

Десятый класс

Решение 10-1 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

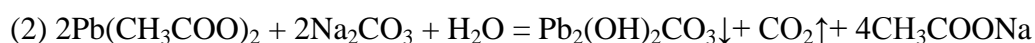
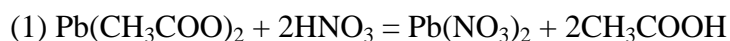
1) Известно, что 2, 3, 4 – соли щелочного металла. Выделение характерного запаха (уксуса) при действии на раствор 1 ацетатом свинца (свинцовым сахаром) позволяет предположить, что вещество 1 – сильная кислота, которая не дает осадка с катионом свинца. Очевидно, что это HNO_3 . В таком случае раствор 2, дающий белый осадок с ацетатом свинца и разлагаемый кислотой с выделением углекислого газа (газ без запаха, выделяемый при действии кислоты) – средний карбонат. (Заметим, что гидрокарбонат при добавлении кислоты сразу будет давать газ, а в описании опыта сказано, что газ начала выделяться спустя некоторое время). Раствор 4, изменяющий желтую окраску на оранжевую под действием кислоты – это хромат. Таким образом, 2 – это M_2CO_3 , 4 – M_2CrO_4 . Найдем M :

$$2x / (2x + 60) - 2x / (2x + 116) = 0,15, x = 23, \text{ что соответствует натрию.}$$

Соль 3 также содержит натрий. Выпадение желтого осадка при действии свинцового сахара свидетельствует о том, что это иодид натрия. При действии на NaI кислоты 1 и пероксида водорода образуется желтый раствор. Появление желтой окраски есть следствие окисления иодида до иода.

Розовое окрашивание, возникающее при добавлении первых капель раствора 1 к раствору 2 (карбонату натрия) вызвано реагирующим на щелочную реакцию среды фенолфталеином, который принес из дома первый гном. Фенолфталеин плохо растворим в воде, его сначала растворяют в спирте.

Итак: 1 – HNO_3 , 2 – Na_2CO_3 , 3 – NaI и 4 – Na_2CrO_4



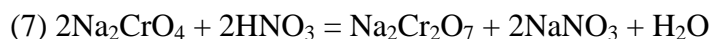
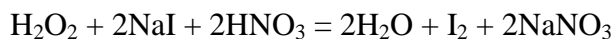
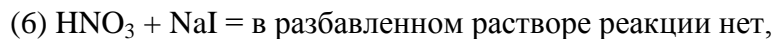
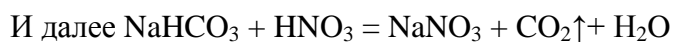
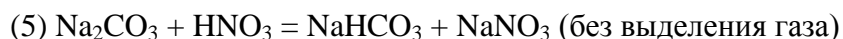
(возможно написание $\text{Pb}(\text{OH})_2$) белый



желтый



желтый



2) При сливании растворов 3 и 4 изменится окраска за счёт образования коричневого I_2 и сине-зелёного Cr^{3+} .



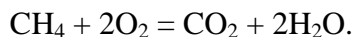
3) Гном 1 принес в школу спиртовой раствор фенолфталеина (таблетки «пурген» могли быть в домашней аптечке).

Система оценивания:

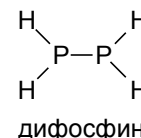
1) Определение катиона (натрия)	2 балла
Определение каждого из веществ 1 – 4 по 2 балла	8 баллов
Запись уравнений реакций по 1 баллу, 7 уравнений	7 баллов
2) Ответ на вопрос 2 (изменение окраски + уравнение (8))	2 балла
3) Ответ на вопрос 3	1 балл
Итого	20 баллов

Решение 10-2 (М. А. Ильин)

1-2) В составе соединения **A** – основного компонента «болотного газа» – мольное соотношение C : H составляет 1 : 4, следовательно, **A** – CH_4 (метан). При его сгорании на воздухе образуется углекислый газ и вода:



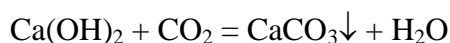
3-4) **B** – водородное соединение фосфора. Плотность **B** по воздуху не превышает 3, следовательно, молярная масса **B** не превышает 43,5, но меньше 87 г/моль ($29 \cdot 1,5 \leq M_B \leq 29 \cdot 3$). Т. е. молекулярная формула **B** – P_2H_4 (дифосфин).



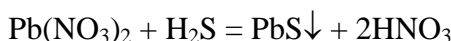
При сгорании дифосфина на воздухе образуется смесь фосфорных кислот, например:



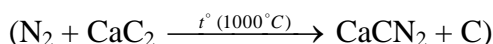
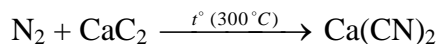
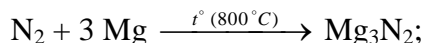
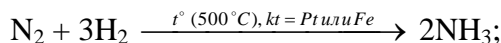
5-6) Газ **B**, не имеющий запаха, используемый для газирования напитков и вызывающий помутнение известковой воды (раствора гидроксида кальция) с образованием белого осадка, – углекислый газ (CO_2):



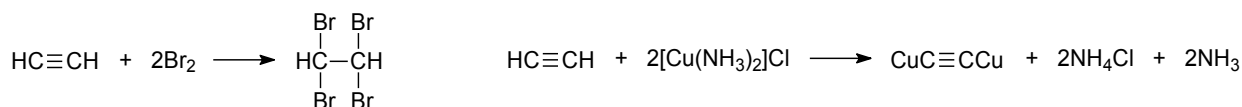
Газ **Г** с отвратительным запахом, вызывающий почернение влажной бумажки, смоченной нитратом свинца (II), и имеющий молекулярную массу на 10 а. е. м. меньшую, чем молекулярная масса углекислого газа (т. е. $44 - 10 = 34$ а. е. м.) – сероводород (H_2S):



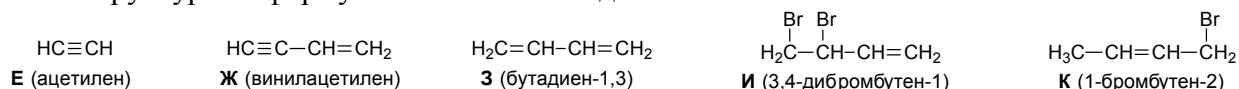
Газ Д, неохотно вступающий при комнатной температуре в большинство химических реакций и имеющий молекулярную массу 28 а. е. м. ($34 - 6 = 28$ а. е. м.) – азот (N_2). Некоторые примеры реакций, в которые вступает молекулярный азот:



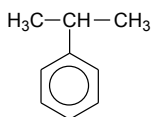
7) Поскольку соединение **Е** обесцвечивает раствор бромной воды, а при пропускании его через аммиачный раствор хлорида меди (I) ($[Cu(NH_3)_2]Cl$) образуется красный осадок, вероятно, оно относится к классу алкинов, имеющих тройную $C \equiv C$ связь в конце углеродной цепи. Таким алкином может быть ацетилен, образующийся при термическом дегидрировании метана. Уравнения реакций с участием **Е**:



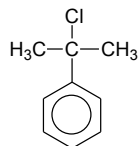
Структурные формулы и названия соединений **Е – О**:



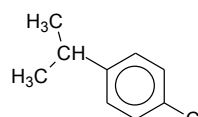
Л (бензол)



М (изопропилбензол)



Н (2-хлор-2-фенилпропан)



О (п-хлоризопропилбензол)

8) Уравнение окисления бутадиена-1,3 избытком раствора перманганата калия в кислой среде:



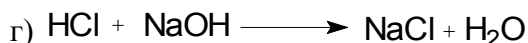
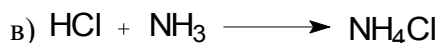
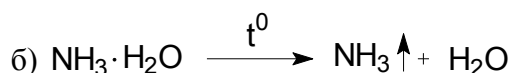
Система оценивания:

- | | | |
|----|---|-----------|
| 1. | Молекулярная формула А | 0,5 балла |
| 2. | Название А | 0,5 балла |
| | Уравнение реакции горения метана | 0,5 балла |
| 3. | Молекулярная формула Б | 0,5 балла |
| 4. | Название Б | 0,5 балла |
| | Структурная формула дифосфина | 0,5 балла |
| | Уравнение реакции горения дифосфина (одно из возможных) | 0,5 балла |
| | (уравнение реакции с образованием P_2O_5 и H_2O оценивается в 0,25 балла) | |
| 5. | Формулы газов В-Д по 0,5 балла | 1,5 балла |

Названия В-Д по 0,5 балла	1,5 балла
Уравнения реакций с участием В и Г по 0,5 балла	1 балл
6. Уравнения реакций с участием Д по 0,5 балла (если в уравнениях реакций не указаны условия проведения реакций, ответ оценивается суммарно в 0,5 балла)	1 балл
7. Структурные формулы Е-О по 0,5 балла	4,5 балла
Названия Е-О по 0,5 балла	4,5 балла
Уравнения реакций по 0,5 балла (При написании уравнения реакции с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ допускается написание соединения $\text{HC}\equiv\text{CCu}$, т. е. замещение одного «кислого» атома Н в молекуле ацетилена)	1 балл
8. Уравнения реакции окисления (если вместо уравнения реакции (запись со всеми стехиометрическими коэффициентами, реагентами и продуктами), приведена схема реакции (где нет стехиометрических коэффициентов и указаны все вещества-участники реакции), ответ оценивается в 0,5 балла)	1,5 балла
Итого	20 баллов

Решение 10-3 (В. В. Апяри)

1) В качестве примера рассмотрим реакции, протекающие при определении аммонийного азота в нитрате:



Ион аммония является очень слабой кислотой Бренстеда, настолько слабой, что его прямое титрование невозможно. (Возможен также ответ, что поскольку аммиак в ряду слабых оснований проявляет весьма выраженные основные свойства, реакция титрования была бы обратима и не протекала количественно).

2)

$$\begin{aligned}
 v_{NH_4} &= v_{HCl}(\text{общее}) - v_{HCl}(\text{остаточное}) = c_{HCl}V_{HCl} - c_{HCl}(\text{остаточное})V_{p-pa} = c_{HCl}V_{HCl} - \\
 &- c_{HCl}(\text{в аликвоте})V_{p-pa} = c_{HCl}V_{HCl} - \frac{v_{HCl}(\text{в аликвоте})}{V_{ал}}V_{p-pa} = c_{HCl}V_{HCl} - \frac{V_{NaOH}}{V_{ал}}V_{p-pa} = \\
 &= c_{HCl}V_{HCl} - \frac{c_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{ал}}V_{p-pa}
 \end{aligned}$$

3) Обозначим недостающие цифры буквами x , y , z и t , которые принимают целые значения от 1 до 9. Тогда будем иметь:

$$c_{HCl} = 0,5x23 \text{ моль/л} = (0,5023 + 0,01x) \text{ моль/л}$$

$$V_{p-pa} = 2y0,0 \text{ мл} = (200 + 10y) \text{ мл}$$

$$c_{NaOH} = 0,з849 \text{ моль/л} = (0,0849 + 0,1z) \text{ моль/л}$$

$$V_{NaOH} = 1t,00 \text{ мл} = (10 + t) \text{ мл}$$

Подставим эти выражения и другие имеющиеся данные в формулу для вычисления количества аммонийного азота:

$$\begin{aligned}
 v_{NH_4} &= c_{HCl}V_{HCl} - \frac{c_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{ал}}V_{p-pa} = (0,5023 + 0,01x) \cdot 60 - \frac{(0,0849 + 0,1z)(10 + t)}{5}(200 + 10y) = \\
 &= 30,138 + 0,6x - 33,96 - 1,698y - 3,396t - 0,1698ty - 40z - 2zy - 4zt - 0,2zty = \\
 &= 0,6x - 3,822 - 1,698y - 3,396t - 40z - 0,1698ty - 2zy - 4zt - 0,2zty
 \end{aligned}$$

Пусть $x = 9$ (то есть принимает максимально возможное значение), тогда $0,6x - 3,822 = 1,578$. Рассматривая приведенное выше выражение для расчета количества аммонийного азота, можно прийти к выводу, что если хотя бы одна из переменных y , t или z больше нуля (то есть равна по крайней мере единице), то все выражение примет отрицательное значение, что с химической точки зрения бессмысленно (количество вещества – величина неотрицательная). Поэтому эти переменные равны нулю и $v_{NH_4} = 0,6x - 3,822$. Что касается переменной x , то условию неотрицательности количества аммонийного азота удовлетворяют три ее значения – 7; 8 и 9.

Рассчитаем возможные значения количества аммонийного азота (поскольку известно, что анализируемое соединение – соль одноосновной кислоты, эти же значения будут соответствовать количеству самого соединения) и молярной массы соединения (молярная масса соединения может быть найдена по формуле $M = 1000m/v_{NH_4}$ (ммоль) = $388,2/v_{NH_4}$). Результаты можно представить в виде таблицы:

x	v_{NH_4} , ммоль	M , г/моль
7	0,378	1027
8	0,978	397
9	1,578	246

С привлечением данных элементного анализа установим возможную формулу соединения.

Массовая доля кислорода в соединении может быть рассчитана как

$$\omega(O) = 100\% - \omega(C) - \omega(H) - \omega(N) = 45,46\%$$

Для соединения $C_xH_yN_zO_k$ будем иметь:

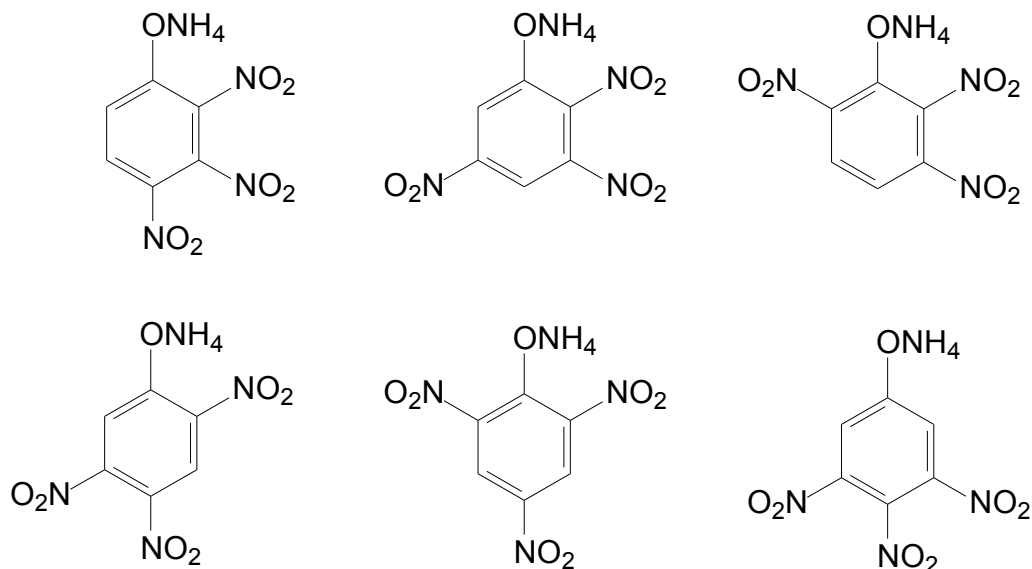
$$x : y : z : k = \frac{29,3}{12} : \frac{2,44}{1} : \frac{22,8}{14} : \frac{45,46}{16} = 2,44 : 2,44 : 1,63 : 2,84 = 6 : 6 : 4 : 7$$

Поэтому формула соединения будет: $(C_6H_6N_4O_7)_n$.

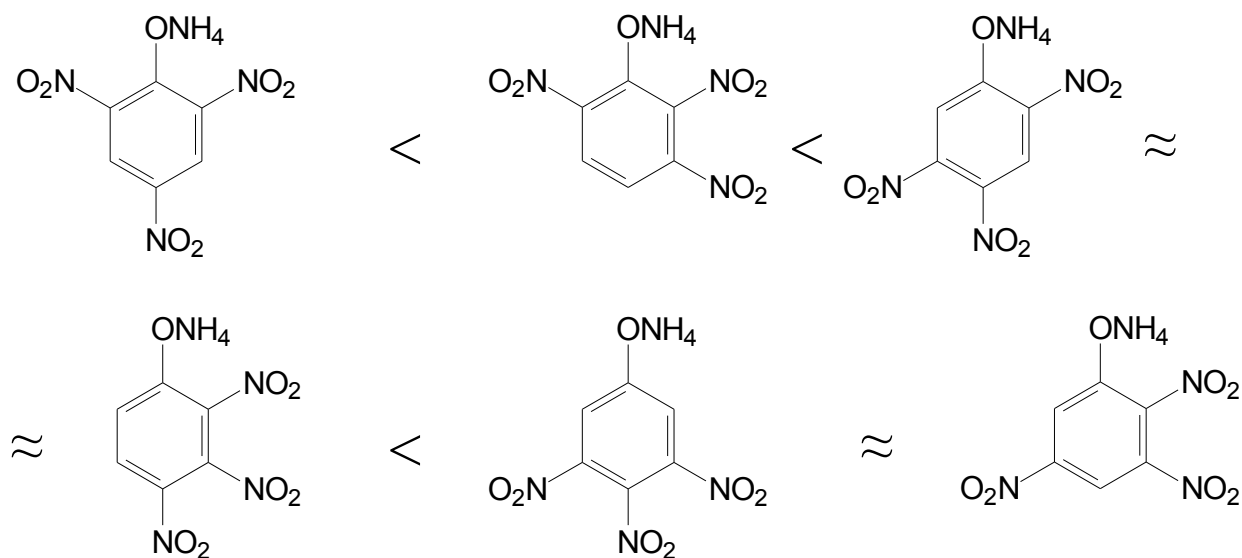
Молярная масса такого соединения может быть выражена как $M = 246n$. Сравнивая это значение с рассчитанными в таблице, приходим к выводу, что единственно правильным вариантом является $n = 1$ при $x = 9$.

Таким образом, $x = 9$, $y = z = t = 0$; брутто-формула соединения: $C_6H_6N_4O_7$.

4) Попытаемся установить структурную формулу соединения. Искомое соединение – аммонийная соль, поэтому в ее состав должна входить группа ONH_4 . Выделим ее отдельно: $C_6H_2N_3O_6(ONH_4)$. Соединение окрашено в желтый цвет в щелочной среде и практически бесцветно в кислой. Как правило, такие цветовые изменения имеют место при перераспределении электронной плотности в соединениях с системой сопряженных двойных связей. Соединение реагирует с глюкозой и сульфидом аммония с образованием продукта окрашенного в красный цвет. Поскольку общим свойством глюкозы и сульфида аммония является их восстановительная способность, приходим к выводу, что соединение содержит восстанавливающие группы. Кроме того, из условий задачи следует, что рассматриваемое соединение взрывчатое. Все эти свойства характерны для ароматических нитросоединений. Таким образом, можем записать следующую формулу: $C_6H_2(NO_2)_3(ONH_4)$. Она отвечает 6 изомерам, отличающимся положением заместителей:

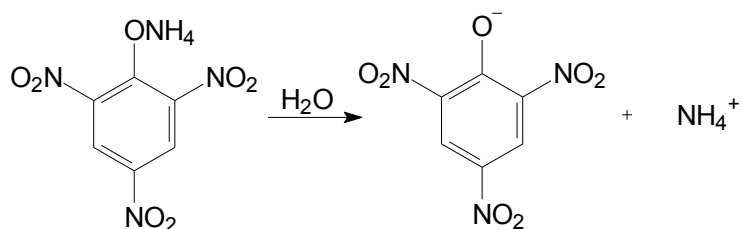


5) Представленные соединения являются солями слабого основания аммиака и слабой кислоты. рН водного раствора соединений такого рода будет при прочих равных условиях тем ниже, чем сильнее была соответствующая кислота. Кислотные свойства тринитрофенолов обусловлены электронными эффектами нитро-групп. Для нитро-группы характерны –М- и –I-эффекты. –М-эффект представляет собой смещение электронной плотности по сопряженным двойным связям на большие расстояния. Он поэтому играет более существенную по сравнению с –I-эффектом роль, но проявляется только в случае, если нитро-группа сопряжена с фенольным гидроксилком, то есть находится в орто- или пара-положении по отношению к нему; –I-эффекты (поляризация σ -связей) значительно слабее и играют роль только на коротких расстояниях. Исходя из этих соображений, можно построить следующий ряд по возрастанию рН:

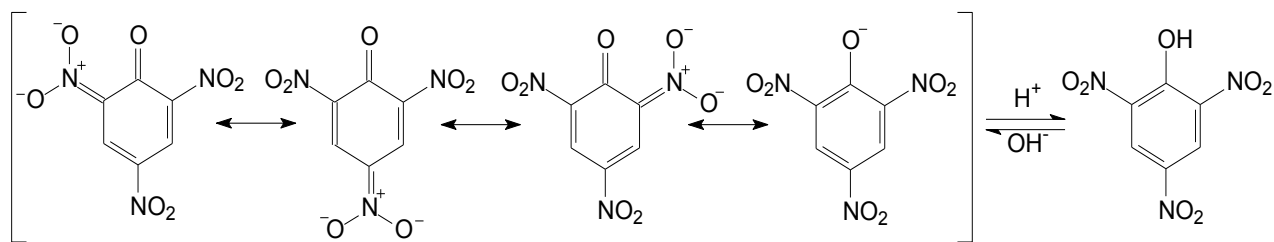


6) Таким образом, анализируемое соединение представляло собой 2,4,6-тринитрофенолят аммония (пикрат аммония, даннит). Соответствующая кислота – 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Кислотные свойства этого соединения обусловлены, как было сказано выше, –М-эффектами трех нитро-групп.

7) Диссоциация пикрата аммония приводит к образованию пикрат-аниона:



который участвует в следующем равновесии:

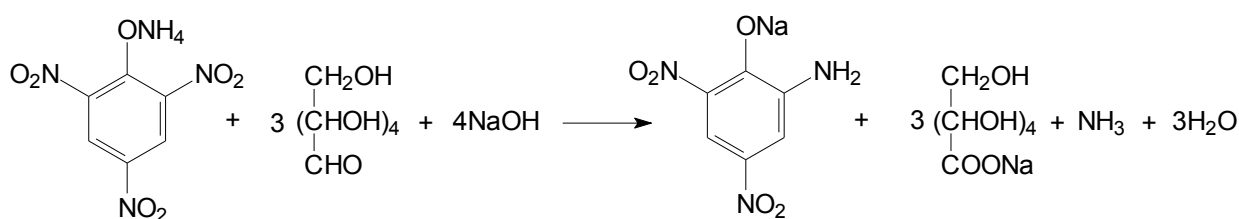


желтый

практически бесцветный

(допускается указание не всех резонансных структур пикрата, но хотя бы одна с отрицательным зарядом на нитро-группе должна быть приведена).

8) Реакция с глюкозой:



СОЕДИНЕНИЕ КРАСНОГО ЦВЕТА

2-амино-4,6-динитрофенолят натрия (пикраминат натрия) натрия

(В случае написания участником продуктов восстановления нескольких нитрогрупп баллы не снимаются).

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1) Уравнения реакций по 0,5 балла за каждое | 2 балла |
| Объяснение невозможности прямого титрования иона аммония | 1 балл |
| 2) Правильная итоговая формула | 2 балла |
| 3) Определение недостающих цифр в V_{p-p} , c_{NaOH} , V_{NaOH} по 0,5 балла | 1,5 балла |
| Определение недостающих цифр в C_{HCl} | 1 балл |
| Определение брутто-формулы соединения | 1 балл |
| 4) Структурные формулы изомеров по 0,5 балла за каждую | 3 балла |
| 5) За каждую правильно упорядоченную (по возрастанию pH) пару соседних членов ряда по 0,5 балла | 2,5 балла |
| 6) Название соли и кислоты по 0,5 балла | 1 балл |
| Объяснение кислотных свойств пикриновой кислоты | 1 балл |
| 7) Уравнение таутомерного равновесия | 1,5 балла |

(если приведено равновесие только с участием гидроксила, то задание следует оценить в 1 балл)

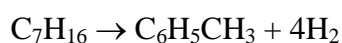
8) Уравнение реакции с глюкозой	1,5 балла
Названия продуктов по 0,5 балла за каждое	1 балл
Итого	20 баллов

Решение 10-4 (В. В. Ерёмин)

$$1) \nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = (84.0/12) : (16.0/1) = 7 : 16.$$

X – гептан, C_7H_{16}

При ароматизации гептана образуется толуол (Y):



2) При охлаждении до 20°C образуется смесь жидких гептана и толуола, а газообразный водород отделяется. Пусть исходное количество гептана – 1 моль.

После 1-го прохода через реактор в жидкой фазе получим: 0.15 моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и 0.85 моль C_7H_{16} ;

после 2-го прохода: $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0.15 + 0.85 \cdot 0.15 = 0.278$ моль, $\nu(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 1 - 0.278 = 0.722$ моль;

после 3-го прохода: $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0.278 + 0.722 \cdot 0.15 = 0.386$ моль, $\nu(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 1 - 0.386 = 0.614$ моль.

Степень конверсии больше 30 % будет достигнута после 3-х проходов.

После 4-го прохода: $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0.386 + 0.614 \cdot 0.15 = 0.478$ моль, $\nu(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 1 - 0.478 = 0.522$ моль;

после 5-го прохода: $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0.478 + 0.522 \cdot 0.15 = 0.556$ моль, $\nu(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 1 - 0.556 = 0.444$ моль.

Степень конверсии больше 50 % будет достигнута после 5-ти проходов.

$$3) \nu(\text{X}) = 10000 / 100 = 100 \text{ моль}$$



было	100	0	0
прореаг.	x	x	$4x$
стало	$100-x$	x	$4x$

Общее количество:

$$(100 - x) + x + 4x = PV / RT = 1.0 \cdot 27 \cdot 10^5 / (8.314 \cdot 773) = 420 \text{ моль}$$

откуда $x = 80$ моль. Парциальные давления:

$$p(\text{H}_2) = (4 \cdot 80 / 420) \cdot 27 = 20.6 \text{ бар,}$$

$$p(\text{C}_7\text{H}_8) = (80 / 420) \cdot 27 = 5.1 \text{ бар},$$

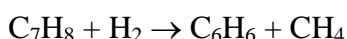
$$p(\text{C}_7\text{H}_{16}) = [(100-80) / 420] \cdot 27 = 1.3 \text{ бар}.$$

Степень конверсии: $80 / 100 = 0.8 = 80 \%$.

$$\text{Константа равновесия: } K_p = \frac{p(\text{C}_7\text{H}_8)p(\text{H}_2)^4}{p(\text{C}_7\text{H}_{16})} = \frac{5.1 \cdot 20.6^4}{1.3} = 7.1 \cdot 10^5.$$

4) При атмосферном давлении реакция происходит в неравновесных условиях, поэтому принцип Ле Шателье для оценки зависимости выхода от давления применять нельзя.

5) При нагревании до 600°C происходит деалкилирование толуола с образованием бензола (Z).



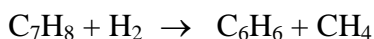
было	5.1	20.6	0	0
прореаг.	y	y	y	y
стало	$5.1-y$	$20.6-y$	y	y

Значение y находим из константы равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_6)p(\text{CH}_4)}{p(\text{C}_7\text{H}_8)p(\text{H}_2)} = \frac{y^2}{(5.1-y)(20.6-y)} = 1.7$$

$y = 4.4$. Степень превращения толуола в бензол: $4.4 / 5.1 = 0.86 = 86 \%$

6) Возьмём 1 моль C_7H_8 и a моль H_2 . По условию, в реакцию вступит 0.95 моль C_7H_8 :



было	1	a	0	0
прореаг.	0.95	0.95	0.95	0.95
стало	0.01	$a-0.95$	0.95	0.95

$$K_p = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_6)p(\text{CH}_4)}{p(\text{C}_7\text{H}_8)p(\text{H}_2)} = \frac{\nu(\text{C}_6\text{H}_6)\nu(\text{CH}_4)}{\nu(\text{C}_7\text{H}_8)\nu(\text{H}_2)} = \frac{0.95^2}{0.05(a-0.95)} = 1.7$$

$a = 11.6$. Искомое соотношение: $\nu(\text{C}_7\text{H}_8) : \nu(\text{H}_2) = 1 : 11.6$.

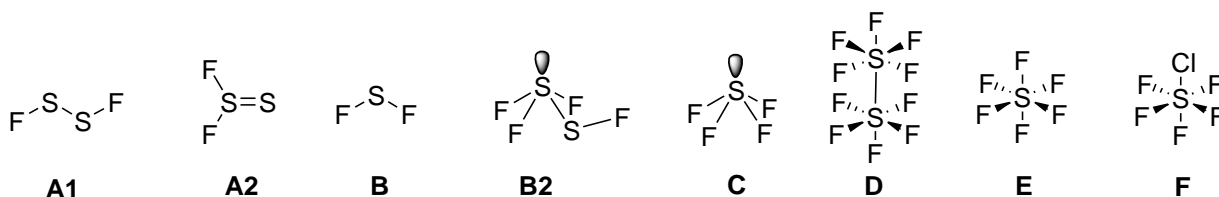
Система оценивания:

- | | |
|--|---------|
| 1) Формула гептана | 1 балл |
| Уравнение с коэффициентами | 1 балл |
| 2) По 2 балла за пункты а) и б) с объяснением | 4 балла |
| 0 баллов за ответы: а) 2 прохода, б) 4 прохода | |
| 0 баллов за правильные ответы без расчётов | |
| 3) Расчёт общего количества вещества по давлению | 1 балл |

Выражение для константы равновесия	1 балл
Расчёт степени конверсии	1,5 балла
Расчёт парциальных давлений 3 вещества по 0,5 балла	1,5 балла
Расчёт константы равновесия	1 балл
4) Любое разумное предположение	1 балл
5) Уравнение реакции	1 балл
Выражение для константы равновесия	1 балл
Расчёт степени превращения с любыми данными из п. 3 (пусть даже неверными)	2 балла
б) Правильный расчёт	3 балла
Итого	20 баллов

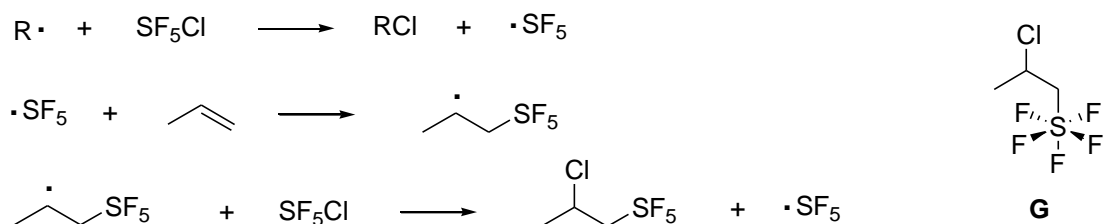
Решение 10-5 (И. В. Трушков)

1) Поскольку доля элемента **Y** растет в ряду **A–E**, можно сделать вывод, что в **A** отношение числа атомов **Y** к числу атомов **X** минимально. Обозначим формулы **A–E** через **XY_n**. Отношение массы **Y** к массе **X** в этих соединениях равно: **A** – 0,59; **B** – 1,19; **C** – 2,38; **D** – 2,97; **E** – 3,56. Отношение количества атомов **Y** в соединениях **B–E** к количеству **Y** в **A** составляют: для **B** $1,19/0,59 = 2$, для **C** – 4, для **D** – 5, для **E** – 6. Отсюда можно сделать вывод, что **A** имеет состав **XY**, **B** – **XY₂**; **C** – **XY₄**, **D** – **XY₅**, **E** – **XY₆**, т. е. **X** – элемент 6 группы, а **Y** – галоген. Рассмотрение возможных вариантов показывает, что **X** – сера, а **Y** – фтор. Поскольку соединения серы с фтором не могут содержать нечетное число атомов галогена, **A** – **S₂F₂**, а **D** – **S₂F₁₀**. Соединение состава **S₂F₂** может иметь строение **FSSF** или **F₂S=S**. Димер **B** имеет состав **S₂F₄**. Соблюдая правила валентности (для серы она может быть равна двум, четырем или шести), можно написать формулу **F₃S–SF** (возможен также вариант **F₂S=SF₂**). Теперь можно написать структурные формулы всех этих соединений (**A1** и **A2** взаимозаменяемы). Реакция **S₂F₁₀** с хлором дает, очевидно, соединение состава **SF₅Cl**. Расчет содержания фтора в этой молекуле подтверждает данный вывод. Теперь мы можем написать структурные формулы всех этих соединений.



2) В молекуле **SF₅Cl** связь **S–Cl** является более слабой, чем связь **S–F**, следовательно именно атом хлора отрывается от **F** первоначально образовавшимся

радикалом. Далее радикал SF_5 присоединяется к пропену с образованием более стабильного вторичного радикала, который отрывает атом хлора от **F** и т. д.



3) Соединение **H** содержит неизвестное количество атомов фтора, причем атомы фтора могут заменить в молекуле уксусной либо атомы водорода, либо атомы кислорода, либо и те, и другие (если мы не знаем, как протекает эта реакция, мы должны рассмотреть все эти варианты). Поскольку **H** содержит 67,9 % фтора, можно рассчитать молекулярную массу **H** при разном числе атомов фтора (n). При $n = 1$, $M_{\text{H}} = 28$, при $n = 2$, $M_{\text{H}} = 56$ и т. д. ($M_{\text{H}} = 28n$). Тогда условию задачи удовлетворяет $n = 3$ и $M_{\text{H}} = 84$, что соответствует формуле CH_3CF_3 . Этот газ, подобно другим фреонам, обладает парниковым эффектом, но содержит только прочные связи $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{F}$ (нет $\text{C}-\text{Cl}$), поэтому не разрушает озоновый слой.

Система оценивания:

1)	8 структурных формул по 2 балла	16 баллов
	Если вместо структурных формул, показывающих геометрию молекулы, приведены молекулярные формулы, ставится 1 балл вместо 2	
2)	Структура продукта	2 балла
3)	Структурная формула H	2 балла
	Итого	20 баллов