

Предмет	Класс	Дата	Время начала	Время окончания
Химия	11 класс	15 ноября 2023 г	10-00	13-55

Задание 1. «Волшебный аромат». (27 баллов).

В хорошо знакомых многим произведениях о борьбе римлян с неуступчивыми галлами главными героями являются Астерикс и его лучший друг Обеликс. Неоднократно этим двум персонажам на помощь приходил друид Панорамикс, искусно варивший чудодейственное зелье с очень приятным ароматом, дающее исключительную силу тому, кто его выпил. Прошло много лет, рецепт приготовления этого зелья был безвозвратно утрачен...

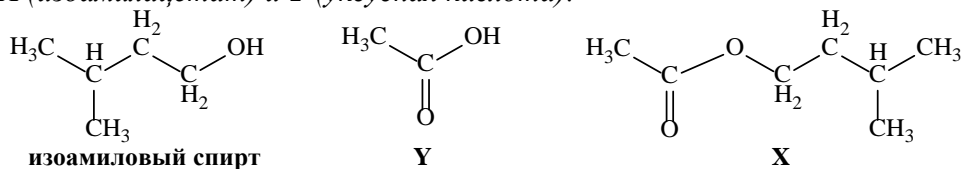
Одним из веществ, придающим тот самый приятный аромат чудодейственному зелью, могло быть соединение **X**, имеющее запах груши. Сегодня волшебники-химики без особых сложностей могут синтезировать это вещество! В лаборатории **X** обычно получают нагреванием изоамилового спирта (3-метилбутанол-1) с безводной (ее называют "ледяной") предельной одноосновной органической кислотой **Y** в присутствии тяжелой маслянистой минеральной кислоты **Z**.

1. Приведите структурные формулы изоамилового спирта, соединения **X** и кислоты **Y**, если известно, что плотность паров **X** по воздуху составляет около 4,5. Ответ подтвердите соответствующими расчетами. Назовите вещества **X** и **Y**.

2. Предложите формулу минеральной кислоты **Z**, которую обычно используют для синтеза **X**. Какова роль этой кислоты в упомянутой реакции?

3. Как называется реакция, описанная выше в качестве способа получения **X**?

1-3. Взаимодействие одноосновной карбоновой кислоты (Y) со спиртом – реакция этерификации, приводящая к образованию сложного эфира (соединения X). Эту реакцию обычно проводят в присутствии катализатора и водоотнимающего средства – концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (Z). Установим примерную молекулярную массу эфира X: $M_r(X) = 4,5 \cdot 29 \sim 131$ г/моль. Учитывая молекулярную формулу изоамилового спирта ($C_5H_{11}OH$), а также то, что при реакции этерификации отщепляется молекула воды, найдем примерную молекулярную массу карбоновой кислоты Y: $M_r(Y) \sim 131 + 18 - 88 \sim 61$ г/моль. Среди одноосновных предельных карбоновых кислот наиболее близким значением молекулярной массы обладает уксусная кислота CH_3COOH (60 г/моль). Структурные формулы изоамилового спирта, соединений X (изоамилацетат) и Y (уксусная кислота):



1. Структурные формулы спирта, кислоты и эфира по 1 б., подтверждение расчетом 2 б., названия кислоты и эфира по 1 б. (1*3+2+1*2 = 7 баллов).

2. Формула (название) кислоты Z 1 б., катализатор и водоотнимающее средство по 0,5 б. (1+0,5*2 = 2 балла).

3. Название упомянутой реакции (этерификации) 1 б. (1 балл).

4. Почему безводная кислота Y называется "ледяной"?

4. Температура плавления безводной уксусной кислоты ~ 17 °C. При меньшей температуре безводная уксусная кислота превращается в бесцветные кристаллы, по внешнему виду похожие на кристаллы обычного льда. Именно поэтому ее называют "ледяной".

4. Объяснение названия "ледяная" 1 балл.

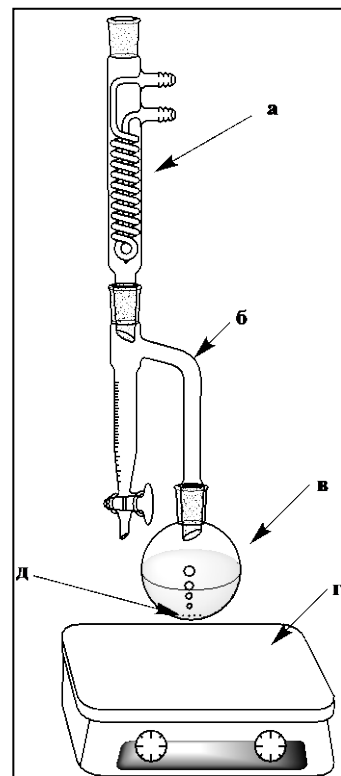
Описанную реакцию получения X в лаборатории обычно проводят в установке, изображенной на рисунке справа.

5. Приведите названия отдельных частей изображенной установки (детали а, б, в и г), которые обычно используют профессиональные химики. Как называют в химии кусочки пористой керамики д, которые добавляют в сосуд в. Какую функцию они выполняют?

5. а – обратный холодильник (холодильник Димрота); б – насадка Дина-Старка; в – круглодонная колба; г – нагревательная плитка; д – «кипелки». «Кипелки» добавляют в колбу для того, чтобы смесь равномерно кипела (они являются центрами кипения). Если их не добавит, то может образоваться перегретая жидкость, которая кипит «толчками», выплескиваясь из колбы в другие части прибора.

5. Названия по 1 б., функция кипелок 1 б. (1*5+1 = 6 баллов).

Для получения X в сосуд в поместили смесь, состоящую из 163 мл изоамилового спирта ($\rho = 0,81 \text{ г/см}^3$), 57 мл "ледяной" кислоты Y ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) и ~1 мл минеральной кислоты Z. Смесь тщательно перемешали и кипятили в течение ~8 ч. После окончания нагревания в мерной части сосуда б собралось 15 мл воды.



6. Рассчитайте выход (в %) и массу X (в г), образовавшегося в сосуде в.

6. Рассчитаем количество исходных изоамилового спирта и уксусной кислоты:

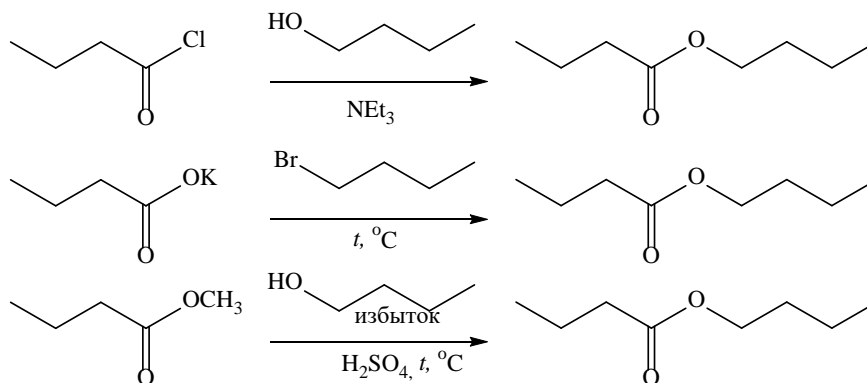
$$n(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}) = 163 \cdot 0,81 / 88 = 1,5 \text{ моль}; n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 57 \cdot 1,05 / 60 = 1 \text{ моль}.$$

Поскольку при образовании изоамилацетата в реакции этерификации участвуют эквимольные количества спирта и кислоты, расчет теоретического количества эфира необходимо проводить по количеству кислоты. Т. е., теоретически должно было быть получено 1 моль эфира или 1 моль · 130 г/моль = 130 г. Воды должно было образоваться 1 моль · 18 г/моль = 18 г, но выделилось всего 15 г, следовательно, выход в реакции составил $15 \text{ г} / 18 \text{ г} = 0,833$ или $\approx 83 \%$. Таким образом, изоамилацетата образовалось $130 \text{ г} \cdot 0,833 \approx 108 \text{ г}$.

6. Расчет выхода эфира и массы X по 2 б. (2*2 = 4 балла).

7. Помимо описанного выше способа получения сложного эфира существует еще много различных методов синтеза соединений данного класса. В качестве исходных веществ могут использоваться соединения, относящиеся к разным классам. Приведите 3 одностадийные схемы синтеза бутилбутирата (бутиловый эфир бутановой кислоты) из 1) хлорангирида бутановой кислоты, 2) бутаноата калия, 3) метилового эфира бутановой кислоты. В вашем распоряжении есть любые реагенты и катализаторы. Укажите условия протекания данных реакций, если это необходимо.

7. Схемы синтеза бутилбутирата:



7. Схемы синтеза с условиями по 2 б. (без условий по 1 б.) (2*3 = 6 баллов).

Всего

27 баллов.

Задача 2. «Комбинаторика в химии». (30 баллов).

В Вашем распоряжении имеются символы следующих химических элементов: К, Н, О, S.

1. Пользуясь только этими символами (в любом сочетании) и любыми цифрами, составьте пятнадцать химических формул реально существующих соединений калия.

2. Дайте названия соединениям, формулы которых Вы составили.

1-2. Не сильно увлекаясь соединениями, выходящими далеко за рамки базовой программы, можно выбрать 15 соединений из следующего списка:

K_2O – оксид (окись) калия; K_2S – сульфид калия, сернистый калий; KOH – гидроксид (гидроокись) калия, калиевая щелочь; K_2SO_3 – сульфит калия, сернистоокислый калий; K_2SO_4 – сульфат калия, серноокислый калий; $KHSO_4$ – гидросульфат калия, кислый серноокислый калий; $KHSO_3$ – гидросульфит калия, кислый сернистоокислый калий; K_2O_2 – пероксид (перекись) калия; KH – гидрид калия; KHS – гидросульфид калия; $K_2S_2O_5$ – дисульфит (пиросульфит) калия; $K_2S_2O_7$ – дисульфат (пиросульфат) калия; $K_2S_2O_3$ – тиосульфат калия; KO_2 – надпероксид калия; KO_3 – озонид калия; K_2S_2 – дисульфид калия; K_2S_n – полисульфид калия; $K_2S_3O_{10}$ – трисульфат калия; $K_2S_2O_8$ – пероксодисульфат (персульфат) калия; $K_2S_2O_4$ – дитионит калия; $K_2S_2O_6$ – дитионат калия; $K_2S_4O_6$ – тетра тионат калия; $K_2S_3O_6$ – тритионат калия.

1. Формулы соединений по 0,5 б. ($0,5 \cdot 15 = 7,5$ баллов).

2. Названия соединений по 0,5 б. ($0,5 \cdot 15 = 7,5$ баллов).

3. Предложите способы получения этих 15 соединений из простых веществ (уравнения реакций с указанием условий, если они не идут при стандартных условиях). Можно использовать нагрев, охлаждение, электрический ток, нужные Вам растворители и катализаторы (желательно указывать конкретно). Также можно использовать уже полученные Вами вещества, а также воду и любые другие реагенты, не содержащие калий и серу.

4. Способы получения: $2K + H_2 \xrightarrow{200-350\text{ }^\circ\text{C}} 2KH$; $K + O_2 \xrightarrow{\text{горение}} KO_2$;

$2KO_2 \xrightarrow{290\text{ }^\circ\text{C, вакуум}} K_2O_2 + O_2 \uparrow$; $2K_2O_2 \xrightarrow{>500\text{ }^\circ\text{C}} 2K_2O + O_2 \uparrow$; $K_2O_2 + 2K \rightarrow 2K_2O$;

$KO_2 + O_3 \rightarrow KO_3 + O_2 \uparrow$; $2K + S \xrightarrow{100-200\text{ }^\circ\text{C}} K_2S$; $K_2S_{(p-p)} + S \xrightarrow{100\text{ }^\circ\text{C}} K_2S_2$;

$K_2S_{(p-p)} + (n-1)S \xrightarrow{100\text{ }^\circ\text{C}} K_2S_n$; $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2 \uparrow$;

Реакции получения соединений серы, необходимых далее: $K_2S + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2S \uparrow$;

$S + O_2 \xrightarrow{\text{горение}} SO_2$; $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{400-500\text{ }^\circ\text{C, } V_2O_5} 2SO_3$; $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$;

$K_2S_{(\text{насыщ. } p-p)} + H_2S \rightarrow 2KHS$; $2KOH + SO_2 \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$; $KOH_{(\text{спирт})} + SO_2 \rightarrow KHSO_3$;

$K_2SO_{3(\text{насыщ. } p-p)} + SO_2 \rightarrow K_2S_2O_5$ или $2KHSO_{3(\text{насыщ. } p-p)} \xrightarrow{SO_2} K_2S_2O_5 + H_2O$;

$K_2SO_{3(p-p)} + S \xrightarrow{100\text{ }^\circ\text{C}} K_2S_2O_3$; $2KOH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$; $K_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4$;

$2KHSO_4 \xrightarrow{200\text{ }^\circ\text{C}} K_2S_2O_7 + H_2O$; $2KHSO_{4(\text{насыщ. раствор})} \xrightarrow{\text{электролиз}} K_2S_2O_8_{(\text{анод})} + H_2 \uparrow$;

$K_2S_2O_7 + SO_3 \xrightarrow{50\text{ }^\circ\text{C}} K_2S_3O_{10}$; $Zn_{(\text{пыль})} + 2SO_2 \xrightarrow{H_2O} ZnS_2O_4$;

$ZnS_2O_4 + 2KOH \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + K_2S_2O_4$ или

$2KHSO_{3(\text{насыщ. раствор})} \xrightarrow{\text{электролиз}} K_2S_2O_4_{(\text{катод})} + O_2 \uparrow$;

$MnO_2 + 2SO_2 \xrightarrow{H_2O} MnS_2O_6$; $MnS_2O_6 + 2KOH \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow + K_2S_2O_6$;

$2K_2S_2O_3_{(p-p)} + I_{2(p-p)} \rightarrow K_2S_4O_6 + 2KI$; $2K_2S_2O_3 + 4H_2O_2 \xrightarrow{\text{охлаждение}} K_2S_3O_6 + K_2SO_4 + 4H_2O$.

3. Способ получения каждого из 15 соединений с указанием условий по 1 б., без указания (где необходимо) штраф -0,5 б. (точного указания температуры не требуется, достаточно t°), если не получено или неверно получено нужное соединение серы штраф -0,5 б.

1*15 = 15 баллов;

Всего 30 баллов.

Задача 3. «Редкий, но очень важный элемент» (23 балла).

Иод является одним из важнейших биогенных элементов. В организме человека содержится около 25 мг иода, причём примерно половина этой массы сосредоточена в щитовидной железе. Суточная потребность взрослого человека в иоде составляет всего 0,2 мг, однако недостаток иода в продуктах питания вызывает тяжёлые заболевания. Один из способов восполнения дефицита иода заключается в употреблении йодированной соли, т. е. поваренной соли с добавками иодида натрия, иодида калия или иодата калия. Содержание таких добавок в разных сортах соли колеблется от $2 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ масс. %.

1. Приведите название и симптомы заболевания, возникновение которого в подавляющем большинстве случаев связано именно с хроническим дефицитом иода в организме человека.

1. Хронический недостаток иода в организме приводит к развитию заболевания «эндемический зоб» (или просто зоб), симптомы которого заключаются в существенном увеличении размеров щитовидной железы, в особо запущенных случаях изменяющем форму шеи.

1. Название болезни (зоб) 1 б., симптом (железа или шея) 1 б. (1*2 = 2 балла).

2. Посчитайте, обеспечивает ли полную суточную потребность в иоде употребление йодированной соли, содержащей $2 \cdot 10^{-3}$ масс. % иодида калия, если человек в среднем потребляет 11 г соли в сутки?

2. В 10 г соли содержится $2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^2 \cdot 11 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ г или 0,22 мг иодида калия KI. В $39 + 127 = 166$ г KI содержится 127 г иода, значит, в 0,22 мг KI содержится $0,22 \cdot 127 / 166 = 0,17$ мг иода. Эта величина немного меньше, чем 0,2 мг, следовательно употребление 11 г соли с содержанием иодида калия $2 \cdot 10^{-3}$ масс. % не обеспечит полную суточную потребность организма в иоде.

2. Расчёт содержания иода в 12 г соли 2 б., вывод (не обеспечит) 1 б. (2+1 = 3 балла).

В быту мы можем встретить этот элемент в коричневой водно-спиртовой настойке, которой обрабатывают небольшие порезы и раны. В ее состав входят 5 г иода, 2 г иодида калия и 50 мл 96%-го этилового спирта (плотность такого спирта 0,8 г/мл) на каждые 50 мл воды. При простуде и ангине хорошо помогает полоскание горла теплым содо-солевым раствором, содержащим по 1 чайной ложке (5 г) поваренной соли и питьевой соды и 10 капель (0,3 мл) настойки иода в стакане воды (200 мл).

3. Вычислите общую массовую долю элемента иода (% масс.) в водно-спиртовой настойке, а также молярную концентрацию добавленного I_2 (моль/л) в содо-солевом растворе в момент его приготовления. Считайте, что объём настойки определяется суммой объёмов воды и спирта, а объём содо-солевого раствора – взятой для его приготовления водой.

3. Общая масса настойки составит $5 + 2 + 50 \cdot 0,8 + 50 \cdot 1 = 97$ г. Массовая доля элемента иода в соединении калия с иодом KI составляет $127 / (127 + 39) = 0,765$, т.е. в 2 г KI его содержится $0,765 \cdot 2 = 1,53$ г. Всего элемента иода в настойке $1,53 + 5 = 6,53$ г, общая массовая доля иода в настойке $6,53 / 97 = 0,0673$ или 6,73 %.

Молярная концентрация I_2 в настойке – $5 / (254 \cdot 0,1) = 0,197$ моль/л, молярная концентрация в содо-солевом растворе $0,197 \cdot 0,3 / 200 = 2,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

3. Расчет концентраций по 2 б. (2*2 = 4 балла).

Вопреки распространенному мнению, иод в виде простого вещества плохо растворяется не только в воде, но и в спирте. Его высокая концентрация в коричневой водно-спиртовой настойке объясняется тем, что I_2 обратимо реагирует с одним из компонентов этой настойки, что и приводит к росту его растворимости. А вот дезинфицирующие свойства содо-солевого раствора обусловлены наличием уже не самого иода (его там слишком мало), а продукта реакции иода с этанолом в присутствии соды, обладающего гораздо более мощным бактерицидным воздействием.

4. Напишите уравнение реакции, обеспечивающей высокую концентрацию иода в водно-спиртовой настойке. Также напишите уравнение реакции I_2 с этанолом в присутствии соды и назовите образующийся продукт.

4. $I_2 + NaI = NaI_3$ или $nI_2 + NaI = NaI_{2n+1}$ (полиидид);

В щелочном (за счет гидролиза) растворе соды спирт дает галоформную реакцию с иодом:

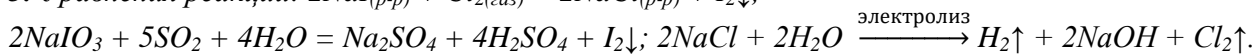
$5I_2 + 7NaHCO_3 + C_2H_5OH = CHI_3$ (иодоформ) + $7NaI + 6H_2O + 8CO_2 \uparrow$.

4. Уравнения реакций по 1 б., иодоформ 1 б. (2*1+1 = 3 балла).

Человек добывает иод либо из морской воды, содержащей иодид натрия, либо из нефтяных буровых вод, содержащих иодат натрия. Для получения иода морскую воду обрабатывают газообразным хлором, а нефтяные буровые воды – сернистым газом. Хлор получают на месте электролизом раствора хлорида натрия.

5. Напишите уравнения реакций, протекающих при производстве иода. Может ли образующийся иод реагировать в присутствии воды с избытком газообразного реагента? Если не может, то обязательно укажите это, если может, то приведите уравнение протекающей реакции.

5. Уравнения реакций: $2NaI_{(p-p)} + Cl_{2(газ)} = 2NaCl_{(p-p)} + I_2\downarrow$;



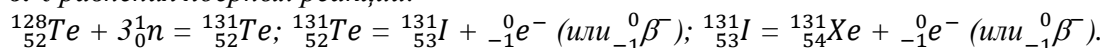
С избытком реагента иод будет реагировать в обоих случаях, в присутствии воды давая следующие продукты: $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$; $I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$.

5. Уравнения р-й по 1 б., ответы «может» или наличие р-ии по 0,5 б. (1*5+0,5*2 = 6 баллов).

Радиоактивный изотоп иода-131 применяется в медицине для терапии заболеваний щитовидной железы. Этот изотоп претерпевает β^- -распад с периодом полупревращения 8 суток. Основные количества иода-131 получают в ядерных реакторах путём облучения мишеней стабильного изотопа теллура-128 потоком тепловых нейтронов. При этом теллур превращается в теллур-131, который довольно быстро распадается сам ($\tau_{1/2} \approx 25$ мин), давая иод-131.

6. Запишите уравнения ядерных реакций получения изотопа теллура-131, его превращения в изотоп иода-131 в ядерных реакторах, а также последующего β^- -распада изотопа иода-131.

6. Уравнения ядерных реакций:



6. Уравнения ядерных реакций по 1 б. (1*3 = 3 балла).

Считается, что после снижения активности стандартной пилюли препарата иода-131 в 8 раз она становится безопасной для окружающих.

7. На какой минимальный срок пациент должен быть изолирован в медучреждении после приёма стандартной пилюли препарата иода-131?

7. Уравнение радиоактивного распада: $m/m_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau_{1/2}} = 1/8$, откуда $t/\tau_{1/2} = 3$.

Следовательно, $t = 3\tau_{1/2} = 3*8 = 24$ суток.

Можно получить тот же ответ, рассуждая следующим образом. За время, соответствующее 1-му периоду полураспада остается половина изотопов, 2-му – половина от половины (четверть), 3-му – половина от четверти (одна восьмая). Таким образом, для уменьшения активности в 8 раз требуется три периода полураспада, т.е. $3*8 = 24$ суток.

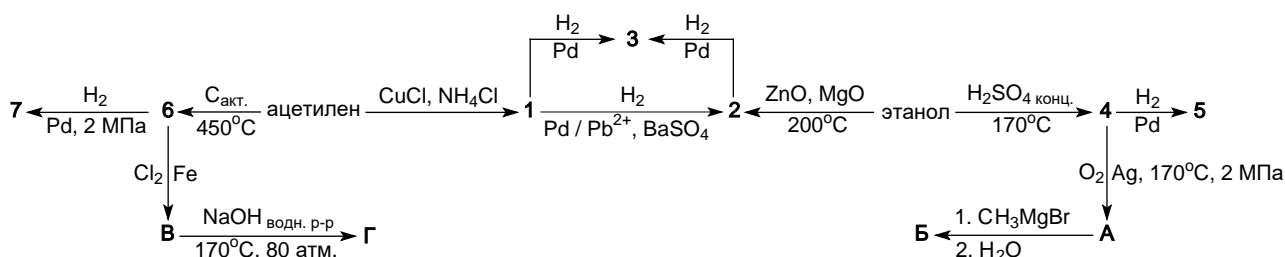
7. Верный расчет времени 2 б. (2 балла).

Всего 23 балла.

Задача 4. «Классы углеводородов». (20 баллов).

Среди огромного разнообразия органических соединений немалую их часть представляют углеводороды – соединения, молекулы которых состоят только из атомов С и Н. Эти соединения являются важнейшими компонентами нефти и природного газа, они широко используются в качестве топлива и сырья для получения многих химических продуктов.

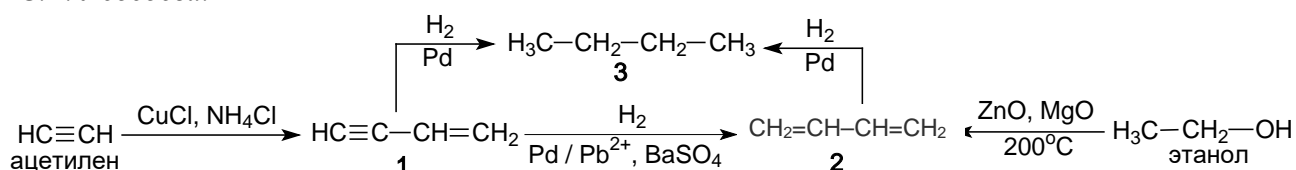
Ниже Вашему вниманию предложена схема превращений, в которой встречаются различные классы углеводородов (углеводороды 1–7).



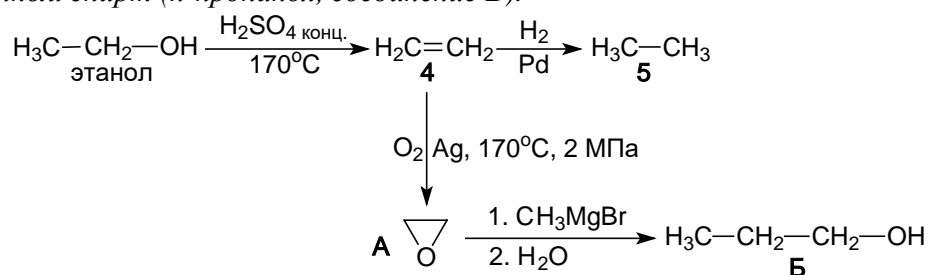
1. Приведите структурные формулы ацетилена, этанола, углеводородов 1–7 и органических веществ А–Г.

2. Укажите, к каким классам углеводородов относятся соединения 1–7.

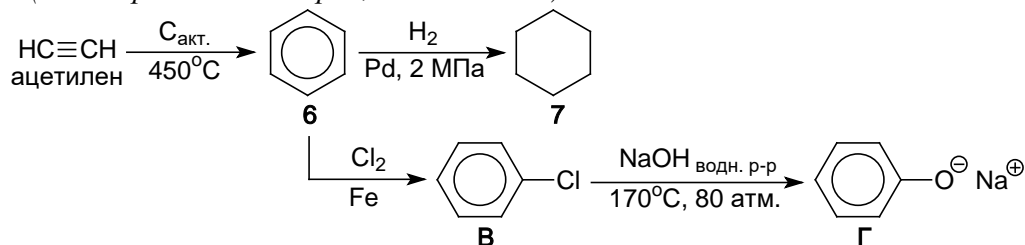
1-2. При пропускании ацетилена через раствор, содержащий хлорид меди(II) и хлорид аммония происходит реакция димеризации и образуется винилацетилен (углеводород 1, относится к классу алкенинов). Гидрирование винилацетилена в зависимости от используемого катализатора может протекать с образованием различных продуктов: при использовании "отравленного" катализатора (Pd, нанесенный на сульфат бария в присутствии соединений свинца, т. н. катализатор Линдлара) происходит селективное восстановление связи C≡C до связи C=C и образуется бутадие-1,3 (2, класс алкадиенов); использование металлического палладия приводит к полному восстановлению с образованием насыщенного соединения – н-бутана (3, класс алканов). Образование бутадие-1,3 из этанола – реакция дегидрирования-дегидратации – реакция С.В. Лебедева.



При нагревании этанола в присутствии серной кислоты до ~170 °C образуется этилен (4, класс алкенов), гидрирование которого приводит к образованию этана (5, алкан). При каталитическом окислении этилена кислородом образуется этиленоксид (А). Взаимодействие этиленоксида с реактивом Гриньяра (в данном случае метилмагнийбромидом) после гидролиза образуется первичный спирт (н-пропанол, соединение Б).



При пропускании ацетилена через раскаленную трубку, содержащую активированный уголь можно получить бензол (6, ароматический углеводород (арен)). Его гидрирование приводит к образованию циклогексана (7, циклоалкан). Хлорирование бензола в присутствии кислоты Льюиса (в данном случае – FeCl₃, который образуется при взаимодействии металлического железа и хлора) приводит к образованию хлорбензола (В). Нагревание хлорбензола с водным раствором гидроксида натрия при повышенных давлении и температуре – один из старых способов получения фенола (в виде фенолята натрия, соединение Г).



1. Структурные формулы ацетилена, этанола, 1–7 и А–Г по 1 б. (1*13 = 13 баллов).

2. Классы углеводородов 1–7 по 1 б. (1*7 = 7 баллов).

Всего 20 баллов.

Итого 100 баллов.