

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

Насыщенный при 60°C раствор сульфата цинка охладили до 40°C. При этом выпало в осадок 17.836 г 6-водного кристаллогидрата сульфата цинка. В случае, если исходный раствор (при 60°C) охладить до 20°C, то в осадок выпадает 75.838 г 7-водного кристаллогидрата сульфата цинка. Определите растворимость сульфата цинка в воде (в расчёте на 100 г H_2O) при 60°C и массу исходного раствора, если растворимость сульфата цинка при 40°C и 20°C составляет 70.5 г и 53.8 г, соответственно.

(15 баллов)

Задача 2

Оксид X_nO_m вступает в реакции, указанные на схеме. Этот оксид нашёл широкое применение в химическом синтезе как органических, так и неорганических соединений. Очень гидрофобен. Отношение масс элементов в оксиде равно 1.29.

В реакцию 1 со смесью NaCl и CaF_2 (мольное соотношение солей 2:1) вступило 113.6 г X_nO_m и образовались вещества А, Б, В и Г. Эта реакция протекает при нагревании, поэтому образовавшиеся первоначально вещества А

($t_{\text{кип.}}=3.1^\circ\text{C}$) и Б ($t_{\text{кип.}}=52.9^\circ\text{C}$) были газами, которые затем удалось сконденсировать и разделить. Таким образом, при н.у. были получены две жидкости А и Б, а также твёрдый остаток из веществ В и Г. Масса А, Б, В и Г составили 24.1 г., 27.4 г., 59.4 г. и 61.2 г., соответственно. Вещества А и Б имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав. Отношение их молярных масс равно 1.137.

В реакцию 2 вступило 28.4 г. X_nO_m , при этом образуются два вещества: натриевая соль трехосновной кислоты Д (32.8 г.) и жидкость Е ($t_{\text{кип.}}=105.1^\circ\text{C}$) (30.7 г.). Если на 2 моль вещества Е подействовать газообразным HF в присутствии SbCl_5 , то образуется эквимольная смесь А и Б (реакция 5).

Вещество $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ – диамид щавелевой кислоты. При взаимодействии с 28.4 г. X_nO_m с диамидом при нагревании (реакция 3) образуется 2.24 л (н.у.) ядовитого газа З с плотностью по водороду 26 и одноосновная кислота Ж ($\omega_{\text{H}}=38.75\%$), которая полимеризуется при обычных условиях. Заметим, что твёрдые вещества В и Г (содержит натрий) в реакции 1 являются солями кислоты Ж.

В реакцию 4 с 28.4 г. X_nO_m реагирует 25.2 г. безводной HNO_3 . При этом образуется 21.6 г. твёрдого оксида И и 32 г. кислоты Ж.

Определите элемент X и состав оксида X_nO_m , расшифруйте соединения А-И и напишите уравнения всех упомянутых реакций.

(17 баллов)

Задача 3

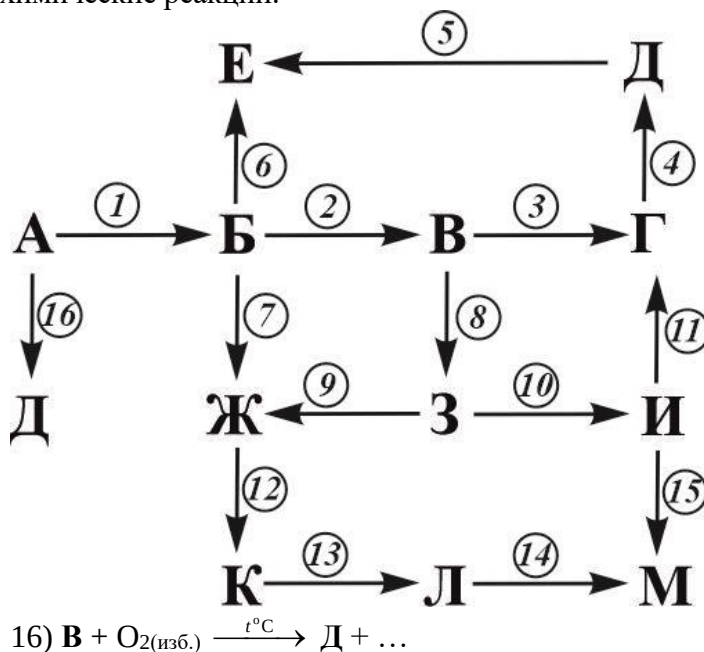
В рудниках близ Фрайберга (Саксония, Германия), где в середине XVIII века трудился и учился наш великий соотечественник, первый русский академик М.В. Ломоносов, был найден и в 1853 г. впервые описан немецким минералогом Г.А. Кеннготтом новый минерал *фрейбергит*. Этот минерал имеет стально-серый цвет и металлический блеск. Непрозрачен. Оставляет черную, часто красноватую черту. У кристалла минерала неровный излом. Спайность отсутствует. При полном окислении 192 г. минерала в избытке кислорода (реакция 16 на схеме ниже) образуется смесь из пяти оксидов, один из которых газ: CuO , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , X_2O и SO_2 .



Массы полученных первых трёх оксидов относятся как 4:2:7.3, при этом масса образовавшегося Fe_2O_3 равна 16 г. Объём выделившегося SO_2 равен 29.12 л (н.у.).

На представленной ниже схеме приведены превращения веществ А-М, в состав которых входит элемент Х и соответствующие этим превращениям химические реакции:

- 1) $\text{A} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Б} + \dots$;
- 2) $\text{Б} + \text{Zn} \rightarrow \text{В} + \dots$;
- 3) $\text{В} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Г} + \dots$;
- 4) $\text{Г} + \text{KOH}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{Д} + \dots$;
- 5) $\text{Д} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Е} + \dots$;
- 6) $\text{Б} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + \text{KOH} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Е} + \dots$;
- 7) $\text{Б} + \text{NaCl} \rightarrow \text{Ж} + \dots$;
- 8) $\text{В} + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{З} + \dots$;
- 9) $\text{З} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ж} + \dots$;
- 10) $\text{З} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{И} + \dots$;
- 11) $\text{И} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p-p})} \rightarrow \text{Г} + \dots$;
- 12) $\text{Ж} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{К} + \dots$;
- 13) $\text{К} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Л} + \dots$;
- 14) $\text{Л} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{М} + \dots$;
- 15) $\text{И} + \text{KCN}_{(\text{насыщ. p-p})} \rightarrow \text{М} + \dots$



О веществах зашифрованных на схеме, известно следующее:

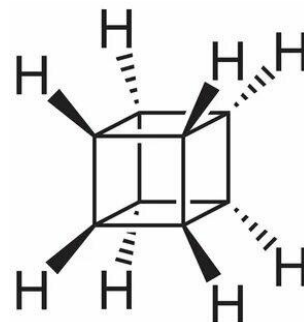
- 1) вещества Д, Е, Ж, и Л – бинарные, а вещества Б, Г и З – трехэлементные;
- 2) разница молекулярных масс пар веществ Е-Д, З-Ж и И-З составляет 16, 48 и 34 г/моль, соответственно;
- 3) молекулярная масса вещества Л – 338 г/моль;
- 4) массовая элемента Х в М составляет 54.27%, а самого лёгкого элемента в К – 4.025%;
- 5) разница молекулярных масс для пары веществ Е-В составляет 140 г/моль.

Определите элемент Х, качественный и количественный состав минерала фрейбергита, а также соединений Б-М (ответ подтвердите расчетом или логичным рассуждением). Укажите класс соединений, к которому относятся вещества И, К и М. Напишите уравнения реакций 1-16.

(21 балл)

Задание 4

Кубан (C_8H_8 , пентацикло[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]октан) был синтезирован в 1964 г. профессором чикагского университета Ф. Итоном многостадийным синтезом. Кубан уникальное соединение: при большой положительной энтальпии образования, он обладает весьма высокой термической стабильностью. В связи с этим изучение этого соединения представляет большой интерес как с практической, так и теоретической точек зрения. В молекуле кубана атомы углерода находятся в вершинах куба, поэтому углы между ковалентными связями С-С-С составляют 90° , а не 109.5° как в углеродных соединениях с тетраэдрическим расположением связей sp^3 -гибридизованных атомов С. Такой сильный "изгиб" связей С-С-С не выгоден с энергетической точки зрения, что непременно должно сказываться на их энергии.

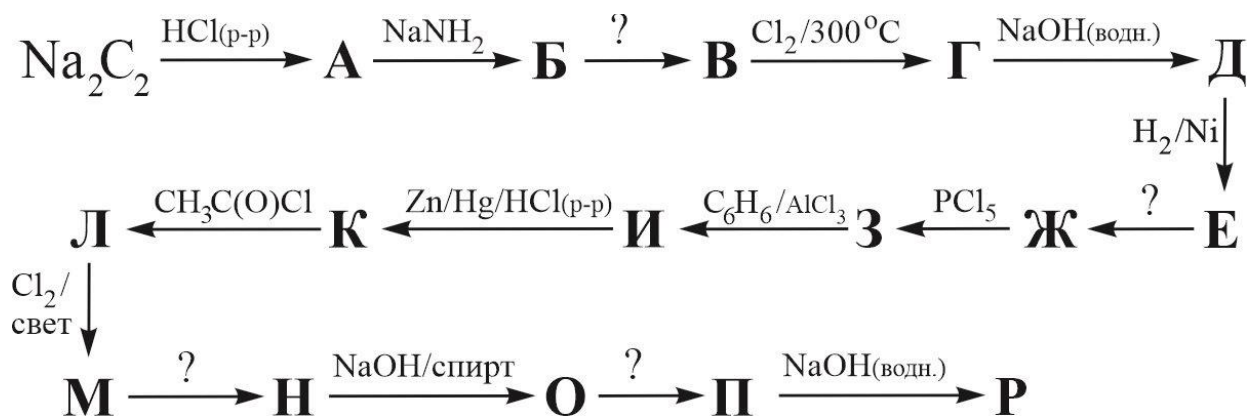


Чему равна энергия связи С-С в молекуле кубана? Во сколько раз энергия связи С-С в молекуле кубана меньше энергии связи С-С в молекуле пропана, если известно, что: мольная теплота сгорания кубана и пропана равны 4657.12 и 2043.92 кДж/моль, теплоты образования газообразных CO_2 и H_2O равны 393.51 и 241.81 кДж/моль, соответственно? Дополнительно известно, что энергия атомизации графита равна 718 кДж/моль, а энергия связи в молекуле H_2 составляет 436 кДж/моль. Принять, что энергия связи С-Н в кубане и пропане одинаковы и приблизительно равны 419 кДж/моль.

(15 баллов)

Задача 5

На схеме приведен синтез вещества **Р**, состава $C_{11}H_{14}O$, структурный аналог которого ($C_9H_{10}O$) широко используют при составлении парфюмерных композиций, отдушек для мыла, как ароматизатор пищевых продуктов и косметических изделий, а также как пластификатор при производстве пластмасс и как компонент ряда смазочных масел.



В таблице приведены молекулярные массы и числа атомов (С и Н) для некоторых приведённых на схеме соединений.

Соединение	Б	Г	Е	З	И	К	Л	Н	О	П
M_r , г/моль	?	74.5	?	92.5	?	?	162	?	?	180.5
Число атомов Н	1	?	8	?	?	12	?	15	?	?
Число атомов С	?	?	?	?	9	?	?	?	11	?

Установите все зашифрованные на схеме соединения, приведите их структурные формулы (стереохимию указывать не требуется). Назовите соединение **Р**, к какому классу органических соединений оно принадлежит? О каком структурном аналоге состава $C_9H_{10}O$ идёт речь?

(16 баллов)

Задача 6

В 1834 г. немецкий химик Ю. Либих пропуская оксид элемента **X** над нагретым активным металлом **Z** получил органическое вещество **A** состава $X_6Y_6Z_6$ (реакция 1), в котором массовая доля элемента **X** равна 17.91%. Строение вещества **A** было объяснено лишь в 1885 г. в работе немецких химиков Р. Ницки и Т. Бенкисером, которые обнаружили, что при его обработке разбавленной соляной кислотой образуется соединение **Б** ($X_6Y_6L_6$) (реакция 2). При восстановлении полученного вещества известным восстановителем при $140^\circ C$ на никелевом катализаторе образуется вещество **В** ($X_6Y_6L_{12}$) (реакция 3), которое окисляется азотной кислотой вначале до **Г** ($X_6Y_6L_4$) (реакция 4), а затем до **Д** ($X_6Y_6L_2$) (реакция 5). Вещество **Д** имеет красный цвет и называется *родизоновой кислотой* (соли *родизонаты*). Соединение **Д** содержит фрагменты **Y-L** у соседних атомов **X**, включает 5 двойных связей и имеет циклическое строение. Родизонат натрия (твёрдое вещество тёмно-коричневого цвета) используется в аналитической химии как реагент для обнаружения Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} и титриметрического определения Ba^{2+} в слабокислой среде (реакция 6 родизонат-иона с ионом бария). Вещество **Д** может быть получено из **A** при его обработке этиловым спиртом (реакция 7). О веществе **В** известно, что это углевод, принадлежит к числу многоатомных спиртов и является одним из древнейших компонентов живых существ, выполняющий множество функций (например, человеческая почка в день вырабатывает около двух граммов **В**, а самая высокая его концентрация в организме в головном мозге).

Если металл **Z** реагирует с оксидом элемента **X** в жидком аммиаке, то наряду с *родизоновой кислотой* образуется амид простейшей органической гидроксикислоты **Е** с выходом (15-20%) (реакция 8).

Определите элементы **X**, **Y**, **Z** и **L** и состав вещества **Е**. Изобразите структурные формулы соединений **A-E** и родизоната бария. Напишите реакции 1-8.

(16 баллов)