

11 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. Исходя из состава «нитрофоски» можно сделать вывод, что в состав 100 кг этого удобрения входит x моль CaHPO_4 , x моль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $3x$ моль NH_4Cl и $3x$ моль KNO_3 . С помощью молекулярных масс компонентов запишем:

$$\begin{aligned} m(\text{«нитрофоска»}) &= x \cdot M(\text{CaHPO}_4) + x \cdot M(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + 3x \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) + 3x \cdot M(\text{KNO}_3); \\ 100000 &= x \cdot 136 + x \cdot 115 + 3x \cdot 53.5 + 3x \cdot 101; \\ 714 \cdot x &= 100000; \quad x = 140 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, 100 кг «нитрофоски» содержат 140 моль CaHPO_4 , 140 моль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 420 моль NH_4Cl и 420 моль KNO_3 . Это соответствует 210 моль K_2O , 140 моль P_2O_5 и 980 моль «общего азота».

2. Определим массовую долю K_2O , P_2O_5 «общего азота»:

$$\omega(\text{K}_2\text{O}) = m(\text{K}_2\text{O}) \cdot 100\% / m(\text{«нитрофоска»}) = (210 \cdot 94) \cdot 100\% / 100000 = 19.74\%;$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = m(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 100\% / m(\text{«нитрофоска»}) = (140 \cdot 142) \cdot 100\% / 100000 = 19.88\%;$$

$$\omega(\text{«общий азот»}) = m(\text{«общий азот»}) \cdot 100\% / m(\text{«нитрофоска»}) = (980 \cdot 14) \cdot 100\% / 100000 = 13.72\%.$$

3. Определим количество апатита, необходимого для получения 140 моль P_2O_5 или 280 моль «общего фосфора», содержащегося в 100 кг «нитрофоски».

Молекулярная масса $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$ равна 503 г/моль содержит 93 г «общего фосфора», тогда y г $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$ содержит 8680 г (280 моль $\cdot 31$ г/моль) «общего фосфора». Отсюда, масса $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$, соответствующая 280 моль «общего фосфора» или 140 моль P_2O_5 равна:

$$m(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}) = 46946.67 \text{ г.}$$

С учётом примесей и технологических потерь, масса технического апатита равна:

$$m(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5})_{\text{техн.}} = 46946.67 \text{ г.} / (0.75 \cdot 0.88) = 71131.31 \text{ г или } 71.13 \text{ кг.}$$

Ответ: $\omega(\text{K}_2\text{O}) = 19.74\%$; $\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 19.88\%$; $\omega(\text{«общий азот»}) = 13.72\%$;
 $m(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}(\text{OH})_{0.5})_{\text{техн.}} = 71.13 \text{ кг.}$

Разбалловка: (15 баллов)

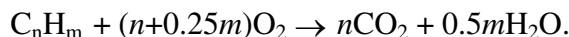
За определение массовых долей K_2O , P_2O_5 и «общего азота» (3 балла за каждый расчёт) – 9 баллов;

За определение массы апатита с учётом примесей и потерь – 6 баллов.

Задание 2

Решение.

1. Вещество **X**, по условию, представляет собой из себя соединение углерода и водорода (т.е. **X** – углеводород (C_nH_m)). Тогда уравнение его сгорания в общем виде можно представить следующим образом:



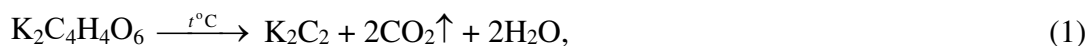
Из условия следует, что для сгорания 1 объёма **X** необходимо 2.5 объёма кислорода, отсюда следует:

$$(n + 0.25m) = 2.5$$

Вещество **X** – газ, поэтому число атомов углерода в нём скорее всего не превышает четырёх. Значения n и m должны быть целыми и не должны быть отрицательными, поэтому n может принимать единственные два значения – 1 или 2. Вариант CH_6 не подходит, в то время, как C_2H_2 подходит под условие задачи. Соединение **Y** также является газообразным, но содержит вдвое больше водорода, отсюда **Y** – C_2H_4 . Итак: **X** – C_2H_2 (этин, ацетилен), **Y** – C_2H_4 (этен, этилен).

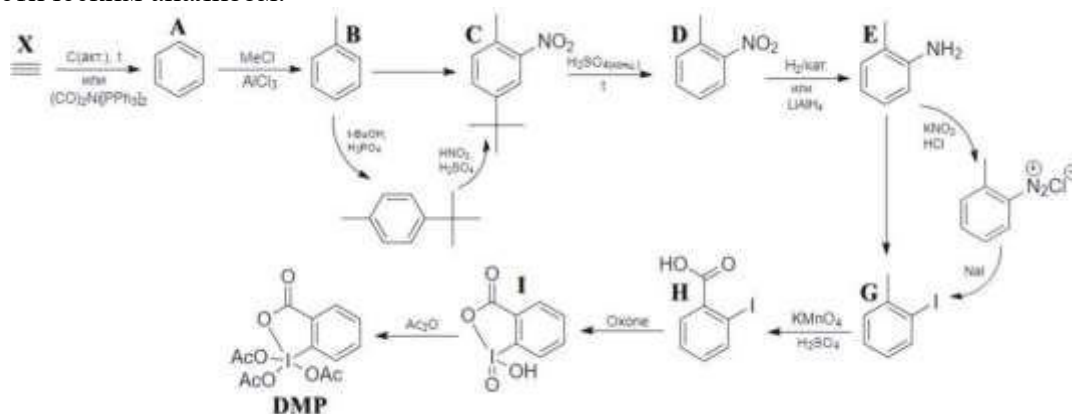
2. Как известно, винной кислотой является 2,3-дигидроксипентандиовая кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). Поскольку она двухосновна, то способна образовывать двух- и однозамещённые соли. Используя массовое содержание калия, получим точный состав винного камня – $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat калия).

При его прокаливании получают вещество чёрного цвета, которое при гидролизе даёт ацетилен, что очень свойственно ацетиленидам. Есть все основания полагать, что этим веществом является ацетиленид калия - K_2C_2 . Ниже приведены уравнения соответствующих *реакций 1-4*:



3. Проанализируем схему синтеза и заметим, что превращение **A**→**B** скорее всего представляет собой алкилирование по *Фриделю-Крафтсу*, поэтому под **B** скорее всего зашифровано ароматическое соединение. Наиболее логичный и простой вариант превращения $3X \rightarrow A$ - тримеризация ацетилена и образование бензола. Для этой цели необходимо либо использование активированного угля и нагревание ($\approx 600^\circ C$), либо использование карбонильных комплексов никеля, например $(CO)_2Ni[P(C_6H_5)_3]_2$, что позволяет значительно снизить температуру реакции ($\approx 70^\circ C$). Далее полученный толуол **B** вновь алкилируется *трет*-бутиловым спиртом в более стерически-доступное *пара*-положение, после чего протекает нитрование в *орто*-положение по отношению к метильной группе и образуется **C**. На следующей стадии происходит снятие *трет*-бутильной защиты, с помощью которой удалось получить *орто*-нитротолуол (вещество **D**) с высоким выходом.

Определить условия протекания реакции **D**→**E** можно, воспользовавшись ретросинтетическим анализом.



Можно увидеть, что на следующей стадии происходит реакция диазотирования под действием KNO_2/HCl при температуре порядка $0^\circ C$, что очень характерно для ароматических аминов, поэтому соединением **E** вероятно является *орто*-толуидин, получить который можно восстановлением *орто*-нитротолуола любыми подходящими восстановителями (H_2 , $LiAlH_4$, $(NH_4)_2S$ и т.д.). Промежуточным веществом будет являться хлорид диазония, который взаимодействует с иодидом натрия и образуется *орто*-иодтолуол (вещество **G**). Жёсткое окисление перманганатом калия в кислой среде даёт *орто*-иодбензойную кислоту **H**. С помощью такого реагента, как *оксон*, можно превратить *орто*-иодбензойную кислоту в 2-иодоксибензойную (также известную, как **IBX**) под буквой **I**. На последней стадии действуют уксусным ангидридом, что и приводит нас к конечной структуре и образованию периодинана *Десса-Мартина* (DMP).

Реактив DMP часто используют для окисления спиртов в карбонильные соединения, например:



Разбалловка: (15 баллов)

За определение и название веществ **X** и **Y** (по 1.5 балла за соединение) – 3 балла;

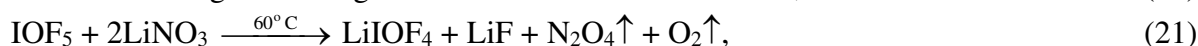
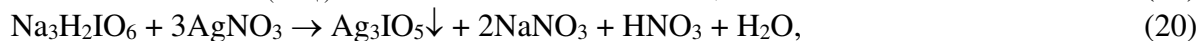
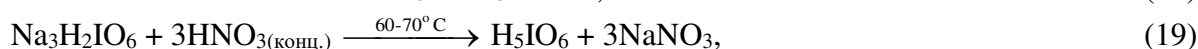
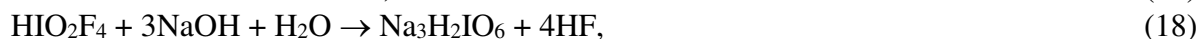
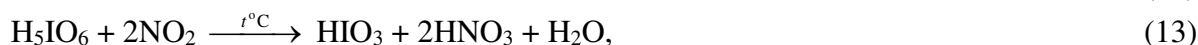
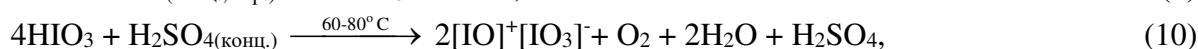
За уравнения реакций 1-4 (по 0.5 балла за реакцию) – 2 балла;

За определение веществ **A-I** (по 1 баллу за вещество) – 8 баллов;

За условие реакций $X \rightarrow A$ и $D \rightarrow E$ (по 0.5 балла за реакцию) – 1 балл;
За пример реакции окисления с участием DMP – 1 балл.

Задача 3

Решение.



Ответ: А - I_2 ; Б - IF_7 ; В - IF_5 ; Г - IF_3 ; Д - $[IF_6]^+[AsF_6]^-$; Е - $K[IF_6]$; Ж - $[I_3]^+[AsF_6]^-$; З - H_5IO_6 ; И - HIO_3 ; К - HIO ; Л - $[IO_2]^+[IO_4]^-$; М - $[IO]^[IO_3]^-$; Н - IOF_5 ; О - HIO_2F_4 ; П - $Na_3H_2IO_6$; Р - Ag_3IO_5 ; С - $LiIOF_4$.

Разбалловка: (25 балла)

За определение химического элемента X – 4 балла;

За определение веществ А-С (по 0.5 балла за каждое) – 8.5 баллов;

За уравнения реакций 1-23 (по 0.5 балла за каждое уравнение) – 11.5 баллов;

За строение вещества Ж – 0.5 балла;

За отнесение веществ Л и М к классу оксидов – 0.5 балла.

Задача 4

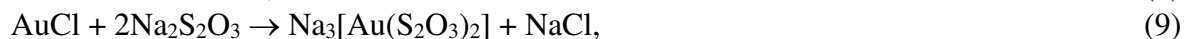
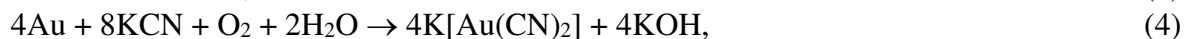
Решение:

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: $0.6747 = 197 / (197 + 19 \cdot n(F))$, $n(F) = 3$. Значит, В - AuF_5 .

3. Анализ значений молекулярных масс и условий протекания реакций позволяет установить состав соединений Б, Г-К: Б - AuF_3 ; Г - AuF_7 ; Д - $K[Au(CN)_2]$; Е - $AuCl_3$; Ж - AuI ; З - $AuCl$; И - $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$; К - Au_2C_2 .

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;

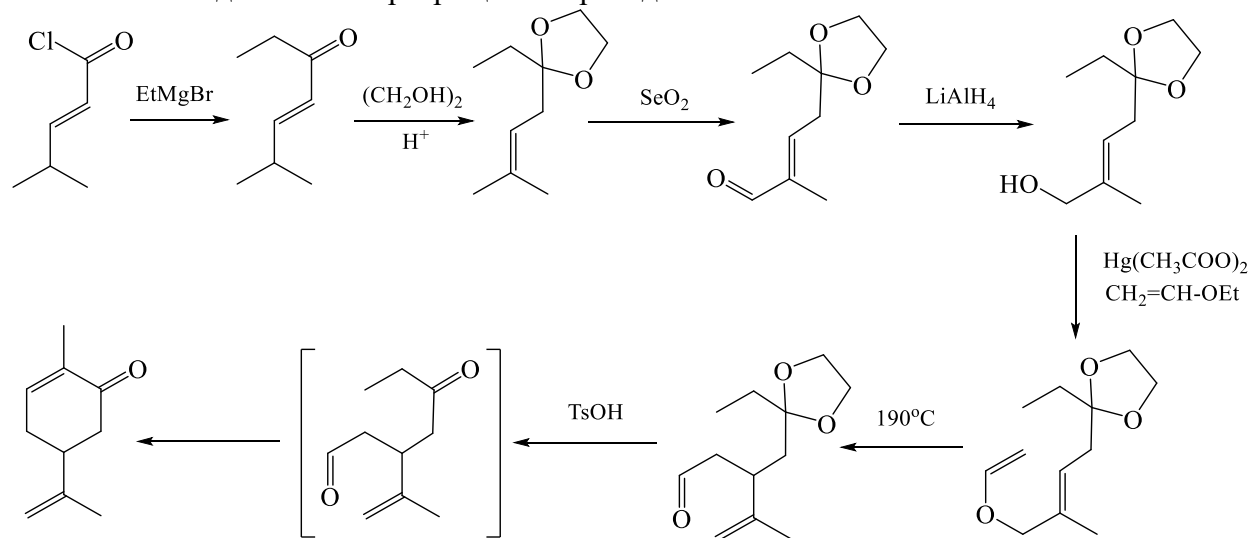
За определение веществ Б, В, Г, Е, Ж, З (по 0.5 балла за вещество) - 3 балла;

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.

Задача 5

Описанная в задаче схема превращений приведена ниже:



Соединение X – карвон (п-мента-6,8(9)-диен-2-он).

Разбалловка: (15 баллов)

За установление структуры соединений А-Х (по 1.5 балла за структуру) – 10.5 баллов;

За название монотерпена X - карвона – 0.5 балла;

За указание функции реагентов (по 0.5 балла) – 2.5 балла;

За указание числа молей брома и бромоводорода, которые могут реагировать с X – 1.5 балла.

Задача 6

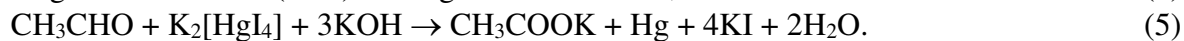
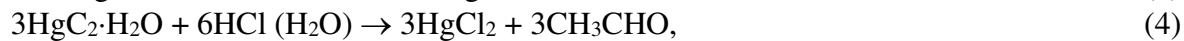
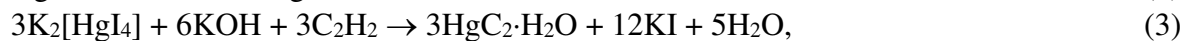
Решение.

1. Вещества, перечисленные в условии задачи приведены в таблице:

А	Б	В	Г	Д	ЗЕ·Н ₂ О	Ж	З	И
Cl ₂	Hg	HgCl ₂	K ₂ [HgI ₄]	C ₂ H ₂	3HgC ₂ ·H ₂ O	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH

2. Уравнения описанных реакций приведены ниже:





Ответ: А – Cl_2 ; Б – Hg ; В – HgCl_2 ; Г – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; Д – C_2H_2 ; ЗЕ· H_2O – $3\text{HgC}_2\text{H}_2\text{O}$; Ж – CH_3CHO ; З – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; И – CH_3COOH .

Разбалловка: (15 баллов)

За расшифровку вещества ЗЕ· H_2O – 2 балла;

За расшифровку других веществ (по 1 баллу за вещество) – 8 баллов;

За уравнения реакции 1-5 (по 1 баллу за каждое уравнение) – 5 баллов.