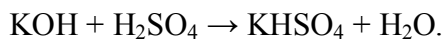


## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1 (автор Медведев Ю.Н.)

1. Купоросное масло  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Постоянная растительная щелочь  $\text{KOH}$  (*постоянная* – т.к. не изменяется более при нагревании, *растительная* – т.к. получали из поташа, добываемого в свою очередь из золы растений). Пересыщенная виннокупоросная соль  $\text{KHSO}_4$  (*винно-* – от винного камня – гидротартрата калия, кальцинацией которого также получали поташ, из которого готовили потом  $\text{KOH}$ ).

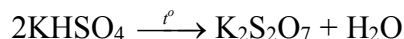
$\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  могут реагировать как с образованием средней соли, так и кислой соли. По данным Ловица, на 4 части  $\text{KOH}$  идёт 7 частей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что точно отвечает соотношению реагентов в уравнении реакции



$$56/98 = 4/7$$

*Пересыщенная соль* – значит полученная из избытка серной кислоты.

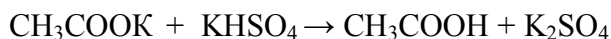
Вероятно, Ловиц наблюдал переход гидросульфата калия при нагревании в пиросульфат:



По расчетам Ловица, из 64 драхм  $\text{KHSO}_4$  получилось 4 драхмы  $\text{H}_2\text{O}$ , в то время как современный расчет по уравнению реакции даёт 4,2 драхмы, что практически совпадает с данными XVIII века.

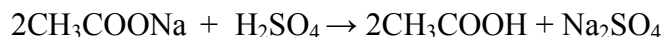
2. Растительная щелочная соль – поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , получаемый из золы растений. Винный уксус – раствор уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Листовая виннокаменная соль – продукт взаимодействия поташа и уксусной кислоты – не может быть ничем иным, кроме ацетата калия  $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

3. Уравнение реакции:



По уравнению реакции на 98 г  $\text{CH}_3\text{COOK}$  требуется 136 г  $\text{KHSO}_4$ , или на 6 гран требуется 8,3 грана. В рецепте Т. Ловица указано «8 гран», что близко к нашим данным. Небольшое занижение результата может быть связано с наличием воды в исходном ацетате калия.

4. Уравнение реакции:



По уравнению реакции на 27 унций ацетата натрия должно идти 16,2 унции серной кислоты. Примем, что кислота в избытке и проведем расчет по количеству ацетата на-

трия. По уравнению реакции из 27 унций ацетата натрия при количественном выходе должно получиться 19,8 унций 100%-ной уксусной кислоты. Т.Ловиц получил уксус крепостью 32 неких градуса из 54 возможных. Если предположить, что 54 градуса по Ловицу отвечают 100%-ной уксусной кислоте, то 32 градуса отвечают уксусной кислоте с массовой долей  $32/54 \cdot 100\% = 59,3\%$ . Следовательно, должно теоретически получиться  $19,8/0,593 = 33,4$  унции 59,3%-ной уксусной кислоты (крепостью 32 градуса по Ловицу). Практический выход составил  $13/33,4 = 39\%$ .

Впрочем, возможен и другой ответ. Ацетат натрия кристаллизуется из водного раствора с 3 моль воды. Т.Ловиц говорит о сухой соли, но не говорит, безводная она или кристаллогидрат. Если расчет вести исходя из состава  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , то масса чистой уксусной кислоты составит 12 унций (данное значение ближе к приведенной в тексте величине 13 унций), или 20,2 унций разбавленной, что отвечает выходу 64% (что более вероятно).

#### Система оценивания

1.	3 соединения – по 1 б. ....	3 б.
	2 реакции – по 2 б. ....	4 б.
2.	3 соединения по 1 б. ....	3 б.
3.	уравнение реакции 2 б., масса 2 б. ....	4 б.
4.	уравнение реакции 2 балла, теор. выход 4 б. ....	6 б.
	.....	Всего 20 б.

#### Задача 10-2 (автор Нехорошев Е.Е.)

1. Цель регенерирования X очевидна – оно является редким и дорогим элементом, как сказал профессор. Выделение металла в реакции с солью Мора свидетельствует о легкости восстановления элемента до металлического состояния. Подходящий элемент – золото.

Попробуем рассчитать точный состав осадка Y. Желтый осадок соли золота содержит тетрахлороаурат(III) анион – именно он имеет характерную желтую окраску.

$$M(Y) = \frac{197 \cdot 100\%}{41,7\%} = 472 = 197 + 35,5 \cdot 4 + 133. \text{ Таким образом, C как соединение золота}$$

представляет собой тетрахлороаурат (III) цезия.

Зашифрованные соединения:

Предполагаемые (с участием золота)

**X** – Au;

**A** – HAuCl<sub>4</sub>

**B** – CsCl

**Y** – CsAuCl<sub>4</sub>

2. Резкое расхождение предполагаемых и получившихся продуктов восстановления можно объяснить тем, что вместо дорогих соединений золота используются дешевые «суррогаты», похожие на соединения, используемые при демонстрации. По цветовой гамме (желтый осадок, зеленый раствор после восстановления) можно предположить, что «подделка» – соединения хрома +6 и +3.

«Фальшивый» **C** представляет собой хромат. Белый мелкодисперсный осадок – сульфат бария (**C**).  $M(\text{BaSO}_4)/M(\text{BaCrO}_4)=0.921$ . Таким образом, лаборанту вместо CsAuCl<sub>4</sub> попался хромат бария.

Зашифрованные соединения<sup>1</sup>:

Реальные (с хромом)

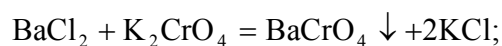
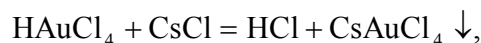
**A** – K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

**B** – BaCl<sub>2</sub>

**Y** – BaCrO<sub>4</sub>

**C** – BaSO<sub>4</sub>

3. Уравнения реакций:



#### Система оценивания

- |    |                                   |             |
|----|-----------------------------------|-------------|
| 1. | 8 веществ – по 1 б.....           | 8 б.        |
| 2. | 4 уравнения реакций – по 3 б..... | 12 б.       |
|    | .....                             | Всего 20 б. |

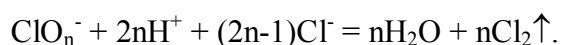
<sup>1</sup> Набор соединений, данный выше, не единственный. Принимаются также и другие соединения, удовлетворяющие всем условиям задачи (например, нитрат бария вместо хлорида)

**Задача 10-3 (авторы Емельянов В.А., Пушкаревский Н.А.)**

1. Например, забавно, что хлор (как может подумать, глядя на надпись, человек, далекий от химии) вообще хранится в банке, да еще и в шкафчике, а не под тягой, да и выглядит как бесцветное кристаллическое вещество). По правилам техники безопасности на каждой склянке с реактивами обязательно должна быть надпись, соответствующая содержимому склянки. В случае с описанной банкой это правило, очевидно, было нарушено.

2. Раствор нитрата серебра – качественный реактив на галогенид-ионы. Если бы соль в банке была простым хлоридом (а это первое, что приходит в голову), он бы увидел образование белого творожистого осадка хлорида серебра. Взяв избыток нитрата серебра, можно определить количество хлорид-ионов в пробе раствора по массе осадка. Зная массу исходной соли в этой пробе, нетрудно рассчитать молярную массу катиона и установить полный состав соли.

3. Раз хлорид-ионов в пробе не оказалось, видимо хлор, входящий в состав соли, имеет положительную степень окисления. Добавляя ко второй пробе соляную кислоту, Коля рассчитывал провести реакцию сопропорционирования, в которой будет выделяться газообразный хлор, который он собирался определить по запаху, но потерпел неудачу:



4. Добавив щелочь, Коля наконец-то увидел хоть какое-то проявление свойств неизвестной соли. Таня подумала, что выпал осадок гидроксида металла, входящего в ее состав. То, что при этом выделился газ с резким запахом, вызывающий посинение лакмусовой бумажки (аммиак), подсказало ребятам, что в состав соли входил катион аммония. Поэтому Таня и решила, что соль двойная (в ее состав вроде как входит 2 катиона).

5. Поскольку в составе исходной соли был водород (в катионе аммония) и хлор, наиболее ожидаемым продуктом при термическом разложении является хлороводород. Однако экспериментаторы наблюдали образование едкого зеленоватого газа – **хлора**. Значит, водород соединился с другим элементом, образовав более устойчивое соединение, чем HCl. Этот факт в сочетании с капельками бесцветной жидкости прямо указывает на то, что эта жидкость – **вода**, а в состав соли входил кислород. А то, что после термического разложения соли на дне пробирки ничего не осталось, говорит о том, что катионы металлов в состав соединения не входят, поэтому-то соль все же была не двойная. В таком случае в реакции с калиевой щелочью мог образоваться только осадок малорастворимой соли калия с исходным анионом ( $\text{ClO}_n^-$ ). Итак, ион, который точно входит в состав осадка, - катион калия.

6. В пробе раствора содержалось ровно 0,1 г исходной соли состава  $\text{NH}_4\text{ClO}_n$ , а в реакции со щелочью получилось 0,118 г соли  $\text{KClO}_n$ . Не составляет труда записать уравнение:  $0,1/(18+35,5+16n) = 0,118/(39+35,5+16n)$ , откуда  $n = 3,95 \approx 4$ . Таким образом, искомая соль –  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – перхлорат аммония. Уравнения реакций:

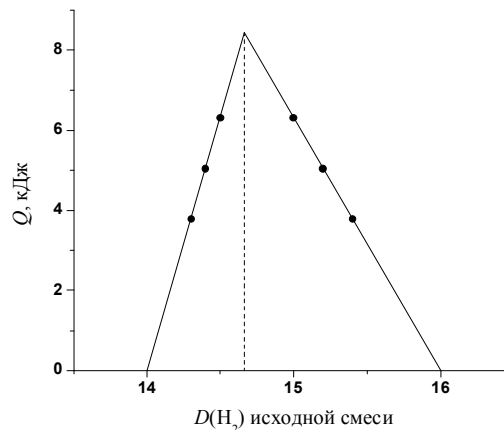


#### Система оценивания

1. 2 варианта ответа по 1 б. + требование техники безопасности – 1 б. .... 3 б.
  2.  $\text{AgNO}_3$  – реагент на хлорид ионы – 1 б., количественное осаждение и определение катиона – 1 б. .... 2 б.
  3. реакция сопорционирования 1 б., определение степени окисления – 1 б. .... 2 б.
  4. 2(свойство) + 1(обоснование двойной соли) ..... 3 б.
  5. Формула газа и жидкости по 1 баллу. Доказательство, что не двойная соль – 1 б. Формула катиона – 1 б. .... 4 б.
  6. Расчет – 2 б., формула и название 2 – по 1 б., реакции 2 по 1 б. .... 6 б.
- .....Всего 20 б.

#### Задача 10-4 (автор Жиров А.И.)

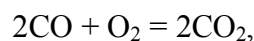
1. Построим график зависимости количества выделившейся теплоты от плотности исходной смеси.

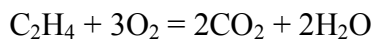


Согласно графику, плотность исходной смеси при стехиометрическом соотношении реагентов равна приблизительно 14,7 (точное значение 14,67).

Экстраполяция прямых на нулевое количество выделившейся теплоты даёт значения для плотностей исходных реагентов 14 и 16 (что соответствует молярным массам 28 и 32 г/моль). Молярная масса 32 г/моль может соответствовать  $\text{O}_2$ , а молярная масса 28 г/моль –  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Азот не может взаимодействовать с кислородом с выделением теплоты. Выбор между  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  делаем на основании стехиометрии. Для двух возможных экзотермических реакций:





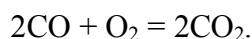
молярное соотношение компонентов составляет 2 : 1 и 1 : 3 соответственно.

Рассчитаем состав реакционной смеси при стехиометрическом соотношении реагентов:

$$28x + 32 \cdot (1 - x) = 2 \cdot 14,7,$$

откуда  $x = 0,65$ , что соответствует первой реакции. Следовательно, в состав смеси вошли CO и O<sub>2</sub>.

2. Уравнение реакции:



3. Для расчёта теплового эффекта реакции можно использовать данные любого из шести экспериментов. Например, рассчитаем состав исходной смеси для эксперимента №4:

$$28x + 32 \cdot (1 - x) = 2 \cdot 15,$$

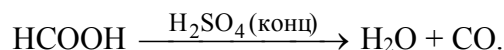
откуда  $x = 0,50$  (что соответствует избытку кислорода, при котором прореагирует 0,50 л CO и 0,25 л O<sub>2</sub>). Объём (при н. у.) исходной газовой смеси, в котором содержится 2 моль CO, будет равен

$$2 \cdot 22,4 / 0,5 = 89,6 \text{ (л)}.$$

Тогда тепловой эффект реакции будет равен  $6,32 \cdot 89,6 = 566$  (кДж).

Аналогичный результат дают расчеты на основе других экспериментов.

4. Реакции получения O<sub>2</sub> и CO (возможные примеры):



#### Система оценивания

- |    |                                                                                                                                                                       |             |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1. | 2 б. – за построение графика, 2 б. – за правильную экстраполяцию, 2 б. – за определение возможных участников реакции, 2 б. – за выбор на основании стехиометрии ..... | 8 б.        |
| 2. | 2 б. за уравнение.....                                                                                                                                                | 2 б.        |
| 3. | 6 б. за правильный расчёт.....                                                                                                                                        | 6 б.        |
| 4. | по 2 б. за каждое уравнение.....                                                                                                                                      | 4 б.        |
|    | .....                                                                                                                                                                 | Всего 20 б. |

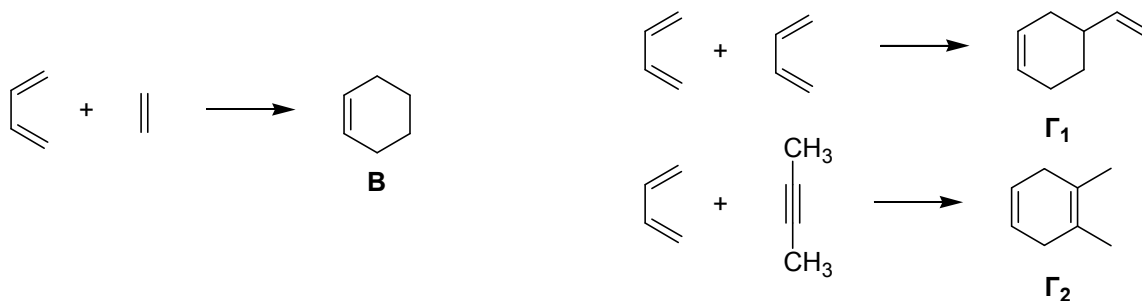
#### Задача 10-5 (автор Трушков И.В.)

1. Рассчитаем молекулярную формулу бромалканов. Общая формула C<sub>n</sub>H<sub>2n+2-x</sub>Br<sub>x</sub>. Содержание брома в бромалканах равно  $80x / (80x + 14n + 2 - x) = 0,741$ , где n и x – целые числа. Отсюда получаем  $21,461x = 10,374n + 1,482$ . Отсюда  $2n \approx x$ . (К такому же выводу приходим при использовании точных молекулярных масс элементов.) Поскольку при обработке этой смеси щелочью, образуются газообразные соединения, можно сделать вы-

вод, что это – углеводороды, содержащие не более 4 атомов углерода (при 30°C эти вещества являются газообразными). Так как  $C_2H_5Br$  не имеет изомеров, единственно возможное решение этого уравнения:  $n = 4$ ,  $x = 2$ . Более того, только для этих чисел наблюдается хорошая точность решения. Итак, молекулярная формула исходных бромалканов:  $C_4H_8Br_2$ .

2-3. При обработке  $C_4H_8Br_2$  основанием образуются углеводороды состава  $C_4H_6$ . Один из них при пропускании через избыток нагретого аммиачного раствора оксида серебра образует осадок. Это может быть только терминальный алкин ( $C_2H_5C\equiv CH$ ). Осадок **Б** таким образом –  $C_2H_5C\equiv CAg$ . В состав смеси **А** могут входить также бутадиен-1,3 и диметилацетилен. (Образование алленов при дегидрогалогенировании происходит только в том случае, если невозможно образование более стабильных ацетиленов или еще более стабильных диенов. Это не относится к данному случаю). Таким образом, исходные дибромбутаны имели неразветвленный углеродный скелет. Возможные изомеры – 1,1-дибромбутан, 1,2-дибромбутан, 1,3-дибромбутан, 1,4-дибромбутан, 2,2-дибромбутан и 2,3-дибромбутан. Исходная смесь могла содержать до 6 изомерных соединений.

4. Поскольку молярная масса **Б**  $M_B = 161$ , то 32,2 г осадка **Б** составляют 0,2 моль. Далее,  $M(C_4H_6) = 54$ . Следовательно, 24,3 г жидкости составляют 0,45 моль, которые и были помещены в автоклав. После добавления этилена общее количество вещества в автоклаве стало равным  $n = pV/RT = 503,6 \times 3/8,31 \times 303 = 0,6$ . Таким образом, добавлено 0,15 моль этилена. После окончания реакции количество газа стало равным  $360 \times 3/8,31 \times 433 = 0,3$ , т.е. уменьшилось ровно вдвое. При этом образовалось только два вещества. Одно из них, очевидно, продукт реакции Дильса-Альдера 1,3-бутадиена с этиленом – циклогексен (**В**). Второй может образоваться либо в результате димеризации бутадиена, либо в результате реакции Дильса-Альдера между 1,3-бутадиеном и диметилацетиленом.



Очевидно, при обработке **В** подкисленным раствором перманганата калия углекислый газ не выделяется. Таким образом, структура  $\Gamma$  определяется условием выделения (невыделения)  $CO_2$  при действии  $KMnO_4$ . Если  $CO_2$  выделяется, соединение  $\Gamma$  описывается структурой  $\Gamma_1$ , а если не выделяется, –  $\Gamma_2$ . Рассмотрим оба случая.

А)  $\text{CO}_2$  выделяется. Продукты **В** и **Г** – циклогексен и 4-винилциклогексен ( $\Gamma_1$ ). Это означает, что 0,15 моль этилена прореагировало с 0,15 моль 1,3-бутадиена. Оставшиеся 0,3 моль  $\text{C}_4\text{H}_6$ , присутствовавшие в автоклаве, – 1,3-бутадиен. Таким образом, смесь **А** содержала 0,2 моль бутина-1 и 0,45 моль 1,3-бутадиена. Исходная смесь бромалканов могла содержать не более 0,2 моль 1,1-дибромбутана, либо не более 0,2 моль 1,2-дибромбутана (источники бутина-1). В то же время, эта смесь не должна содержать 2,2-дибромбутана, поскольку дегалогенирование этого соединения должно привести к бутину-2. Исходная смесь может содержать не более 0,45 моль 1,3-дибромбутана или 1,4-дибромбутана. Однако она не должна содержать 2,3-дибромбутана, дегалогенирование которого может привести к бутину-2. Вывод: при этом условии в исходной смеси могло быть не более 4-х дибромбутанов, причем суммарное содержание 1,1-дибромбутана и 1,2-дибромбутана (а значит, и содержание каждого из них) могло варьироваться от 0 до 0,2 моль, а суммарное содержание 1,3-дибромбутана или 1,4-дибромбутана (равно как и содержание каждого из них) – от 0 до 0,45 моль.

Б)  $\text{CO}_2$  не выделяется. Продукты **В** и **Г** – циклогексен и 4,5-диметилциклогексадиен-1,4 ( $\Gamma_2$ ). Это означает, что 0,15 моль этилена прореагировало с 0,15 моль 1,3-бутадиена. Оставшиеся 0,3 моль  $\text{C}_4\text{H}_6$  – это смесь 1:1 1,3-бутадиена и диметилацетилен. То есть смесь **А** содержала 0,2 моль бутина-1, 0,3 моль 1,3-бутадиена и 0,15 моль бутина-2. Исходная смесь бромалканов могла содержать не более 0,2 моль 1,1-дибромбутана либо не более 0,2 моль 1,2-дибромбутана. Содержание 1,3-дибромбутана или 1,4-дибромбутана не может превышать 0,3 моль. Дегалогенирование 2,2-дибромбутана может привести к образованию как бутина-1, так и бутина-2. Следовательно, его содержание может варьироваться от 0 до 0,35 моль. Аналогичная ситуация с содержанием 2,3-дибромбутана, который при дегалогенировании может дать как 1,3-бутадиен, так и бутин-2. То есть, его содержание может варьироваться от 0 до 0,45 моль.

#### Система оценивания

1. Молекулярная формула  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  ..... 2 б.
2. Количество изомеров в исходной смеси бромалканов ..... 2 б.
3. Формула **Б**:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CAg}$  ..... 2 б.
4. Содержание изомерных дибромалканов в исходной смеси: 2 условия по 2 б. – 4 б.  
Состав смеси **А**: 2 условия по 2 б. = 4 б.. Если состав только качественный – по 1 б. Структура **В** – 2 б. Структура **Г**: 2 условия по 2 б. – 4 б. .... 14 б.  
..... Всего 20 б.