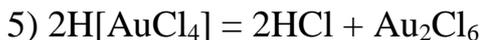
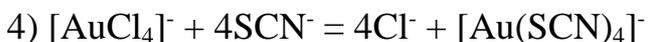


(содержание которого менее 1%) – скорее всего, водород, а значит **А** – $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Кристаллогидраты - $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2) $\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Возможны и другие реакции (действие хлорной воды на золото).

3) Соединение **Б** по расчету – $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3]$



6) $\text{Au}_2\text{Cl}_6 + 3\text{SnCl}_2 = 2\text{Au} + 3\text{SnCl}_4$. Мелкодисперсное золото – «кассиев пурпур».

Критерии:

1) Определение соединения **А** – 3 балла (без расчета – 0 баллов);

Определение кристаллогидратов – по 1 баллу (без расчета – 0 баллов, суммарно 2 балла);

2) Реакция получения **А** – 2 балла;

3) Определение соединения **Б** – 2 балла (без расчета – 0 баллов);

Реакция получения **Б** – 1 балл;

4) Определение соединения **Д** – 2 балла (без расчета – 0 баллов);

Определение **В** и **Г** – по 1 баллу (суммарно 2 балла);

Реакции – по 1 баллу (суммарно 2 балла);

5) Реакция разложения – 1 балл, вещество **Е** – 1 балл;

6) Реакция – 1 балл; указание на краску – 1 балл.

Итого: 20 баллов.

10-2.

Соединение **А** было получено Вёлером из неорганических веществ, что стало очередным аргументом против теории витализма (реакция 1). Из него можно получить важнейшие органические вещества. Например, в одну стадию можно получить углеводороды **Б**, **В**, **Г**, **Д** с одинаковой массовой долей углерода (реакции 2 – 5), при этом соединения **В** и **Г** являются изомерами. Из соединения **Б** (содержит на 2 углерода меньше, чем соединение **Г**) в одну стадию получают галогенуглеводород **Е** (реакция 6), в состав которого, кроме углерода и водорода, входит еще один элемент, массовая доля которого равна 40,11%. Одним из продуктов гидрирования **Б** (реакция 7) является соединение **Ж**, которое является мономером одного из важнейших полимеров (реакция 8). Соединение **Г** является высокосимметричным и

ненасыщенным, преимущественно вступает в реакции электрофильного замещения. Вещество **В**, молекула которого тоже симметрична и ненасыщенна, преимущественно вступает в реакции присоединения, а не замещения. Молекула соединения **Д** содержит на 2 углерода больше, чем молекула соединения **В**, соединения **Г** и **Д** имеют циклическое строение. Определите соединения **А – Ж** (запишите структурные формулы), напишите уравнения реакций 1 – 8 и уравнение реакции окисления вещества **В** перманганатом калия в кислой среде при нагревании. Как называют полимеры мономеров **Е** и **Ж**?

Решение:

Начать решение задачи можно с соединения **Г**, описание которого явно намекает на бензол. Тогда соединение **А** – ацетилен, из которого получают все перечисленные углеводороды. Сам ацетилен Вёлер получил из карбида кальция

Б – C_4H_4 (винилацетилен)

В – C_6H_6 (дивинилацетилен)

Г – бензол

Д – C_8H_8 (циклооктатетраен)

Из винилацетилена получают хлоропрен (**Е**) (по расчету), который является мономером для неопрена.

При неполном гидрировании получают бутадиен-1,3 – мономер бутадиенового каучука (каучуки – общее название, загаданное в условии).

Критерии:

Определение веществ **А – Д** – по 1 баллу (итого 5 баллов);

Определение вещества **Е** – 2 балла (без расчета – 0 баллов);

Определение **Ж** – 1 балл;

Реакции 1 – 8 – по 1 баллу (итого 8 баллов);

Реакция окисления – 3 балла;

Название полимеров (общее или для каждого из соединений **Е** и **Ж** в отдельности) – 1 балл.

Итого: 20 баллов.

10-3.

При разложении в присутствии серной кислоты двух комплексных солей **А** и **В** с одинаковым качественным составом образуется смесь трех газов **Г₁**,

G₂, G₃. При концентрации кислоты свыше 80% разложение **B** идет по одному пути, а при снижении концентрации преобладает другой тип разложения. Также известно, что при добавлении раствора солей Fe²⁺ к каждой из солей **A** и **B** образуется темно-синий осадок.

Смесь газов **G₁, G₂, G₃** пропустили последовательно через три сосуда. Сосуд 1 предварительно охладили до 0 °С. В сосуд 2 поместили водный раствор вещества **D**, а в сосуд 3 – насыщенный раствор органического вещества **F**.

В сосуде 1 образовалось жидкое вещество, которое нейтрализовали раствором KOH, добавили CuSO₄ и нагрели. При этом выделился газ **N** (реакция 1). К оставшемуся раствору добавили раствор вещества **C** и нагрели (реакция 2). Вещество **C** является органическим галогенпроизводным и характеризуется симметричным строением. Продуктом реакции 2 стало вещество **M** с молярной массой в 2,06 раза меньше, чем молярная масса **C**.

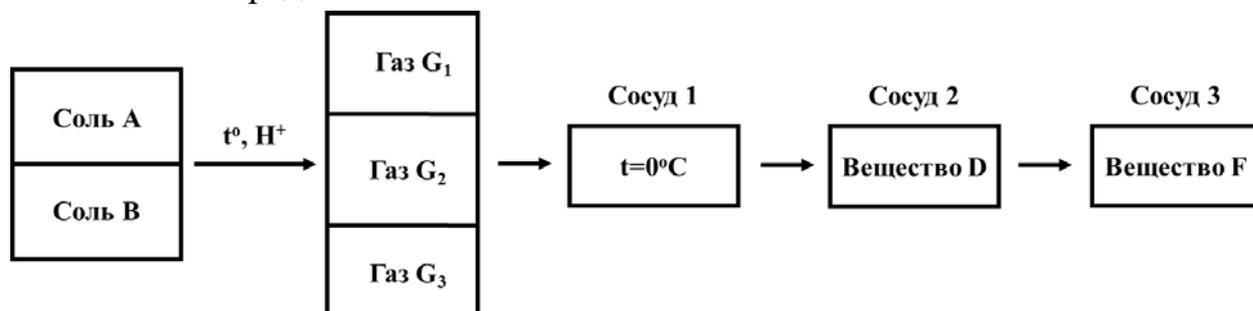
В сосуд 2 поступает смесь двух газов, оставшихся после прохождения через сосуд 1. Один из газов вступает в реакцию с веществом **D** с образованием **K** и **L** (реакция 3). Известно, что молекула вещества **L** не содержит вторичных атомов углерода. Молярная масса **L** в 2,31 раза больше молярной массы **K**.

В сосуд 3 попадает оставшийся газ **G₃** с плотностью по озону, равной 0,917 (D(O₃)=0,917). При его взаимодействии с органическим соединением **F** образуется вещество **H** (реакция 4) с молярной массой в 2,36 раза больше, чем молярная масса **F**.

После проведения этих реакций к раствору в сосуде 1 добавили концентрированную серную кислоту (реакция 5), и образовалось вещество **Y**.

Для получения целевого продукта **X** соединение, полученное в сосуде 1 при гидролизе **M** в кислой среде, соединяют с веществом **L** из сосуда 2, которое предварительно очищают от наиболее легкого продукта **K** перегонкой (реакция 6).

Схема опыта представлена ниже:



Для подтверждения правильности решения задачи используйте следующие справочные данные:

Вещество A	w(C)=19.6%, w(N)=22.8%
Вещество B	w(C)=21.9%, w(N)=25.5%
Вещество C	w(Br)=76.2%
Вещество N	w(N)=53,8%
Вещество D	w(O)=30.8%
Вещество F	w(N)=31.1%
Вещество H	w(N)=13.2%
Вещество X	w(O)=25.8%

Определите все неизвестные вещества **A, B, C, D, F, G₁, G₂, G₃, H, M, N, L, K, X, Y** и напишите уравнения реакций 1 – 6. Ответы подтвердите расчетами.

Решение:

Основываясь на данных из таблицы, рассчитываем, что один из газов в смеси обладает молярной массой 44 г/моль. Вероятно, газ остался единственным, так как в каждом из растворов произошли качественные изменения. Предполагаем, что это CO₂.

Из условия задачи и из данных таблицы предполагаем, что комплексные соли могут содержать следующие группы (NH₄⁺, CO₃⁻, CN⁻ и т.д.). зная, что соли имеют одинаковый качественный состав и при добавлении Fe²⁺ образуется синий осадок. Проверяем красную и желтую кровяные соли, которые подходят по данным таблицы. **A** – K₄[Fe(CN)₆], **B** – K₃[Fe(CN)₆]. Соответствующий им синий осадок – турнбулева синь или берлинская лазурь KFe[Fe(CN)₆]. Соответственно, при их разложении возможно образование трех газов – это CO, CO₂, HCN.

Далее, рассчитываем неизвестные вещества содержащиеся в растворах.

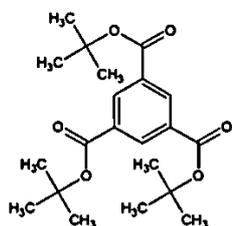
В **сосуде 1** при данной температуре образуется жидкость из синильной кислоты. После реакции с KOH получается соль KCN. Данная соль реагирует с Cu(SO)₄ с образованием CuCN и газа **N** (реакция 1). Газ **N** рассчитывается исходя из данных таблицы – C₂N₂. На основании расчета данного газа можно предположить окислительно-восстановительную реакцию, что ведет к образованию соли меди (I), а не других солей. Далее рассчитываем вещество **C**. На основании расчета вещество возможно обладает молярными массами: 105 г/моль, 210 г/моль, 315 г/моль и т.д. Под условие подходит симметричное вещество **C**–1,3,5-трибромбензол (реакция 2).

Так как после прохождения **раствора 1** остается только CO₂, следует предположить, что раствор обладает окислительной активностью (реакция 3). Исходя из расчетов получается брутто-формула C₅H₁₂O₂. Так как продукты

после окисления CO будут являться спиртами, то по массовому отношению можно рассчитать оба спирта: **L**-трет-бутиловый спирт и метиловый спирт-**К**. И соответствующую им перекись **D**-трет-бутилметилпероксид.

В растворе **2** вещество **F** обладает основными свойствами, так как поглощает CO₂ и на основании данных таблицы можно рассчитать молярную массу – 45 г/моль (реакция 4). Соответствующее данной молярной массе вещество **F**-этиламин. После реакции этиламина с CO₂ получается соль **H**-гидрокарбонат этиламина.

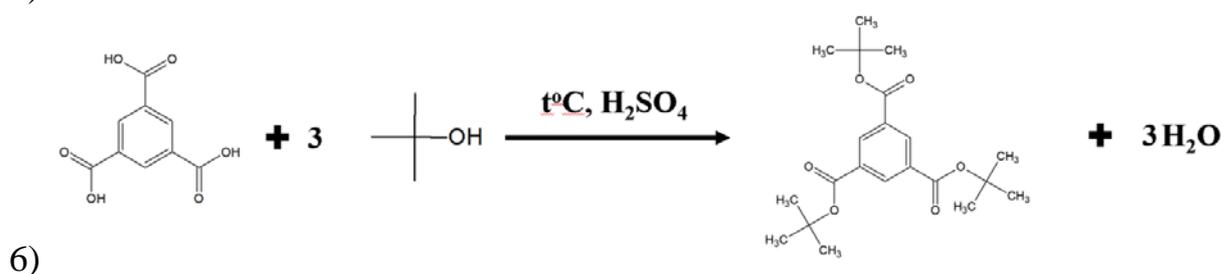
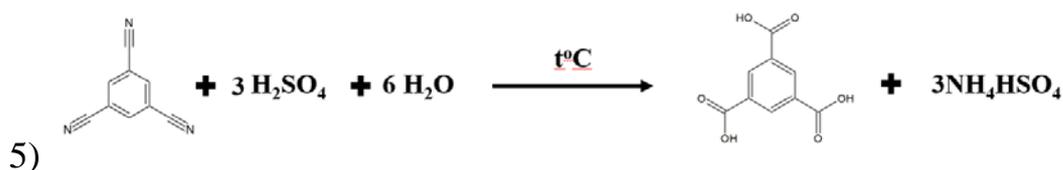
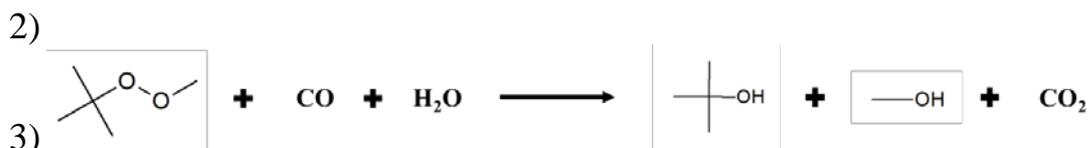
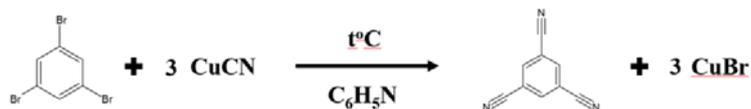
Теперь рассмотрим способ получения **X**. Из бензо-1,3,5-тринитрила посредством кислотного гидролиза получаем тримезиновую кислоту **Y** (Бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота, реакция 5), которая в последствии реагирует с образованием сложного эфира трет-бутиловый эфир



тримезиновой кислоты **X**-

. (реакция 6)

Реакции:



Критерии:

1) 14 веществ по 1 баллу – итого 14 баллов (без расчета – 0 баллов за неподтвержденное вещество).

2) 6 реакций по 1 баллу – итого 6 баллов.

Итого: 20 баллов.

10-4.

При растворении хлорида **A** (с молекулярной массой менее 200 и массовой долей металла 59,98%) в концентрированной HCl образуется раствор вещества **B** с массовой долей хлора 56,71% (реакция 1). При пропускании через этот раствор газа **B**, полученного при дегидратации муравьиной кислоты пропусканием ее паров над оксидом фосфора (реакция 2), выпадает черный осадок металла **X**, а также выделяется газ **Г** и HCl (реакция 3). При взаимодействии соли **A** с газом **B** при повышенном давлении можно получить неустойчивое вещество **Д** в виде лимонно-желтых кристаллов (реакция 4). При действии воды вещество **Д** быстро разлагается (реакция 5) по схеме: $\text{Д} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{X} + 2\text{Г} + 4\text{HCl}$. Газ **B** можно получить из газа **Г** реакцией с простым веществом **У** (реакция 6). Расшифруйте вещества **A–Д**, **X** и **У** и напишите уравнения реакций 1–6, если известно, что металл **X** широко применяется в органической химии как катализатор реакций гидрирования. Ответы подтвердите расчетами.

Решение:

1. Определим металл по его содержанию в хлориде: В предположении, что металл одновалентный: $x : (x + 35,5) = 0,5998$, отсюда $x = 53,2$

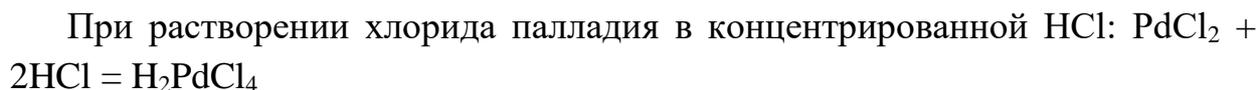
Для валентностей 2, 3 и 4 получаем 106,4; 159,6; 212,8

Рассмотрение периодической таблицы (с учетом последней фразы условия) приводит к Pd(II)

2. Вещества и реакции:



реакция 1:



реакция 2:



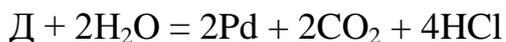
реакция 3:

Очевидно, что металл $X = Pd$. Так как палладий восстановился, что-то должно было окислиться, скорее всего это CO (взаимосвязь полученного газа Γ и CO подтверждается также реакцией 6), $\Gamma = CO_2$

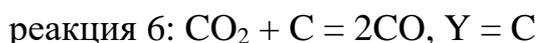
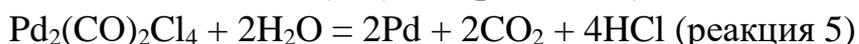


реакции 4 и 5

Таким образом, реакцию 5 можно записать в виде:



Вещество D соответствует брутто-формуле $Pd_2C_2O_2Cl_4$, с учетом способа получения $D = Pd_2(CO)_2Cl_4$, а реакции:



Критерии:

Определение металла X , веществ A и B – по 3 балла (без расчета – максимум 3 балла); суммарно – 9 баллов;

Определение веществ B, Γ, Y – по 1 баллу (итого 3 балла);

Определение D – 2 балла;

Реакции 1 – 6 – по 1 баллу (итого 6 баллов).

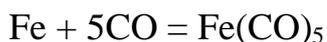
Итого: 20 баллов.

10-5.

При нагревании соли A образуется смесь газов X , которую охладили до комнатной температуры определили, что средняя молярная масса этой смеси газов составляет 22,5 г/моль. Если ту же смесь газов X сжечь в стехиометрическом количестве кислорода, то образуется смесь газов Y , которую также охладили до комнатной температуры и измерили её среднюю молярную массу. Она составила 38,67 г/моль. Если газовую смесь X пропустить над нагретым (150 °С) мелкодисперсным порошком железа, то образуется светло-желтая жидкость. Средняя молярная масса получившейся при этом смеси газов Z , измеренная при 150 °С, составила 17,5 г/моль. Определите соль A и приведите уравнение реакции её разложения. Напишите уравнение реакции горения смеси газов X и уравнение, протекающее при пропускании смеси X над мелкодисперсным порошком железа. Все действия подтвердите расчетами.

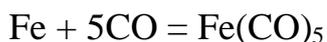
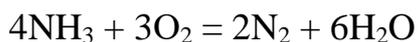
Решение:

Скорее всего, газ, который реагирует с мелкодисперсным железом – это СО.



Средняя молярная масса оставшихся газов (17,5) и то, что ее мерили при 150 °С намекает на то, что второй газ – это вода, а третий – аммиак, что полностью сходится по расчетам. В таком случае, А – это HCOONH_4

Реакции:



Критерии:

1) Обоснованное определение смесей газов, образующихся при различных воздействиях на исходную смесь – по 3 балла (итого 9 баллов, без расчетов – максимум 2 балла).

2) Обоснованное определение исходной смеси – 3 балла;

3) Определение вещества А – 4 балла;

4) Реакции – по 1 баллу (итого 4 балла).

10-6.

В природных и сточных водах обычно присутствуют микроорганизмы, потребляющие органические вещества в качестве пищи, а кислород — для их окисления. Количество кислорода, которое потребляют микроорганизмы за определенный период времени называется биохимическим потреблением кислорода (БПК). Определение потребленного кислорода проводят следующим образом: к пробе воды, насыщенной кислородом, прибавляют раствор хлорида марганца (II) и щелочной раствор иодида калия, а колбу герметично закрывают. Выпадает белый осадок, который быстро темнеет. Колбу с пробой помещают в темное место для отстаивания. Далее в колбу приливают соляную кислоту и перемешивают, при этом бурый осадок растворяется, а раствор приобретает желтый цвет. Полученный раствор титруют раствором тиосульфата натрия пока его цвет не станет светло-желтым. Затем добавляют крахмал и титруют до исчезновения синей окраски. По полученным данным определяют количество кислорода в пробе. БПК (в мг/л O_2) рассчитывают как разность результатов двух таких определений: в исходной пробе и в пробе после инкубации (без насыщения ее кислородом).

1) Напишите уравнения реакций, на которых основан анализ. Объясните наблюдаемые изменения окраски.

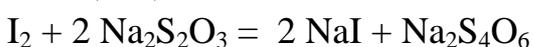
2) Если при втором определении (после инкубации) кислород в пробе не обнаруживается, это означает, что он находился в недостатке по отношению к веществам, которые его потребляют. В этой ситуации результат анализа окажется недостоверным. Предложите способ, позволяющий получить достоверное значение БПК в такой ситуации.

3) Для анализа взяли пробу воды объемом 180 мл. В ходе анализа прибавили по 5 мл растворов хлорида марганца и иодида калия и 10 мл соляной кислоты. Для титрования было отобрано 100 мл полученного раствора.

На титрование исходной пробы было израсходовано 4,8 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,02 моль/л, а на титрование пробы после инкубации пошло 2,1 мл этого же раствора.

Определите массу кислорода в пробе до и после инкубации и величину БПК для данной воды (в мг/л O_2).

Решение:



Светло-желтый цвет раствора означает, что иода осталось мало. После этого добавляют крахмал, с которым иод образует синий комплекс.

2) Следует разбавить пробу дистиллированной водой: концентрация кислорода не изменится, так как она равновесная, а концентрация микроорганизмов уменьшится в соответствии с кратностью разбавления (кратность разбавления надо учесть при расчете).

3) Концентрация раствора 0,02 моль/л соответствует 20 ммоль в 1000 мл.

В 4,8 мл содержится 0,096 ммоль. Столько $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пошло на титрование иода. По уравнению реакции иода было 0,048 ммоль, а кислорода — 0,024 ммоль, т.е. 0,768 мг.

Это количество соответствует 100 мл титруемого раствора. Исходная проба в 180 мл была в процессе анализа доведена до 200 мл. Значит 100 мл титруемого раствора соответствует 90 мл исходной воды.

90 мл 0,768 мг кислорода

1000 мл x мг кислорода, x = 8,53 мг/л

После инкубации на титрование пробы пошло 2,1 мл того же раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Это соответствует 0,042 моль.

Как и в прошлом расчете, количество вещества кислорода в 4 раза меньше, чем количество вещества тиосульфата натрия, то есть 0,0105 ммоль, что соответствует 0,336 мг кислорода в титруемой пробе.

Пересчет на 1 литр, аналогичный предыдущему, дает 3,73 мг/л — концентрация кислорода после инкубации.

$$\text{БПК} = 4,8 \text{ мг/л}$$

Критерии:

1) Реакции – по 1,5 балла (итого 6 баллов); объяснение окраски – по 0,5 балла (итого 2 балла);

2) Разбавление пробы – 2 балла;

3) Количество иода до и после инкубации – по 1 баллу (итого 2 балла);

Количество или масса кислорода до и после инкубации – по 1 баллу (итого 2 балла);

Определение массы кислорода в пробе до и после инкубации – по 2 балла (итого 4 балла);

Определение БПК – 2 балла.

Итого: 20 баллов.