

11 класс

Задание 1.

Формулы веществ:

X	A	B	C	D
Бор (В)	BF_3	$\text{H}[\text{BF}_4]$	ThB_6	B_2O_3
E	F	G	H	I
H_3BO_3	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	BCl_3	$\text{Na}[\text{BH}_4]$	NaBO_2

(по 1 баллу за формулу)

Уравнения реакций:

- 1) $2\text{B} + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{BF}_3$
- 2) $\text{BF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HF}$
- 3) $\text{HF} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{H}[\text{BF}_4]$
- 4) $\text{Th} + 6\text{B} \rightarrow \text{ThB}_6$
- 5) $4\text{B} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3$
- 6) $2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$
- 9) $\text{BCl}_3 + 4\text{NaH} \rightarrow \text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{NaCl}$
- 10) $\text{Na}[\text{BH}_4] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$

(по 1 баллу за уравнение)

Всего максимум 20 баллов

Задание 2.

1. Газ Б выделяется из щёлочи, следовательно, Б – NH_3 (1 балл), а газ Г выделяется из кислоты, скорее всего, это CO_2 или SO_2 .

Выразим молярную массу А через массовую долю и количество атомов азота в нём:

$$M(\text{A}) = M(\text{N}) \cdot x / w(\text{N})$$

$$M(\text{A}) = 14 \cdot x / 0.4665 = 30x \text{ г/моль,}$$

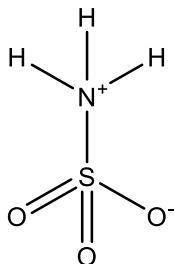
x – количество атомов азота в соединении.

$M(\text{A}) = 60 \text{ г/моль}$ (1 балл) (при $x = 2$). Эта молярная масса соответствует молярной массе карбамида – А – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (1 балл). При его щелочном гидролизе выделяется аммиак, а при кислотном – углекислый газ Г – CO_2 (1 балл).

Х существует в растворе в форме цвиттер-иона, не содержит углерода и образуется в ходе реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с безводной H_2SO_4 , исходя из этого, логично предположить, что Х – $(\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^-$ (2 балла).

Реакцией бинарных неорганических веществ Б и В можно получить $(\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^-$. Зная, что Б – это NH_3 , устанавливаем, что В – SO_3 (1 балл).

Структурная формула цвиттер-иона X (1 балл):

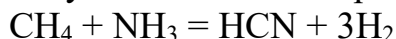


2. Уравнения реакций (по 1 баллу)

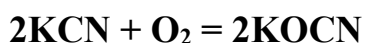
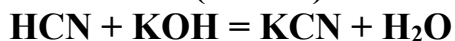
Реакция 1: $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + (\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^- + \text{NH}_4\text{HSO}_4$

Реакция 2: $\text{NH}_3 + \text{SO}_3 = (\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^-$

3. Ж описывается как горючий газ, имеющий тетраэдрическую геометрию, наиболее простым предположением является, что Ж – CH_4 (1 балл). Реакция аммиака с метаном, протекающая при 1200 -1300 °С, используется для получения циановодорода в промышленности, З – HCN (1 балл):



Взаимодействие HCN с KOH – это реакция нейтрализации, продуктом которой является калиевая соль синильной кислоты, значит, И – KCN (1 балл), а реакция цианидов с кислородом приводит к образованию цианатов – Е – KOCN (1 балл).



Соль Д имеет в своём составе цианат-анион (как и соль KOCN по условию) и была получена из $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, значит, катионом соли Д является аммоний. Следовательно, Д – $(\text{NH}_4)\text{OCN}$ (1 балл).

4. При нагревании цианат аммония (NH_4OCN) превращается в карбамид ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). Впервые этот синтез был осуществлён Фридрихом Вёлером (1 балл) в 1828 году.

Всего максимум 16 баллов

Задание 3.

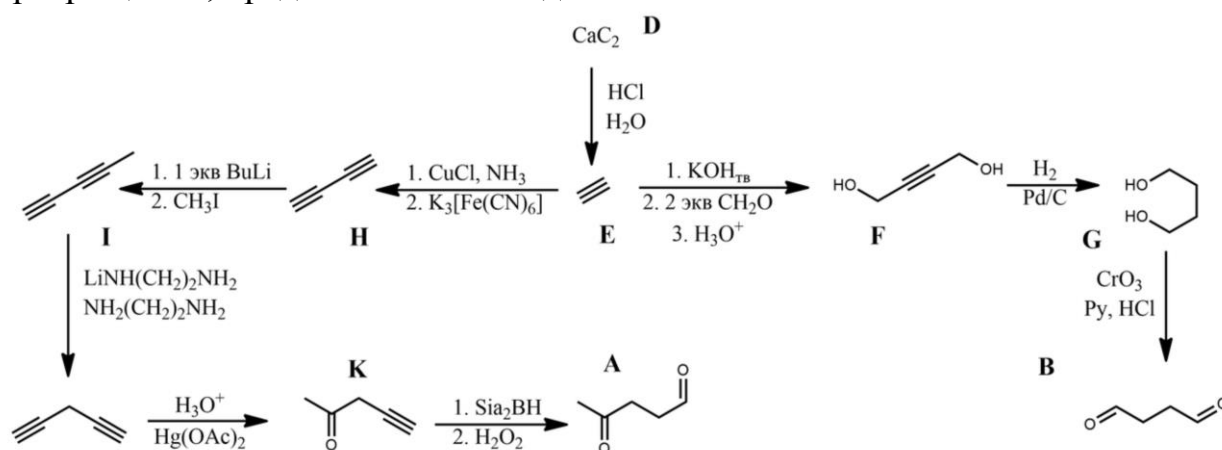
Решение задачи следует начать с установления формулы Д. Массовая доля углерода в нём равна 37.5 %. Судя по дальнейшим реакциям наращивания углеродного скелета, можно сделать предположение, что в Д содержится от 2

до 5 атомов углерода. Тогда можно воспользоваться перебором и составить таблицу по формуле:

$$M_r(D) = \frac{12n}{0.375}$$

Число атомов углерода, n	Молярная масса D, г/моль	$M_r(D) - 12n$
2	64	$64 - 12 \cdot 2 = 40$ (Ca^{2+})
3	96	$96 - 12 \cdot 3 = 60$ (?)
4	128	$128 - 12 \cdot 4 = 80$ (?)
5	160	$160 - 12 \cdot 5 = 100$ (?)

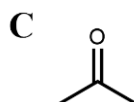
Таким образом веществом **D** является карбид кальция CaC_2 . Схема превращений, представленная в задаче:



Вещество **C** содержит 62.07% углерода, также известно, что оно получено при озонлизе соединения **X**, следовательно **C** является также как **A** и **B** кетоном и/или альдегидом. Способ расчёта аналогичен способу установления состава вещества **D**.

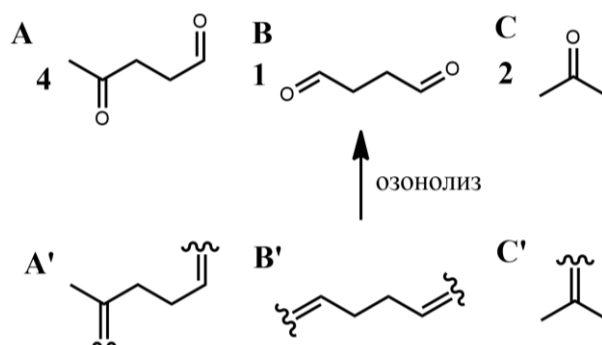
$$M_r(C) = \frac{12n}{0.6207}$$

Тогда на три атома углерода получаем формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, что соответствует пропаналу и пропанону. Подсказкой в выборе служит упоминание о кумольном синтезе, в ходе которого в промышленности получают фенол и ацетон, значит вещество **C** – это пропанон или ацетон.

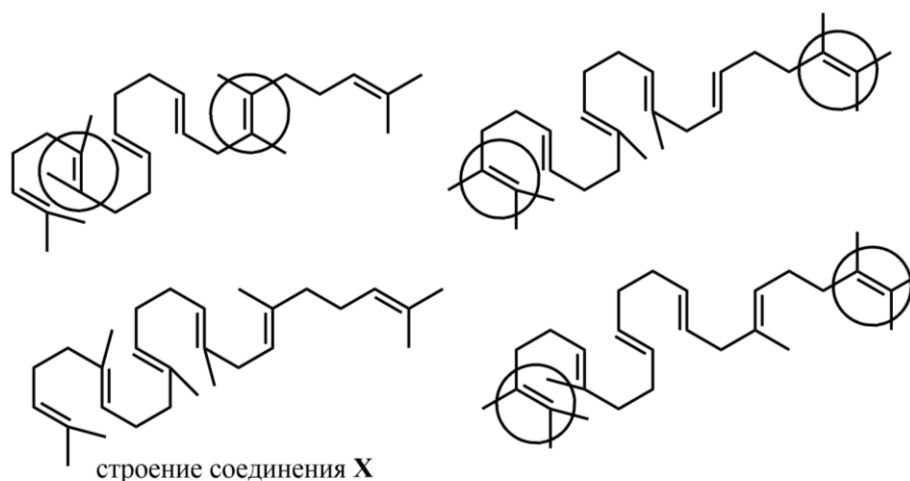


За структурную формулу каждого вещества по 1.5 балла

Так как в ходе восстановительного озонлиза двойные связи рвутся с образованием карбонильных соединений, далее в решении будут упоминаться структурные элементы А', В', С', образованные от А, В, С, от которых «отщепили атом кислорода».



Молекулы ацетона могли образоваться при условии, что 2 фрагмента С' являются концевой частью структуры Х. Поскольку Х симметрично, фрагмент В' соединен с двух свободных концов с двумя фрагментами А'. Так как 2 части фрагмента А' идут друг за другом, для них возможно 4 различных расположения в структуре, из которых лишь одно удовлетворяет условию, что при каждой двойной связи содержится метильный заместитель:



Количество двойных связей в Х равно шести (1 балл).

За строение вещества Х 2 балла.

Итого максимум 18 баллов

Задание 4.

1. Для расчёта концентрации $[H^+]$ используем константу равновесия:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{0.01 - [H^+]} = 1.26 \cdot 10^{-2}$$

Откуда $[H^+] = 6.57 \cdot 10^{-3}$ М, а **pH = 2.18 (2 балла)**. Использование в данном расчёте упрощённой формулы ведёт к некорректному результату.

2. Величина $[H^+]$ для второго раствора равна 10^{-9} М, а величина $[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/10^{-9} = 10^{-5}$ М. Щелочная среда обусловлена гидролизом по аниону; рассчитаем сперва константу равновесия этого процесса:

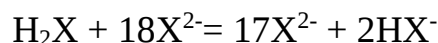
$$K_{h1} = \frac{[OH^-]^2}{0.0085 - [OH^-]} = 1.18 \cdot 10^{-8}$$

Тогда $K_{a2} = K_w/K_{h1} = 10^{-14}/(1.18 \cdot 10^{-9}) = 8.49 \cdot 10^{-7}$ (2 балла)

3. При $pH = 7.00$ можно пренебречь содержанием формы H_2X в растворе. Раствор, содержащий только NHX^- и X^{2-} , будет буферным; соотношение концентраций форм можно выразить через величину K_{a2} :

$$K_{a2} = \frac{[H^+][X^{2-}]}{[NHX^-]} = \frac{10^{-7}[X^{2-}]}{[NHX^-]} = 8.49 \cdot 10^{-7}$$

Откуда $[X^{2-}] = 8.5[NHX^-]$. Процесс смешения представим следующей брутто-реакцией:



Откуда следует, что H_2X и Na_2X необходимо смешать в мольном соотношении 1 к 18. С учётом разницы в концентрациях имеем: $n_2/n_1 = (C_2V_2)/(C_1V_1) = (8.50 \cdot 10^{-3}V_2)/(10^{-2}V_1) = 18$, откуда $V_2/V_1 = 21.2$ (3 балла).

С использованием констант равновесия, величины pH и материального баланса получим:

$$[H_2Y] = 10^{-3.5} \cdot [HY^-]/(9.33 \cdot 10^{-4}) = 0.339[HY^-]$$

$$[Y^{2-}] = 3.63 \cdot 10^{-5} \cdot [HY^-]/(10^{-3.5}) = 0.115[HY^-]$$

$$[H_2Y] + [HY^-] + [Y^{2-}] = 0.05 = 0.339[HY^-] + [HY^-] + 0.115[HY^-]$$

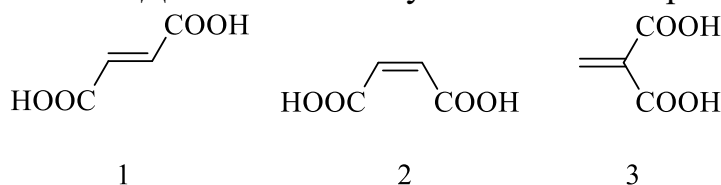
Откуда $[HY^-] = 0.0343$ М, $[H_2Y] = 0.0117$ М, $[Y^{2-}] = 0.0040$ М (по 2 балла за концентрацию каждой частицы)

$$n(C) = n(CO_2) = 0.896/22.4 = 0.04 \text{ моль}$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \cdot 0.36 \cdot 1/18 = 0.04 \text{ моль}$$

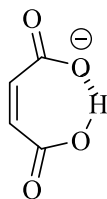
$$n(O) = (1.16 - 0.04 \cdot 12 - 0.04 \cdot 1)/16 = 0.04 \text{ моль}$$

Простейшая формула вещества **CНО**, но дикарбоновая кислота должна содержать как минимум 4 атома кислорода, поэтому наиболее вероятный вариант – **C₄H₄O₄** (2 балла). Выделяя карбоксильный группы, получаем формулу радикала C₂H₂. Для такой молекулы можно изобразить три изомера:



За счёт облучения можно превратить друг в друга цис- и транс-изомеры, поэтому исключаем вариант 3. Чтобы соотнести кислоты H_2X и H_2Y со структурами, обратимся к величинам констант кислотности. Видно, что для H_2X константы кислотности различаются на 5 порядков; при этом K_{a1} выше, чем соответствующая величина у H_2Y , а K_{a2} , наоборот, меньше. Это

характерно для структуры под номером 2 – малеиновой кислоты, поскольку диссоциация первой карбоксильной группы облегчается за счёт образования внутримолекулярной водородной связи:



В транс-изомере (1 соответствует H_2Y) такие контакты невозможны, поэтому диссоциация двух карбоксильных групп происходит почти независимо, и константы диссоциации отличаются не так сильно. **Верные структурные формулы – по 1.5 балла.**

Всего максимум 18 баллов