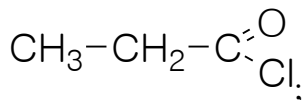
1) 1) X<sub>1</sub> – пропаналь



X<sub>2</sub> – пропионовая кислота

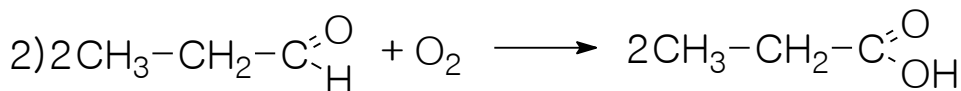
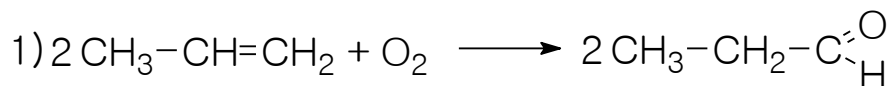
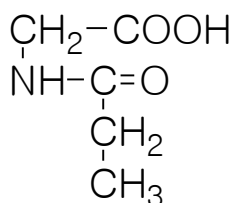


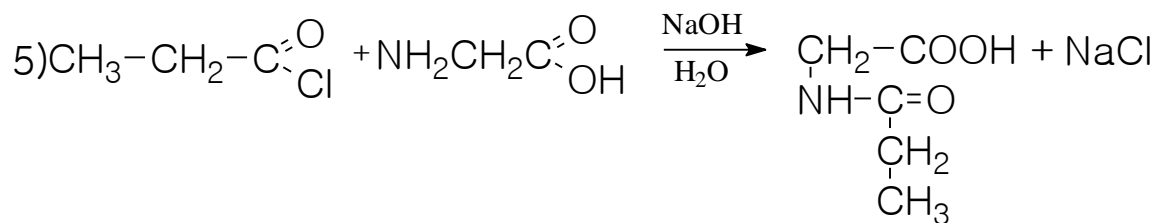
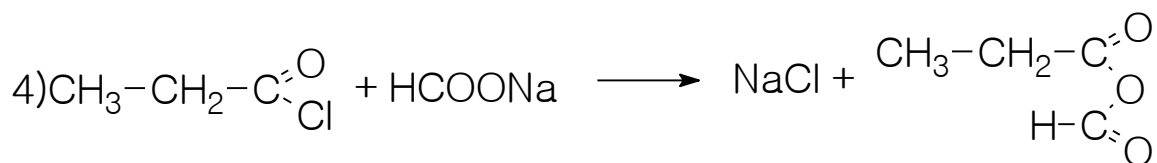
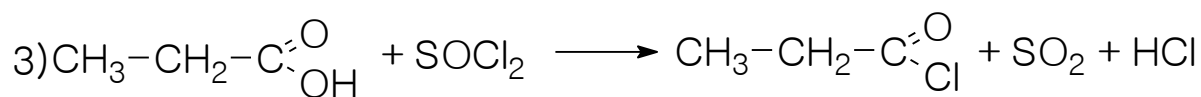
X<sub>3</sub> – пропионилхлорид



X<sub>4</sub> – смешанный ангидрид пропионовой и муравьиной кислот

X<sub>5</sub> – N- пропионилглицин





**Критерии оценивания:**

- |  |           |         |                  |
|--|-----------|---------|------------------|
| 1) Каждая правильно написанная формула неизвестного вещества - | 0,5 балла | -       | 2,5 балла        |
| 2) Каждое правильное название неизвестного вещества -          | 0,5 балла | -       | 2,5 балла        |
| 3) каждое уравнение реакции                                    | -         | 3 балла | - 15 баллов      |
| <b>ИТОГО</b>   |           |         | <b>20 баллов</b> |