

11 класс

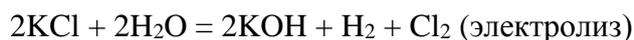
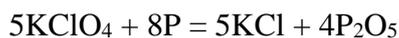
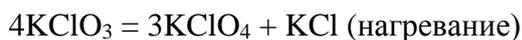
Максимальный балл: $10 \times 5 = 50$ баллов. Автор заданий: Корнатов А.Н..

1. Решение:

Выясним, из какой соли получается газ **A**, для этого рассчитаем $\omega(\text{Na})$: $\omega(\text{Na}) = 19,66 \times 100 / 50 = 39,32\%$, – откуда высчитаем молекулярную массу данного соединения: $M_r(\text{соли}) = 23 / 0,3932 = 58,5$, – и, соответственно, по оставшейся массе (35,5) понятно, что эта соль – хлорид натрия, а элемент **X** – хлор. Значит, газ **A** – это хлор:



Напишем возможные реакции, которые могли бы быть засекречены в цепочке превращений:

**Критерии оценивания:**

1) 4 реакции, каждая по 2 балла (если выражена сущность методом полуреакций) $2 \times 4 = 8 \text{ б.}$

Если реакция уравнена верно, но не выражена сущность методом полуреакций, то ставится 1,5 балла

Если реакция уравнена неверно, то ставится 1 балл

2.1) 1 балл за правильно проведенный расчет элемента **X** $1 \times 1 = 1 \text{ б.}$

2.2) 1 балл за правильную реакцию электролиза $1 \times 1 = 1 \text{ б.}$

Если реакция уравнена неверно, то ставится 0,5 балла

ИТОГО:

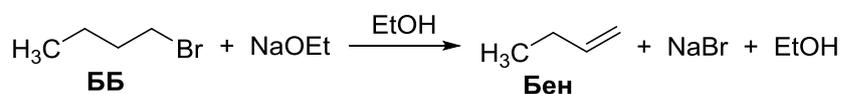
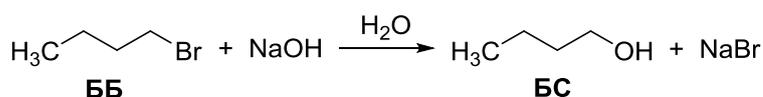
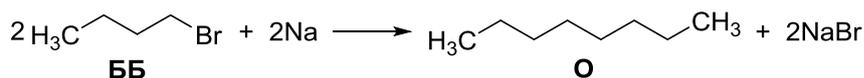
10 баллов

2. Решение:

Установим, какой же галогенид натрия является вторым продуктом реакции:

$\omega(\text{Na}) = 100 - \omega(\text{X}) = 22,33\%$; $M_r(\text{NaX}) = 23 / 0,2233 = 103$, – откуда $M_r(\text{X}) = 80$ и это бром. Соответственно вещество **ББ** – это бромалкан.

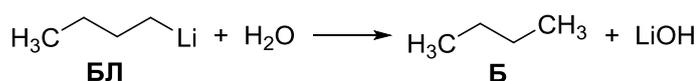
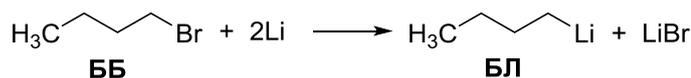
При обработке галогеналкана щелочью должен получаться спирт, тогда **БС** – это спирт (общая формула предельных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$). Отсюда установим n , зная массовую долю кислорода в **БС**: $M_r(\text{БС}) = 16/0,2162 = 74$; $12n + 1 \times (2n+1) + 17 = 74$, – решая это уравнение, находим, что $n = 4$ и **БС** – это бутиловый спирт, значит **ББ** – это бутилбромид. Так как при обработке **ББ** натрием получается линейный углеводород **О** (октан), то **ББ** является *n*-бутилбромидом (1-бромбутан). Напишем упомянутые реакции:



Так как в реакции **ББ** с двумя эквивалентами лития образуется LiBr , то **БЛ** состоит из лития, углерода и водорода, значит можно рассчитать массовую долю водорода в **БЛ**:

$\omega(\text{H}) = 100 - 75 - 10,938 = 14,062\%$, – откуда узнаем соотношение всех элементов в данном соединении: $n(\text{Li}):n(\text{C}):n(\text{H}) = [\omega(\text{Li}) / M_r(\text{Li})]:[\omega(\text{C}) / M_r(\text{C})]:[\omega(\text{H}) / M_r(\text{H})] = 1:4:9$.

Итак, **БЛ** имеет состав $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Это вещество отличается от исходного **ББ**, имеющего состав $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, лишь на атом брома (который заменили на атом лития), соответственно, логично предположить, что **БЛ** – это *n*-бутиллитий.



Критерии оценивания:

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1) Определение веществ NaX , ББ , О , БС , Бен | $1 \times 5 = 5 \text{ б.}$ |
| 2) Приведен правильный расчет состава веществ NaX и БС | $1 \times 2 = 2 \text{ б.}$ |
| 3) Написаны правильные реакции образования БЛ и Б | $1,5 \times 2 = 3 \text{ б.}$ |

Если реакция уравнена неверно, то ставится половина балла

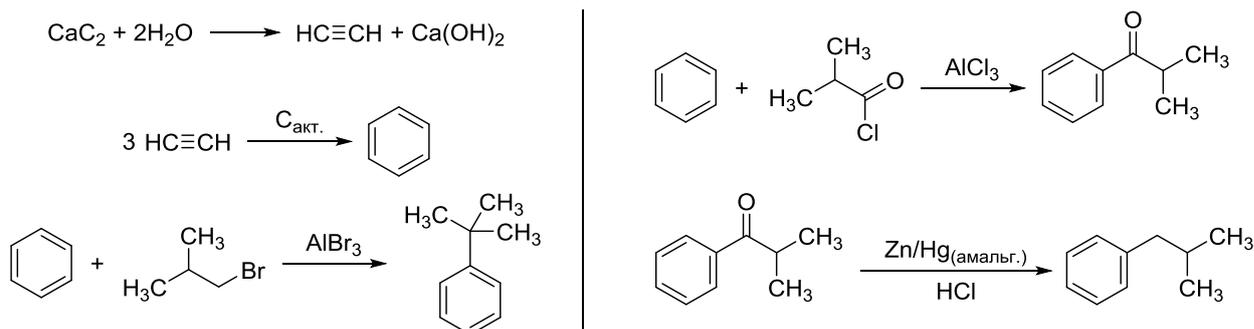
ИТОГО:

10 баллов

3. Решение:

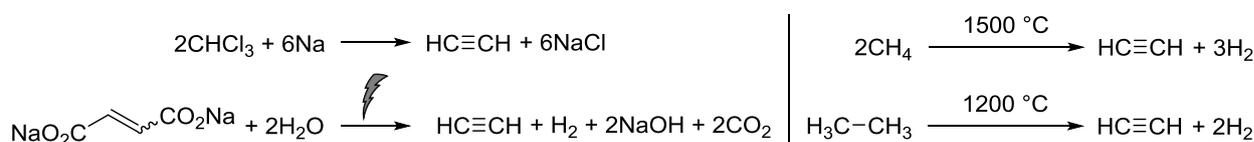
1) Узнаем состав соединения **A** с учетом того, что, как и **B**, так и **A** содержат углерод (т.к. на второй стадии образуется бензол), а также того, что **A** – бинарное соединение: $M_r(\mathbf{A}) = 40/0,625 = 64$, – то есть масса отличного от кальция элемента составляет: $64 - 40 = 24$, – что соответствует 2 атомам углерода, и значит вещество **A** – CaC_2 . Отсюда ясно, что **B** – ацетилен.

Упомянутые реакции:

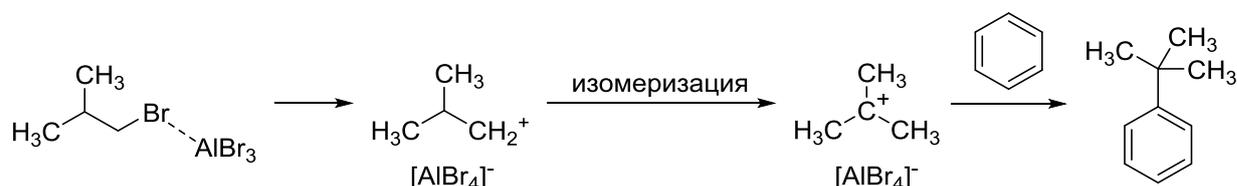


2) Для процесса тримеризации ацетилена нужен катализатор, например, активированный уголь или $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$.

Существует масса других способов получения ацетилена. Примеры:



3) Соединения **C** и **E** не являются одним и тем же веществом, так как при алкилировании бензола изобутилбромидом (1-бром-2-метилпропаном) в присутствии AlBr_3 происходит изомеризация атакующей частицы вследствие большей стабильности третичного карбокатиона по сравнению с первичным. Это можно представить схемой:

**Критерии оценивания:**

1) 5 реакций каждая по 1,5 балла

$$1,5 \times 5 = 7,5 \text{ б.}$$

При наличии правильного вещества в решении без реакции

по 0,5 балла за каждое вещество

2) 0,5 балла за другой способ получения ацетилена

$$0,5 \times 2 = 1 \text{ б.}$$

Максимум 2 способа, засчитываются иные правильные способы

3) 1,5 балла за пояснение различия продуктов 1,5 × 1 = 1,5 б.

Пояснение о большей стабильности третичного карбокатиона без схемы считается полным; пояснение схемой с указанием стадии изомеризации (но без рассуждения о стабильности катиона) также засчитывается

ИТОГО: 10 баллов

4. Решение:¹

1) Для простоты расчета поделим обе части термохимического уравнения на 2:



По следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ. Причем теплота образования простых веществ принята равной нулю. На этом основании составляем выражение:

$$Q_{\text{реакции}} = Q(\text{CuO})_{\text{обр}} + 2Q(\text{NO}_2)_{\text{обр}} - Q[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_{\text{обр}}, \text{ — отсюда получаем:}$$

$Q(\text{CuO})_{\text{обр}} = Q_{\text{реакции}} - 2Q(\text{NO}_2)_{\text{обр}} + Q[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_{\text{обр}}$, — подставляем в это выражение известные теплоты образования и находим теплоту образования оксида меди:

$$Q(\text{CuO})_{\text{обр}} = -306,8 - 2 \times (-33,8) + 394,3 = 155,1 \text{ кДж.}$$

2) Исходя из термохимического уравнения, а также из данных о тепловом эффекте, рассчитаем количества веществ, прореагировавших и выделившихся в реакции:



$$0,4 \text{ моль} \quad 0,4 \text{ моль} \quad 0,8 \text{ моль} \quad 0,2 \text{ моль} \quad - 122,72 \text{ кДж}$$

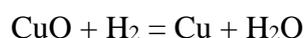
Суммарное количество вещества всех газов, выделившихся в реакции: $n(\text{газов}) = n(\text{NO}_2) + n(\text{O}_2) = 1 \text{ моль}$, — тогда объем всех выделившихся газов при н.у.:

$$V(\text{газов}) = 1 \times 22,4 = 22,4 \text{ л.}$$

Рассчитаем количество израсходованного на реакцию нитрата меди:

$$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,4 \times 184 = 73,6 \text{ г.}$$

3) Реакция восстановления оксида меди:



$n(\text{H}_2) = n(\text{CuO}) = 0,4 \text{ моль}$, — откуда объем необходимого водорода:

¹ Идея для задачи, а также термохимические данные взяты из задачи отборочного этапа «Санкт-Петербургской Олимпиады Школьников по Химии» 2012 года (<http://chemspb.3dn.ru/>).

$$V(\text{H}_2) = 0,4 \times 22,4 = 8,96 \text{ л.}$$

Критерии оценивания:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1) 4 балла за расчет теплоты образования CuO^* | $4 \times 1 = 4 \text{ б.}$ |
| 2) По 2 балла за правильный расчет $V(\text{газов})$ и $m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]^*$ | $2 \times 2 = 4 \text{ б.}$ |
| 3) 2 балла за верный расчет $V(\text{H}_2)^*$ | $2 \times 1 = 2 \text{ б.}$ |

* При условии того, что выражения для расчетов верные, но допущена арифметическая ошибка, за каждый пункт ставится половина баллов

ИТОГО:

10 баллов

5. Решение:

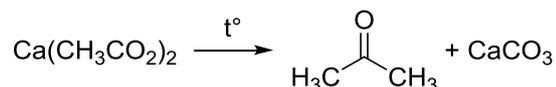
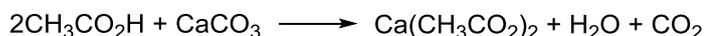
1) Установим молекулярную массу газа **С**: $M_r(\text{С}) = 16 \times 2,75 = 44$, – под эту массу подходят CO_2 , N_2O и C_3H_8 . Пропан при обработке соли кислотой выделяться не может. Так как после разложения безводной соли **Д** органической кислоты опять образовалась соль **В** (из которой получился газ **С**), есть основания полагать, что это CO_2 . По той же причине можно предположить, что исходная кальциевая соль **В** – CaCO_3 . На основе данного предположения попробуем определить одноосновную кислоту **А**. Для этого запишем реакцию в общем виде:



Тогда, зная конечную массу **Д** и объем израсходованной **А**, составим уравнение:

$$[28,6 \times 1,05 / (M_r(\text{R}) + 45)] / 2 = 39,54 / [40 + 2 \times (M_r(\text{R}) + 44)]$$

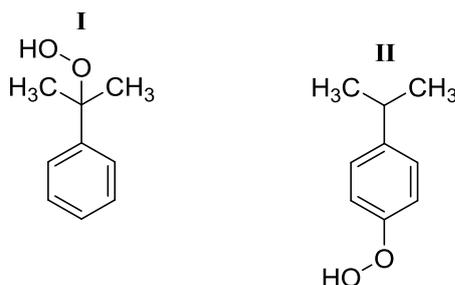
Решая его, имеем: $M_r(\text{R}) = 15$, что соответствует метильной группе, а значит **А** – уксусная кислота, а **Х** – ацетон. Напишем обе упомянутые реакции:



2) Вычислим массу получаемого ацетона. Так как выход первой стадии количественный, то получим количество вещества ацетата кальция: $n[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] = 39,54 / 158 = 0,25$ моль, – откуда, зная выход, вычислим количество вещества получаемого ацетона: $n(\text{ацетона}) = 0,25 \times 0,25 = 0,0625$ моль. Масса ацетона: $m(\text{ацетона}) = 0,0625 \times 58 = 3,63$ г (3,625 г).

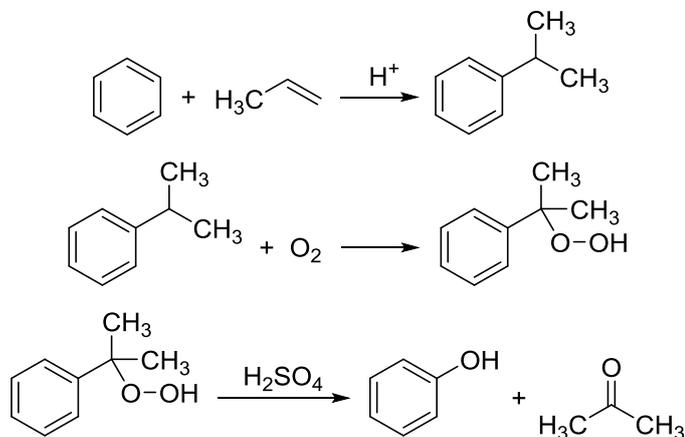
3) Количество вещества карбоната кальция, израсходованного на первой стадии, равно количеству полученного ацетата кальция (выход реакции 100%), откуда: $m(\text{CaCO}_3) = 0,25 \times 100 = 25$ г.

4) Алкилирование бензола пропиленом приводит к кумолу. При окислении последнего воздухом получается симметричный гидропероксид, таких возможных симметричных структур две:



Однако если образуется **II**, то непонятно, каким образом данное вещество при разложении кислотой даст ацетон. В то же время в структуре **I** присутствует необходимая связь С-О. Итак, после «отщепления» ацетона от вещества **I** должен образоваться побочный продукт состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, что соотносится с массовой долей кислорода в **F**, и это – фенол.

Напишем уравнения упомянутых реакций:



Критерии оценивания:

1.1) 2 реакции, каждая по 1 баллу 1 × 2 = 2 б.

Если реакция уравнена неверно, то ставится половина балла

1.2) 2 балла за правильно проведенный расчет структуры **A** 2 × 1 = 2 б.

Если сначала было предположение кислоты, затем подтверждение ее структуры с помощью расчета – ставится половина балла

2) 2 балла за верный расчет конечной массы ацетона 2 × 1 = 2 б.

3) 1 балл за верный расчет массы CaCO_3 $1 \times 1 = 1 \text{ б.}$

4) 3 реакции, каждая по 1 баллу $1 \times 3 = 3 \text{ б.}$

Если реакция уравнена неверно, то ставится половина балла

ИТОГО: 10 баллов