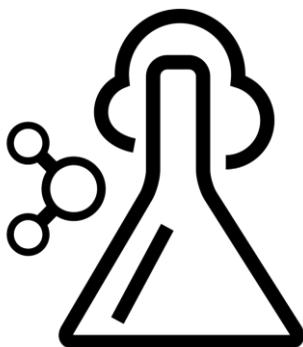


Комитет по образованию Санкт-Петербурга
Санкт-Петербургский городской Дворец творчества юных
Санкт-Петербургский государственный университет
Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена
Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

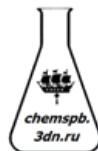
Задания



81-ой Санкт-Петербургской олимпиады школьников по химии



Санкт-Петербург
2015 г.



Сборник задач отборочного (районного) и заключительного (городского) этапов Санкт-Петербургской олимпиады школьников по химии с решениями и указаниями к решению (для учителей, методистов, педагогов системы дополнительного образования школьников, учащихся 8 – 11 классов).

Составители:

Байгозин Д.В., Бегельдиева С.М., Ванин А.А., Гусев И.М., Злотников Э.Г., Михайлов К.И., Пошехонов И.С. (ответственный редактор), Ростовский Н.В., Скрипкин М.Ю., Хлебникова Л.А.

Компьютерная верстка: *Пошехонов И.С.*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие для участника олимпиады	4
Предисловие для учителя	6
1. Задания олимпиады	8
1.1. Отборочный (районный) тур	8
1.2. Заключительный (городской) этап. Теоретический тур	18
1.3. Заключительный (городской) этап. Практический тур	26
2. Указания к решению	29
2.1. Отборочный (районный) тур	29
2.2. Заключительный (городской) этап. Теоретический тур	30
2.3. Заключительный (городской) этап. Практический тур	32
3. Решения задач	33
3.1. Отборочный (районный) тур	33
3.2. Заключительный (городской) этап. Теоретический тур	51
3.3. Заключительный (городской) этап. Практический тур	69
4. Сведения о составителях заданий	74

ПРЕДИСЛОВИЕ ДЛЯ УЧАСТНИКА ОЛИМПИАДЫ

Дорогой друг!

Мы очень рады, что Вас интересует наша общая любимая наука – ХИМИЯ. Надеемся, что данный сборник будет небесполезен для Вас в период подготовки к олимпиаде. В нем приведены задания отборочного и заключительного этапов Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии 2014/2015 года и развернутые решения задач. Попробуйте свои силы в работе с ними! Помните, что задания отборочного (районного) тура составлены большей частью в рамках школьной программы. Да, они могут несколько выходить за ее пределы, но если Вам не только известны частные, конкретные факты, а Вы понимаете общие закономерности, выработали логику химического мышления – никаких проблем задания создавать не должны. Конечно, в настоящее время существует достаточно много различных программ, различающихся, в частности, порядком изложения тех или иных тем. Однако составители всегда стараются учесть этот момент и дать задания, не требующие сильного опережения какой-либо программы. Некоторое исключение составляет, вероятно, 8 класс – здесь объем пройденного к концу ноября – началу декабря материала настолько незначителен, что составители вынуждены немного забежать вперед, а участникам можно пожелать почитать учебник – ведь разбираться самому всегда так интересно... Да и полезно – приучает к самостоятельной работе...

В 10-11 классе задания отборочного тура олимпиады, конечно же, становятся существенно сложнее. Кроме того, теперь в комплект заданий для 10-11 класса входит и экспериментальная задача – пусть в виде слайд-шоу, но все-таки проверяется знание практических вещей. Ведь в старшей школе у Вас появляются возможности для профильного обучения – во всех районах есть школы с профильными классами, существуют и возможности дополнительного образования по химии. Поэтому составители заданий ориентируются уже на тех, кто действительно, так или иначе связывает с химией свое будущее. Впрочем, это не мешает добиваться успеха и будущим математикам, физикам, биологам, филологам...

Участники, взявшие не менее 50% баллов на отборочном этапе, приглашаются на заключительный этап олимпиады. Как Вы понимаете, эта планка не столь уж и высока. Отношение к участникам, прошедшим на заключительный этап, меняется. Ведь пройдя столь далеко, Вы уже доказали, что являетесь в известной степени профессионалом в выбранной области. Поэтому задания заключительного этапа могут довольно существенно выходить за рамки стандартной школьной программы. Как и на региональном и заключительном этапах Всероссийской олимпиады школьников, на заключительном этапе Санкт-Петербургской олимпиады постоянно затрагиваются такие темы, как «Координационная химия»,

«Физико-химические методы анализа» и так далее. Таким образом, для успешного выступления необходима не только химическая логика, но и химическая эрудиция, а желательны, и химическая интуиция. Не забывайте изучать литературу по химии, а также заглядывать за новой информацией на сайт олимпиады <http://chemspb.3dn.ru>. В этом учебном году сайт начал полноценно функционировать, посещаемость его выросла со 100 человек в месяц до 50-70 человек в день, в дни олимпиады - до 1500 уникальных посетителей! Произошло это, в том числе, благодаря вашим советам по работе ресурса. На лето планируется коррективная работа дизайнера для повышения наглядности и наполнение сайта справочными материалами.

Из книг можем посоветовать такие издания, как «Общая химия» Н.Л.Глинки; «Общая химия» А.В.Суворова и А.Б.Никольского; «Основы общей химии» Б.В.Некрасова (в 2-х или 3-х томах); «Курс неорганической химии» Г.Реми (в 2-х томах); «Химия элементов» Н.Гринвуда и А.Эрншо (в 2-х томах); «Органическая химия» Р.Моррисона и Р.Бойда; «Начала органической химии» А.Н. и Н.А. Несмеяновых (в 2-х томах), есть и много других книг. Первые две книги пригодятся, в основном, учащимся 8 и 9 классов, остальные – старшеклассникам. Полезен может оказаться и сайт <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp>.

Несколько слов и о структуре настоящего сборника. В первой части его приведены задания олимпиады 2014/2015 года. Попробуйте справиться с ними самостоятельно. Если у Вас возникнут какие-то затруднения, не торопитесь заглядывать в ответ – сначала попробуйте воспользоваться «Указаниями к решению задач» (второй раздел сборника). Ну, а затем можно будет и сверить свой ответ с «официальным».

ИТАК, УСПЕХОВ!!!

ПРЕДИСЛОВИЕ ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ

Уважаемые коллеги,

Спасибо Вам за Вашу работу и Ваших талантливых учеников.

Организаторы Санкт-Петербургской олимпиады школьников по химии надеются, что количество талантливых химиков в нашем городе будет постоянно расти, в первую очередь, благодаря Вашей работе. Может быть, данный сборник в чем-то окажется Вам полезен – ведь предметные олимпиады всегда были и остаются одной из важнейших форм внеучебной работы со школьниками. Надеемся, он поможет Вам лучше понять логику олимпиадных заданий, те требования, которые предъявляются к участникам. Вкратце напомним Вам «стратегию» проведения олимпиады. Первый, школьный, этап организуется на базе школы или района и проводится по заданиям, составленным методическим объединением учителей химии и/или районными методистами. Основная задача данного этапа – выявление заинтересованных учеников, тех, для кого химия – это не просто еще один школьный предмет, а нечто большее, отличное от других предметов.

Следующим этапом становится отборочный (районный) этап олимпиады, задания для которого предлагаются методической комиссией по проведению Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии. Эти задачи составлены большей частью в рамках школьной программы. Да, они могут несколько выходить за ее пределы, но если участнику не просто известны частные, конкретные факты, а он понимает общие закономерности, обладает логикой химического мышления – никаких проблем для него задания создавать не должны. Конечно, в настоящее время существует достаточно много различных программ, различающихся, в частности, порядком изложения тех или иных тем. Однако составители всегда стараются учесть этот момент и дать задания, не требующие сильного забегания вперед по какой-либо программе. Некоторое исключение составляет, вероятно, 8 класс – здесь объем пройденного к концу ноября – началу декабря материала настолько незначителен, что составители вынуждены немного забегать вперед, а участникам можно пожелать почитать учебник – ведь разбираться самому всегда так интересно... Да и полезно – приучает к самостоятельной работе...

В 10 – 11 классе задания отборочного этапа олимпиады, конечно же, становятся существенно сложнее. Ведь в старшей школе у школьников появляются возможности для профильного обучения – во всех районах есть школы с профильными классами, существуют и возможности дополнительного образования по химии. Поэтому составители заданий ориентируются уже на тех, кто действительно так или иначе связывает с химией свое будущее. Впрочем, это не мешает добиваться успеха и будущим математикам, физикам, биологам, филологам...

Участники, взявшие не менее 50% баллов на отборочном этапе, приглашаются на заключительный этап олимпиады. Как Вы понимаете, эта планка не столь уж и высока. Отношение к участникам, прошедшим на заключительный этап, меняется. Ведь пройдя столь далеко, они уже доказали, что являются в известной степени профессионалами в выбранной области. Поэтому задания заключительного тура могут довольно существенно выходить за рамки стандартной школьной программы. Как и на региональном и заключительном этапах Всероссийской олимпиады школьников, на заключительном этапе Санкт-Петербургской олимпиады постоянно затрагиваются такие темы, как «Координационная химия», «Физико-химические методы анализа» и так далее.

Пожалуйста, если у Вас есть какие-то конструктивные предложения по организации и проведению олимпиады – не стесняйтесь их излагать. Мы будем очень рады и получить от Вас предложения по задачам – ведь у многих из Вас накоплен богатый опыт проведения школьного этапа, который будет представлять существенный интерес для составителей заданий. Объединить «взгляд снизу» и «взгляд сверху» – именно так удастся добиться оптимального уровня сложности заданий.

ЖДЕМ ВАШИХ ПРЕДЛОЖЕНИЙ!

И УСПЕХОВ В ВАШЕЙ СТОЛЬ ВАЖНОЙ РАБОТЕ ПО ПОДГОТОВКЕ НОВЫХ МЕНДЕЛЕЕВЫХ, НОВЫХ БУТЛЕРОВЫХ... И ПРОСТО ХОРОШИХ ЛЮДЕЙ!

1. ЗАДАНИЯ ОЛИМПИАДЫ

1.1. Отборочный (районный) этап

8 класс

Авторы задач – Бегельдиева С.М. (№№ 1 – 2), Байгозин Д.В. (№№ 3 – 5)

1-1. Лаборатория получила для исследования твердое вещество серебристо-белого цвета. Было установлено, что оно:

- имеет плотность $2,7 \text{ г/см}^3$; легко изменяет свою форму при ударе;
- не растворяется в воде, но растворяется в кислоте.

Количество атомов в образце, взятом в форме куба с длиной ребра 2 см, равно $4,8 \cdot 10^{23}$. Определите состав данного вещества (ответ подтвердите расчетами). К физическим или химическим свойствам относятся указанные в задании характеристики?

1-2. Лаборатория получила для исследования твердое вещество серебристо-белого цвета. Было установлено, что оно:

- имеет плотность $1,8 \text{ г/см}^3$;
- легко изменяет свою форму при ударе;
- не растворяется в холодной воде, но растворяется в кислоте.

Количество атомов в образце, взятом в форме прямоугольного параллелепипеда с длиной ребер 2 см, 2 см и 3 см, равно $5,4 \cdot 10^{23}$. Определите состав данного вещества (ответ подтвердите расчетами). К физическим или химическим свойствам относятся указанные в задании характеристики?

2-1. Элементы **A**, **B** и **C** находятся в одном периоде. **A** – самый распространенный в земной коре элемент, он может образовывать с **B** и **C** соединения состава B_2A_5 и CA . Элемент **B** образует газообразное простое вещество, его название переводится с древнегреческого как «безжизненный». В атоме элемента **C** количество электронных слоев равно числу электронов на внешнем уровне его атома. Соединение всех трех элементов – соль с брутто-формулой CB_2A_6 . Назовите все три элемента, приведите формулы указанных соединений, назовите их и укажите принадлежность к классам неорганических веществ.

2-2. Элементы **A**, **B** и **C** находятся в одном периоде. В атоме элемента **A** количество электронных слоев в два раза меньше, чем число электронов на внешнем уровне его атома. **C** – самый распространенный в земной коре элемент, он образует с **A** и **B** соединения состава AC_2 и B_2C . Элемент **B** образует простое вещество – металл, который можно разрезать ножом, а в соединении с **A** и **C** – соль с брутто-формулой B_2AC_3 . Назовите все три элемента, запишите формулы указанных соединений, назовите их и укажите принадлежность к классам неорганических веществ.

3-1. Подъемная сила шарика зависит от плотности содержащегося в нем газа. Два шарика заполнили смесями газов, состоящими из 90% гелия, 10% азота (по объему) и 80% водорода, 20% азота (по объему), соответственно. Какой из шариков обладает большей подъемной силой? Ответ поясните.

3-2. Подъемная сила шарика зависит от плотности содержащегося в нем газа. Два шарика заполнили смесями газов, состоящими из 95% гелия, 5% азота (по объему) и 72% водорода, 28% азота (по объему), соответственно. Какой из шариков обладает большей подъемной силой? Ответ поясните.

4-1. Загрязнение Мирового океана – одна из основных экологических проблем современности. Рассчитайте, какую площадь в океане может занять мономолекулярная (толщиной в одну молекулу) пленка, получившаяся при разливе 120 кг бензина? Основным компонентом бензина считать изооктан (формула C_8H_{18}), а площадь, занимаемую в пленке одной молекулой, принять равной $2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

4-2. Загрязнение Мирового океана – одна из основных экологических проблем современности. Рассчитайте, какую площадь в океане может занять мономолекулярная (толщиной в одну молекулу) пленка, получившаяся при разливе 80 кг керосина? Основным компонентом керосина считать н-додекан (формула $C_{12}H_{26}$), а площадь, занимаемую в пленке одной молекулой, принять равной $2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

5-1. Навеску 3,2 г кристаллической серы сожгли в кислороде, продукты растворили в избытке аммиачной воды. Полученный раствор осторожно упарили до получения сухого остатка. Напишите уравнения протекавших реакций, рассчитайте массу сухого остатка.

5-2. Навеску 3,1 г красного фосфора сожгли в избытке кислорода, продукты растворили в избытке аммиачной воды. Полученный раствор осторожно упарили до получения сухого остатка. Напишите уравнения протекавших реакций, рассчитайте массу сухого остатка.

9 класс

Авторы задач – Злотников Э.Г. (№№ 1 – 5)

1-1. Приведите примеры простого вещества и трех сложных веществ, принадлежащих к разным классам неорганических соединений, при добавлении которых к воде образуется кислый раствор. Напишите уравнения процессов, обуславливающих кислую реакцию раствора.

1-2. Приведите примеры простого вещества и трех сложных веществ, принадлежащих к разным классам неорганических соединений, при добавлении которых к воде образуется щелочной раствор. Напишите уравнения процессов, обуславливающих щелочную реакцию раствора.

2-1. Колба, наполненная аргоном, тяжелее такой же колбы, наполненной неонам, на 2,8 г и тяжелее колбы, наполненной неизвестным газом, на 1,68 г. Приведите формулы трех газообразных веществ, удовлетворяющих условию задачи. Все измерения проводили при одних и тех же условиях.

2-2. Колба, наполненная воздухом, тяжелее такой же колбы, наполненной неонам, на 1,08 г и легче колбы, наполненной неизвестным газом, на 1,8 г. Приведите формулы трех газообразных веществ, удовлетворяющих условию задачи. Все измерения проводили при одних и тех же условиях.

3-1. Приведите в молекулярном и, по возможности, в ионном виде уравнения реакций, соответствующих схеме:

иодид железа (II) \rightarrow гидроксид железа (II) \rightarrow гидроксид железа (III) \rightarrow
оксид железа (III) \rightarrow железо \rightarrow сульфат железа (III).

Если Вы не знаете какое-либо превращение, пропустите его.

3-2. Приведите в молекулярном и, по возможности, в ионном виде уравнения реакций, соответствующих схеме:

гидроксид железа (III) \rightarrow сульфат железа (III) \rightarrow сульфат железа (II) \rightarrow
сульфид железа (II) \rightarrow хлорид железа (II) \rightarrow хлорид железа (III).

Если Вы не знаете какое-либо превращение, пропустите его.

4-1. Через избыток раствор бромид натрия пропустили 250 мл (н.у.) газовой смеси, состоящей из гелия и хлора. При этом образовалось 0,48 г брома. Определите состав газовой смеси в объемных долях. Какова масса одного литра (н.у.) этой смеси?

4-2. Через избыток раствор иодида калия пропустили 150 мл (н.у.) газовой смеси, состоящей из гелия и хлора. При этом выделилось 1,016 г йода. Определите состав газовой смеси в объемных долях. Какова масса одного литра (н.у.) этой смеси?

5-1. На чашках весов уравнили два стакана: один с концентрированной азотной кислотой, а другой с соляной кислотой. В стакан с азотной кислотой добавили 25,0 г мела, который полностью в ней растворился. Какую массу порошка алюминия следует положить в стакан с соляной кислотой, чтобы весы остались в равновесии?

5-2. На чашках весов уравнили два стакана: один с концентрированной серной кислотой, а другой с соляной кислотой. В стакан с серной кислотой добавили 6,3 г пищевой соды, которая полностью в ней растворилась. Какую массу порошка железа следует положить в стакан с соляной кислотой, чтобы весы остались в равновесии?

10 класс

*Авторы задач – Скрипкин М.Ю. (№№ 1 – 4), Ростовский Н.В. (№№ 5, 6),
Байгозин Д.В. (№7)*

1-1. В пронумерованных пробирках 1-3 находится один из двух наборов солей А и В:

А) $ZnSO_4$ и $NaBr$; $NaCl$ и $Ca(NO_3)_2$; $MgSO_4$ и NH_4Cl

В) KNO_3 и Na_2CO_3 ; KCl и $MgSO_4$; NH_4Cl и $Ba(NO_3)_2$

Определите содержимое каждой пробирки с помощью следующих реактивов и приспособлений: конц. соляная кислота, конц. серная кислота, сульфат железа(II), конц. гидроксид натрия, хлорид аммония, сульфат меди, хлорид бария, нитрат серебра, перманганат калия, дистиллированная вода, фенолфталеин, метилоранж, платиновая проволока. Приведите уравнения соответствующих реакций.

1-2. В пронумерованных пробирках 1-3 находится один из двух наборов солей А и В:

А) $AlCl_3$ и KBr ; $CaCl_2$ и $NaNO_3$; $ZnCl_2$ и $(NH_4)_2SO_4$

В) $MgCl_2$ и KNO_3 ; K_2CO_3 и $ZnSO_4$; $NaCl$ и $Al(NO_3)_3$

Определите содержимое каждой пробирки с помощью следующих реактивов и приспособлений: конц. соляная кислота, конц. серная кислота, сульфат железа(II), конц. гидроксид натрия, хлорид аммония, сульфат меди, хлорид бария, нитрат серебра, перманганат калия, дистиллированная вода, фенолфталеин, метилоранж, платиновая проволока. Приведите уравнения соответствующих реакций.

2-1. В вакуумированную ампулу объемом 100 мл поместили 20,0 г порошка карбоната магния (плотность 2,9 г/см³), подсоединили ампулу к манометру, нагрели до 300 °С и выдержали при этой температуре в течение недели. При этом в ампуле установилось давление 420 мм ртутного столба. Опыт повторили, взяв в 2 раза больше соли. Каким будет давление в ампуле в этом случае?

2-2. В вакуумированную ампулу объемом 100 мл поместили 10,0 г порошка карбоната магния (плотность 2,9 г/см³), подсоединили ампулу к манометру, нагрели до 300 °С и выдержали при этой температуре в течение недели. При этом в ампуле установилось давление 420 мм ртутного столба. Опыт повторили, взяв ампулу в 2 раза меньшего объема. Каким будет давление в ампуле в этом случае?

3-1. Юный Химик нашел в шкафу в химической лаборатории банку с полуистлевшей этикеткой. От надписи осталось только слово: «Гидроксид...». Чтобы определить содержимое банки, Юный Химик взял навеску вещества массой 0,250 г, растворил ее в воде, добавил фенолфталеин и начал порциями по 5,0 мл добавлять соляную кислоту концентрацией 0,1 моль/л. Оказалось, что раствор обесцветился после добавления к раствору 30,0 мл кислоты. Этих данных для Юного Химика оказалось достаточно, чтобы определить исходное вещество. Как он смог это сделать? Какой альтернативный способ определения данного вещества Вы могли бы предложить?

3-2. Юный Химик нашел в шкафу в химической лаборатории банку с полуистлевшей этикеткой. От надписи осталось только слово: «Гидроксид...». Чтобы определить содержимое банки, Юный Химик взял навеску вещества массой 0,200 г, растворил ее в воде, добавил метилоранж и начал порциями по 3,0 мл добавлять раствор азотной кислоты концентрацией 0,1 моль/л. Оказалось, что при добавлении 30,0 мл раствора кислоты индикатор еще имел желтый цвет, а при добавлении 33,0 мл раствора кислоты он стал красным. Этих данных для Юного Химика оказалось достаточно, чтобы определить исходное вещество. Как он смог это сделать? Какой альтернативный способ определения данного вещества Вы могли бы предложить?

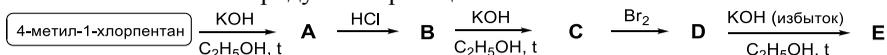
4-1. В водный раствор, содержащий равное количество вещества (эквивалентное количество) нитратов серебра, железа (III) и магния (объем раствора 100 мл, плотность 1,04 г/мл), поместили медную пластинку массой 30,0 г. По окончании реакции металлическую пластинку вынули из раствора, ополоснули дистиллированной водой, высушили и взвесили. Оказалось, что масса пластинки изменилась по сравнению с первоначальной на 0,5 г. Определите массовые доли всех веществ в растворе по окончании реакции.

4-2. В водный раствор, содержащий равное количество вещества (эквивалентное количество) нитратов ртути (II), железа (III) и кальция (объем раствора 100 мл, плотность 1,06 г/мл), поместили оловянную пластинку массой 30,0 г. По окончании реакции пластинку вынули из раствора, ополоснули дистиллированной водой, высушили и взвесили. Оказалось, что её масса изменилась на 0,6 г. Определите массовые доли всех веществ в растворе по окончании реакции.

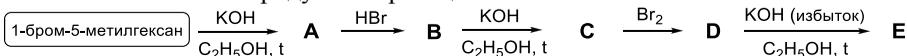
5-1. На полное сгорание 0,1 моль алкана **X** израсходовано 27,0 л ($p = 101$ кПа, $t = 25$ °C) кислорода. Известно, что **X** имеет четвертичный атом углерода, а при его хлорировании на свету может образоваться три монохлорпроизводных, являющихся структурными изомерами. Определите брутто-формулу **X**, предложите возможные структурные изомеры **X**, удовлетворяющие условию задачи, назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Какова структура монохлорпроизводного **X**, образующегося в указанных условиях в наибольшем количестве?

5-2. На полное сгорание 0,2 моль алкана **X** израсходовано 55,4 л ($p = 100$ кПа, $t = 30$ °C) кислорода. Известно, что **X** не имеет четвертичных атомов углерода, а при его бромировании на свету может образоваться три монобромпроизводных, являющихся структурными изомерами. Определите брутто-формулу **X**, предложите возможные структурные изомеры **X**, удовлетворяющие условию задачи, назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Какова структура монобромпроизводного **X**, образующегося в указанных условиях в наибольшем количестве?

6-1. Расшифруйте представленную схему превращений и приведите названия соединений **A – E** по номенклатуре ИЮПАК. Соединения **A – E** являются основными продуктами реакций.



6-2. Расшифруйте представленную схему превращений и приведите названия соединений **A – E** по номенклатуре ИЮПАК. Соединения **A – E** являются основными продуктами реакций.



7-1. Экспериментальная задача (в оригинале была представлена в виде слайд-шоу).

В лабораторию поступил водный раствор пероксида водорода неизвестной концентрации. Плотность раствора составила 1,02 г/мл. Для определения концентрации был выбран метод окислительно-восстановительного титрования. При помощи пипетки и спринцовки была отобрана аликвота раствора пероксида объемом 1,0 мл. Содержимое пипетки было количественно перенесено в коническую колбу, содержащую ~10 мл дистиллированной воды. К раствору в колбе было добавлено ~2 мл серной кислоты 1:5. Бюретка на 25 мл с ценой деления 0,05 мл была заполнена раствором перманганата калия с точной концентрацией 0,0610 моль/л.

Уровень раствора в бюретке был доведен до значения 0 мл (по верхнему мениску). Титрант по каплям, при перемешивании прибавляли к исследуемому раствору. За добавленным объемом следили по делениям на бюретке. Раствор обесцвечивался через несколько секунд после добавления очередной капли.

Через какое-то время раствор приобрел исчезающую розовую окраску (от 1 капли). При этом объем добавленного титранта составил 8,05 мл. Бюретку снова заполнили раствором перманганата калия, отобрали аликвоту раствора пероксида водорода и повторили эксперимент (всего проведено три титрования). Объем титранта до появления устойчивой розовой окраски составлял: 8,05 мл; 8,10 мл; 8,10 мл.

- 1) Напишите уравнение протекавшей реакции.
- 2) Рассчитайте массовую долю пероксида водорода в исходном растворе.
- 3) Как можно было увеличить точность этого анализа?
- 4) На протекание реакции (обесцвечивание) в процессе титрования тратится некоторое время. Как можно ускорить этот процесс?

7-2. Экспериментальная задача (в оригинале была представлена в виде слайд-шоу).

В лабораторию поступил водный раствор оксалата аммония неизвестной концентрации. Плотность раствора составила 1,10 г/мл. Для определения концентрации был выбран метод окислительно-

восстановительного титрования. При помощи пипетки и спринцовки была отобрана аликвота раствора оксалата объемом 1,0 мл. Содержимое пипетки было количественно перенесено в коническую колбу, содержащую ~10 мл дистиллированной воды. К раствору в колбе было добавлено ~3 мл серной кислоты 1:5. Бюретка на 25 мл с ценой деления 0,05 мл была заполнена раствором перманганата калия с точной концентрацией 0,0101 моль/л.

Уровень раствора в бюретке был доведен до значения 0 мл (по верхнему мениску). Титрант по каплям, при перемешивании прибавляли к исследуемому раствору. За добавленным объемом следили по делениям на бюретке. Раствор обесцвечивался через несколько секунд после добавления очередной капли.

Через какое-то время раствор приобрел не исчезающую розовую окраску (от 1 капли). При этом объем добавленного титранта составил 8,25 мл. Бюретку снова заполнили раствором перманганата калия, отобрали аликвоту раствора оксалата аммония и повторили эксперимент (всего проведено три титрования). Объем титранта до появления устойчивой розовой окраски составлял: 8,25 мл; 8,30 мл; 8,25 мл.

- 1) Напишите уравнение протекавшей реакции.
- 2) Рассчитайте массовую долю оксалата аммония в исходном растворе.
- 3) Как можно было увеличить точность этого анализа?
- 4) На протекание реакции (обесцвечивание) в процессе титрования тратится некоторое время. Как можно ускорить этот процесс?

11 класс

*Авторы задач – Скрипкин М.Ю. (№№ 1, 2), Ростовский Н.В. (№№ 3, 6),
Ванин А.А. (№4), Пошехонов И.С. (№5), Байгозин Д.В. (№7)*

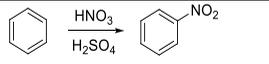
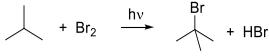
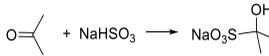
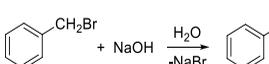
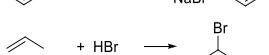
1-1. Юный Химик, разбирая реактивы, обнаружил на одной из полок четыре банки с бесцветными порошками. Судя по списку реактивов, в этих банках должны были находиться сульфит бария, сульфат бария, карбонат бария и сульфат меди. Поскольку в этот день у него был насморк, определить содержимое банок по запаху не удалось. Предложите, как, используя только один реагент и набор пробирок, можно распознать содержимое банок. Напишите уравнения соответствующих реакций.

1-2. Юный Химик, разбирая реактивы, обнаружил на одной из полок четыре банки с желтыми порошками. Судя по списку реактивов, в этих банках должны были находиться хромат калия, сера, иодид серебра и иодид свинца. Предложите, как, используя только один реагент и набор пробирок, можно распознать содержимое банок. Напишите уравнения соответствующих реакций.

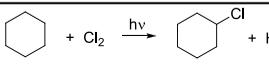
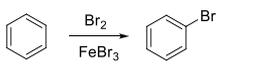
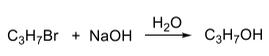
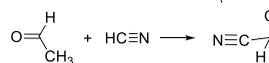
2-1. Навеску бериллия массой 1,35 г сожгли в 2,00 л газа с плотностью 1,83 мг/мл (температура 200 °С, давление 1 атм). По окончании реакции смесь охладили и обработали горячим 20% раствором едкого кали (плотность 1,18 г/мл). Какой минимальный объем щелочи требуется для полного растворения смеси?

2-2. Навеску цинка массой 2,00 г сожгли в 4,00 л газа с плотностью 6,55 мг/мл (температура 200 °С, давление 1 атм). По окончании реакции смесь охладили и обработали горячим 20% раствором едкого натра (плотность 1,12 г/мл). Какой минимальный объем щелочи требуется для полного растворения смеси?

3-1. Соотнесите реакцию (левый столбец) и механизм её протекания (правый столбец). Приведите дополнительно по одному примеру реакций, протекающих по каждому из указанных механизмов.

(1) 	(А) нуклеофильное замещение
(2) 	(Б) нуклеофильное присоединение
(3) 	(В) электрофильное замещение
(4) 	(Г) электрофильное присоединение
(5) 	(Д) свободнорадикальное замещение

3-2. Соотнесите реакцию (левый столбец) и механизм её протекания (правый столбец). Приведите дополнительно по одному примеру реакций, протекающих по каждому из указанных механизмов.

(1) 	(А) нуклеофильное замещение
(2) 	(Б) нуклеофильное присоединение
(3) 	(В) электрофильное замещение
(4) 	(Г) электрофильное присоединение
(5) 	(Д) свободнорадикальное замещение

4-1. К смеси этилацетата и этилпентаноата добавили избыток водного раствора соды. После окончания реакции раствор подвергли электролизу, в процессе которого на аноде обильно выделялся газ **А** и образовывались мелкие капли жидкости **Б**, всплывавшие на поверхность водного раствора и не растворявшиеся в нем. Через некоторое время электролиз прекратили, а

выделившуюся на аноде жидкость **Б** собрали. При сжигании 0,138 г **Б** образовалось 0,424 г углекислого газа. Установите качественный состав газа **А** и жидкости **Б**. Определите теплоту сгорания 1 г **Б**, если теплота образования паров воды равна 57,8 ккал/моль, углекислого газа = 94,2 ккал/моль, а теплота образования жидких предельных углеводородов (в расчете на один моль) может быть найдена по формуле Q (ккал/моль) = $10,5 + 6,14 \cdot n$, где n – число атомов углерода в молекуле углеводорода.

4-2. К смеси этилформиата и этилгексаноата добавили избыток водного раствора поташа. После окончания реакции полученный раствор подвергли электролизу, в процессе которого на аноде обильно выделялся газ **Х** и образовывались мелкие капли жидкости **У**, всплывавшие на поверхность водного раствора и не растворявшиеся в нем. Через некоторое время электролиз прекратили, а выделившуюся на аноде жидкость **У** собрали. При сжигании 0,157 г **У** образовалось 0,485 г углекислого газа. Установите качественный состав газа **Х** и жидкости **У**. Определите теплоту сгорания 3 г **У**, если теплота образования паров воды равна 57,8 ккал/моль, углекислого газа = 94,2 ккал/моль, а теплота образования жидких предельных углеводородов (в расчете на один моль) может быть найдена по формуле Q (ккал/моль) = $10,5 + 6,14 \cdot n$, где n – число атомов углерода в молекуле углеводорода.

5-1. К 50 мл раствора, содержащего смесь 0,110 г предельного альдегида и некоторого количества предельной одноосновной карбоновой кислоты, прибавили избыток аммиачного раствора оксида серебра (I). Выделившееся серебро промыли, затем растворили в концентрированной азотной кислоте и прибавили избыток 10%-ного раствора хлорида натрия. Масса отфильтрованного осадка оказалась равной 2,148 г. Определите качественный состав смеси и массу кислоты в растворе, если на титрование 5 мл исходного раствора идет 10,0 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия. Примечание: при решении относительные атомные массы элементов брать с точностью до сотых.

5-2. К 70 мл раствора, содержащего смесь 0,174 г предельного альдегида и некоторого количества предельной одноосновной карбоновой кислоты, прибавили избыток аммиачного раствора оксида серебра (I). Выделившееся серебро промыли, затем растворили в концентрированной азотной кислоте и прибавили избыток 10%-ного раствора хлорида натрия. Масса отфильтрованного осадка оказалась равной 2,002 г. Определите качественный состав смеси и массу кислоты в растворе, если на титрование 5 мл исходного раствора идет 5,7 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия. Примечание: при решении относительные атомные массы элементов брать с точностью до сотых.

6-1. Органическое вещество **А**, содержащее один атом кислорода, реагирует как с натрием, так и с гидроксидом натрия с образованием вещества **Б**, которое под действием бромной воды превращается в вещество

В, содержащее 65,4% брома. Установите формулы веществ **А – В**. Напишите уравнения реакций **Б** с угольной кислотой (1), бромэтаном (2) и хлорангидридом уксусной кислоты (3).

6-2. Органическое вещество **А**, содержащее один атом кислорода, реагирует как с натрием, так и с гидроксидом натрия с образованием вещества **Б**, которое под действием бромной воды превращается в вещество **В**, содержащее 63,0% брома. Установите формулы веществ **А – В**. Напишите уравнения реакций **Б** с угольной кислотой (1), иодметаном (2) и уксусным ангидридом (3).

7-1. Экспериментальная задача (в оригинале была представлена в виде слайд-шоу).

В пяти пронумерованных пробирках содержатся следующие вещества: а) н-гексан, б) н-пропанол, водные р-ры: в) ацетальдегида, г) п-метилфенола, д) глицерина. На основании результатов представленных далее экспериментов идентифицируйте содержимое пробирок:

Эксперимент № 1. Был приготовлен аммиачный раствор оксида серебра и по очереди смешан с содержимым каждой из пробирок. При добавлении содержимого пробирки **№1** раствор расслоился. При добавлении содержимого пробирки **№5** выпал серый осадок, постепенно образовавшийся на стенках блестящий слой. В остальных случаях видимых изменений зафиксировано не было.

Эксперимент №2. Добавлением избытка щелочи к раствору меди(II) был приготовлен осадок гидроксида меди (II) и по очереди смешан с содержимым пробирок. В случае пробирки **№3** осадок растворился. В остальных случаях видимых изменений зафиксировано не было.

Эксперимент № 3. Содержимое пробирок по очереди смешали с раствором хлорида железа (III). В случае пробирки **№1** смесь расслоилась. В случае пробирки **№4** раствор изменил окраску. В остальных случаях видимых изменений зафиксировано не было.

- 1) Определите содержимое пробирок 1-5.
- 2) Напишите уравнения всех протекавших реакций.
- 3) Напишите тривиальные (устоявшиеся) названия для реакций/реактивов, если таковые имеются.
- 4) Определите состав верхнего и нижнего слоя в системах с расслаиванием.

7-2. Экспериментальная задача (в оригинале была представлена в виде слайд-шоу).

В пяти пронумерованных пробирках содержатся следующие вещества: а) н-гептан, б) изопропанол, водные р-ры: в) формальдегида, г) этиленгликоля, д) о-метилфенола. На основании результатов представленных далее экспериментов идентифицируйте содержимое пробирок:

Эксперимент № 1. Был приготовлен аммиачный раствор оксида серебра и по очереди смешан с содержимым каждой из пробирок. При добавлении содержимого пробирки № 2 раствор расслоился. При добавлении содержимого пробирки № 4 выпал серый осадок, постепенно образовавшийся на стенках блестящий слой. В остальных случаях видимых изменений зафиксировано не было.

Эксперимент №2. Добавлением избытка щелочи к раствору меди(II) был приготовлен осадок гидроксида меди (II) и по очереди смешан с содержимым пробирок. В случае пробирки №5 осадок растворился. В остальных случаях видимых изменений зафиксировано не было.

Эксперимент № 3. Содержимое пробирок по очереди смешали с раствором хлорида железа (III). В случае пробирки № 2 смесь расслоилась. В случае пробирки №3 раствор изменил окраску. В остальных случаях видимых изменений зафиксировано не было.

- 1) Определите содержимое пробирок 1-5.
- 2) Напишите уравнения всех протекавших реакций.
- 3) Напишите тривиальные (устоявшиеся) названия для реакций/реактивов, если таковые имеются.

Определите состав верхнего и нижнего слоя в системах с расслаиванием.

1.2. Заключительный (городской) этап. Теоретический тур

8 класс

Авторы задач – Пошехонов И.С. (№№ 1 – 4), Бегельдиева С.М. (№№ 5, 6)

1. Приведите примеры (по два для каждого пункта):

- а) реакции ионного обмена с образованием газообразного вещества,
- б) реакции разложения с образованием двух сложных веществ,
- в) реакции соединения между сложными веществами,
- г) реакции замещения с участием твердого бинарного вещества,
- д) реакции соединения, продукт которой содержит 4 различных элемента.

2. Вычислите массу 7,84 л (н.у.) смеси, состоящей из трех газов: аргона (10%), хлора (40%) и диоксида углерода. Состав дан в объемных процентах. Какова плотность этой смеси (н.у.)?

3. Определите характер следующих оксидов: а) оксид стронция, б) оксид хрома (II), в) оксид хрома (VI), г) оксид азота (I), д) оксид азота (V). Ответ подтвердите характерными реакциями. Напишите формулы гидроксидов, соответствующих данным оксидам.

4. Элемент **X** образует две аллотропные модификации **A** и **B**. При обычных условиях **A** представляет собой газ без цвета и запаха, слабо растворимый в воде; **B** – газ с резким, специфическим «металлическим»

газы пропустили через сосуд, содержащий избыток хлороводорода. После этого объем газовой смеси уменьшился на 6,72 л (н.у.). Оставшуюся смесь газов пропустили через раствор известковой воды, в результате чего выпало 45 г осадка. Определите состав исходной смеси в массовых долях. Напишите уравнения всех указанных в условии задачи реакций».

А) Предложите стандартный вариант решения этой задачи.

Б) Какие некорректности Вы видите в условии этой задачи? Свой ответ поясните.

4. Одним из газообразных загрязнителей воздушной среды является сероводород. Его содержание в загрязненном воздухе можно определить следующим образом: известный объем исследуемого воздуха пропускают через водный раствор брома или сульфата меди (II) и измеряют электропроводность получившегося раствора. Один из указанных выше поглотителей пригоден для определения в широком диапазоне концентраций сероводорода (от 0 до 50 мг в кубометре воздуха), а другой – для низких концентраций (от 0 до 5 мг в кубометре воздуха), но зато отличается большей чувствительностью.

А) Напишите уравнения реакций для каждого поглотителя.

Б) Обоснуйте выбор поглотителя для каждого из двух случаев анализа.

5. Для выделения золота из золотосодержащей руды 10 тонн ее обработали избытком раствора цианида натрия при продувке воздухом. Полученный раствор отделили, отфильтровали от пустой породы и перемешали с цинковой пылью массой 60 г. Осадок отфильтровали. От избытка цинковой пыли избавились, промыв осадок разбавленной серной кислотой. Каково содержание золота в породе (в массовых долях), если степень извлечения золота из руды цианидом натрия составляет 93%, а кроме золота еще выделилось 12,6 л водорода (н.у.)?

6. Металл **A** при нагревании реагирует с бесцветным газом **B**. При действии углекислого газа на продукт этой реакции снова выделяется газ **B**. Определите металл **A** и газ **B**. Возможно ли однозначное решение этой задачи?

7. Массовая доля металла в галогениде MeG_x составляет 31,02%. При нагревании 46,32 г этого галогенида в атмосфере соответствующего галогена масса исходного галогенида увеличилась на 10,65 г, и образовался новый галогенид состава MeG_{x+1} .

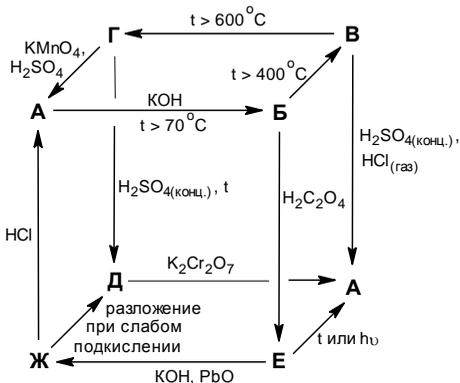
А) Определите металл и галоген, а также состав обоих галогенидов.

Б) Где применяются эти галогениды? Какие их химические свойства при этом используются? Приведите уравнения реакций.

10 класс

Авторы задач – Гусев И. М. (№ 1), Скрипкин М.Ю. (№№ 2 – 4), Ростовский Н.В. (№№ 5, 7), Пошехонов И.С. (№ 6)

1. На приведенной схеме зашифрованы превращения соединений элемента X. Обратите внимание, что в реакциях может получаться и несколько веществ, содержащих данный элемент – тогда на схеме приведено только одно из них. Известно, что простое вещество, отвечающее элементу X – это газ А.



Вещество Е также является газом желтого цвета. Соединение Б названо в честь французского химика. Вещество Ж состоит из трех элементов: кислорода (30,0 масс.%), калия (36,7 масс.%) и X. Определите элемент X и вещества А – Ж, напишите уравнения всех приведенных реакций. Какие названия газа А Вам известны?

2. При анализе комплексного соединения хрома был получен следующий элементный состав (в масс.%): 19,5% Cr, 40,0% Cl, 4,5% H, 36,0% O. 2,66 г этого вещества растворили в 100 мл воды и определили температуру замерзания этого раствора: она составила $-0,36^\circ\text{C}$. Другую навеску исследуемого вещества подвергли термогравиметрическому анализу: при нагревании до 150°C на термограмме наблюдался один участок потери массы, потеря составила 13,5%. Определите состав исходного вещества, приведите структурные формулы всех возможных изомеров. Будут ли они вращать плоскость поляризованного света?

Для справки: понижение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем определяется по формуле $\Delta t = K \cdot m$, где K – криоскопическая постоянная растворителя (для воды она составляет 1,86 град·кг/моль), а m – моляльность (количество вещества частиц электролита в 1 кг растворителя).

3. Соли калия А – Д содержат также кислород и некоторый элемент Э. Соответствующие им кислоты (в чистом виде или в момент выделения) могут быть при определенных условиях восстановлены бинарным соединением элемента Э с водородом с образованием наряду с другими продуктами газа Е с плотностью $1,25 \text{ мг/см}^3$ (н.у.). Дополнительная информация об этих солях приведена ниже в таблице:

Соль	Массовая доля калия, %	Количество изомеров у соответствующей кислоты
<i>A</i>	45,9	2
<i>B</i>	38,6	3
<i>B</i>	56,5	2
<i>Г</i>	50,6	1
<i>Д</i>	60,0	1

- 1) Определите все вещества, указанные в задаче.
- 2) Напишите уравнения реакций восстановления кислот.
- 3) Приведите структурные формулы всех изомеров упомянутых в задаче кислот.

4. Как известно, триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, входит в состав целого ряда стиральных порошков, в первую очередь, предназначенных для стирки в жесткой воде. Его действие обусловлено способностью триполифосфат-аниона образовывать устойчивые моноядерные комплексы с катионами жесткости. Константа равновесия образования таких комплексов составляет 10^6 .

А) Какие ионы относятся к катионам жесткости? Какие способы снижения жесткости воды Вам известны?

Б) Предложите структурную формулу образующегося комплекса.

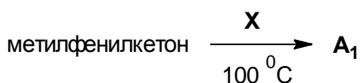
В) Какое количество триполифосфата натрия требуется растворить в 30 л жесткой воды, чтобы понизить содержание ионов жесткости с 5,0 до 0,4 ммоль/л.

5. Предложите схемы синтеза следующих меченых соединений: метан-d1 (CH_3D), метан-d3 (CHD_3), метан-d4 (CD_4), этан-d6 (C_2D_6), бензол-d6 (C_6D_6), циклогексан-d12 (C_6D_{12}) из продуктов крупнотоннажного химического синтеза и любых неорганических реагентов. Источником дейтерия служит тяжелая вода D_2O . Какие физико-химические методы можно использовать для установления изотопной чистоты полученных соединений? Приведите примеры применения этих методов.

6. В настоящее время имеется множество различных способов получения фторсодержащих органических соединений. Некоторые из них рассмотрены ниже.

1) Фтор можно ввести в боковую цепь ароматических соединений реакцией нуклеофильного замещения. Приведите пример такой реакции.

2) Введение нескольких атомов фтора нетрудно осуществить с помощью бинарного соединения **X**:



Расшифруйте соединения **X**, **A**₁, **A**₂, учитывая, что **X** содержит 70,37% фтора по массе.

3) Пропуская пары какого-либо углеводорода через слой CoF_3 , можно получить перфторпроизводное. Напишите конечный продукт для следующей реакции:



Можно ли вместо CoF_3 использовать AlF_3 ? Ответ поясните. Почему нельзя осуществить прямое фторирование алканов? Каким образом можно модифицировать этот процесс для возможности его реализации?

7. Оптически активный углеводород **X** содержит 89,94 % углерода по массе. Свойства продуктов восстановления **X** в различных условиях представлены в таблице:

Условия восстановления	Продукт	$\omega(\text{C}), \%$	Опт. активность
H_2, PtO_2	A	84,28	нет
$\text{H}_2, \text{Pd/CaCO}_3 - \text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$	B	88,45	есть
Na в жидком $\text{NH}_3, -33^\circ\text{C}$	B	88,45	нет

Установите структурные формулы углеводородов **X**, **A** – **B**.

11 класс

Авторы задач – Скрипкин М.Ю. (№№ 1, 2), Гусев И.М. (№3), Ростовский Н.В. (№№4, 7), Пошехонов И.С. (№ 5), Михайлов К.И. (№ 6)

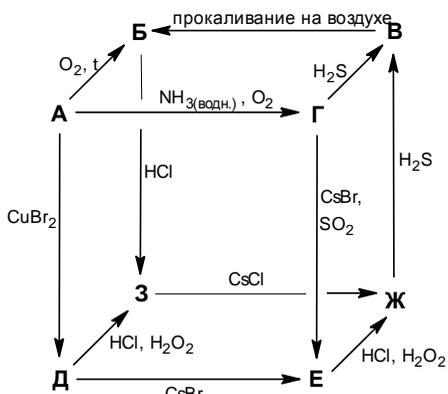
1. Ниже приведены продукты реакций получения кислородсодержащих кислот фосфора (или их солей). Восстановите уравнения этих реакций и приведите структурные формулы указанных в задаче кислородсодержащих кислот фосфора.



2. Бесцветный высокотоксичный горючий газ **A** имеет плотность по теллуриду около 0,6. Если 0,896 л газа **A** (н.у.) пропустить через избыток водного раствора нитрата серебра, то выпадает черный осадок. Если этот осадок смешать с цинковой стружкой и залить соляной кислотой, то выделяется 0,896 л (н.у.) газа **A** и остается 12,95 г нерастворившегося вещества. Выделившийся газ пропустили через щелочной раствор концентрированной перекиси водорода и добавили избыток подкисленного раствора нитрата серебра, при этом выпало 18,5 г коричневого осадка.

Определите все вещества и напишите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.

3. На приведенной ниже схеме зашифрованы превращения соединений металла **А**, относящегося к *семи металлам древности*. Известно что вещества **Б** и **В** поглощают свет всех длин волн; соединение **Д** и его производные используются в качестве сенсibiliзирующих агентов при производстве фотохромных стёкол. Вещество **Е** содержит 11,17% металла **А** и 46,71% цезия по массе.



- 1) Определите металл **А** и соединения **Б** – **З**.
- 2) Напишите уравнения всех указанных реакций.
- 3) Нарисуйте пространственную структуру анионов, входящих в состав солей **Е** и **Ж**.
- 4) Предложите способ синтеза достаточно стабильного соединения, в котором металл **А** будет иметь степень окисления +3.

4. «Поменять местами».

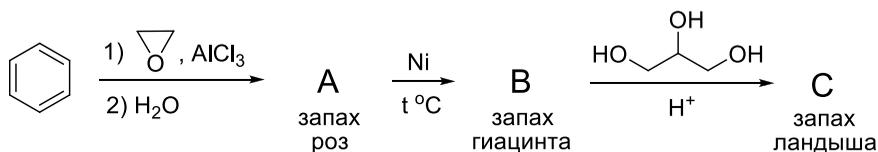
При обработке углеводорода **А** смешанным катализатором $WCl_6/C_2H_5AlCl_2/C_2H_5OH$ была получена равновесная смесь, содержащая углеводороды **А**, **Б** и **В** с соотношении 2:1:1. При озоноллизе этой смеси, как и при озоноллизе **А**, была получена смесь двух карбоновых кислот, на титрование 1,0 г которой израсходовано 149,2 мл 0,1 М раствора $NaOH$.

А) Определите строение углеводородов **А**, **Б** и **В**, если известно, что все они содержат 85,6% углерода по массе.

Б) Рассчитайте константу равновесия реакции, описанной в условии.

В) Какие продукты образуются при обработке указанным в условии катализатором 3,3-диметилбут-1-ена? Будет ли реакция обратимой в этом случае?

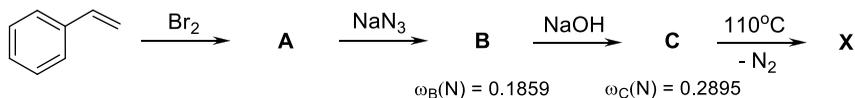
5. Синтетические ароматические соединения, образуя огромный ассортимент душистых веществ, широко используются в современной парфюмерии. Вещества **А**, **В**, **С**, применяемые при изготовлении многих цветочных парфюмерных композиций, синтезируют следующим образом:



Если сжечь пары вещества **B** в стехиометрическом количестве кислорода, то объём газовой смеси увеличивается на 14,3%. После пропускания продуктов сгорания через 98%-ную серную кислоту объём газовой смеси уменьшается на 33,3%, а оставшийся газ полностью поглощается раствором щелочи. Массовая доля кислорода в **C** – 24,74%.

- 1) Расшифруйте вещества **A**, **B**, **C** и назовите их.
- 2) Предложите другой возможный промышленный способ получения **B** из **A**.
- 3) Изобразите механизм реакции получения **A** из бензола.

6. Гетероциклическое соединение **X** ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$) представляет собой желтое масло с резким запахом и имеет в спектре ^1H ЯМР только 4 сигнала: 3 в ароматической области и 1 в алифатической области. **X** можно получить из стирола по следующей схеме:



- 1) Определите вещества **A**, **B**, **C**, **X**.
- 2) Считая, что бромирование алкенов протекает количественно и на последующих стадиях синтеза выходы составляют 85%, рассчитайте массу продукта **X**, если исходное соединение (стирол) было взято в количестве 26,00 г.

7. Предложите схемы синтеза следующих меченых соединений: метан-d1 (CH_3D), метан-d2 (CH_2D_2), метан-d3 (CHD_3), метан-d4 (CD_4), этан-d6 (C_2D_6), бензол-d1 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$), бензол-d6 (C_6D_6) из продуктов крупнотоннажного химического синтеза и любых неорганических реагентов. Источником дейтерия служит тяжелая вода D_2O . Какие физико-химические методы можно использовать для установления изотопной чистоты полученных соединений? Приведите примеры применения этих методов.

1.3. Заключительный (городской) этап. Практический тур

8 класс

Автор задания – Хлебникова Л.А.

В четырех пронумерованных пробирках находятся водные растворы веществ, состоящих из одного катиона и одного аниона: H^+ , Zn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Задание:

- 1) Используя в качестве реактивов только растворы этих веществ, установите состав вещества в каждой пробирке.
- 2) Предложите план определения.
- 3) Напишите уравнения проводимых реакций в молекулярном и ионном виде.
- 4) Приведите правила, которые надо соблюдать при работе с химической посудой.

Оборудование:

- 1) Штатив для пробирок.
- 2) Пробирки.

9 класс

Автор задания – Хлебникова Л.А.

Вам выданы два набора пронумерованных пробирок: 1-ый набор пробирок содержит растворы гидроксида натрия и соляной кислоты, 2-ой – желтые и оранжевые растворы метилоранжа, бихромата калия, хлорида железа (III), гексацианоферрата (II) калия и раствор иода.

Задание:

- 1) Используя в качестве реактивов растворы из 1-ого набора и один из растворов 2-ого набора, установите состав вещества в каждой пробирке двух наборов.
- 2) Предложите план определения содержимого каждой пробирки.
- 3) Напишите уравнения проводимых реакций в молекулярном и ионном виде.
- 4) Приведите правила, которые надо соблюдать при работе с химической посудой.

Оборудование:

- 1) Штатив для пробирок.
- 2) Пробирки.

10 класс

Автор задания – Хлебникова Л.А.

В трех пронумерованных колбах находятся растворы соляной кислоты, ортофосфорной кислоты, гидроксида натрия.

Предложите методику определения содержимого колб и концентрации растворов в них посредством кислотно-основного титрования, если известно, что концентрация соляной кислоты равна 0,1000 моль/л. Обоснуйте выбор индикатора, по возможности подтвердите его расчетами.

Для справки: константы диссоциации ортофосфорной кислоты:

$$K_1 = 7.5 \cdot 10^{-3}, K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}, K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

Интервалы перехода окраски индикаторов:

Индикатор	Изменение окраски	Интервал pH
Тимоловый голубой	красный – желтый	1.2 – 2.8
Метиловый оранжевый	Красный – желтый	3.1 – 4.4
лакмус	Красный – синий	5.0 – 8.0
Фенолфталеин	Бесцветный – малиновый	8.0 – 10.0
Индигокармин	Синий – желтый	11.5 – 14.0

11 класс

Автор задания – Байгозин Д.В.

Определение сорбционной емкости по метиленовому голубому.

Органический краситель метиленовый голубой используется для определения сорбционной активности активированных углей в отношении органических соединений. Метод заключается в определении концентрации метиленового голубого в водном растворе до и после сорбции активированным углем.

При определении обычно используется закон Бугера-Ламберта-Бера, повествующий о пропорциональности оптической и концентрации растворов веществ при данной длине волны.

Реактивы и посуда

Метиленовый голубой, водный раствор, $C=1,000$ г/л

Навески активированного угля, по $\sim 0,3$ г, взятые с точностью 0,001 г

Дистиллированная вода

Колбы стеклянные конические, 100 мл

Колба мерная, 100 мл

Мерный цилиндр на 50 или 100 мл
Пипетки на 1 и 2 мл
Пробирки на 10-12 мл

Теоретические вопросы

- 1) Что такое фотометрия относительно стандартного раствора?
- 2) Что такое сорбционная активность материала?
- 3) Напишите выражение для концентрации (С), исходя из формулировки закона Бугера-Ламберта-Бера. При каких значениях оптической плотности (D) эта формула верна?

Напишите в общем виде методику определения сорбционной ёмкости активированного угля, исходя только из указанных выше посуды и реактивов.

Данные виртуального эксперимента (для on-line участников)

Выдано две навески угля: 0,312 г и 0,296 г.

После проведения экспериментов с обеими навесками (п. 2-4 Методики) оказалось, что полученная окраска в обоих случаях соответствовала диапазону 8-12 мг/л.

Были подготовлены дополнительные растворы с концентрациями : №1- 9 мг/л, №2- 10 мг/л и №3- 11 мг/л. В результате сравнения оказалось, что интенсивность окраски для эксперимента с первой навеской сравнима с раствором №2, а со второй - №3.

Исходя из указанных данных рассчитайте сорбционную ёмкость материала. Оцените погрешность определения.

2. УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ

2.1. Отборочный (районный) тур¹

8 класс

1. Подумайте, для каких веществ характерны такие свойства... А затем посчитайте, сколько моль данного вещества содержится в исследуемом образце...

3. Если Вам трудно сразу определить среднюю молярную массу смеси (а это необходимо для расчета плотности газа), попробуйте решить «более жизненную» задачу: *«У Вас имеется 2 яблока массой по 200 г и три груши массой по 150 г. Чему равна средняя масса фрукта?»*

4. Задача скорее не по химии, а по геометрии.

9 класс

1. Вспомните, какие вещества вступают в реакцию с водой...

2 и 4. Для решения этих задач надо только вспомнить закон Авогадро...

10 класс

1. Обратите внимание, что Вы не знаете, какой из двух наборов выдан. И не старайтесь написать все возможные реакции между веществами – пишите только то, что относится к ответу на поставленный в задаче вопрос.

2. Очевидно, что если давление перестало меняться – в системе либо установилось равновесие, либо исходный карбонат полностью разложился (проверьте по уравнению Менделеева-Клапейрона). Если равновесие – запишите выражение для константы равновесия этого процесса. Учтите, что реакция гетерогенная.

3. Попробуйте определить, в каких пределах может находиться молярная масса гидроксида.

4. Стандартная задача «на пластинки». Обратите внимание, что положение железа в ряду напряжений металлов соответствует переходу $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; что же касается Fe^{3+} , этот ион способен окислить даже металлическую медь... Кроме того, не забудьте, что выделившийся металл – это уже не раствор...

¹ Решения некоторых из задач представляются авторам настолько очевидными, что никаких «указаний к решению» здесь не приведено.

5. Проявите свою «химическую фантазию». И не забудьте о соотношении скоростей реакций галогенирования алканов (скорость реакции по атомам углерода с разным числом заместителей).

6. Вспомните два правила, имеющих отношение к алкенам и сформулированных русскими учеными – этого будет достаточно.

7. Повторите тему «молярная концентрация». И обратите внимание на объем раствора пероксида водорода (оксалата аммония), взятый для проведения анализа.

11 класс

1. Повторите тему «Качественные реакции ионов». И взгляните на таблицу растворимости...

2. Воспользуйтесь уравнением Менделеева-Клапейрона для определения молярной массы неизвестного газа. А далее – проверка на избыток и недостаток...

3. Вспомните, что такое нуклеофил... электрофил...

4. Повторите тему «Электролиз солей карбоновых кислот.» («Реакция Кольбе»).

5. Вспомните, какие вещества, кроме альдегидов, способны вступать в реакцию серебряного зеркала...

2.2. Заключительный (городской) этап. Теоретический тур

8 класс

1. Подумайте, для каких веществ характерны такие свойства...

2. Если Вам трудно сразу определить среднюю молярную массу смеси (а это необходимо для расчета плотности газа), попробуйте решить «более жизненную» задачу: *«У Вас имеется 2 яблока массой по 200 г и три груши массой по 150 г. Чему равна средняя масса фрукта?»*

3. Подумайте, в каких случаях речь идет об оксидах неметаллов, в каких – об оксидах металлов... И как зависят свойства оксидов металлов от степени окисления металла.

6. Черный, розовый, голубой... Для соединений какого элемента характерны такие цвета?

9 класс

1. Подумайте, на что указывает тот факт, что железная пластинка реагирует с фильтратом...

2. Обратите внимание, что в условии данной задачи нет слов «...Все указанные соединения содержат общий элемент».

4. Что является носителем электрического заряда в растворах электролитов? Как электропроводность зависит от концентрации этих частиц?

5. Золото – переходный металл (d-элемент), цианид-ион относится к псевдогалогенидам (в известной степени похож по свойствам на галогенид-ионы)... Возможно, это натолкнет Вас на нужные мысли...

7. Галогенид взаимодействует с галогеном... Вероятно, соответствующий металл имеет несколько устойчивых степеней окисления. Для каких металлов это характерно?

10 класс

1. Наверное, не так много известно Вам соединений, названных в честь французских химиков...

2. На основании данных элементного анализа Вы легко определите брутто-формулу соединения. А воспользовавшись приведенной в задаче формулой – молярность раствора. А далее подумайте, как свести одно с другим...

3. На основании данных о плотности легко определить газ E. А дальше все становится совсем просто...

4. Обратите внимание, что комплексообразование в растворе – это равновесный процесс....

5. Вспомните способы синтеза незамещенных аналогов этих соединений из неорганических веществ – а затем замените в Ваших рассуждениях обычную воду на тяжелую...

6. Естественно, вещество X должно быть достаточно устойчиво. И не проявлять слишком сильные окислительные свойства...

7. Аккуратный расчет позволит Вам с легкостью определить простейшую формулу углеводородов A и B, молекулярную формулу C. А дальше проверьте, о каком изомере C идет речь...

11 класс

1. Здесь от Вас не ждут ничего, кроме разумной фантазии и... немного арифметики...

2. Подумайте, какие соединения получают с использованием вещества, получающегося при взаимодействии цинка с соляной кислотой...

3. Металлов древности не так уж и много (всего лишь 7). А поскольку его массовая доля в соединении, содержащем также цезий и, очевидно, бром известна, определить металл уже нетрудно.

4. Вспомните, как протекает процесс озонизации.

5. Рассмотрите уравнение сгорания вещества A и изменение количества газовых молей в этой реакции...

6. Количество сигналов в спектре ^1H ЯМР указывает на число неравноценных атомов водорода. Далее же – обычная логика органического синтеза.

7. Вспомните способы синтеза незамещенных аналогов этих соединений из неорганических веществ – а затем замените в Ваших рассуждениях обычную воду на тяжелую...

2.3. Заключительный (городской) этап. Практический тур

8 класс

Для начала проанализируйте, какие варианты наборов возможны, если все вещества, как следует из условия, растворимы в воде. А далее проанализируйте признаки возможных реакций (изменение цвета, выделение газа, выпадение осадка)

9 класс

Проанализируйте признаки возможных реакций (изменение цвета, выделение газа, выпадение осадка). Такой анализ удобно проводить в виде таблицы:

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Метил-оранж	I_2	FeCl_3	$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
NaOH	Лимонно-желтый	Желтый	бесцветный	Бурый осадок	-----
HCl	-----	Красный	-----	-----	-----

Как видите, растворы из второго набора можно и не использовать

10 класс

Для выбора индикатора подумайте, какую реакцию среды будет иметь раствор в точке эквивалентности. Обратите внимание, что нейтрализация фосфорной кислоты происходит ступенчато...

11 класс

Человеческий глаз вполне может заменить фотоколориметр при решении этой задачи...

3. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

3.1. Отборочный (районный) этап

8 класс

1. Проверяемая тема: «Моль. Молярная масса. Число Авогадро», «Физические и химические свойства веществ»

1-1. Возможный вариант решения

$$M(x) = 2,7 \cdot 2^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 4,8 \cdot 10^{23} = 27,09 \text{ (г/моль)} \Rightarrow \text{Al}$$

Физические свойства: плотность, агрегатное состояние, пластичность.

Химические свойства: растворимость в кислоте, растворимость в воде.

1-2. Возможный вариант решения

$$M(x) = 1,8 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 5,4 \cdot 10^{23} = 24,08 \text{ (г/моль)} \Rightarrow \text{Mg}$$

Физические свойства: плотность, агрегатное состояние, пластичность.

Химические свойства: растворимость в кислоте, растворимость в воде.

2. Темы: «Электронное строение атома», «Свойства элементов»

2-1. А – кислород, В – азот, С – бериллий.

B_2A_5	N_2O_5	Оксид азота (V)	Оксид
CA	BeO	Оксид бериллия	Оксид
$\text{C}_2\text{B}_2\text{A}_6$	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	Нитрат бериллия	Соль

2-2. А – углерод, В – литий, С – кислород.

AC_2	CO_2	Оксид углерода (IV)	Оксид
B_2C	Li_2O	Оксид лития	Оксид
B_2AC_3	Li_2CO_3	Карбонат лития	Соль

3. Темы: «Относительная плотность газа», «Средняя молярная масса газовой смеси»

3-1. $D_{\text{возд.}}(\text{см.1}) = (0,9 \cdot 4 + 0,1 \cdot 28) / 29 = 0,221$

$$D_{\text{возд.}}(\text{см.2}) = (0,8 \cdot 2 + 0,2 \cdot 28) / 29 = 0,248$$

Плотность газовой смеси по воздуху обратно пропорциональна подъемной силе $F \uparrow$ (средн. М (газ.см.) прямо пропорционально $F \uparrow$). $F \uparrow (\text{см.1}) > F \uparrow (\text{см.2})$

3-2. $D_{\text{возд.}}(\text{см.1}) = (0,95 \cdot 4 + 0,05 \cdot 28) / 29 = 0,179$

$$D_{\text{возд.}}(\text{см.2}) = (0,72 \cdot 2 + 0,28 \cdot 28) / 29 = 0,0767$$

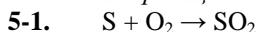
Плотность газовой смеси по воздуху обратно пропорциональна подъемной силе $F \uparrow$ (средн. М (газ.см.) прямо пропорционально $F \uparrow$). $F \uparrow (\text{см.1}) < F \uparrow (\text{см.2})$

4. Темы: «Моль. Молярная масса»

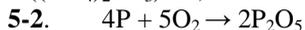
4-1. $S = 2 \cdot 10^{-20} \cdot 120 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 144 = 12,673684 \cdot 10^6 \text{ м}^2$

4-2. $S = 2 \cdot 10^{-20} \cdot 80 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 170 = 5,665882 \cdot 10^6 \text{ м}^2$

5. Тема: «Свойства химических веществ», «Расчеты по уравнениям химических реакций»



$$m((NH_4)_2SO_3) = 3,2/32 * 116 = 11,6 \text{ г}$$



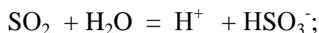
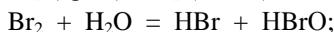
$$m((NH_4)_3PO_4) = 3,1/31 * 149 = 14,9 \text{ г}$$

9 класс

1. Тема: «Свойства химических веществ».

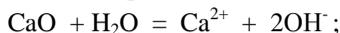
1-1. Один из вариантов решения задачи:

Br_2 (бром), SO_2 (оксид), HCl (кислота), $AlCl_3$ (соль).



1-2. Один из вариантов решения задачи:

Na (натрий), CaO (оксид), $Ca(OH)_2$ (гидроксид), K_2CO_3 (соль).



2. Тема: «Закон Авогадро».

2-1. Так как колбы и условия одинаковы, то в них содержится одинаковое число молей газов. Разница масс колб равна разнице масс газов:

$$m_{\text{аргона}} - m_{\text{воздуха}} = n * 40 - n * 20 = 2,8. \text{ Отсюда } n = 0,14 \text{ (моль).}$$

Значит количество молей газов в каждой колбе - 0,14 моль.

Сравнивая массы одинаковых количеств аргона и неизвестного газа, получаем: $m_{Ar} - m_x = 0,14 * 40 - 0,14 * M(x) = 1,68$; $M(x) = 28$ (г/моль).

Этой молярной массе соответствуют газы: N_2 , CO , C_2H_4 .

2-2. Так как колбы и условия одинаковы, то в них содержится одинаковое число молей газов. Разница масс колб равна разнице масс газов:

$$m_{\text{воздуха}} - m_{Ne} = n * 29 - n * 20 = 1,08. \text{ Отсюда } n = 0,12 \text{ (моль).}$$

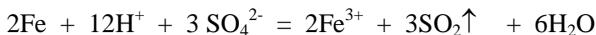
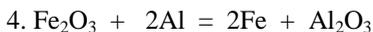
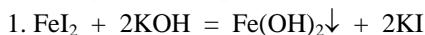
Значит количество молей газов в каждой колбе - 0,12 моль.

Сравнивая массы одинаковых количеств воздуха и неизвестного газа, получаем: $m_x - m_{\text{воздуха}} = 0,12 * M(x) - 0,12 * 29 = 1,8$; $M(x) = 44$ (г/моль).

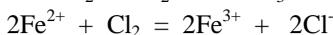
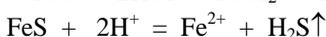
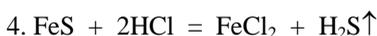
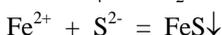
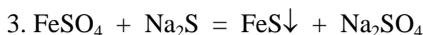
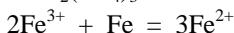
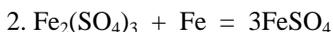
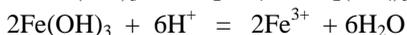
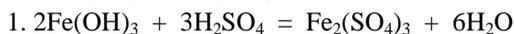
Этой молярной массе соответствуют газы: N_2O , CO_2 , C_3H_8 .

3. Тема: «Свойства химических веществ. Железо».

3-1. $\text{FeI}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.



3-2. $\text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$.



4. Темы: «Свойства химических веществ», «Расчеты по уравнениям химических реакций», «Закон Авогадро».

4-1. С бромидом натрия реагирует только хлор:



Объем хлора находим по массе выделившегося брома:

$(0,48 : 160) * 22,4 = 0,0672$ л или **67,2 мл.**

Объемная доля хлора равна: $67,2 : 250 = 0,2688$ или **26,88%**.

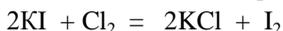
Объемная доля гелия: **73,12%**.

Значит в 1 л смеси содержится 0,2688 л хлора и 0,7312 л гелия.

Отсюда находим массу **одного литра** исходной смеси:

$(0,2688 : 22,4) * 71 + (0,7312 : 22,4) * 4 = 0,852 + 0,1306 = 0,983$ (г).

4-2. С иодидом калия реагирует только хлор:



Объем хлора находим по массе выделившегося иода:

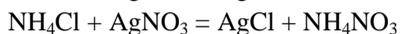
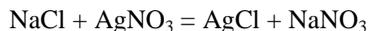
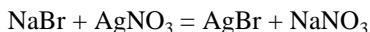
$(1,016 : 254) * 22,4 = 0,0896$ л или **89,6 мл.**

Объемная доля хлора равна: $89,6 : 150 = 0,597$ или **59,7 %**.

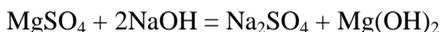
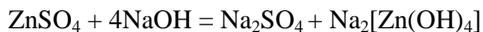
Объемная доля гелия: **40,3 %**.

Значит в 1 л смеси содержится 0,597 л хлора и 0,403 л гелия.

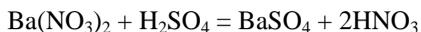
желтоватый. Так можно отличить пробирку, содержащую смесь $ZnSO_4 - NaBr$:



3. Далее в две пробирки, содержимое которых еще нужно различить, добавить концентрированный раствор едкого натра. В пробирке, содержащей соль цинка, выпавший вначале осадок полностью растворится, а в пробирке, содержащей соль магния, гидроксид магния выпадет в осадок:



4. Если выдан набор В, пробирки, не содержащие карбонат натрия легко различить по результатам действия серной кислоты:

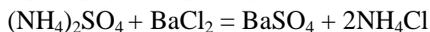


1-2. Возможно несколько вариантов правильных ответов. Ниже дан один из них.

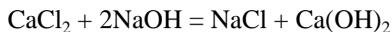
1. Растворим все соли в воде. После этого для определения набора ((А) или (В)) можно во все пробирки добавить кислоту. Только в одном случае может наблюдаться выделение газа – в наборе В:



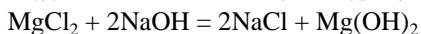
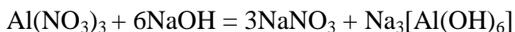
2. Если выдан набор А, во все пробирки можно добавить раствор хлорида бария. Только в одном случае будет наблюдаться выпадение осадка. Так можно отличить пробирку, содержащую смесь $ZnCl_2 - (NH_4)_2SO_4$:



3. Далее в две пробирки, содержимое которых еще нужно различить, добавить концентрированный раствор едкого натра. В пробирке, содержащей соль алюминия, выпавший вначале осадок полностью растворится, а в пробирке, содержащей соль кальция, гидроксид кальция будет образовывать муть или осадок:



4. Если выдан набор В, пробирки, не содержащие карбонат калия, легко различить по результатам действия концентрированного раствора гидроксида натрия:



2. Темы: «Химическое равновесие. Константа химического равновесия»

2-1. При нагревании будет протекать реакция разложения карбоната магния:



Такая реакция будет протекать либо до установления равновесия (если карбонат магния к этому моменту разложится не полностью), константа которого описывается соотношением $K = P_{\text{CO}_2}$, либо до полного разложения соли. Определим количество соли и количество образовавшегося CO_2 :

Количество соли составляет $20/84 = 0,24$ моль

Количество газа составляет $n = pV/(RT) = 420 \cdot 101300 / 760 \cdot 10^{-4} / (8,31 \cdot 573,15) = 0,0012$ моль

Следовательно, карбонат магния разложился далеко не полностью, система равновесная. Изменение количества соли не влияет на константу равновесия, следовательно, давление не изменится и по-прежнему будет составлять 420 мм рт. ст.

2-2. При нагревании будет протекать реакция разложения карбоната магния:



Такая реакция будет протекать либо до установления равновесия (если карбонат магния к этому моменту разложится не полностью), константа которого описывается соотношением $K = P_{\text{CO}_2}$, либо до полного разложения соли. Определим количество соли и количество образовавшегося CO_2 :

Количество соли составляет $10/84 = 0,12$ моль

Количество газа составляет $n = pV/(RT) = 420 \cdot 101300 / 760 \cdot 10^{-4} / (8,31 \cdot 573,15) = 0,0012$ моль

Следовательно, карбонат магния разложился далеко не полностью, система равновесная. Изменение объема ампулы не влияет на константу равновесия, следовательно, давление не изменится и по-прежнему будет составлять 420 мм рт. ст.

3. Темы: «Расчеты по уравнениям химических реакций», «Молярная концентрация»

3-1. Поскольку Юный Химик смог приготовить водный раствор этого вещества, искомым соединением мог быть только гидроксид щелочного или щелочноземельного металла.

Определим, в каких пределах лежит количество вещества гидроксида металла во взятой навеске. Объем кислоты, необходимый для нейтрализации раствора, лежит в пределах:

$25 \text{ мл} < V \leq 30 \text{ мл}$. Соответственно, количество вещества кислоты составляет $2,5 \text{ ммоль} < n \leq 3,0 \text{ ммоль}$

Если был взят гидроксид щелочного металла, количество его гидроксида лежало в тех же пределах, а молярная масса составляла $100 > M \geq 83$ г/моль – таких щелочных металлов нет

Если был взят гидроксид щелочноземельного металла, количество его гидроксида было бы в 2 раза меньше ($1,25 \text{ ммоль} < n \leq 1,50 \text{ ммоль}$), а молярная масса составляла $200 > M \geq 166$ г/моль – данному условию отвечает гидроксид бария (молярная масса 169 г/моль)

Определить металл можно и по окрашиванию пламени – барий окрашивает пламя в зеленый цвет

3-2. Поскольку Юный Химик смог приготовить водный раствор этого вещества, искомым соединением мог быть только гидроксид щелочного или щелочноземельного металла

Определим, в каких пределах лежит количество вещества гидроксида металла во взятой навеске. Объем кислоты, необходимый для нейтрализации раствора, лежит в пределах:

$30 \text{ мл} < V \leq 33 \text{ мл}$. Соответственно, количество вещества кислоты составляет $3,0 \text{ ммоль} < n \leq 3,3 \text{ ммоль}$

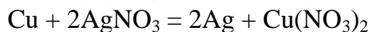
Если был взят гидроксид щелочного металла, количество его гидроксида лежало в тех же пределах, а молярная масса составляла $66,67 > M \geq 60,6$ г/моль – таких щелочных металлов нет

Если был взят гидроксид щелочноземельного металла, количество его гидроксида было бы в 2 раза меньше ($1,50 \text{ ммоль} < n \leq 1,65 \text{ ммоль}$), а молярная масса составляла $133,3 > M \geq 121,2$ г/моль – данному условию отвечает гидроксид стронция (молярная масса 121,6 г/моль)

Определить металл можно и по окрашиванию пламени – стронций окрашивает пламя в карминово-красный цвет

4. Темы: *«Свойства неорганических веществ», «Расчеты по уравнениям химических реакций»*

4-1. В описанных условиях будут протекать следующие реакции:



Пусть в растворе содержалось по x моль солей. Тогда изменение массы пластинки составит:

$$-2 \cdot x / 2 \cdot M(\text{Cu}) + x \cdot M(\text{Ag}) = x \cdot 108 - x \cdot 63,5 = 0,5 \text{ г}$$

Тогда $x = 0,011$ моль

По окончании реакции в растворе будет содержаться 0,011 моль нитрата меди, 0,011 моль нитрата железа(II), 0,011 моль нитрата магния и вода.

Массы веществ составят:

$$\text{Cu(NO}_3)_2 - 0,011 \cdot 187,5 = 2,0625 \text{ г}$$

$$\text{Fe(NO}_3)_2 - 0,011 \cdot 180 = 1,98 \text{ г}$$

$$\text{Mg(NO}_3)_2 - 0,011 \cdot 148 = 1,628 \text{ г}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 100 \cdot 1,04 - 0,011 \cdot 170 - 0,011 \cdot 242 - 0,011 \cdot 148 = 97,84 \text{ г}$$

Общая масса раствора составляет $100 \cdot 1,04 - 0,5 = 103,5 \text{ г}$

Массовые доли веществ по окончании реакции составляют

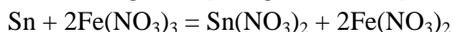
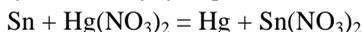
$$\text{Cu(NO}_3)_2 - 2,0625/103,5 = 2,00\%$$

$$\text{Fe(NO}_3)_2 - 1,98/103,5 = 1,91\%$$

$$\text{Mg(NO}_3)_2 - 1,628 / 103,5 = 1,57\%$$

$$\text{H}_2\text{O} - 94,52\%$$

4-2. В описанных условиях будут протекать следующие реакции:



Пусть в растворе содержалось по x моль солей. Тогда изменение массы пластинки составит:

$$-(x + x/2) \cdot M(\text{Sn}) + x \cdot M(\text{Hg}) = x \cdot 201 - 1,5 \cdot x \cdot 119 = 0,6 \text{ г}$$

Тогда $x = 0,027$ моль

По окончании реакции в растворе будет содержаться 0,04 моль нитрата олова, 0,027 моль нитрата железа(II), 0,027 моль нитрата кальция и вода.

Массы веществ составят:

$$\text{Sn(NO}_3)_2 - 0,04 \cdot 243 = 9,72 \text{ г}$$

$$\text{Fe(NO}_3)_2 - 0,027 \cdot 180 = 4,86 \text{ г}$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2 - 0,027 \cdot 164 = 4,428 \text{ г}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 100 \cdot 1,06 - 0,027 \cdot 325 - 0,027 \cdot 242 - 0,011 \cdot 164 = 86,263 \text{ г}$$

Общая масса раствора составляет $100 \cdot 1,06 - 0,6 = 105,4 \text{ г}$

Массовые доли веществ по окончании реакции составляют

$$\text{Sn(NO}_3)_2 - 9,72/105,4 = 9,22\%$$

$$\text{Fe(NO}_3)_2 - 4,86/105,4 = 4,61\%$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2 - 4,428 / 105,4 = 4,20\%$$

$$\text{H}_2\text{O} - 81,84\%$$

5. Темы: «Алканы», «Изомерия углеводов»

5-1. По уравнению Менделеева-Клапейрона рассчитаем количество кислорода:

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T, \nu = p \cdot V / (R \cdot T)$$

Учтём, что $p = 101 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$, $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

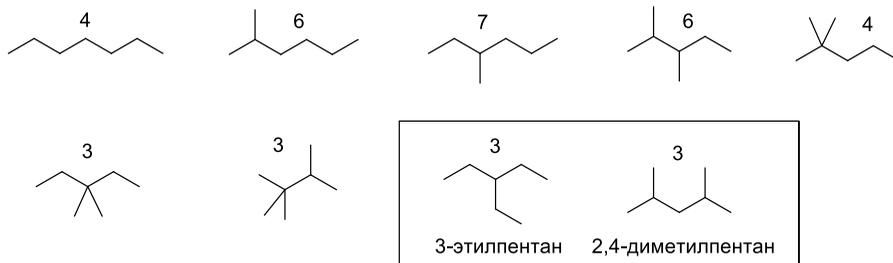
$$\nu(\text{O}_2) = 101 \cdot 27 / (8,31 \cdot 298) = 1,1 \text{ моль.}$$

Запишем уравнение реакции горения алкана в общем виде:



Получаем: $1.5n + 0.5 = 11$ и $n = 7$, т.е. углеводород **X** – C_7H_{16} .

Гептан имеет 9 структурных изомеров:



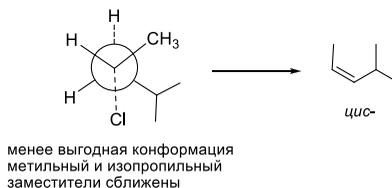
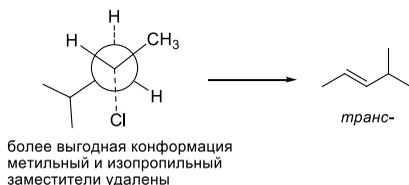
Четыре из них могут образовать по три монохлорпроизводных, из них четвертичных атомов углерода не имеют **3-этилпентани** и **2,4-диметилпентан**.

При свободнорадикальном галогенировании наиболее легко будет замещаться атом водорода при третичном атоме углерода, затем при вторичном и лишь затем при первичном. Тогда структуры монобромпроизводных, образующихся в наибольшем количестве при бромировании 3-этилпентана и 2,4-диметилпентана на свету, выглядят так:



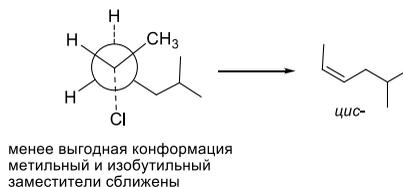
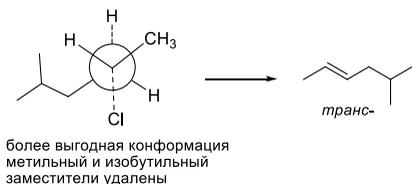
6. Проверяемые темы: «Свойства углеводородов».

6-1. При нагревании со спиртовым раствором щёлочи 4-метил-1-хлорпентан претерпевает отщепление хлороводорода, что приводит к алкenu **A**. Присоединение к нему HCl происходит по правилу Марковникова с образованием вещества **B**. Следующая стадия – вновь отщепление хлороводорода, происходящее по правилу Зайцева, т.е. с образованием наиболее замещённого алкена – 4-метилпент-2-ена **C**. В продуктах реакции будет преобладать *транс*-изомер 4-метилпент-2-ена. Это объясняется тем, что он образуется из более выгодной конформации, чем *цис*-изомер:



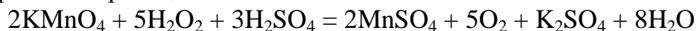
Следующие стадии – присоединение брома к алкену и элиминирование двух молекул бромоводорода, что приводит к алкину **Е**.

6-2. При нагревании со спиртовым раствором щёлочи 1-бром-5-метилгексан претерпевает отщепление бромоводорода, что приводит к алкену **А**. Присоединение к нему HBr происходит по правилу Марковникова с образованием вещества **В**. Следующая стадия – вновь отщепление бромоводорода, происходящее по правилу Зайцева, т.е. с образованием наиболее замещённого алкена – 5-метилгекс-2-ена **С**. В продуктах реакции будет преобладать *транс*-изомер 5-метилгекс-2-ена. Это объясняется тем, что он образуется из более выгодной конформации, чем *цис*-изомер:



Следующие стадии – присоединение брома к алкену и элиминирование двух молекул бромоводорода, что приводит к алкину **Е**.

7-1. Уравнение реакции:



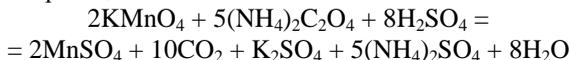
Определим количество перманганата калия, пошедший на титрование:

$$n(\text{KMnO}_4) = C \cdot V = 0.061 \cdot (8.05 + 8.10 + 8.10) / 3 = 0.493 \text{ ммоль}$$

Следовательно, во взятой аликвоте содержалось $0.493 \cdot 5 / 2 = 1.233$ ммоль перекиси водорода. Поскольку масса проанализированного раствора составляла 1.02 г, массовая доля перекиси водорода – $1.233 \cdot 34 / (1.02 \cdot 10) = 4.11\%$.

Для повышения точности анализа следует увеличить объем анализируемого раствора (аликвоты), а для ускорения реакции – подогреть раствор.

7-2. Уравнение реакции:



Определим количество перманганата калия, пошедший на титрование:
 $n(\text{KMnO}_4) = C \cdot V = 0.0101 \cdot (8.25 + 8.30 + 8.25) / 3 = 0.0083$ ммоль.
Следовательно, во взятой аликвоте содержалось $0.0083 \cdot 5 / 2 = 0.209$ ммоль оксалата аммония. Поскольку масса проанализированного раствора составляла 1.10 г, массовая доля оксалата аммония – $0.209 \cdot 34 / (1.10 \cdot 10) = 2.59\%$.

Для повышения точности анализа следует увеличить объем анализируемого раствора (аликвоты), а для ускорения реакции – подогреть раствор.

11 класс.

1. Темы: «Свойства химических соединений», «Качественные реакции ионов»

1-1. Оптимальный реагент – азотная кислота:

$\text{BaSO}_4 + \text{HNO}_3$ – реакция не идет, остается осадок

$\text{BaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – выделяется газ, соль растворяется полностью

CuSO_4 – образуются гидратированные ионы меди, бесцветная соль образует голубой раствор

$\text{BaSO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

И $\text{BaSO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Образуется газ, соль полностью не растворяется

1-2. Оптимальный реагент – разбавленная азотная кислота:

Сера – не смачивается водой, всплывает на поверхность

Параллельно идет реакция:

$\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$

$2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KNO}_3$ (желтый порошок образует оранжевый раствор)

$3\text{PbI}_2 + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ – осадок растворяется, раствор приобретает бурую окраску

AgI – из-за малой растворимости видимых изменений не наблюдается

2. Темы: «Амфотерность». «Расчеты по уравнениям химических реакций»

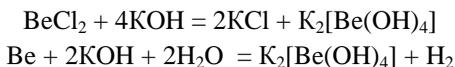
2-1. 1. Определим газ. Мольный объем газа при указанных условиях составляет

$V_2 = V_1 \cdot T_2 / T_1 = 22,4 \cdot 473,15 / 273,15 = 38,8$ л

Молярная масса этого газа составит $M = \rho \cdot V_m = 1,83 \cdot 38,8 = 71$ г/моль.
Следовательно, искомый газ – хлор

2. В реакцию вступило $1,35/9 = 0,15$ моль бериллия и $2/38,8 = 0,05$ моль хлора. Следовательно, после окончания реакции образовалось 0,05 моль хлорида бериллия и осталось 0,10 моль бериллия.

3. При обработке этой смеси раствором едкого натра пойдут следующие реакции:



В первую реакцию вступит $0,05 \cdot 4 = 0,20$ моль гидроксида калия, во вторую – $2 \cdot 0,10 = 0,20$ моль гидроксида калия. Всего прореагирует 0,40 моль гидроксида калия.

4. Масса вступившего в реакцию гидроксида калия составит $0,40 \cdot 56 = 22,4$ г. Масса раствора гидроксида калия – $22,4/0,20 = 112$ г. Объем раствора – $112/1,18 = 95$ мл

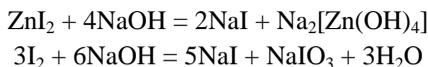
2-2. 1. Определим газ. Мольный объем газа при указанных условиях составляет

$$V_2 = V_1 \cdot T_2/T_1 = 22,4 \cdot 473,15/273,15 = 38,8 \text{ л}$$

Молярная масса этого газа составит $M = \rho \cdot V_m = 6,55 \cdot 38,8 = 254$ г/моль.
Следовательно, искомый газ – иод

2. В реакцию вступило $2/65 = 0,03$ моль цинка и $2/38,8 = 0,05$ моль иода. Следовательно, после окончания реакции образовалось 0,03 моль иодида цинка и осталось 0,02 моль иода

3. При обработке этой смеси раствором едкого натра пойдут следующие реакции:



В первую реакцию вступит $0,03 \cdot 4 = 0,12$ моль гидроксида натрия, во вторую – $2 \cdot 0,02 = 0,04$ моль гидроксида натрия. Всего прореагирует 0,16 моль гидроксида натрия.

4. Масса вступившего в реакцию гидроксида натрия составит $0,16 \cdot 40 = 6,4$ г. Масса раствора гидроксида натрия – $6,4/0,20 = 32$ г. Объем раствора – $32/1,12 = 28,6$ мл

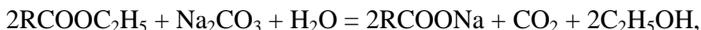
3. Тема: «Механизмы органических реакций»

3-1. 1 – В, 2 – Д, 3 – Б, 4 – А, 5 – Г

3-2. 1 – Д, 2 – В, 3 – А, 4 – Г, 5 – Б

4. Темы: «Электролиз солей карбоновых кислот», «Тепловые эффекты химических реакций»

4-1. Вначале смесь сложных эфиров подвергли омылению водным раствором карбоната натрия (соды), при этом получили водно-этанольный раствор ацетата натрия (из этилацетата) и валерата натрия (из этилпентаноата):



$\text{R} = \text{CH}_3$ (метил радикал, входит в состав ацетатов и уксусной кислоты),

$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ (*n*-бутил радикал, входит в состав валериановой, иначе пентановой кислоты и валератов).

Электролиз водного или водно-спиртового раствора алканоата натрия идет по схеме (синтез или реакция Кольбе):



На катоде выделяется молекулярный водород и щелочь, а на аноде выделяется углекислый газ и алкан R-R (жидкий или газообразный).

В случае смеси алканоатов ($\text{R}^1\text{COO}^- + \text{R}^2\text{COO}^-$) возможна «перекрестная» реакция Кольбе с получением смеси продуктов: R^1-R^1 , R^1-R^2 , R^2-R^2 .

Следовательно, можно ожидать образование трех алканов: этана (продукт электролиза ацетата натрия), *n*-пентана (продукт «перекрестной» реакции) и *n*-октана (продукт электролиза валерата натрия). Жидкими при комнатных условиях будут только два алкана: *n*-пентан и *n*-октан.

Газ **A** – это смесь CO_2 , C_2H_6 и, возможно, O_2 (продукт электролиза воды).

Жидкость **B** – это смесь *n*-пентана и *n*-октана.

Определим количественный состав жидкой смеси. Пусть x – молярная доля пентана в смеси, тогда средняя молярная масса смеси равна $M = 72 \cdot x + 114 \cdot (1 - x)$. При сжигании m граммов такой смеси выделится углекислого газа $(m/M) \cdot (5 \cdot x + 8 \cdot (1 - x)) \cdot 44$ граммов. Получаем уравнение:

$$0,138 \cdot 44 \cdot (8 - 3 \cdot x) / (114 - 42 \cdot x) = 0,424 \Rightarrow x = 0,588; M = 89,3 \text{ г/моль}.$$

Найдем теплоты сгорания пентана и октана:

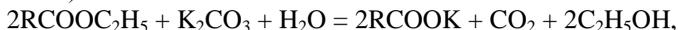
$$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 = 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, Q_{\text{comb}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 5 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 6 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 5 \cdot 94,2 + 6 \cdot 57,8 - (10,5 + 6,14 \cdot 5) = 776,6 \text{ ккал/моль пентана};$$

$$\text{C}_8\text{H}_{18} + 12,5\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}, Q_{\text{comb}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 9 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 \cdot 94,2 + 9 \cdot 57,8 - (10,5 + 6,14 \cdot 8) = 1214,2 \text{ ккал/моль октана}.$$

$$\text{Теплота сгорания 1 г B будет равна } Q_{\text{comb}}(\text{B}) = (1/M) \cdot (x \cdot Q_{\text{comb}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) + (1 - x) \cdot Q_{\text{comb}}(\text{C}_8\text{H}_{18})) =$$

$$= (1/89,3) \cdot (0,588 \cdot 776,6 + (1 - 0,588) \cdot 1214,2) = 10,7 \text{ ккал}.$$

4-2. Вначале смесь сложных эфиров подвергли омылению водным раствором карбоната калия (поташа), при этом получили водно-этанольный раствор формиата калия (из этилформиата) и гаксаноата калия (из этилгексаноата):



R = H (атом водорода, радикал муравьиной кислоты и формиатов),

R = C₅H₁₁ (*n*-пентил радикал, входит в состав капроновой, иначе гексановой кислоты и гексаноатов).

Электролиз водного или водно-спиртового раствора алканоата калия идет по схеме (синтез или реакция Кольбе):



На катоде выделяется молекулярный водород и щелочь, а на аноде выделяется углекислый газ и алкан R-R (жидкий или газообразный). В случае формиата на аноде вместо алкана выделяется H₂ («нулевой» член гомологического ряда алканов). В случае смеси алканоатов (R¹COO⁻ + R²COO⁻) возможна «перекрестная» реакция Кольбе с получением смеси продуктов: R¹-R¹, R¹-R², R²-R². Следовательно, можно ожидать образование водорода (продукт электролиза формиата калия) и двух алканов: *n*-пентана (продукт «перекрестной» реакции) и *n*-декана (продукт электролиза гексаноата калия). Оба этих алкана будут жидкими при комнатных условиях.

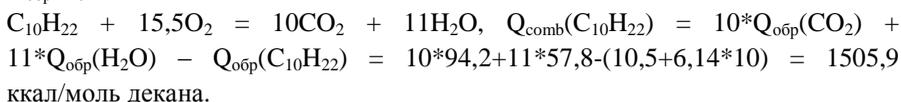
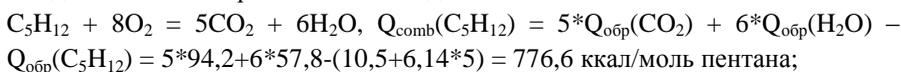
Газ X – это смесь CO₂, H₂ и, возможно, O₂ (продукт электролиза воды).

Жидкость Y – это смесь *n*-пентана и *n*-декана.

Определим количественный состав жидкой смеси. Пусть *x* – молярная доля пентана в смеси, тогда средняя молярная масса смеси равна M = 72*x + 142*(1 - x). При сжигании *m* граммов такой смеси выделится углекислого газа (m/M)*(5*x + 10*(1 - x))*44 граммов. Получаем уравнение:

$$0,157*44*(10 - 5*x)/(142 - 70*x) = 0,485 \Rightarrow x = 0,356; M = 117,1 \text{ г/моль}.$$

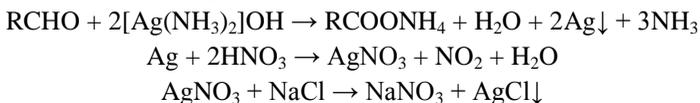
Найдем теплоты сгорания пентана и декана:



Теплота сгорания 3 г Y будет равна Q_{comb}(Y) = (3/M)*(x*Q_{comb}(C₅H₁₂) + (1 - x)*Q_{comb}(C₁₀H₂₂)) = (3/117,1)*(0,356*776,6 + (1 - 0,356)*1505,9) = 31,9 ккал.

5. Темы: «Альдегиды», «Особые свойства муравьиной кислоты».

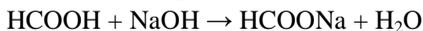
5-1. Последовательность происходящих химических процессов:



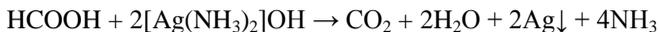
Стехиометрическая схема: RCHO → 2AgCl.

Тогда $0,11/(M + 29,02) = 2,148/(2 \cdot 143,32)$, где M – молярная масса R . Решая уравнение, получим $M = -14,34 < 0$ – не удовлетворяет химическому смыслу. Единственный рациональный вариант, объясняющий такое несоответствие – кислота, находящаяся в растворе, тоже реагирует с $[Ag(NH_3)_2]OH$ – т.е. муравьиная $HCOOH$.

По данным титрования можно вычислить ее содержание в растворе:



$c(HCOOH) \cdot 5 = 0,05 \cdot 10$; $c(HCOOH) = 0,1$ М; $m(HCOOH) = 0,1 \cdot 0,05 \cdot 46,03 = 0,230$ г.



Тогда $0,11/(M + 29,02) + 0,1 \cdot 0,05 = 2,148/(2 \cdot 143,32)$. Решая уравнение, получим $M = 15,09$, т.е. $R = CH_3$, а исходный альдегид – уксусный CH_3CHO .

Ответ: CH_3CHO , 0,230 г $HCOOH$.

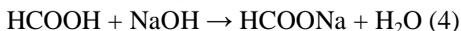
5-2. Последовательность происходящих химических процессов:



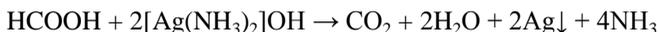
Стехиометрическая схема: $RCHO \rightarrow 2AgCl$.

Тогда $0,174/(M + 29,02) = 2,002/(2 \cdot 143,32)$, где M – молярная масса R . Решая уравнение, получим $M = -4,11 < 0$ – не удовлетворяет химическому смыслу. Единственный рациональный вариант, объясняющий такое несоответствие – кислота, находящаяся в растворе, тоже реагирует с $[Ag(NH_3)_2]OH$ – т.е. муравьиная $HCOOH$.

По данным титрования можно вычислить ее содержание в растворе:



$c(HCOOH) \cdot 5 = 0,05 \cdot 5,7$; $c(HCOOH) = 0,057$ М; $m(HCOOH) = 0,057 \cdot 0,07 \cdot 46,03 = 0,184$ г.



Тогда $0,174/(M + 29,02) + 0,057 \cdot 0,07 = 2,002/(2 \cdot 143,32)$. Решая уравнение, получим $M = 29,09$, т.е. $R = C_2H_5$, а исходный альдегид – пропионовый C_2H_5CHO .

Ответ: C_2H_5CHO , 0,184 г $HCOOH$.

6. Тема: «Фенол».

6-1. Химические свойства вещества **A** говорят о его принадлежности к классу фенолов.

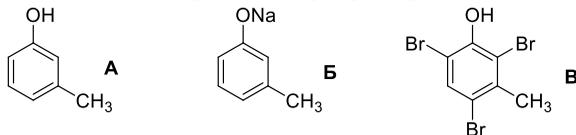
Для определения структуры **A** воспользуемся данными о его бромировании.

Рассмотрим три варианта:

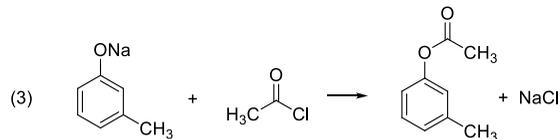
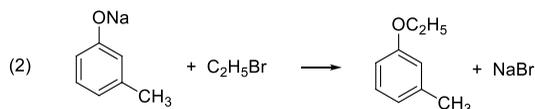
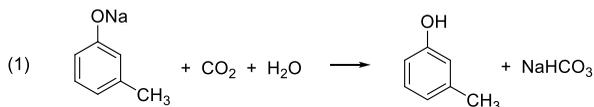
1) вещество **В** содержит 1 атом брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 80/0,695 = 115$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $115 - 80 = 35$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

2) вещество **В** содержит 2 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 60/0,695 = 230$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $230 - 160 = 70$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

3) вещество **В** содержит 3 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 240/0,695 = 345$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $345 - 240 = 105$ г/моль – решение имеется. Молекулярный вес 2,4,6-трибромфенола равняется 331 г/моль, что отличается от вещества **В** на 14 г/моль, т.е. на группу CH_2 . Вещество **А** – один из изомеров метилфенола, а именно **3-метилфенол (мета-крезол)**, поскольку только он может образовать трибромпроизводное.



Уравнения реакций:



6-2. Химические свойства вещества **А** говорят о его принадлежности к классу фенолов.

Для определения структуры **А** воспользуемся данными о его бромировании.

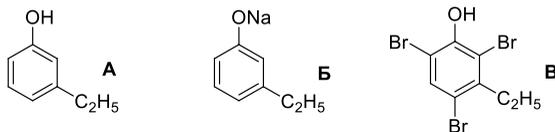
Рассмотрим три варианта:

1) вещество **В** содержит 1 атом брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 80/0,668 = 119,7$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $119,7 - 80 = 39,7$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

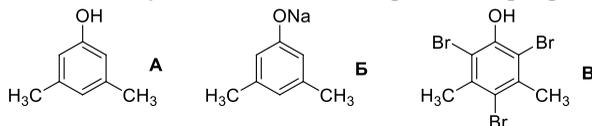
2) вещество **В** содержит 2 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 160/0,668 = 239,5$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $239,5 - 160 = 79,5$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

3) вещество **В** содержит 3 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 240/0,668 = 359,3$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $359,3 - 240 = 109,3$ г/моль – решение имеется. Молекулярный вес 2,4,6-трибромфенола равняется 331 г/моль, что отличается от вещества **В** на 28 г/моль, т.е. на группу C_2H_4 или на две группы CH_2 .

Вариант 1. Вещество **А** – один из изомеров этилфенола, а именно **3-этилфенол**, поскольку только он может образовать трибромпроизводное.

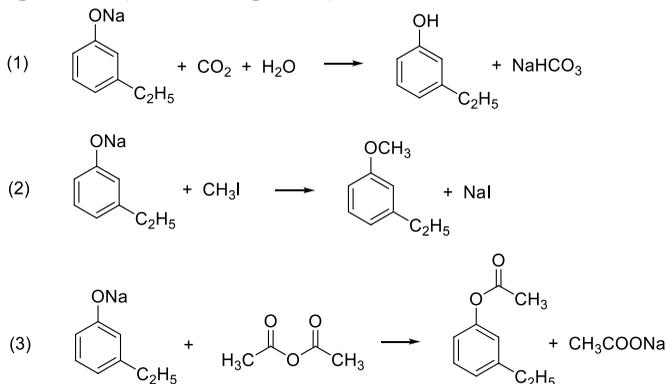


Вариант 2. Вещество **А** – один из изомеров диметилфенола, а именно **3,5-диметилфенол**, поскольку только он может образовать трибромпроизводное.



Любое из этих двух решений является правильным.

Уравнения реакций (для 3-этилфенола):

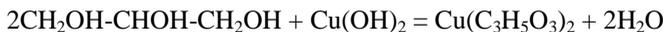


7-1. Выпадение при добавлении аммиачного раствора оксида серебра серого осадка, постепенно образующего блестящий слой, указывает на то, что в пробирке № 5 находился ацетальдегид:



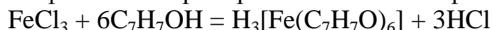
Расслаивание будет наблюдаться в случае несмешивающегося с водой углеводорода – гексана – который легче воды и образует верхний слой. Следовательно, в пробирке № 1 – н-гексан

Взаимодействие с гидроксидом меди – качественная реакция на многоатомные спирты, к которым среди перечисленных реактивов относится глицерин:



Следовательно, в пробирке № 3 – глицерин

Окрашивание раствора при добавлении трихлорида железа – качественная реакция на фенолы. В пробирке № 4 – п-метилфенол:



Таким образом, содержимое пробирок:

№ 1 – н-гексан, № 2 – н-пропанол, № 3 – водный раствор глицерина, № 4 – водный раствор п-метилфенола, № 5 – водный раствор ацетальдегида.

7-2. Выпадение при добавлении аммиачного раствора оксида серебра серого осадка, постепенно образующего блестящий слой, указывает на то, что в пробирке № 4 находится формальдегид:



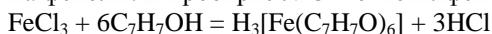
Расслаивание будет наблюдаться в случае несмешивающегося с водой углеводорода – гептана – который легче воды и образует верхний слой. Следовательно, в пробирке № 2 – н-гептан

Взаимодействие с гидроксидом меди – качественная реакция на многоатомные спирты, к которым среди перечисленных реактивов относится этиленгликоль:



Следовательно, в пробирке № 5 – этиленгликоль

Окрашивание раствора при добавлении трихлорида железа – качественная реакция на фенолы. В пробирке № 3 – о-метилфенол:

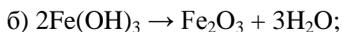
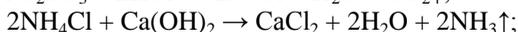
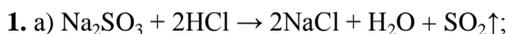


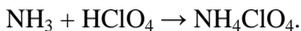
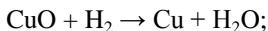
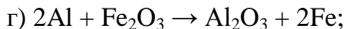
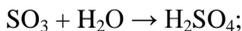
Таким образом, содержимое пробирок:

№ 1 – изопропанол, № 2 – н-гептан, № 3 – водный раствор о-метилфенола, № 4 – водный раствор формальдегида, № 5 – водный раствор этиленгликоля.

3.2. Заключительный (городской) этап. Теоретический тур

8 класс





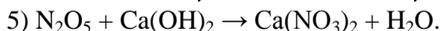
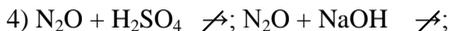
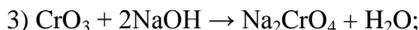
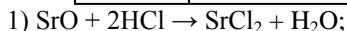
Существует множество альтернативных примеров.

2. Объем каждого компонента $V = V_0 \cdot \varphi$, где V_0 – исходный объем смеси, φ – объемная доля данного компонента. Используя формулы $v = V/V_m$, $m = v \cdot M$ получим выражение для массы каждого компонента: $m = V_0 \cdot \varphi \cdot M/V_m$.

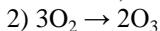
Тогда общая масса смеси $\mu = (40 \cdot 0,1 + 71 \cdot 0,4 + 44 \cdot 0,5) \cdot 7,84/22,4 = 19,04$ г, а плотность $\rho = 19,04 / 7,84 = 2,43$ г/л.

3.

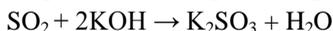
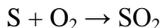
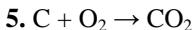
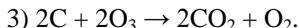
Оксид	Характер оксида	Соответствующий гидроксид
SrO	основный	Sr(OH) ₂
CrO	основный	Cr(OH) ₂
CrO ₃	кислотный	H ₂ CrO ₄ или H ₂ Cr ₂ O ₇
N ₂ O	несолеобразующий	–
N ₂ O ₅	кислотный	HNO ₃



4. 1) **X** – кислород O, **A** – O₂, **B** – озон O₃.



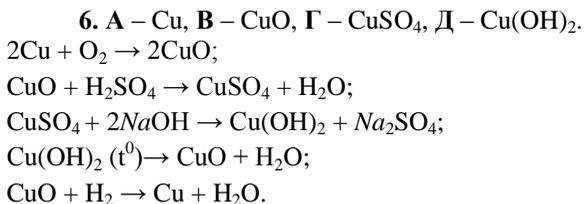
Пусть объем всего кислорода у л, а прореагировавшего – х л, тогда образуется $2x/3$ л озона. Объем получившейся смеси $y - x + 2x/3 = y - x/3$. Т.е. объем в результате реакции уменьшается на $x/3$ л. По условию $x/3 = 0,2$, следовательно, $x = 0,6$ л.



$$v(\text{CO}_2) = v(\text{C}) = (15 \cdot 3/5)/12 = 0,75 \text{ моль}$$

$$v(\text{SO}_2) = v(\text{S}) = (15 \cdot 2/5)/32 = 0,1875 \text{ моль}$$

$$m(\text{KOH})_{\text{р-р}} = (1,5 + 1,875) \cdot 56/0,005 = 2100 \text{ г}$$



9 класс

1. При приливании раствора нитрата серебра к смеси бромидов протекают реакции:



Так как изменилась масса железной пластинки, значит, в растворе остался в избытке нитрат серебра:



По разнице масс моля железа и двух молей серебра находим число молей вступившего в реакцию с железом нитрата серебра:

2 моль AgNO₃ дают изменение массы пластинки на 160 г (216-56)

x моль « на 2 г

Откуда $x = 2 \cdot 2 / 160 = 0,025$ моль AgNO₃ (вступило в реакцию с железом).

Исходное число молей AgNO₃: $0,393 \cdot 0,7 = 0,275$.

Число молей AgNO₃ на реакцию с бромидами: $0,275 - 0,025 = 0,25$.

По уравнениям 1 и 2 находим число молей бромидов в исходной смеси:

$\nu(\text{NaBr}) = a$ моль, $\nu(\text{RbBr}) = b$ моль. Тогда:

$$\begin{cases} a + b = 0,25 \\ 103a + 165b = 35,05 \end{cases}$$

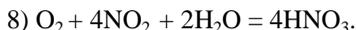
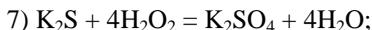
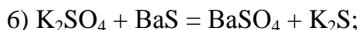
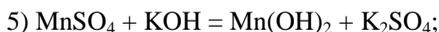
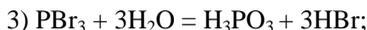
Решая эту систему уравнений, получим $a = 0,10$ моль, $b = 0,15$ моль.

Массовые доли:

$$\omega(\text{NaBr}) = 0,1 \cdot 103 / 35,05 = 0,294 \text{ или } 29,4\%$$

$$\omega(\text{RbBr}) = 0,15 \cdot 165 / 35,05 = 0,706 \text{ или } 70,6\%$$

2. Один из возможных вариантов решения:



3. При прокаливании солей протекают реакции:



Уравнения реакций газов:



По уравнению (4): $v(\text{NH}_3) = 6,72/22,4 = 0,3$ моль.

По уравнению (2): $m((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)_{\text{в смеси}} = 96 \cdot 0,15 = 14,4$ г.

По уравнению (5): при прокаливании смеси выделилось $v(\text{CO}_2) = 45/100 = 0,45$ моль.

Зная $v(\text{NH}_3)$, по реакции (2): $v(\text{CO}_2) = 0,15$ моль.

Тогда по реакции (3): $v(\text{CO}_2) = 0,45 - 0,15 = 0,3$ моль. Это соответствует $v(\text{CaCO}_3)$.

$m(\text{CaCO}_3)_{\text{в смеси}} = 0,3 \cdot 100 = 30$ г.

$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)_{\text{в смеси}} = 52,5 - 14,4 - 30 = 8,1$ г.

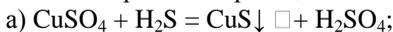
$\omega(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 8,1/52,5 = 0,1543$ или 15,43%

$\omega(\text{CaCO}_3) = 30/52,5 = 0,5714$ или 57,14%

$\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 14,4/52,5 = 0,2743$ или 27,43%

Одна из некорректностей связана с тем, что аммиак может реагировать с оксидом азота (IV) по уравнению: $4\text{NH}_3 + 3\text{NO}_2 = 3,5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, а это делает решение задачи неоднозначным.

4. Уравнения реакций:



Для случая а): электропроводность повышается благодаря тому, что образующаяся кислота имеет более высокую проводимость тока, чем прореагировавшая соль (подвижность ионов водорода выше, чем подвижность ионов меди).

Для случая б): возрастание электропроводности более значительное (образуется моль серной кислоты и 8 молей бромоводородной кислоты), поэтому можно определять более точно концентрации сероводорода. Однако получить высокую концентрацию поглотителя (бромной воды) нельзя, поэтому поглотительная емкость раствора невелика.

5. Растворение золота основано на реакции комплексообразования:



Остальные уравнения реакций:





Масса избытка цинка: $(12,6/22,4) \cdot 65 = 36,6$ г.

Масса прореагировавшего цинка: $60 - 36,6 = 23,4$ г.

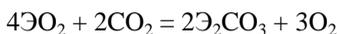
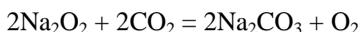
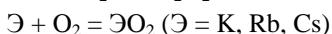
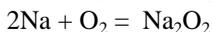
Масса золота, извлеченного из породы (см. уравнение 2): $(23,4:65) \cdot 2 \cdot 197 = 141,8$ г.

Масса золота в породе: $141,8/0,93 = 152,5$ г.

Массовая доля золота в породе: $(152,5/10^7) \cdot 100 = 0,001525$ %.

6. С выделением газообразных продуктов с углекислым газом без нагревания способны реагировать только пероксиды и надпероксиды. При нагревании только натрий образует с кислородом пероксид, а остальные щелочные металлы (калий, рубидий и цезий) преимущественно – надпероксиды.

Уравнения реакций:

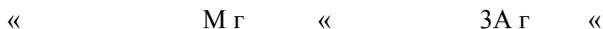


Следовательно, газ **В** – кислород, а исходный металл **А** – любой щелочной металл (кроме лития); из щелочно-земельных металлов – барий.

7. Масса галогена в навеске: $46,32 \cdot (1 - 0,3102) = 31,95$ г.

Масса галогена после нагревания галогенида в атмосфере галогена: $31,95 + 10,65 = 42,6$ г.

Из соотношения $31,95/42,6 = x/(x + 1)$, находим $x = 3$. Следовательно, галогениды имеют формулы: $\text{Me}\Gamma_3$ и $\text{Me}\Gamma_4$. Найдем молярную массу галогенида, обозначив молярную массу галогена **А**. В галогениде массой $46,32$ г содержится $31,95$ г галогена.



$$M_{\text{галогенида}} = 46,32 \cdot 3\text{А}/31,95 = 4,35\text{А г/моль.}$$

$$M(\text{Ме}) = 4,35\text{А} - 3\text{А} = 1,35\text{А г/моль.}$$

Методом подбора находим $M(\text{Ме})$:

$$\text{если фтор, } M(\text{Ме}) = 1,35 \cdot 19 = 25,65 \text{ г/моль;}$$

$$\text{если хлор, } M(\text{Ме}) = 1,35 \cdot 35,5 = 47,92 \text{ г/моль;}$$

$$\text{если бром, } M(\text{Ме}) = 1,35 \cdot 80 = 108 \text{ г/моль;}$$

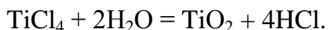
$$\text{если йод, } M(\text{Ме}) = 1,35 \cdot 127 = 171,45 \text{ г/моль.}$$

Металлов с молярными массами $25,65$ и $171,45$ нет. Значит, искомыми металлами могут быть титан или серебро. Однако серебро не образует галогенидов типа AgBr_3 и AgBr_4 . Титан – элемент 4 группы, может проявлять

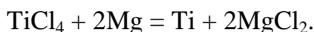
переменную степень окисления и образовывать галогениды $TiCl_3$ и $TiCl_4$. Значит $Me\Gamma_x - TiCl_3$, а $Me\Gamma_{x+1} - TiCl_4$.

Хлорид титана (III) в основном используется как восстановитель. Его водные растворы легко окисляются на воздухе, поэтому их можно хранить только в инертной атмосфере.

Четыреххлористый титан является интенсивным дымообразователем, используемым в военном деле. Образование дыма происходит в результате гидратации и гидролиза $TiCl_4$ водяными парами, находящимися в воздухе, и значительно интенсифицируется в присутствии аммиака:



Четыреххлористый титан имеет большое значение и как сырье для производства металлического титана, находящего применение в качестве конструкционного материала, в частности в химической промышленности и ядерной технике:



10 класс

1. Определим вещество Ж.

Пусть соединение содержит один атом калия, тогда справедлива пропорция:

$$39 - 36,69\%$$

$$16x - 30,03\%$$

$$\text{Тогда } x = 2$$

Определим третий элемент:

$$39 - 36,69\%$$

$$Y - (100 - 36,69 - 30,03) = 33,28\%$$

$$Y = 35,45 \text{ г/моль.}$$

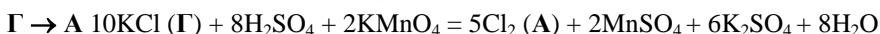
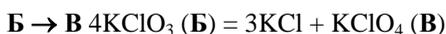
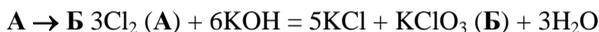
Элемент X – хлор, газ A – Cl_2 . Его первое название - «галоген»

Соединение Ж – хлорит калия ($KClO_2$)

Тогда соединение B, названное в честь французского химика – бертолетова соль ($KClO_3$).

Желтый газ E – диоксид хлора, ClO_2 .

Реакции:





2. Вероятно, в состав соединения входит только один атом хрома. На основании этих данных можно определить брутто-состав соединения. Пусть его формула $\text{CrCl}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

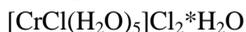
$$X = 51,996 \cdot 40 / (19,5 \cdot 35,453) = 3$$

$$Y = 51,996 \cdot 4,5 / (19,5 \cdot 1,008) = 12$$

$$Z = 51,996 \cdot 36 / (19,5 \cdot 15,999) = 6$$

Таким образом, брутто-формула соединения $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$

Такой состав могут иметь следующие координационные соединения:



При диссоциации 1 моль первого из них будет образовываться 4 моль ионов, а при диссоциации 1 моль второго вещества – 3 моль ионов, третьего – 2 моль ионов, последнее вещество электролитом не является.

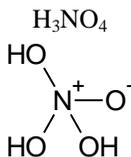
По условию задачи для криоскопических определений использовали раствор с концентрацией $26,6/266,351 = 0,0997$ моль/кг H_2O , а данные по измерению температуры замерзания соответствуют концентрации 0,194 моль/кг H_2O . Очевидно, концентрация частиц растворенного вещества в растворе в два раза больше, чем концентрация соли, что соответствует составу $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

При нагревании до 150°C происходит отщепление только кристаллизационной воды.

Формуле $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ соответствуют 2 изомера, содержащие хлорид-ионы в цис- и транс-положении, соответственно (координационный полиэдр иона хрома имеет форму октаэдра). Поскольку оба они имеют плоскость симметрии, они не обладают оптической активностью.

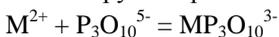
3. Определим газ Е.

$M = 1,25 \cdot 22,4 = 28$ г/моль – по-видимому, этот газ азот, а речь идет о солях кислородсодержащих кислот азота.



4. Ионы жесткости – это ионы кальция и магния. Для их удаления применяют (а) кипячение; (б) добавление соды и гидроксида кальция; (3) ионный обмен; (4) электродиализ; (5) осмос.

Анализируемое равновесие:



$$\text{Константа равновесия: } [\text{MP}_3\text{O}_{10}^{3-}] / ([\text{M}^{2+}] * [\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]) = 10^6$$

По условию задачи равновесная концентрация ионов М составляет $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а равновесная концентрация комплекса (т.е. связанных ионов металла) – $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Тогда равновесная концентрация триполифосфат-анионов составит:

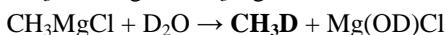
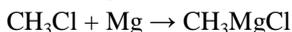
$$[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] = 4,6 \cdot 10^{-3} / (4 \cdot 10^{-4} * 10^6) = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Количество триполифосфата натрия, которое следует добавить к 1 л воды, составит:

$1,15 \cdot 10^{-5} + 4,6 \cdot 10^{-3} = 4,6115 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а к 30 л жесткой воды следует добавить, соответственно, 0,138 моль реагента.

5.

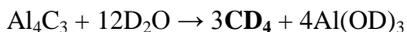
метан-d1:



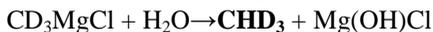
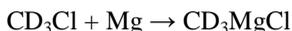
или



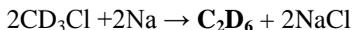
метан-d4:



метан-d3:

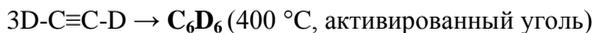


этан-d6:

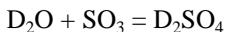


бензол-d6:





или

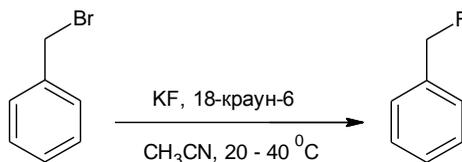


циклогексан-d12:

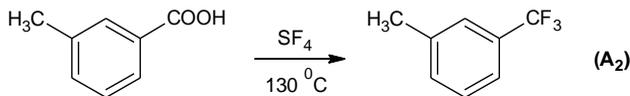
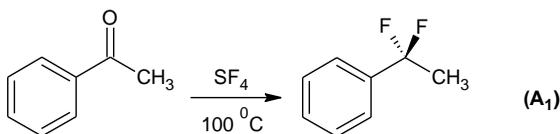


Для установления изотопной чистоты может использоваться масс-спектрометрия, а также спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах (^1H ЯМР).

6. 1) В протонных полярных растворителях фторид-ион плохой нуклеофил. По этой причине лучше использовать, например, ацетонитрил (для усиления нуклеофильных свойств). Но у фторида калия плохая растворимость в ацетонитриле, и чтобы фторид мог выступать в качестве нуклеофила, добавляют краун-эфир, образующий с ионами калия прочный комплекс.

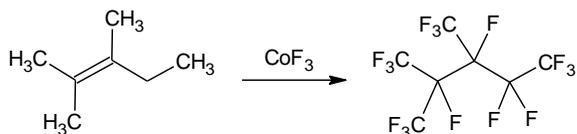


2) Для введения фтора в боковую цепь ароматических соединений был разработан весьма универсальный способ с использованием бинарного вещества **X**. Выведем его формулу в виде AF_x , тогда по условию $1 : x = \omega(\text{A})/\text{M}(\text{A}) : \omega(\text{F})/\text{M}(\text{F}) = (100 - 70,37)/\text{M}(\text{A}) : 70,37/19 = 1 : 0,125\text{M}(\text{A})$. Т.е. $0,125\text{M}(\text{A}) = x$ или $\text{M}(\text{A}) = 8x$. Перебирая натуральные значения x , единственное рациональное решение получим при $x = 4$. $\text{M}(\text{A}) = 32$, **X** – SF_4 .



Большой недостаток такого подхода – высокая токсичность газообразного SF₄. В альтернативном варианте используют гораздо более безопасный жидкий диэтиламинотрифторид (C₂H₅)₂NSF₃.

4) Фторирование 2,3-диметилпент-2-ена с помощью CoF₃:



AlF₃ вместо CoF₃ использовать нельзя, т.к. Co(III), в отличие от Al(III), сильный окислитель.

Стадии роста цепи свободнорадикального фторирования настолько экзотермичны, что это приводит к быстрому росту общего количества свободных радикалов фтора вследствие очень малой энергии связи F-F. Накопление радикалов фтора происходит быстрее, чем их расходование, что неизбежно приводит к взрыву. Поэтому прямое фторирование невозможно. Эту трудность можно легко обойти, если использовать сильно разбавленные газовые смеси фтора и алкана в инертном газе и смешивать их постепенно.

7. Из массового содержания углерода найдём состав углеводородов **X**, **A-B**.

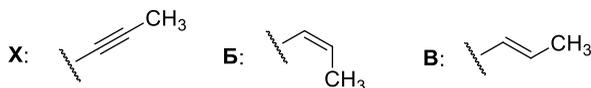
Для **A**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 84.28/12.01 : 15.72/1.008 = 7.017 : 15.595 = 1 : 2.222 = 9 : 20$. Т.е. брутто-формула углеводорода **A** – C₉H₂₀.

Для **X**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 89.94/12.01 : 10.06/1.008 = 7.489 : 9.98 = 1 : 1.33 = 3 : 4$. Учитывая, что углеводород **A**, продукт исчерпывающего гидрирования **X**, содержит 9 атомов углерода, то брутто-формула углеводорода **X** – C₉H₁₂. Он содержит либо 4 двойные связи, либо 2 двойных и одну тройную связь, либо 2 тройных связи.

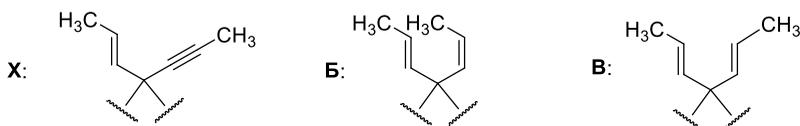
Для **B** и **B**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 88.45/12.01 : 11.55/1.008 = 7.365 : 11.458 = 1 : 1.556 = 9 : 14$. Т.е. брутто-формула изомерных углеводородов **B** и **B** – C₉H₁₄. Это продукты присоединения 1 моля водорода к **X**.

Двойные связи C=C с различным количеством заместителей не отличаются особой селективностью к гидрированию при гетерогенном катализе, поэтому, вероятно, 1 моль водорода присоединяется к тройной связи C≡C. В этом случае изомерные углеводороды **B** и **B** должны отличаться лишь конфигурацией образующейся связи C=C. Известно, что восстановление тройной связи в присутствии катализатора Линдлара (Pd/CaCO₃ – Pb(OCOCH₃)₂) приводит к *cis*- (или *Z*-) алкену, а восстановление

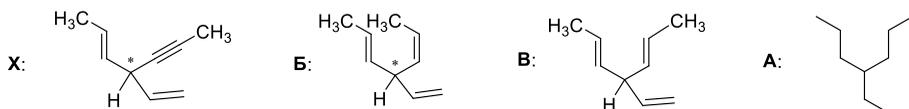
натрием в жидком аммиаке – к *транс*- (или *E*-) алкену. Тогда искомые углеводороды содержат следующие фрагменты:



Поскольку углеводород **X** после восстановления в **B** теряет оптическую активность, то можно сделать вывод, что в **X**уже присутствовал фрагмент, образующийся при восстановлении **X** до **B**. Тогда искомые углеводороды должны содержать следующие фрагменты:

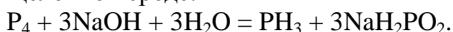


Остаётся дорисовать недостающую двойную связь:

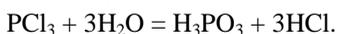


11 класс

1. 1. Очевидно, речь идет о диспропорционировании белого фосфора в щелочной среде:



2. Судя по продуктам реакции, идет процесс гидролиза ковалентного галогенида:



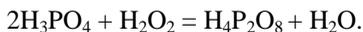
3. Димеризация кислородсодержащих кислот может происходить либо при нагревании, либо при добавлении ангидрида кислоты:



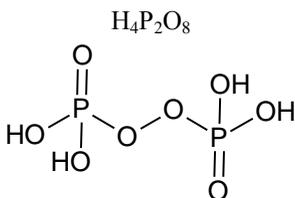
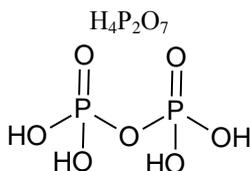
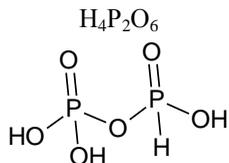
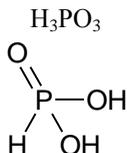
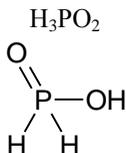
4. В полученной кислоте степень окисления фосфора +4, что для данного элемента нехарактерно. Тогда можно предположить, что в данной кислоте содержится фосфор +3 и фосфор +5:



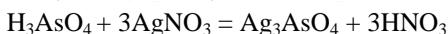
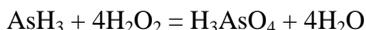
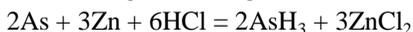
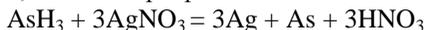
5. Высокая степень окисления фосфора указывает на принадлежность соединения к пероксокислотам:



Структурные формулы:

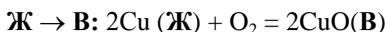
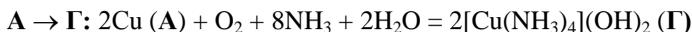
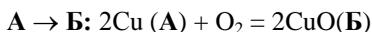


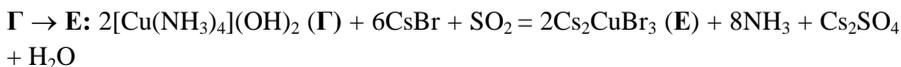
2. Получение газа А путем восстановления водородом в момент выделения указывает на то, что это бинарное соединение с водородом. Молярная масса данного соединения составляет около $0,6 \cdot 129,6 = 77,76$ г/моль. Таким соединением могут быть арсин, AsH_3 , селеноводород, H_2Se , герман, GeH_4 . Однако только в случае арсина на 0,04 моль арсина, получается 0,12 моль серебра.



3. 1. Определим металл А. Пусть на один атом цезия в соединении Е приходится один атом А. Тогда $M(\text{A}) = 11,17 \cdot 132,905 / 46,71 = 31,78$ г/моль – такого металла нет. Пусть на один атом А приходится два атома цезия. Тогда $M(\text{A}) = 63,564$ г/моль, что соответствует меди.

2. Реакции:





3. Соединение **Ж** содержит дискретные октаэдрические анионы, а **Е** – полимеры из тетраэдров.

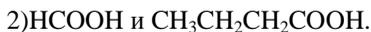
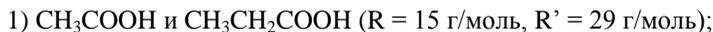


4. Найдём состав карбоновых кислот, образующихся при озонлизе.

$$n(\text{NaOH}) = 0.1 * 0.1492 = 0.01492 \text{ моль}; n(\text{NaOH}) = n(\text{RCOOH}) + n(\text{R}'\text{COOH})$$

Откуда находим среднюю молярную массу кислот: $m(\text{RCOOH})/[n(\text{RCOOH}) + n(\text{R}'\text{COOH})] = 1/0.01492 = 67 \text{ г/моль}$. Считая, что при озонлизе кислоты образуются в соотношении 1:1, сумма молярных масс кислот равняется: $67 * 2 = 134 \text{ г/моль}$. На два радикала **R** и **R'** приходится: $134 - 45 * 2 = 44 \text{ г/моль}$.

Возможны два варианта:

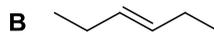
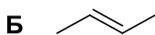
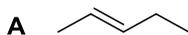


Однако во втором случае образование муравьиной кислоты маловероятно из-за её дальнейшего окисления до CO_2 . Таким образом, кислоты, получающиеся при озонлизе – это уксусная и пропионовая. Эти кислоты могли быть получены при озонлизе пент-2-ена или пент-2-ина.

Из массового содержания углерода найдём состав углеводов **А**, **Б** и **В**:

$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 85.6/12.01 : 14.4/1.008 = 7.127 : 14.286 = 1 : 2$. Т.е. простейшая брутто-формула углеводов **А**, **Б** и **В** соответствует алкенам $(\text{CH}_2)_n$. Углерод **А** – пент-2-ен.

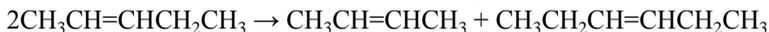
Так как при озонлизе смеси **А**, **Б** и **В**, как и при озонлизе **А**, получается смесь уксусной и пропионовой кислот, то углеводы **Б** и **В** должны содержать те же фрагменты, что и **А**. Тогда **Б** – бут-2-ен, **В** – гекс-2-ен (или наоборот).



В задаче описывается первый пример реакции метатезиса (от греч. *metathesis* – «перестановка»), или, иначе говоря, диспропорционировая, алкенов (*Calderon, N; Chen, H.Y.; Scott, K.W. (1967). "Olefin metathesis – A*

novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons". *Tetrahedron Letters* 8 (34): 3327–3329). В настоящее время метатезис олефинов нашел широкое применение в лабораторной практике, а также в промышленном органическом синтезе.

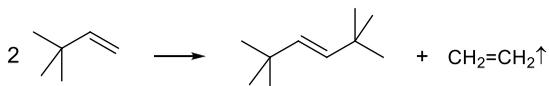
Рассчитаем константу равновесия реакции.



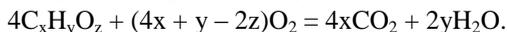
Доли компонентов: 0.25 (бут-2-ен), 0.25 (гекс-3-ен), 0.5 (пент-2-ен).

$$K = 0.25 \cdot 0.25 / 0.5^2 = 0.25.$$

При обработке 3,3-диметилбут-1-ена смешанным катализатором $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ образуются 2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен и этилен. За счёт выделения газообразного этилена из сферы реакции она не будет обратимой. 2,2,5,5-Тетраметилгекс-3-ен может быть получен с высоким выходом.



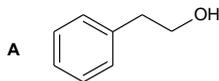
5. 1. Запишем уравнение реакции горения **В** в общем виде:



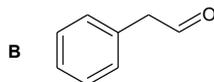
Исходя из условия, можно составить систему:

$$\begin{cases} (4x + y - 2z - 4)/(4x + 2y) = 100/114,3 \\ 2y/(4x + 2y) = 0,333, \text{ решая которую получим, что } x = y \text{ и } x = 16 - 8z. \end{cases}$$

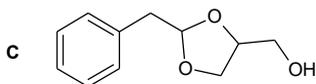
Ограничивая последнее уравнение условием $x > 0$, получим единственное решение в натуральных числах: $x = y = 8$, $z = 1$. Т.о., **В** – $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$. Значит, на первой стадии в реакцию вступило эквивалентное количество окиси этилена, т.е.



Разница между молекулярными формулами **A** и **B** – два атома водорода. Следовательно, переход **A** → **B** – реакция каталитического дегидрирования, а первичные спирты дегидрируются в альдегиды:



Пусть n – число атомов кислорода в **C**, тогда $M(C) = 100 \cdot 16n / 24,74 = 64,67n$. Т.е. ближайшее целое M будет при $n = 3$ ($M(C) = 194$ г/моль). Пусть $C_xH_yO_3$ – общая формула **C**, тогда $12x + y + 16 \cdot 3 = 194$. $y = 146 - 12x$. Единственно возможное по химическому смыслу решение уравнение имеет при $x = 11$, $y = 14$. Т.е. **C** – $C_{11}H_{14}O_3$. А разница молекулярных формул между **C** ($C_{11}H_{14}O_3$) и формальной суммой **B** и глицерина ($C_8H_8O + C_3H_8O_3 = C_{11}H_{16}O_4$) составляет H_2O – молекулу воды. Известно, что спирты реагируют с альдегидами (обратимо) с образованием полуацеталей или ацеталей. Но т.к. глицерин – многоатомный спирт, а именно трехатомный, и реакция сопровождается отщеплением молекулы воды – образуется циклический ацеталь:

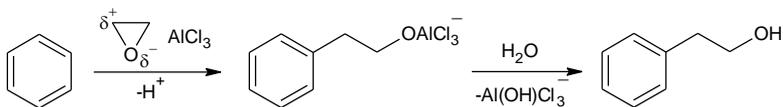


A – 2-фенилэтанол или β -фенилэтиловый спирт (запах роз), **B** – фенилацетальдегид или α -толуиловый альдегид (запах гиацинта), **C** – глицеринацеталь фенилацетальдегида (запах ландыша).

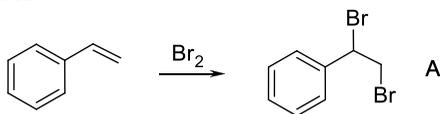
2. В качестве альтернативного промышленного способа получения **B** используют каталитическое окисление:



3. Механизм реакции получения **A** из бензола – электрофильное ароматическое замещение:

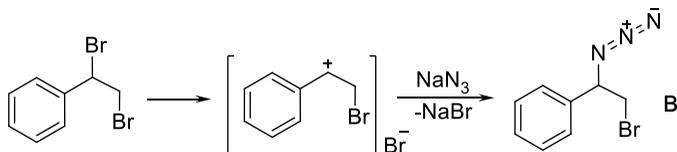


6. 1. При бромировании двойной связи стирола образуется (1,2-дибромэтил)-бензол **A**:

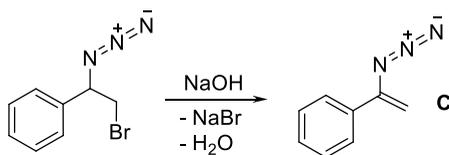


2. Далее происходит замещение брома и образуется 1-азидо-2-бромэтилбензол **B**. Возможны 2 варианта замещения брома: при первичном и вторичном атомах углерода. Наиболее выгодным будет замещение брома при вторичном атоме углерода, протекающее через бензильный карбокатион,

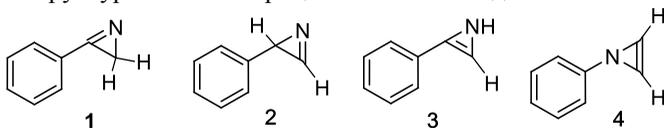
обладающий повышенной стабильностью (по сравнению с первичным карбокатионом) за счет делокализации положительного заряда фенильным заместителем. Реакция протекает по механизму S_N1 :



3. При дегидрогалогенировании **B** образуется винилазид **C**.

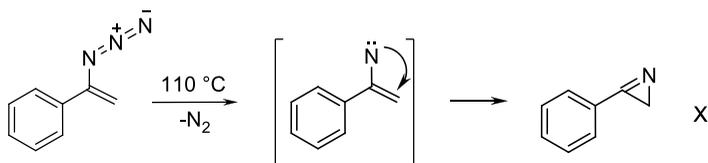


4. При нагревании **C** образуется вещество с брутто-формулой C_8H_7N . Определим **X**. По условию **X** имеет три сигнала (иначе говоря, три типа) ароматических атомов водорода, из этого следует, что **X** содержит монозамещённое бензольное кольцо. Дизамещённое бензольное кольцо содержало бы 2 или 4 типа атомов водорода. Тогда можно нарисовать 4 возможные структуры этого гетероциклического соединения.



Данные спектра ЯМР свидетельствуют, что в молекуле содержатся протоны двух типов: алифатические и ароматические. Таким образом, отпадают структуры **2**, **3**, **4**, так как они содержат атомы водорода при двойной связи либо при атоме азота. Условию соответствует только структура **1**. Таким образом, **X** – 3-фенил-2H-азирин.

При нагревании вещества **C** отщепляется азот, и образовавшийся нитрен присоединяется по двойной связи с замыканием цикла:



5. Рассчитаем массу полученного азирина:

Количество исходного соединения: $v = 26/104 = 0,25$ моль.

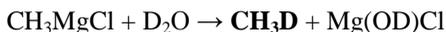
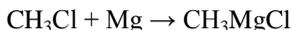
Выход **X** составляет $\eta = 1 * 0,85^3 * 100 = 61,4\%$.

Таким образом, масса **X**: $m = v * 0,614 * 117 = 17,96$ г.

Источник: Alfred G. Hortmann, David A. Robertson, Baiba K. Gillard «A convenient procedure for the preparation of 2-Arylazirines», J. Org. Chem., 37(2), 322–324 (1972).

7.

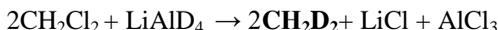
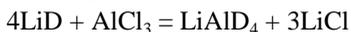
метан-d1:



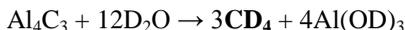
или



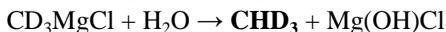
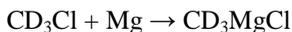
метан-d2:



метан-d4:



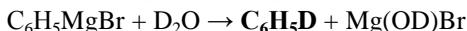
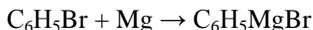
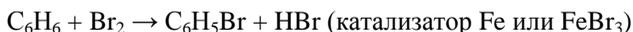
метан-d3:



этан-d6:



бензол-d1:



или



бензол-d6:



или





Для установления изотопной чистоты может использоваться масс-спектрометрия, а также спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах (1H ЯМР).

3.3. Заключительный (городской) этап. Практический тур

8 класс

Возможны следующие варианты:

1. $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, Na_2CO_3 , H_2SO_4
2. $Pb(NO_3)_2$, $Zn SO_4$, Na_2CO_3 , HCl

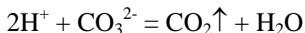
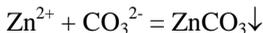
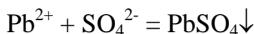
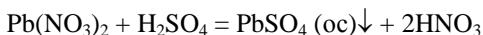
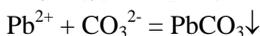
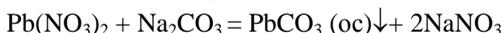
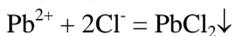
1-ый вариант

	$Pb(NO_3)_2$	$ZnCl_2$	Na_2CO_3	H_2SO_4
$Pb(NO_3)_2$	-----	Осадок	Осадок	Осадок
$ZnCl_2$	Осадок	-----	Осадок	-----
Na_2CO_3	Осадок	Осадок	-----	Газ
H_2SO_4	Осадок	-----	Газ	-----

2-ой вариант

	$Pb(NO_3)_2$	$Zn SO_4$	Na_2CO_3	HCl
$Pb(NO_3)_2$	-----	Осадок	Осадок	Осадок
$Zn SO_4$	Осадок	-----	Осадок	-----
Na_2CO_3	Осадок	Осадок	-----	Газ
HCl	Осадок	-----	Газ	-----

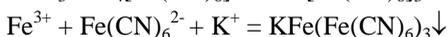
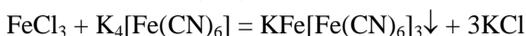
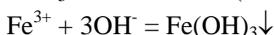
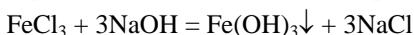
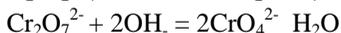
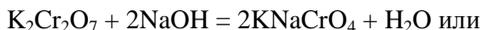
Реакции:



9 класс

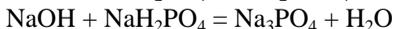
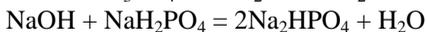
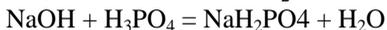
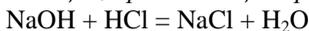
Признаки протекающих реакций представлены ниже в таблице:

	$K_2Cr_2O_7$	Метил-оранж	I_2	$FeCl_3$	$K_4(Fe(CN)_6)$
NaOH	Лимонно-желтый	Желтый	бесцветный	Бурый осадок	-----
HCl	-----	Красный	-----	-----	-----



10 класс

Реакции, протекающие при титровании:



Выбор индикатора:

При титровании соляной кислоты в точке эквивалентности в растворе присутствует соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, а следовательно, не гидролизующаяся, потому среда – нейтральная. Титрование с использованием в качестве индикатора метилоранжа и фенолфталеина должно дать практически одинаковый результат.

При титровании фосфорной кислоты в первой точке эквивалентности образуется кислая соль – дигидрофосфат натрия. Для дигидрофосфат-аниона константа диссоциации ($6.3 \cdot 10^{-8}$) больше константы гидролиза ($10^{-14}/7.5 \cdot 10^{-3} = 1.3 \cdot 10^{-12}$), следовательно, раствор будет кислым.

Оценим pH раствора в точке эквивалентности. Пусть концентрация соли 0,1 моль/л. Тогда:

$$[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = x^2 / (0.1 - x) = 6.3 \cdot 10^{-8}$$

$[H^+] = 7.9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН = 4.1 – раствор кислый. В качестве индикатора можно использовать метилоранж или другой индикатор с переходом окраски в кислой среде.

Во второй точке эквивалентности образуется гидрофосфат ион. Для него константа диссоциации ($1,3 \cdot 10^{-12}$) меньше, чем константа гидролиза ($10^{14}/6.3 \cdot 10^{-8} = 1.6 \cdot 10^{-7}$), следовательно, доминирует процесс гидролиза. Для концентрации соли 0.1 моль/л получаем:

$$[OH^-] \cdot [H_2PO_4^-] / [HPO_4^{2-}] = x^2 / (0.1 - x) = 1.6 \cdot 10^{-7}$$

$$[OH^-] = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л. рН} = 10$$

Индикатор – фенолфталеин. Таким образом, результаты титрования с метилоранжем и с фенолфталеином должны различаться в два раза.

Ход работы:

Отлейте по небольшой порции раствора из каждой из колб в колбы для титрования и добавьте несколько капель индикатора. Определив раствор основания, заполните им бюретку. В 3 колбы для титрования перенесите с помощью аликвотной пипетки по аликвоте раствора первой кислоты, разбавьте раствор таким же количеством дистиллированной воды, добавьте 3 капли метилового оранжевого и титруйте раствор щелочью до перехода окраски индикатора из розовой в оранжевую («персиковую»). Проведите еще два параллельных определения – результаты должны совпасть в пределах 0,1 мл. Повторите опыт, взяв в качестве индикатора фенолфталеин.

Формула для расчета

$$C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} = C_{\text{щел}} \cdot V_{\text{щел}}$$

11 класс

1. Введение

В работе вам предстоит определить приблизительное (чем точнее, тем лучше) значение сорбционной ёмкости активированного угля. Для этого вы будете проводить сорбцию навеской угля известной массы из отмеренного объема раствора с известной концентрацией. Параллельно следует приготовить шкалу для визуальной колориметрии методом разбавления раствора с известной концентрацией. После проведения сорбционного эксперимента следует разбавить получившийся раствор, при помощи шкалы (или нескольких шкал) определить его концентрацию и рассчитать сорбционную ёмкость угля.

2. Проведение сорбции

Навеску ~0,3 г активированного угля, взятую с точностью до 1 мг вносят в коническую колбу на 100 мл, заливают 50 мл раствора метиленового голубого с известной концентрацией 1000 мг/л. Суспензию перемешивают каждые 10-15 минут в течение 1 часа. Проводят параллельный эксперимент с другой навеской.

3. Подготовка приблизительной визуальной шкалы

Нумеруют выданные пробирки: 1, 2, 3, 4, "5-Проба". Готовят стандартный раствор метиленового голубого с концентрацией 20 мг/л, разбавляя 2 мл выданного концентрата в мерной колбе на 100 мл. Раствор перемешивают и переливают в коническую колбу. Готовят шкалу, разбавляя приготовленный стандартный раствор водой.

№1 2 мл + 8 мл 4 мг/л

№2 4 мл + 6 мл 8 мг/л

№3 6 мл + 4 мл 12 мг/л

№4 Стандарт. 20 мг/л

4. Проведение приблизительного определения.

Через 1 час после начала сорбционного эксперимента отделяют при помощи пипетки 2 мл пробы раствора над активированным углем, стараясь не захватывать частицы угля. Пробу количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют водой. Аликвоту 10 мл этого раствора переносят в пробирку №5. В случае слишком интенсивной окраски (как в стандартном растворе), в пробирку вместо 10 мл переносят 2 мл разбавленного раствора после сорбции, туда же добавляют 8 мл дистиллированной воды и перемешивают.

Сравнивая окраску полученного раствора со шкалой, определяют диапазон, в котором лежит искомая концентрация: 0-4, 4-8, 8-12, 12-20 мг/л

5. Определение точной концентрации. Расчет сорбционной емкости.

В пробирках готовят растворы с концентрациями, соответствующими полученному диапазону. Для этого из исходного стандартного раствора (20 мг/л) в мерной колбе готовят более разбавленный (1 или 2 диапазоны) или из концентрата (1000 мг/л) более концентрированный (если требуются 3 или 4 диапазон).

Рассчитывают сорбционную емкость образца угля (мг/г):

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{1000m},$$

где Q-ёмкость, мг/г, C_0 - исходная концентрация, мг/л, C_e -равновесная концентрация, мг/л, V - объем раствора метиленового голубого в сорбционном эксперименте, мл, m-масса навески угля, г.

Результаты виртуального эксперимента: 81 и 76 мг/л.

4. СВЕДЕНИЯ О СОСТАВИТЕЛЯХ ЗАДАНИЙ

1. Байгозин Денис Владиславович – ведущий разработчик ООО «Акватор», победитель СПб олимпиады школьников по химии 1998 – 2001 гг., призер заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии 2001 г. Участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 2003 года; в настоящее время – заместитель председателя оргкомитета Олимпиады, куратор проведения Олимпиады среди учащихся 11-х классов.

2. Бегельдиева Светлана Михайловна – заместитель директора школы № 167 по воспитательной работе; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 2009 года; в настоящее время – куратор проведения Олимпиады среди учащихся 8-х классов.

3. Ванин Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии СПбГУ; призер заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии 1995 года; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 2012 года; в настоящее время – председатель предметно-методической комиссии.

4. Гусев Илья Михайлович – кандидат химических наук, сотрудник Ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ; призер Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии 2003 года; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 2007 года; в настоящее время – член предметно-методической комиссии.

5. Злотников Эдуард Григорьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химического и экологического образования РГПУ им. А.И.Герцена, почетный доцент РГПУ; Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 1970 года; член предметно-методической комиссии и жюри Всероссийской (Всесоюзной) олимпиады школьников по химии с 1973 года; в настоящее время – куратор проведения Олимпиады среди учащихся 9-х классов.

6. Михайлов Кирилл Игоревич – студент Института химии СПбГУ; призер Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии 2010 г., победитель Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии 2011 и 2012 гг.; призер заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии 2012 года; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 2012 года.

7. Пошехонов Игорь Сергеевич – студент Института химии СПбГУ; победитель Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии 2009 и 2010 гг.; призер заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии 2011 года; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 2011 года, в настоящее время – ответственный секретарь оргкомитета.

8. Ростовский Николай Витальевич – кандидат химических наук, ассистент кафедры органической химии СПбГУ; призер заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии в 2003 – 2005 годах; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 2010 года; в настоящее время – член предметно-методической комиссии.

9. Скрипкин Михаил Юрьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии СПбГУ; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 1991 года; член предметно-методической комиссии и жюри Всероссийской олимпиады школьников по химии в 1995 – 1998 годах; в настоящее время – заместитель председателя оргкомитета Олимпиады, куратор проведения Олимпиады среди учащихся 10-х классов.

10. Хлебникова Лариса Александровна – педагог дополнительного образования ФМЛ № 239; участвует в организации и проведении Санкт-Петербургской городской олимпиады школьников по химии с 1994 года; в настоящее время – куратор проведения практического тура Олимпиады.