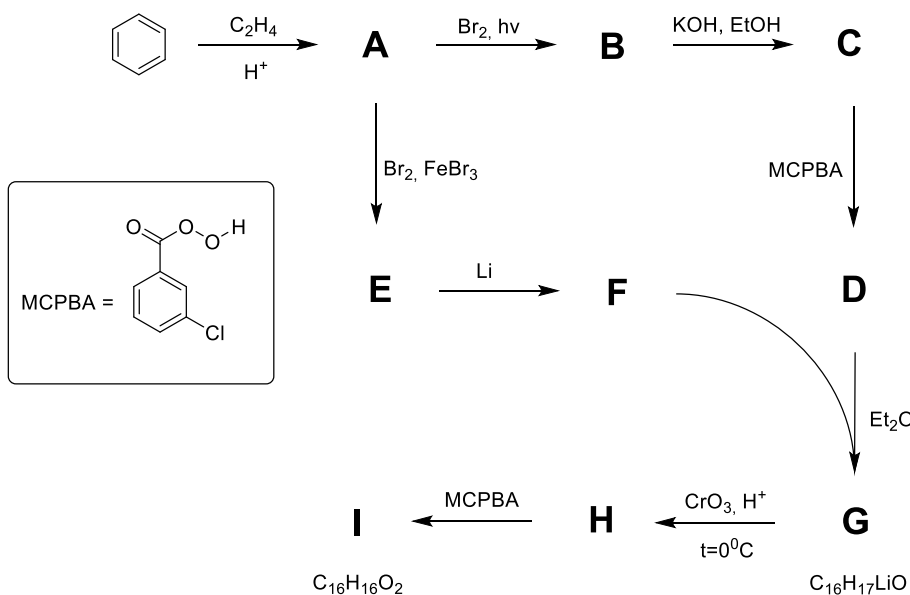


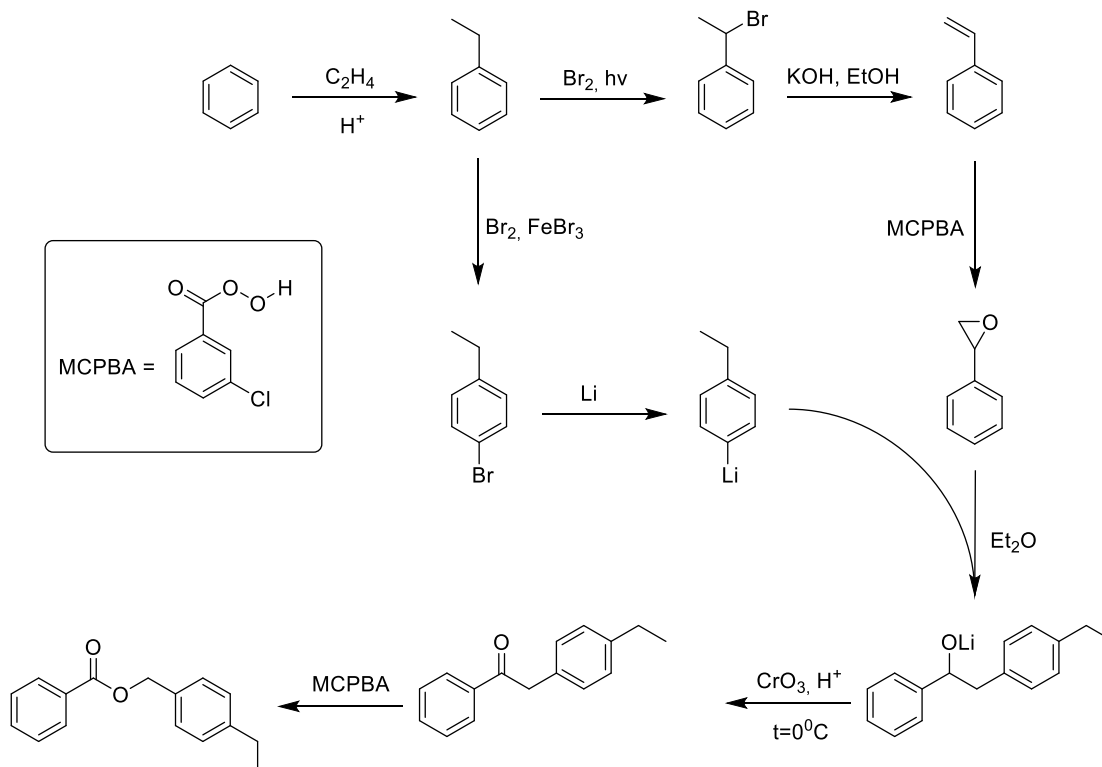
Условия, подробные решения и ответы на задания для 10го класса

Задача №1а. «Душистый антисептик-инсектицид». (20 баллов)

В результате многостадийного синтеза из бензола получается вещество **I** (см. схему). Гомолог вещества **I** известен тем, что является душистым веществом (обладает слабым бальзамическим запахом), а также является фиксатором запаха в парфюмерии. Кроме того, это соединения используется как репеллент от моли и антисептик.



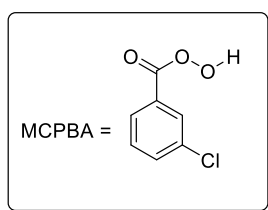
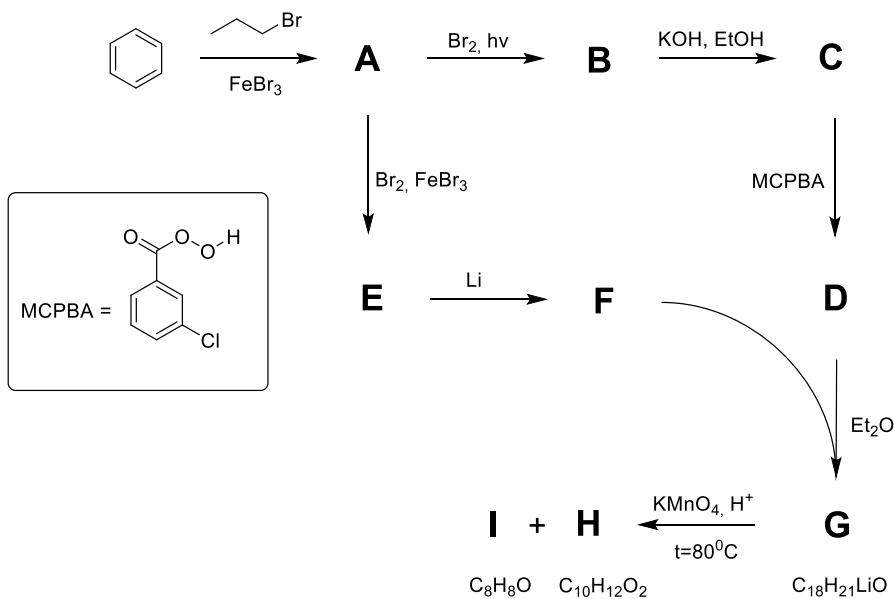
Решение



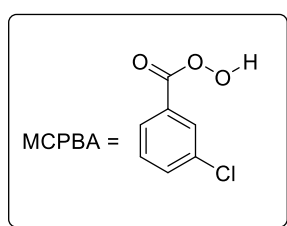
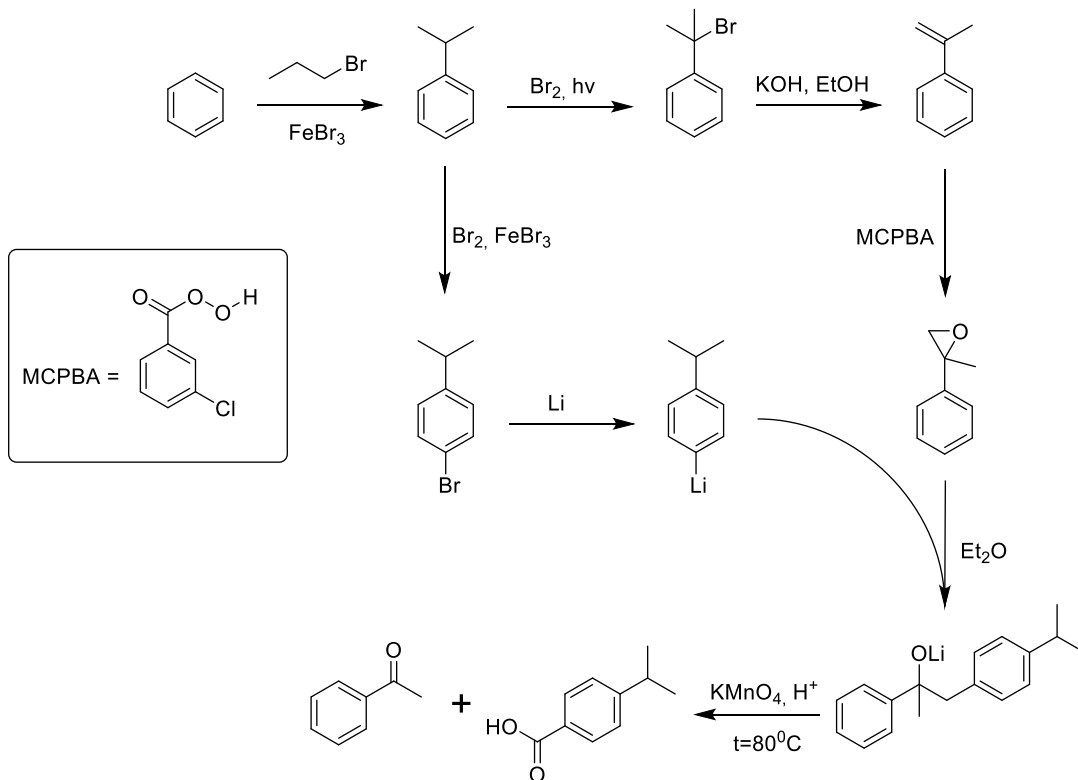
По 1 баллу за структуры А – С и Е, по 2 балла за структуры D и F, по 4 балла за структуры G, H и I.

Задача №16. «Душистый сонный лакриматор». (20 баллов) (Автор – Сорокоумов В.Н.)

В результате многостадийного синтеза из бензола получается вещество I (см. схему). I и некоторые его производные используются как душистые вещества в парфюмерии. Кроме того, вещество I обладает снотворным действием, а его хлорированное производное является слезоточивым веществом.



Решение



По 1 баллу за структуры А – С и Е, по 2 балла за структуры D и F, по 4 балла за структуры G, H и I.

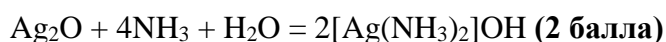
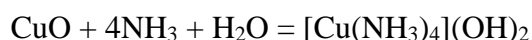
Задача №2. «1000 советов молодой хозяйке» (20 баллов) (по 4 совета в каждом задании + «предложите свой»)

В литературе приводится много различных советов молодым хозяйкам. Хотя они и выведены эмпирически, опытным путем, большинство из них имеет под собой вполне логичное научное (в ряде случаев – химическое) обоснование. Объясните с точки зрения химика следующие советы:

- 1) Поверхность золотых и позолоченных изделий со временем темнеет. Вернуть ювелирным изделиям первоначальный нарядный вид помогает выдерживание в крепком (25%-м) водном растворе аммиака.
- 2) В хрустальном графине не следует хранить вино, а коньяк и водку хранить можно.
- 3) В хрустальном графине не следует хранить фруктовые соки, а минеральную воду наливать можно;
- 4) Если потемнели столовые приборы из мельхиора, положите их в оцинкованное ведро и залейте подсоленной водой. Через 3-4 часа они станут совсем светлыми и чистыми.
- 5) «Прабабушкин» способ очистки серебряных украшений: разрежьте картофелину (лучше замороженную) пополам, вложите в разрез потемневшее украшение, поместите в кастрюлю с водой и поставьте на огонь.
- 6) Старые пятна от иода на ткани практически не поддаются удалению. Однако можно попробовать намочить ткань с таким пятном раствором иодида калия (1 чайная ложка на стакан воды) и сразу же промыть водным раствором тиосульфата натрия (2 чайные ложки на стакан воды).
- 7) Чтобы удалить черноту и зелень с медного или латунного изделия, протрите его поверхность тампоном, смоченным в нашатырном спирте.
- 8) Чтобы отмыть столовые приборы от жира, воспользуйтесь содой; при этом следует брать не кальцинированную и не питьевую, а стиральную соду.
- 9) Предложите еще один *совет молодой хозяйке*, обосновав его с точки зрения химии.

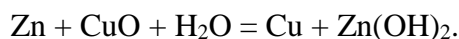
Решение

1) Темнеют ювелирные изделия из-за взаимодействия меди и серебра, входящих в состав сплава, с кислородом воздуха. **(2 балла)** Соответственно, при обработке аммиаком протекают следующие процессы:



2) В кислой среде силикат свинца, входящий в состав хрусталя и придающий ему блеск, будет частично выщелачиваться и переходить в раствор. **(2 балла)** С одной стороны, портится хрусталь (и теряет свой блеск), с другой – в растворе появятся ядовитые соли свинца (карбоксилаты свинца). **(2 балла)**

3) В состав мельхиора входит медь, никель, иногда железо и марганец. Потемнение связано прежде всего с окислением меди. **(2 балла)** В указанных условиях пойдет электрохимический процесс:

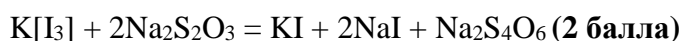
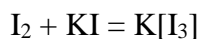


Хлорид натрия играет роль электролита и обеспечивает перенос электронов. **(2 балла)**

4) Сладкий вкус замороженного картофеля связан с накоплением в нем глюкозы, являющейся хорошим восстановителем. Вместе с тем, в картофеле достаточно высоко содержание поташа, обуславливающего щелочную среду картофельного отвара. **(2 балла)** Тогда будет протекать реакция «серебряного зеркала»:

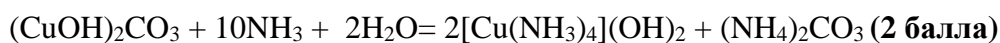
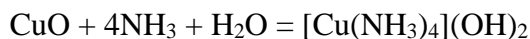


5) Иод переходит в раствор в виде диiodоидата(I) калия, который затем восстанавливается тиосульфатом натрия **(2 балла)**:



6) Чернота и зелень на медных и латунных изделиях – это оксид меди и карбонат гидроксомеди, соответственно. **(2 балла)**

При обработке аммиаком протекают реакции:



7) Стиральная сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из-за гидролиза по аниону создает сильнощелочную среду **(2 балла)**. Жиры (сложные эфиры глицерина) эффективно гидролизуются в щелочном растворе. **(2 балла)**

8) За химически обоснованный совет - **4 балла**.

Задача №3а. «Лодочка». (20 баллов)

С некоторой солью, встречающейся в природе в виде минерала, были проделаны следующие опыты. Навеску этого вещества мелко истерали в ступке, а затем в бадделитовой лодочке помещали в трубчатую печь, где прокаливали при 450°C в токе различных газов. По окончании опыта печь охлаждали до комнатной температуры, лодочку доставали и взвешивали. Ниже в таблице приведены изменения массы вещества в лодочке в зависимости от газа, в атмосфере которого велось прокалывание.

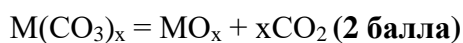
Газ	CO_2	H_2	H_2O	HCl	HCl, Cl_2
Δm	-37.9%	-51.7%	-33.3%	+9.5%	-100%

Определите исходную соль, приведите уравнения протекающих реакций.

Решение

Из данных задачи следует, что исходное вещество термически неустойчиво, легко может быть восстановлено водородом, реагирует с хлороводородом. Высший хлорид летуч. Этому условию соответствуют карбонаты, сульфиты и некоторые другие соли металлов.

Уменьшение массы при прокаливании в инертной атмосфере (углекислый газ) и уменьшение массы при прокаливании в атмосфере водяного пара позволяют предположить, что исходное вещество – карбонат или сульфит. Прирост массы при взаимодействии с хлороводородом позволяет заключить, что исходное вещество – карбонат металла, $M(\text{CO}_3)_x$. **(2 балла)**

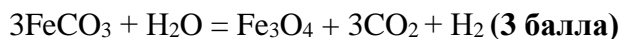
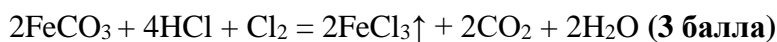
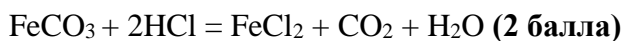
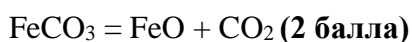


Для исходного вещества получаем:

$44n/(M_1 + 60n) = 0,379$, где $2n$ – валентность металла, M – его молярная масса

n	0,5	1	1,5	2
M	28,05	56,1	84,15	112,2

Отсюда исходное вещество – FeCO_3 **(4 балла)**



Задача №36. «Загадочный минерал» (20 баллов)

Для определения состава некоторого минерала был проведен следующий эксперимент. Навеску вещества массой 10,00 г сплавляли со смесью гидроксида и пероксида натрия. Плав обрабатывали горячей водой. При этом получился бесцветный раствор и черный осадок.

Полученный раствор нейтрализовали азотной кислотой и обработали избытком раствора ляписа. Образовалось 27,75 г осадка шоколадного цвета, обработка смеси которого с цинковыми стружками соляной кислотой привела к выделению газа с запахом чеснока. К оставшемуся раствору добавили избыток баритовой воды, при этом образовалось 14,00 г белого осадка, нерастворимого в минеральных кислотах.

Полученный после обработки водой черный осадок растворили в избытке соляной кислоты. При этом выделился газ и получился зеленый раствор, не меняющий цвета при разбавлении водой. При добавлении к раствору реактива Чугаева (диметилглиоксима) выпал красный объемистый осадок, масса которого после высушивания составила 17,33 г.

Определите состав минерала и напишите уравнения описанных превращений.

Решение

Определим качественный состав минерала. Образование шоколадно-коричневого осадка с ионом серебра, возможность восстановления полученного осадка водородом в момент выделения с образованием газообразного продукта с запахом чеснока указывают на присутствие в минерале мышьяка. **(2 балла)**

Зеленый цвет раствора хлорида металла характерен, в первую очередь, для хлоридов меди и никеля. Отсутствие изменения окраски с разбавлением позволяет сделать вывод в пользу никеля. На это же указывает образование красного осадка с реактивом Чугаева. **(2 балла)**

Определим соотношение никеля и мышьяка в исходном минерале.

$$v(\text{As}) = v(\text{Ag}_3\text{AsO}_4) = 27,75:463 = 0,06 \text{ моль (1 балл)}$$

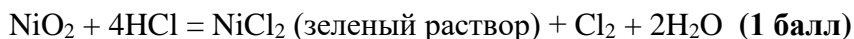
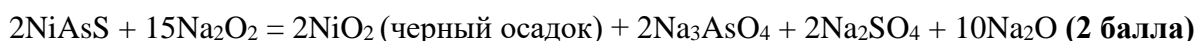
$$v(\text{Ni}) = v(\text{Ni}(\text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO})_2) = 17,33:289 = 0,06 \text{ моль (1 балл)}$$

На эти два элемента приходится 8,04 г от взятого образца минерала.

Образование нерастворимого в кислоте белого осадка соли бария указывает на присутствие в минерале серы, селена или фосфора. Проверка показывает, что наиболее вероятно образование сульфата бария. **(2 балла)** Тогда в исходном образце содержалось также 0,06 моль серы, что соответствует общей массе образца 9,96 г (ошибка в 0,4% лежит в пределах ошибок аналитических определений – каждое из гравиметрических определений дает погрешность 0,2%). **(1 балл)**

Таким образом, состав исходного минерала NiAsS. **(1 балл)**

Реакции:



Задача №4. «Четыре ампулы». (20 баллов)

В четыре ампулы одинакового объема 50 см³ поместили навески, вакуумировали и нагрели. Через некоторое время измерили давление, установившееся в ампулах. Данные о составе навесок, температуре и давлении приведены в таблице.

	Ампула №1	Ампула №2	Ампула №3	Ампула №4
Состав навески	10 мг CaCO ₃	10 мг CaCO ₃	10 мг CaCO ₃ + 10 мг графита	20 мг CaCO ₃ + 10 мг графита
Температура, °C	500	700	500	700
Давление, атм	2,14·10 ⁻⁴	6,33·10 ⁻²	1,11·10 ⁻³	0,303

Твердую смесь извлекли из ампул, охладили и промыли теплой водой.

1. Определить массы твердых остатков, оставшихся после промывания.

2. Оцените, какую минимальную массу графита нужно поместить в ампулы объемом 100 см³, содержащим по 50 мг карбоната кальция, чтобы при нагревании до температур 500 и 700⁰С, давление оказалось таким же, как и в описанном эксперименте?

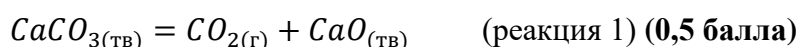
3. Почему с ростом температуры давление в ампулах растет?

4. К растворам, полученным после промывания 10 мл воды твердых остатков добавили по 10 мг сульфата натрия. Определите массы образовавшихся осадков. Произведение растворимости, являющееся константой равновесия процесса растворения ионного соединения, для сульфата кальция равно $K_s(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-5}$.

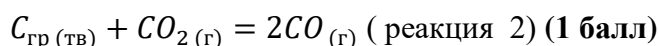
Решение

1. Запишем уравнения равновесных процессов, протекающих в ампулах:

В ампулах №№1 и 2 разлагается карбонат кальция:



В ампулах №№ 3 и 4 кроме предыдущего равновесия наступает еще одно:



Запишем выражения для констант этих равновесий через парциальные давления газов. Концентрации твердых веществ в записи констант равновесия отсутствуют:

$$K_1 = p_{(CO_2)}$$

$$K_2 = \frac{p^2_{(CO)}}{p_{(CO_2)}}$$

Найдем количества веществ, помещенных в ампулы:

$$n(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} = \frac{0,01}{100} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль (ампулы №№1-3)} \quad (0,5 \text{ балла})$$

$$n(CaCO_3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль (ампула №4)} \quad (0,5 \text{ балла})$$

$$n(C) = \frac{0,01}{12} = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль (0,5 балла)}$$

Зная объем ампул, давление и температуру, по уравнению Менделеева-Клапейрона можно найти суммарное количество газов, находящихся в ампулах (не забывайте следить за размерностями!):

$$PV = nRT$$

В ампуле №1:

$$n_1 = \frac{PV}{RT} = \frac{2,14 \cdot 10^{-4} \cdot 101,325 \cdot 0,05}{8,314 \cdot 773} = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ моль (0,5 балла)}$$

Аналогично можно найти давление и в остальных ампулах:

$$n_2 = 3,96 \cdot 10^{-5} \text{ моль (0,5 балла)}$$

$$n_3 = 6,81 \cdot 10^{-7} \text{ моль (0,5 балла)}$$

$$n_4 = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ моль (0,5 балла)}$$

Причем n_1 и n_2 – это количества углекислого газа, образовавшегося в результате разложения карбоната кальция (т.к. других газов в системе нет), а n_3 и n_4 – суммарное количество CO_2 и CO .

Теперь можно рассчитать состав равновесных твердых смесей, оставшихся в ампулах.

В ампуле №1:

Количество оксида кальция, образовавшееся в ампуле равно количеству углекислого газа (реакция 1), количество оставшегося карбоната кальция равно исходному количеству соли за вычетом разложившегося карбоната (равного количеству CO_2):

$$n(\text{CaCO}_3) = 10^{-4} - 1,96 \cdot 10^{-7} = 9,998 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n(\text{CaO}) = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ моль (1 балл)}$$

В ампуле №3:

Расчет аналогичен случаю для ампулы №1.

$$n(\text{CaCO}_3) = 10^{-4} - 6,81 \cdot 10^{-7} = 9,993 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n(\text{CaO}) = 6,81 \cdot 10^{-7} \text{ моль (1 балл)}$$

Расчет количества твердых остатков в ампулах №2 и 4 несколько сложнее. В ампуле №3 температура такая же, как и в ампуле №1, следовательно, константа равновесия разложения карбоната кальция (реакция 1) не изменилась (константа равновесия зависит только от температуры). Таким образом парциальное давление (и количество) углекислого газа будет таким же, как и в ампуле №1. Добавление в систему углерода приводит к появлению угарного газа (реакция 2), то есть часть углекислого газа должна прореагировать с графитом. Но его суммарное количество в ампуле осталось прежним, значит, в результате добавления графита некоторое количество карбоната кальция подверглось разложению, чтобы компенсировать образование угарного газа по реакции 2. По сути, добавление графита в ампулу привело к смещению равновесия 1 вправо, поддерживая постоянное парциальное давление CO_2 .

Другими словами

$$n(\text{C}) = c(C_{\text{нач}}) - 0,5n(\text{CO})$$

$$n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2) + 0,5n(\text{CO})$$

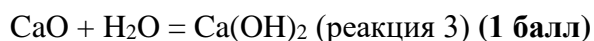
$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3_{\text{нач}}) - n(\text{CaO})$$

Аналогично можно рассчитать состав твердого остатка **в ампуле №4. (6 баллов)**

Полученные количества веществ приведены в таблице:

	Ампула №1	Ампула №2	Ампула №3	Ампула №4
CO_2	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$
CO	-	-	$7,06 \cdot 10^{-7}$	$1,504 \cdot 10^{-4}$
CaCO_3	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$	$9,95 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
CaO	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$5,22 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$
C	-	-	$8,326 \cdot 10^{-4}$	$7,58 \cdot 10^{-4}$

После промывания теплой водой из смеси уходит оксид кальция:



Таким образом, в состав твердых смесей входят только графит и карбонат кальция (см. таблицу)

2. Поскольку объем ампул равен 100 см^3 , то количества газов, которые будут находиться в ампулах при данных температурах в раза больше, чем в п.1. Таким образом, количество СО будет равно $1,4 \cdot 10^{-7}$ моль при 500°C и $3 \cdot 10^{-4}$ моль при 700°C . (1 балл) Для образования такого количества угарного газа нужно в два раза меньше графита (реакция 2). Следовательно, при 500°C минимальная масса графита составляет $8,4 \cdot 10^{-3}$ мг, а при 700°C **1,8 мг. (1 балл)**

3. Давление в ампулах с ростом температуры растет по двум причинам. Во-первых, при повышении температуры при сохранении объема растет давление (уравнение Менделеева-Клапейрона). (1 балл) Во-вторых, при повышении температуры происходит рост констант равновесия, то есть равновесие смещается в сторону продуктов реакций, что приводит к увеличению числа газовых моль и, соответственно, росту давления. (1 балл)

4. При добавлении сульфата натрия к растворам может протекать реакция



Однако осадок будет образовываться когда произведение молярных концентраций катионов кальция и сульфатных анионов превысит $K_s(\text{CaSO}_4)$. Найдем концентрации этих ионов (первая ампула).

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_M(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{n(\text{Ca(OH)}_2)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,69 \cdot 10^{-7}}{0,01} = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C_M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,01}{142 \cdot 0,01} = 0,007 \text{ моль/л (1 балл)}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-7} < K_s(\text{CaSO}_4) = 3,7 \cdot 10^{-5}$$

Следовательно, осадок образовываться не будет. (1 балл)

Задача №5. «Кому все это нужно?!» (20 баллов) (в каждом задании было по 6 веществ)

Заполните предлагаемую таблицу, используя подсказки об агрегатных состояниях и областях применения веществ:

Вещество	Агрегатное состояние при н.у.	Применение
UF ₆		
SnCl ₄		
SF ₆		
Формальдегид		
Этиленгликоль		
Диметилсульфоксид		

При н.у. два вещества из представленных являются газообразными, два жидкими и два твердыми.

Применение: Антифриз в автомобилях; Добавка для закаливания стекла; Для консервации биологических материалов; Местное противовоспалительное и обезболивающее; Для разделения изотопов; Изолятор и теплоноситель в высоковольтной технике

По 2 балла за каждое верно определённое агрегатное состояние (суммарно не более 10 баллов); по 2 балла за каждое верно определённое применение (суммарно не более 10 баллов).

Ответ на все варианты:

Вещество	Агрегатное состояние при н.у.	Применение
BCl_3	ж	Флюс для пайки
SnCl_4	ж	Добавка для закаливания стекла
SF_6	газ	Изолятор и теплоноситель в высоковольтной технике
UF_6	тв	Для разделения изотопов
XeF_2	тв	Фторирующий агент
HF	ж	При производстве алюминия
CrF_5	Разл.	Практического значения не имеет
ClF_5	Газ	Практического значения не имеет
ICl	тв	Реактив в органическом синтезе
Глицерин	Тв	Используется для производства взрывчатых веществ
Этиленгликоль	жидк	Антифриз в автомобилях
Уксусная кислота	Тв	Пищевая добавка E260
Бензол	тв	Добавка для повышения октанового числа
Формальдегид	газ	Для консервации биологических материалов
Диметилсульфоксид	тв	Местное противовоспалительное и обезболивающее

Задача №6. «Дружеская помощь»

Юный химик-аналитик Валя разбирала старую лабораторию и обнаружила колбу с жидкостью. Научный руководитель Вали сказал, что когда-то эта колба использовалась под органический слив, и в ней содержится три изомерных вещества. Он предложил Вале определить количественный и качественный состав смеси.

Проведя серию экспериментов, Валя выяснила, что при упаривании этой жидкости не остается твердого остатка. Порция данной смеси массой 2,9 г может обесцветить бромную воду, содержащую 0.03 моль брома, а обработка полученного при этом раствора гидрокарбонатом натрия приводит к выделению газа. При обработке такого же количества смеси избытком реактива Толленса образуется 4,32 г осадка. Однако этих данных оказалось недостаточно, для решения задачи, и Валя обратилась за помощью к своему другу-органику Коле. Коля смог установить, что при полном гидрировании такой же порции этой смеси в соответствующих условиях, образуется жидкость массой 3,0 г, содержащая по данным хроматографического анализа только два вещества.

Помогите Вале установить качественный и количественный (в массовых долях) состав исходной смеси.

Решение

Поскольку эта смесь взаимодействует с реактивом Толленса, вероятно в ее состав входит альдегид:

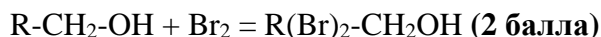


$n(\text{Ag}) = 4,21:108 = 0,04$ моль. Тогда $n(\text{альдегида}) = 0,02$ моль (1 балл)

Исходная смесь обесцвечивает бромную воду. Во-первых, с бромом реагирует альдегид:



$n(\text{Br}_2) = n(\text{альдегида}) = 0,02$ моль. Но смесь может обесцветить 0,03 моль брома, следовательно, еще одно вещество реагирует с бромной водой (в количестве 0,01 моль). Поскольку это вещество не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, в его состав входит кратная связь. Кроме того, это вещество – изомер альдегида. Можно предположить, что это непредельный спирт. Предположим, что он содержит двойную связь, тогда:



$n(\text{спирта}) = n(\text{Br}_2) = 0,01$ моль. (Вы самостоятельно можете рассмотреть случай с тройной связью и убедиться, что тогда решения не будет). (1 балл)

Последнее, что известно про исходную смесь, это результат реакции гидрирования. Очевидно, что в реакцию гидрирования вступает $3,0 - 2,9 = 0,1$ г водорода (0,05 моль). (1 балл) С водородом реагируют и спирт, и альдегид:



В эти две реакции вступает суммарно 0,03 моль водорода. Оставшийся водород (0,02 моль) реагирует с третьим веществом в этой смеси. Поскольку третье вещество не вступает в реакцию серебряного зеркала и не обесцвечивает бромную воду, но при этом является изомером альдегида, вероятно, это кетон:



и его количество в смеси 0,02 моль. (1 балл)

Нам осталось установить только формулы этих изомеров. Для того мы легко можем найти молярную массу любого из них:

$$M = \frac{m(\text{общ})}{n(\text{общ})} = \frac{2,9}{0,05} = 58 \text{ г/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

(Мы совершенно спокойно можем использовать общую массу и общее количество смеси, поскольку все эти вещества - изомеры). Значит, в состав исходной смеси входил ацетон (0,02 моль, 40%) (2 балла), пропаналь (0,02 моль, 40%) (2 балла) и пропенол $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$ (0,01 моль, 20%) (2 балла).