

10 КЛАСС

(продолжительность – 4 часа; общее количество баллов 100)

(во всех расчётах атомные массы элементов округлены до целых чисел (кроме $A(\text{Cl})=35.5$ г/моль))

Задача 1

Решение.

1. Из условия задачи следует, что масса железной пластины изменилась вследствие реакции между избытком нитрата серебра и более активным металлом – железом. Уравнение соответствующей реакции следующее:



2. Число молей нитрата серебра в исходном растворе равно:

$$n(\text{AgNO}_3) = (102 \cdot 0.15) / 170 = 0.09 \text{ моль};$$

В реакцию с пластинкой вступило $n(\text{AgNO}_3)_{(\text{избыток})} = x$,

$$1.6 = x \cdot 108 - 0.5x \cdot 56,$$

$$x = 0.02 \text{ моль}.$$

Таким образом, на реакцию с бромидами пошло $0.09 - 0.02 = 0.07$ моль AgNO_3 .

3. Пусть исходная смесь нитратов состояла из y моль LiBr ($M(\text{LiBr})=87$ г/моль) и z моль KBr ($M(\text{KBr})=119$ г/моль). Тогда для массы смеси можем записать: $87y + 119z = 7.53$ г.

С другой стороны, исходя из стехиометрии реакции взаимодействия AgNO_3 с бромидами следует, что $y + z = 0.07$:



4. Решая совместно уравнения из пп. 3, находим, что $y=0.025$ моль, а $z=0.045$ моль. Следовательно, исходная смесь состояла из 0.025 моль LiBr и 0.045 моль KBr .

Таким образом, получаем отношение $n(\text{Li})/n(\text{Br})=0.025/0.07=0.357$ или как 5:14.

Ответ: $n(\text{Li})/n(\text{Br})=0.357$ или 5:14.

Разбалловка: (13 баллов)

За определение избытка AgNO_3 – 2 балла;

За реакцию железа с AgNO_3 – 1 балл;

За уравнения реакций AgNO_3 бромидами (за каждое уравнение по 0.5 балла) – 1 балл;

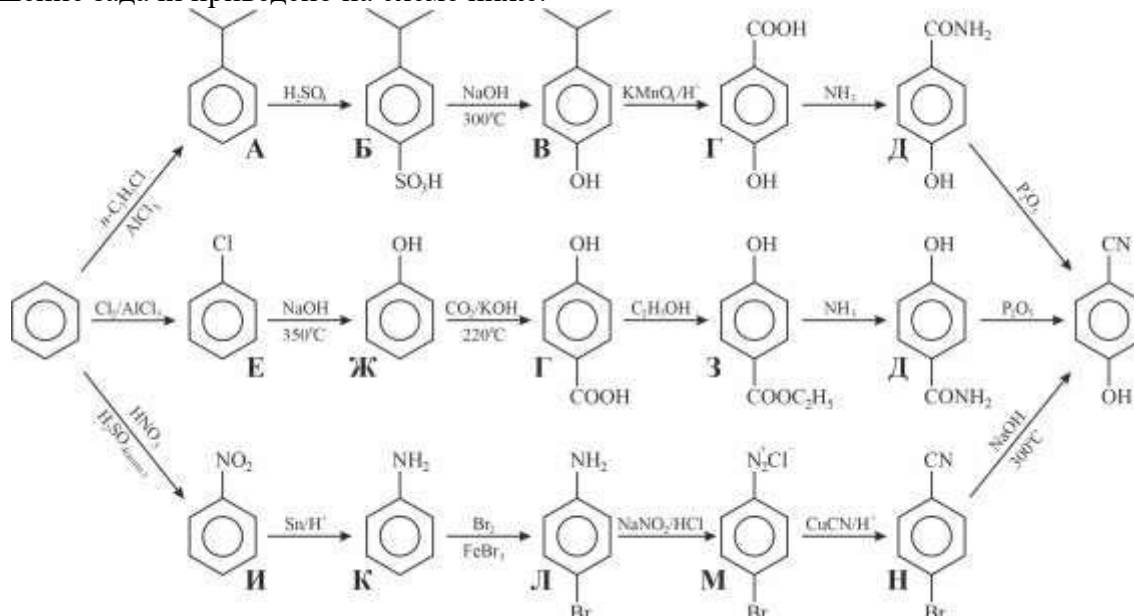
За составление системы уравнений и определение числа молей бромидов в смеси – 7 баллов;

За определение соотношения $n(\text{Li})/n(\text{Br})$ – 2 балла.

Задача 2

Решение.

Решение задачи приведено на схеме ниже:



Соединение **Ж** – пара-бромфенилдиазония хлорид.

Разбалловка: (18 баллов)

За определение структуры веществ **А-Н** (по 0.5 балла за соединение) – 6.5 баллов;

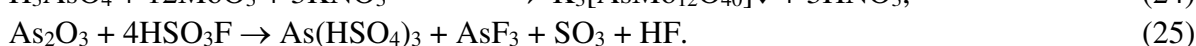
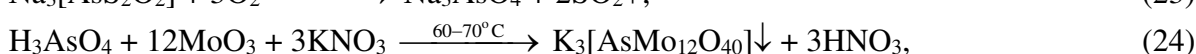
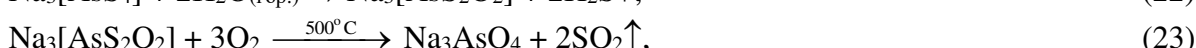
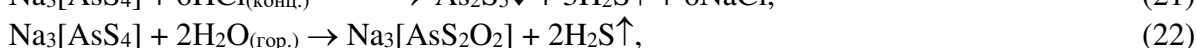
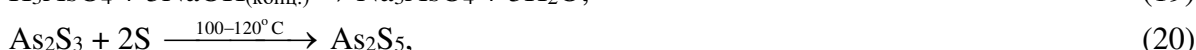
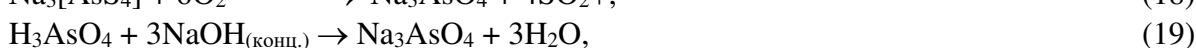
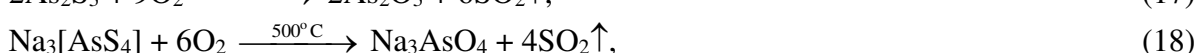
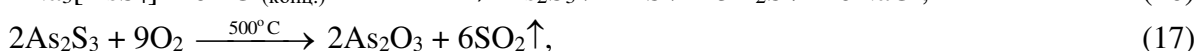
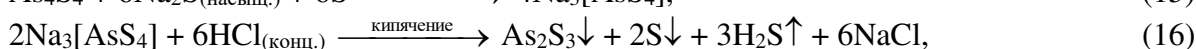
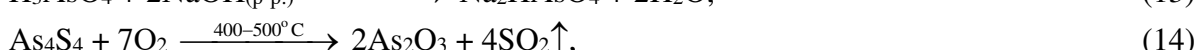
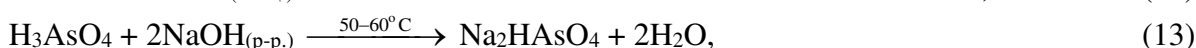
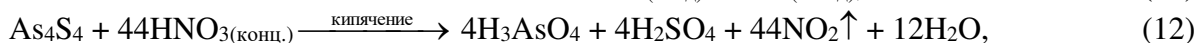
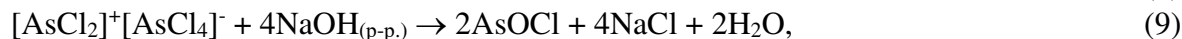
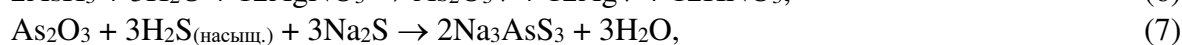
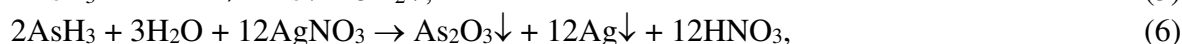
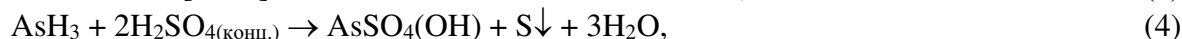
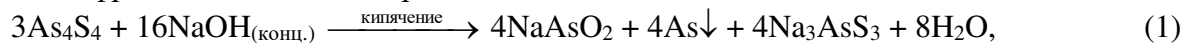
За зашифрованные уравнения реакций (1 балл за реакцию) – 11 баллов;

За название соединения **Ж** – 0.5 балла.

Задача 3

Решение.

Реакции, зашифрованные на схеме, приведены ниже:



Ответ: **Х** - As; **А** - As₄S₄; **Б** - NaAsO₂; **В** - As; **Г** - Na₃AsS₃; **Д** - AsCl₃; **Е** - AsH₃; **Ж** - AsSO₄(OH); **З** - As₂O₃; **И** - [AsCl₂]⁺[AsCl₄]⁻; **К** - AsOCl; **Л** - Na₂HAsO₄; **М** - H₃AsO₄; **Н** - Na₃[AsS₄]; **О** - As₂S₃; **П** - Na₃AsO₄; **Р** - As₂S₅; **С** - Na₃[AsS₂O₂]; **Т** - K₃[AsMo₁₂O₄₀]; **У** - As(HSO₄)₃.

Разбалловка: (24 баллов)

За определение элемента **Х** – 1 балла;

За определение веществ **А-У** (по 0.5 балла за каждое вещество) – 9.5 баллов;

За реакции 1-25 (по 0.5 балла за реакцию) – 12.5 баллов;

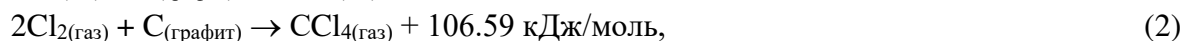
За строение вещества **И** – 0.5 балла;

За отнесение веществ **Ж** и **У** к классу солей (кислых и основных) – 0.5 балла.

Задача 4

Решение.

1. Используя данные условия задачи, составим несколько термодимических уравнений (с учётом знаков тепловых эффектов реакций):



2. Определим среднюю энергию связи C-H. Очевидно, что величина $Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4)$ равна:

$$Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4) = -2E(\text{H-H}) - E_{\text{атом}}(\text{C}_{\text{графит}}) + 4E(\text{C-H});$$

$$E(\text{C-H}) = (Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4) + 2E(\text{H-H}) + E_{\text{атом}}(\text{C}_{\text{графит}}))/4 = 413.2 \text{ кДж/моль}.$$

3. Определим среднюю энергию связи C-Cl. Очевидно, что величина $Q_{\text{обр}}(\text{CCl}_4)$ равна:

$$Q_{\text{обр}}(\text{CCl}_4) = -2E(\text{Cl-Cl}) - E_{\text{атом}}(\text{C}_{\text{графит}}) + 4E(\text{C-Cl});$$

$$E(\text{C-Cl}) = (Q_{\text{обр}}(\text{CCl}_4) + 2E(\text{Cl-Cl}) + E_{\text{атом}}(\text{C}_{\text{графит}}))/4 = 324.5 \text{ кДж/моль}.$$

4. Определим теплоту образования CH_3Cl . Составим выражение для нахождения $Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{Cl})$:



$$Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{Cl}) = -1.5E(\text{H-H}) - 0.5E(\text{Cl-Cl}) - E_{\text{атом}}(\text{C}_{\text{графит}}) + 3E(\text{C-H}) + E(\text{C-Cl}) =$$

$$= -1.5 \cdot 431.63 - 0.5 \cdot 238.26 - 714.78 + 3 \cdot 413.2 + 324.5 = 82.745 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $E(\text{C-H}) = 413.2 \text{ кДж/моль}$; $E(\text{C-Cl}) = 324.5 \text{ кДж/моль}$, $Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{Cl}) = 82.745 \text{ кДж/моль}$.

Разбалловка: (15 баллов)

За расчёт энергии связи C-H – 5 баллов;

За расчёт энергии связи C-Cl – 5 баллов;

За определение теплоты образования CH_3Cl – 5 баллов.

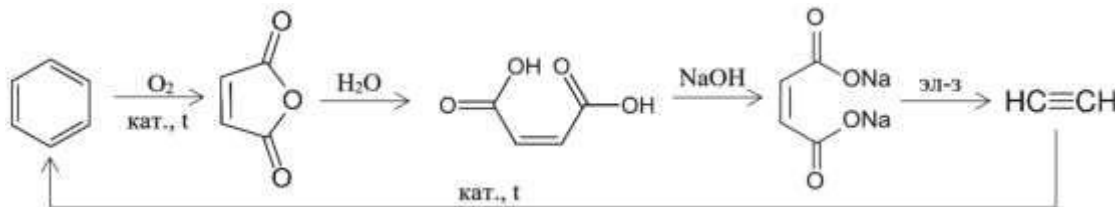
Задание 5

Решение.

1. Внимательно изучим цепочку превращений и обратим внимание на вещество в вершине пятиугольника под цифрой **6**. Оно образуется из вещества под цифрой **2** при использовании комплекса, полученного из тетракарбонила никеля и трифенилфосфина. Далее вещество с шифром **6** окисляется кислородом при нагревании в присутствии катализатора V_2O_5 . Нетрудно предположить, что речь идёт о бензоле.

Бензол каталитически окисляется с образованием малеинового ангидрида, который, как и все типичные ангидриды, превращается в соответствующую кислоту при гидролизе. По реакции с избытком раствора NaOH получают *малеат натрия*, при электролизе раствора которого можно получить ацетилен (аналог реакции *Кольбе*). Тримеризация ацетилена в присутствии комплекса, полученного из тетракарбонила никеля и трифенилфосфина – один из способов получения бензола, причём с высоким выходом (реакция *Penne*):

схема 1

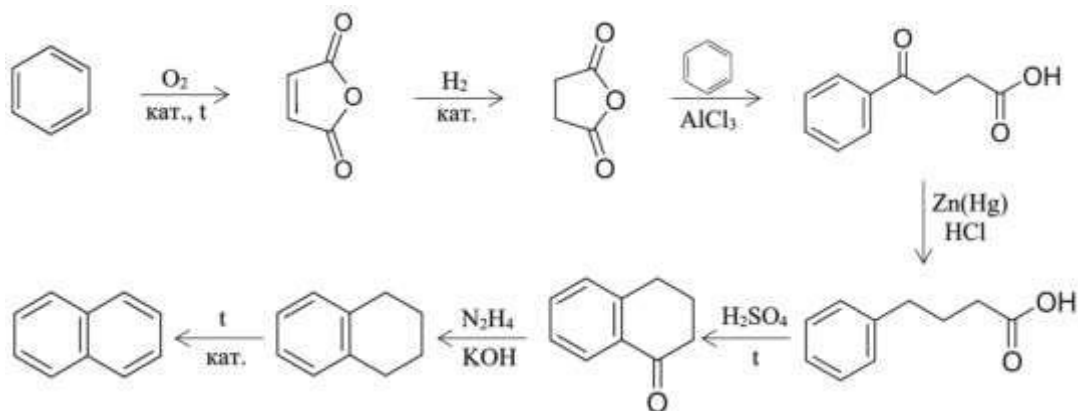


Отсюда нетрудно догадаться, что цифрами обозначается **количество атомов углерода в структуре вещества**. Это знание поможет нам в дальнейшем решении задачи и определении структурных формул.

Начальным веществом в верхней правой цепочке будет являться бензол, который также будет каталитически окисляться до малеинового ангидрида. Далее полученный ангидрид гидрируется в присутствии катализатора *Уилкинсона* и образуется янтарный ангидрид. Данный катализатор необходим для более селективного гидрирования двойной связи в присутствии

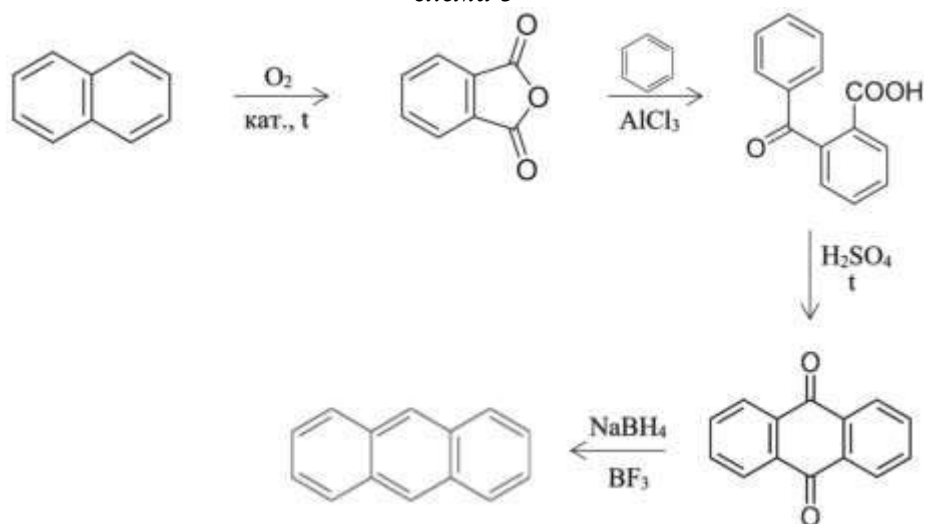
карбонильных групп. Полученный янтарный ангидрид ацилирует бензол по *Фриделю-Крафтсу* с образованием кетокислоты. Далее продукт восстанавливается по *Клемменсену*, что приводит к удалению карбонильной группы. При взаимодействии с серной кислотой происходит циклизация, после чего полученную кетогруппу вновь восстанавливают (реакция *Кижнера-Вольфа*). На последней стадии протекает дегидрирование и образуется нафталин:

схема 2

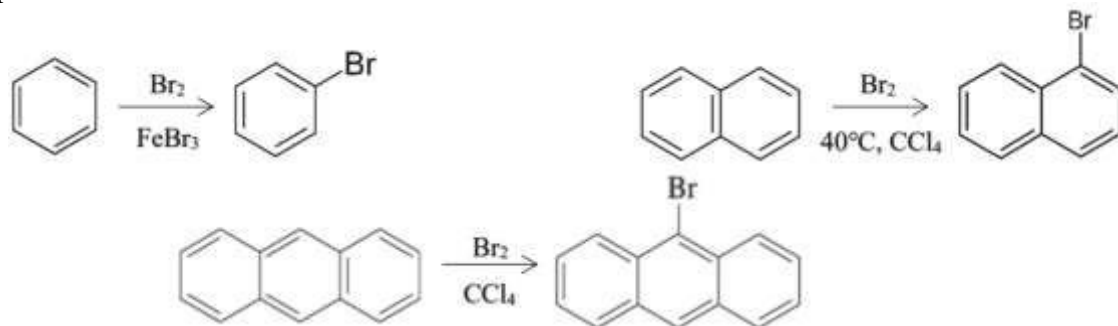


Нафталин также способен каталитически окисляться кислородом, при этом образуется фталевый ангидрид, который ацилирует бензол, после чего под действием серной кислоты вновь происходит циклизация. Полученный антрахинон легко перевести в антрацен действием NaBH_4 :

схема 3



2. Веществами **6**, **10** и **14** являются бензол, нафталин и антрацен соответственно. Бензол бромруется в присутствии кислот Льюиса до бромбензола, продуктом взаимодействия нафталина с бромом обычно является 1-бромнафталин (при 40°C , CCl_4), а из антрацена можно получить 9-бромантрацен:



3. Рон Уизли утверждал, что все соединения под номерами **6**, **8** и **4** подчиняются правилу Хюккеля. Это значит, что количество их электронов в π -системе должно отвечать формуле $4n + 2$, где n – целое неотрицательное число. Как видим, Рон Уизли ошибся, ведь не все соединения

удовлетворяют этому правилу (например, янтарный ангидрид содержит 4π-электрона, поэтому он не подходит).

Разбалловка: (15 баллов)

За определение бензола, ацетилена, малеинового ангидрида и нафталина (по 0.5 балла за вещество) – 2 балла;

За определение остальных веществ (9 веществ) (по 1 баллу за вещество) – 9 баллов;

За реакции бромирования бензола, нафталина и антрацена (по 1 баллу за реакцию) – 3 балла;

За вывод об ошибке Рона Уизли – 1 балл.

Задача 6

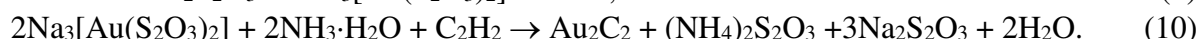
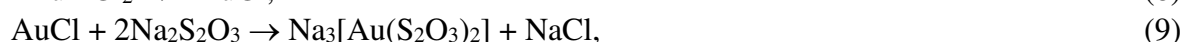
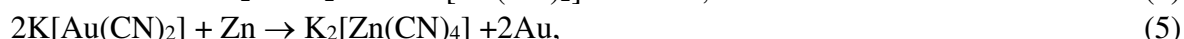
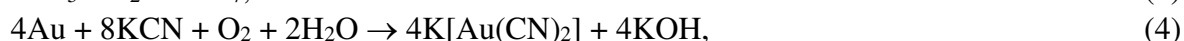
Решение:

1. Известны 7 металлов древности: Ag, Au, Cu, Fe, Hg, Pb, Sn. Выделим те из них, которые подходят под описанное применение в промышленности. Однозначно под описанные условия подходит золото. Значит **А** – Au.

2. Исходя из цепочки превращений, нетрудно видеть, что **Б**, **В** и **Г** – фториды. Тогда можно определить **В** расчетом по уравнению: $0.6747 = 197 / (197 + 19 \cdot n(\text{F}))$, $n(\text{F}) = 3$. Значит, **В** – AuF₃.

3. Анализ значений молекулярных масс и условий протекания реакций позволяет установить состав соединений **Б**, **Г**-**К**: **Б** – AuF₃; **Г** – AuF₇; **Д** – K[Au(CN)₂]; **Е** – AuCl₃; **Ж** – AuI; **З** – AuCl; **И** – Na₃[Au(S₂O₃)₂]; **К** – Au₂C₂.

4. Уравнения реакций, указанных в условии задачи, приведены ниже:



Ответ: **А** – Au; **Б** – AuF₃; **В** – AuF₅; **Г** – AuF₇; **Д** – K[Au(CN)₂]; **Е** – AuCl₃; **Ж** – AuI; **З** – AuCl; **И** – Na₃[Au(S₂O₃)₂]; **К** – Au₂C₂.

Разбалловка: (15 баллов)

За определение элемента **А** – 1 балл;

За определение веществ **Б**, **В**, **Г**, **Е**, **Ж**, **З** (по 0.5 балла за вещество) – 3 балла;

За определение веществ **Д**, **И**, **К** (по 2 балла за вещество) – 6 балла;

За уравнения реакций 1-10 (по 0.5 балла за уравнение) – 5 баллов.