

11 класс Республика Мордовия III этап  
Теоретический тур

11.1 Окисление одного и того же непредельного углеводорода под действием различных окислителей приводит к различным продуктам. Так, при пропускании этилена через нейтральный водный раствор перманганата калия образуется соединения А состава  $C_2H_6O_2$ . Те же вещества при взаимодействии в подкисленном серной кислотой растворе при нагревании дают диоксид углерода и воду. Взаимодействие молекулярного кислорода с этиленом при поджигании смеси также дает диоксид углерода и воду, однако пропускание той же смеси над нагретым серебряным катализатором дает соединение В состава  $C_2H_4O$ , не дающее реакции серебряного зеркала и при действии воды в присутствии кислоты превращающееся в соединение А. Если ту же самую смесь подвергнуть действию палладиевого катализатора, то образуется соединение С состава  $C_2H_4O$ , дающее реакцию серебряного зеркала и не превращающееся при действии воды в А. Аллотропное видоизменение кислорода – озон с этиленом образует соединение Х состава  $C_2H_4O_3$ , которое при действии воды превращается в эквимольную смесь муравьиной кислоты и формальдегида, а при реакции с водным раствором сульфита натрия дает формальдегид и сульфат натрия.

1. Изобразите структурные формулы соединений А, В и С.
2. Напишите полные молекулярные уравнения описанных в задаче превращений.
3. Установите строение углеводорода Y, устойчивого к действию как нейтрального, так и подкисленного растворов перманганата калия, если известно, что в качестве единственного органического продукта при последовательной обработке Y озоном и водным раствором сульфита натрия является вещество состава  $C_2H_2O_2$ .

11.2. Древние индейцы Южной Америки использовали для извлечения золота из золотоносных горных пород их нагревание с влажной смесью чилийской селитры, поваренной соли и алюмокалиевых квасцов. Алхимиками был предложен несколько более простой способ перевода золота в раствор, фактически основанный на тех же химических превращениях.

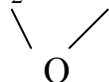
Напишите молекулярное уравнение реакции растворения золота по методу средневековых алхимиков. Объясните с помощью сокращенных ионных уравнений процессы, протекающие при растворении золота по рецепту индейцев.

11.3. Бесцветная, резко пахнущая жидкость А перегоняется без изменения состава при  $100^{\circ}C$ . Плотность паров этой жидкости по водороду зависит от температуры измерения и равна 1,335 при  $100^{\circ}C$  и 2,50 при  $20^{\circ}C$ . Если жидкость А прибавить к свежесажденному стехиометрическим количеством щелочи гидроксиду меди, то последний растворяется с образованием голубого раствора. При нагревании 1 г жидкости А с избытком концентрированной серной кислоты выделяется 360 мл газа с полностью по воздуху равной 0,966, если же 1 г жидкости А добавить к раствору серной кислоты, содержащему избыток диоксида марганца, то выделяется такой же объем другого газа, в 1,57 раза более тяжелого, чем первый. (Объемы газов приведены к н.у.)

1. Установите состав жидкости А. Ответ подтвердите необходимыми расчетами и уравнениями реакций.
2. Объясните, почему состав этой жидкости не изменяется при перегонке, и почему относительная плотность ее паров зависит от температуры.

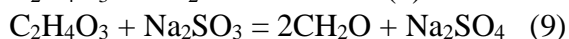
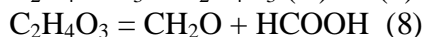
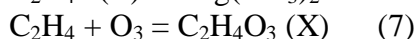
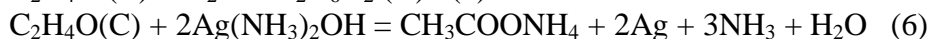
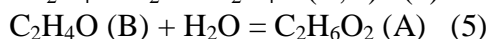
Решения 11 класс  
Теоретический тур

11.1. А –  $HOCH_2CH_2OH$ , В –  $H_2C = CH_2$ , С –  $CH_3CH = O$ .



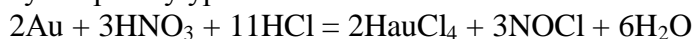
Образование и превращения этих веществ происходят по уравнениям:





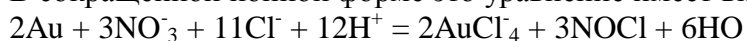
Соединение Y состава  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  может иметь строение только глиоксаля (этандиала)  $\text{O} = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$ . Если проанализировать схему превращения этилена в подобной реакции  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{O} + \text{O} = \text{CH}_2$ , следует сделать вывод, что карбонильные группы образуются по месту разрыва двойной связи. Следовательно, углеводород Y был построен из фрагментов  $=\text{CH} - \text{CH} =$ , связанных в цикл, и имел молекулярную формулу  $\text{C}_x\text{H}_x$  или  $(\text{CH})_x$ . (В структуре исходного углеводорода не могло быть кольцевых групп  $\text{H}_2\text{C} =$ ,  $\text{RCH} =$  или  $\text{R}_2\text{C} =$ , которые после разрыва связей дали бы второе соединение  $\text{CH}_2 = \text{O}$ ,  $\text{RCH} = \text{O}$  или  $\text{R}_2\text{C} = \text{O}$ ). Устойчивость соединения Y к растворам перманганата калия позволяет предложить, что кратные связи были объединены в устойчивую ароматическую систему, и, вероятно, Y представляет собой бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ароматическая система которого разрушается только в жестких условиях.

11.2. Для растворения золота алхимиками была предложена «царская водка» – смесь концентрированной азотной и соляной кислот, растворение золота в которой протекает по суммарному уравнению:

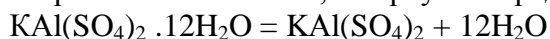


(окислительный потенциал образования однозарядного комплексного аниона  $\text{AuCl}_4^-$  ниже потенциала образования трехзарядного иона  $\text{Au}^{3+}$ ).

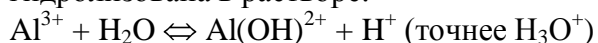
В сокращенной ионной форме это уравнение имеет вид:



Для протекания растворения золота необходимо одновременное присутствие нитрат-ионов (окислителя), хлорид-ионов (комплексообразователя) и кислоты. По рецепту древних индейцев нагревание смеси вело, в первую очередь, к разложению квасцов:

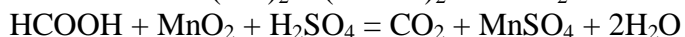
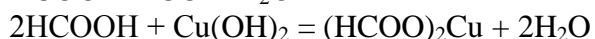
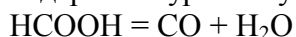


И в выделяющейся в смеси воде растворились соли – как квасцы, так и добавленные нитрат натрия (чилийская селитра) и хлорид натрия (поваренная соль). Соль алюминия частично гидролизвана в растворе:



Степень гидролиза увеличивается при повышении температуры, повышение температуры также увеличивается и окислительный потенциал системы, в результате чего оказывается возможным окисление золота с образованием растворимых в воде комплексов.

11.3. Молярная масса газа, образующегося при действии конц. Серной кислоты на жидкость А, равна  $M_1 = 0,966.29 = 28$  (г/моль). Такую молярную массу имеют  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Второй газ имеет молярную массу  $M_2 = 28.1,57 = 44$  (г/моль), такую молярную массу имеют  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и пары  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Сопоставление формул веществ и условий образования этих газов позволяет выбрать пару  $\text{CO} - \text{CO}_2$ , которые образуются при разрушении и окислении органических соединений. Исходная жидкость А обладает кислотными свойствами (растворение гидроксида меди с образованием голубого раствора соли меди). Жидкость А содержит муравьиную кислоту  $\text{HCOOH}$ , реагирующую по уравнениям:



В результате превращений муравьиной кислоты было получено  $n = 0,36/22,4 = 0,0161$  (моль)  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , что соответствует наличию в жидкости  $0,0161.46 = 0,74$  (г)  $\text{HCOOH}$  ( $M = 46$  г/моль). Наиболее вероятное объяснение постоянства состава жидкости при перегоне заключается в том, что исследованию была подвергнута азеотропия (нераздельнокипящая) муравьиная кислота, содержащая 74% по массе муравьиной кислоты. Азеотропные смеси имеют постоянный при постоянном давлении состав и не разделяются перегонкой.

Молярная масса паров жидкости, меняющаяся от  $M_3 = 1,335.29 = 38,7$  до  $M_4 = 2,5.29 = 72,5$  при  $100^\circ\text{C}$  и  $20^\circ\text{C}$ , соответствует смеси паров димерных молекул  $(\text{HCOOH})_2$  ( $M = 92$ ) и

мономерных молекул ( $M = 46$ ) с парами воды ( $M = 18$ ). Средняя молярная масса паров, содержащих 74%  $\text{HCOOH}$  и 26%  $\text{H}_2\text{O}$  по массе равна  $M = 1/(0,74/46 + 0,26/18) = 32,8$  г/моль, то есть даже при  $100^\circ\text{C}$  муравьиная кислота частично димеризована.

## XI класс

### Задачи теоретического тура . Мордовия

1. При электролизе жидкой смеси двух веществ на катоде выделилась смесь газов, образующая при пропускании через раствор гидроксида натрия нитрит натрия. При нагревании той же исходной смеси образуется смесь газов, которая, будучи пропущена через раствор гидроксида натрия, дает нитрат натрия. Остаток после нагревания дает с  $\text{NaOH}$  сульфат натрия и воду. Какие продукты образуются при нагревании исходной смеси с бензолом? Что можно сказать о механизме этого взаимодействия? Напишите уравнения упомянутых реакций.
2. Как можно объяснить образование смеси алкенов  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  при нагревании изоамилового спирта (3-метилбутанола-1) с концентрированной серной кислотой?
3. Газ А, образующийся при реакции с водой твердого вещества В, реагирует с кислородом, образуя вещества С, Д и Е с относительными молекулярными массами 18, 19 и 20 с преобладанием второго. Газ А при реакции с натрием образует эквимолекулярную смесь веществ В и F, реагирующую с водой, с образованием смеси газов А и G, после сжигания которой в кислороде образуются те же вещества С, Д и Е со значительным преобладанием С и Д. О каких веществах идет речь? Объясните течение упомянутых реакций.
4. При прокаливании навески смеси нитратов натрия и серебра ее масса уменьшается в 1,382 раза. При этом выделяется 2,8 л газообразных веществ (в пересчете на нормальные условия). Вычислите массовые доли солей в исходной смеси и массу твердого продукта после промывания продуктов разложения водой и высушивания.

## X класс

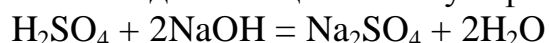
### Решение задач теоретического тура

#### Задача 1.

То, что смесь газов после электролиза-оксиды азота-очевидно. То, что оксиды азота выделяются на катоде, показывает, что азот входит в состав положительно заряженного иона (катиона), который на катоде восстанавливается. Нитрат натрия может образоваться при пропускании через раствор щелочи смеси газов, образующихся при нагревании азотной кислоты:

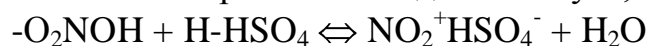


Остаток дает со щелочью сульфат натрия: это может быть только серная кислота:



Остается выяснить, в каком виде содержится азот в смеси серной и азотной кислот.

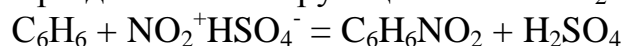
Опыт с электролизом свидетельствует, что это катион  $\text{NO}_2^+$ .



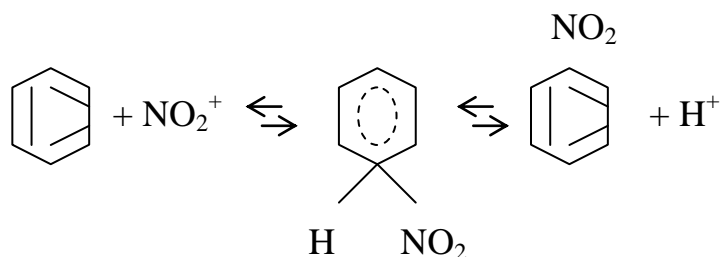
Так как смесь газов, образующихся на катоде, дает со щелочью нитрит натрия, то она представляет собой смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ .



При действии нитрующей смеси  $\text{NO}_2^+\text{HSO}_4^-$  на бензол образуется нитробензол:

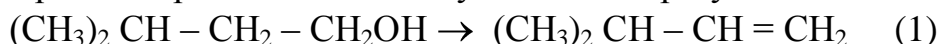


Механизм этого процесса, очевидно, состоит из реакции иона  $\text{NO}_2^+$  с молекулой бензола с последующим выбросом протона:

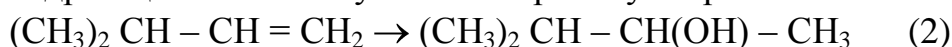


Задача 2.

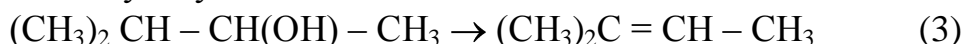
При дегидратации 3-метилбутанола-1 образуется 3-метилбутен-1



Однако серная кислота в присутствии образующейся воды может вызвать гидратацию 3-метилбутен-1 по правилу Марковникова:



Дегидратация образующегося 3-метилбутанола-2 в тех же условиях приводит к 3-метилбутену-2:



Задача 3.

Ключ к решению задачи-то, что газ А реагирует с натрием и затем выделяется снова при реакции с водой. Такие свойства указывают на водород.

Очевидно, что В и F – гидриды, С – вода. Различие в молекулярных массах на единицу наводят на мысль, что С, Д и Е – оксиды водорода с различным изотопным составом –  $\text{H}_2\text{O}$ , НДО и  $\text{D}_2\text{O}$ . Уравнения упомянутых реакций:



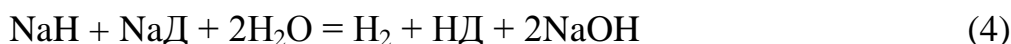
В А



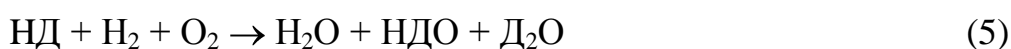
А С Д Е



А F В



F В G А

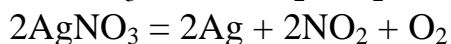


А G С Д Е

Преобладание НДО в реакции (2) объясняется статистическим фактором при любом механизме получения воды при сжигании водорода вероятность образования НДО выше. Теми же причинами объясняется малое количество  $\text{D}_2\text{O}$  среди продуктов реакции (5)

Задача 4.

Термическое разложение данных солей протекает согласно следующим уравнениям:



Пусть в смеси X моль  $\text{NaNO}_3$  ( $M=85$ ) и Y моль  $\text{AgNO}_3$  ( $M=170$ ); тогда масса исходной смеси равна  $85x + 170y$ , а масса продуктов разложения ( $\text{Ag}$ ,  $M=108$  и  $\text{NaNO}_2$   $M=69$ )  $69x + 108y$ . По условию  $(85x + 170y)/(69x + 108y) = 1,382$ : отсюда  $x/y=2$  и массовая доля, к примеру, нитрата натрия, составляет в этой смеси  $85x/(85x + 170y) = 0,5$ ; следовательно, массовая доля нитрата серебра также составляет 0,5.

Твердое вещество, оставшееся после прокаливания - смесь нитрата натрия и металлического серебра. Нитрит, как и все соли натрия, растворим в воде и после тщательного промывания водой твердый остаток состоит только из серебра. Найдем его массу.

Из уравнений реакций следует, что при прокаливании смеси выделяется  $0,5x + 1,5y$  моль газов. По условию это составляет  $2,8/22,4 = 0,125$  моль: т.е.  $0,5x + 1,5y = 0,125$ . Решаем это уравнение, памятуя, что  $x = 2y$  и получаем  $y = 0,05$  и массу серебра  $108y = 5,4$  г.

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

**Задача 11-1.** При действии избытка раствора соляной кислоты на смесь цинка (в количестве 0,1 моль) и неизвестного металла образовалась смесь хлоридов массой 23,1 г. При хлорировании такого же количества смеси этих же металлов образовалась смесь хлоридов массой 26,65 г.

1. Почему различаются массы хлоридов, полученных разными методами?
2. Напишите в общем виде реакции обоих металлов, протекающие с соляной кислотой и с хлором.
3. Установите неизвестный металл. Ответ подтвердите расчетами.
4. Вычислите массовые доли металлов в исходной смеси.

**Задача 11-2.** Угольные электроды, использованные при электролизе 100 мл раствора нитрата меди (II), оставили в образовавшемся после окончания электролиза растворе на 24 часа. Затем электроды извлекли из раствора, промыли и высушили. В результате было получено 100 г раствора, а увеличение массы катода составило 1,28 г.

1. Напишите суммарные молекулярные уравнения реакций, происходивших во время и после электролиза.
2. Вычислите концентрацию соли (в моль/л) в исходном растворе (до электролиза) и массовые доли соединений, находившихся в растворе после полного завершения эксперимента.

При расчетах считать, что все реакции протекают количественно, и электролиз прошел полностью.

**Задача 11-3** Знание брутто-формулы неорганического соединения позволяет предположить возможную молекулярную формулу этого вещества. Например, легко предположить, что брутто-формула  $H_{14}ZnSO_{11}$  соответствует формуле цинкового купороса  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . В органической химии зачастую брутто-формуле могут соответствовать несколько классов веществ.

1. Сколько классов органических веществ соответствует формуле углеводорода  $C_5H_8$ ? Назовите эти классы. Приведите по одной структурной формуле веществ для каждого из этих классов и укажите для каждого класса по одному из основных типов их химических реакций (например, гидролиз или нейтрализация).
2. Среди более, чем 20 индивидуальных веществ состава  $C_5H_8$  одним из наиболее важных является изопрен. Напишите его структурную формулу и название по систематической номенклатуре.
3. Напишите все возможные продукты, которые могут образоваться при реакции изопрена с бромоводородом в мольном отношении 1:1. Оцените относительные выходы этих изомеров ( $A > B \geq C \dots$ ). Поясните, какие факторы Вы учитывали, определяя порядок содержания изомеров в реакционной смеси после окончания реакции.

**Задача 11-4.**

—Господствует еще смешенье языков:  
Французского с нижегородским.

— Смесь языков?

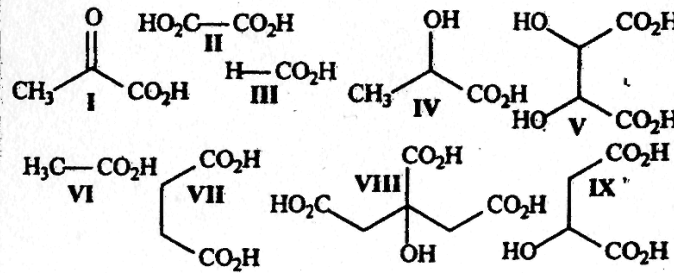
—Да, двух, без этого нельзя ж.

—Но мудрено из них .один скроить как ваш.

А.С. Грибоедов. «Горе от Ума».

Исторически сложилось, что многие кислоты, встречающиеся в живых организмах, и их соли получили собственные тривиальные названия. Названия кислот **I-IX** и их солей представлены ниже в соответствующих столбцах:

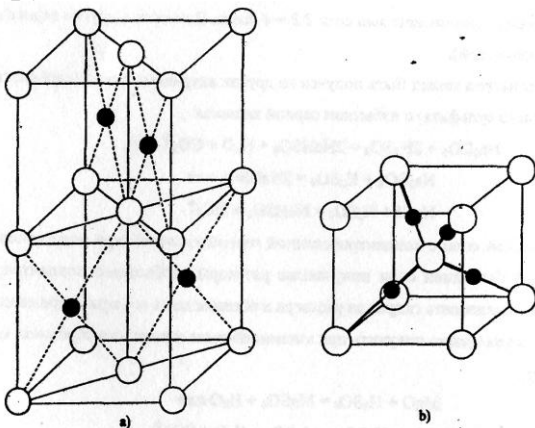
Название кислоты
Винная
Лимонная
Молочная
Муравьиная
Пировиноградная
Уксусная
Щавелевая
Яблочная
Янтарная



Название соли
Ацетат
Лактат
Малат
Оксалат
Пируват
Сукцинат
Тартрат
Формиат
Цитрат

1. Выберите для каждой из представленных выше структур подходящее название кислоты и название соответствующей соли.
2. Напишите номера структур, которые могут обладать оптической активностью.
3. Определите число оптически активных изомеров для каждой из представленных вами структур в п.2. Ответ аргументируйте.

**Задача 11-5.** Ниже приведены элементарные ячейки двух оксидов одного и того же металла, причем доля кислорода в одном из оксидов в 1,799 раза больше, чем в другом.



1. Определите металл и установите формулы зашифрованных оксидов, используя при решении кристаллографические данные.
2. Приведите не менее двух способов синтеза каждого из упомянутых оксидов.

**Задача 11-6.** Соединение А (формула  $C_7H_6O_2$ ) плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в водном растворе гидроксида натрия с образованием соли Б (формула  $C_7H_5O_2Na$ ). В результате взаимодействия соли Б с бромной водой было выделено соединение В, в котором массовая доля брома составляет 64,0%. Восстановлением 6,1 г соединения А водородом на платиновом катализаторе при  $20^\circ C$  получено 5,4 г соединения Г.

1. Установите формулу соединения А. Решение обоснуйте.

2. Напишите уравнение реакции А со щелочью и укажите вещество Б.
3. Напишите реакцию вещества Б с бромной водой в общем виде и установите формулу вещества В.
4. Определите выход в реакции получения вещества Г.
5. Изобразите структурные формулы веществ А, Б, В и Г.

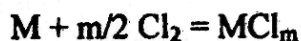
*Всероссийская олимпиада школьников по химии*

*Решения*

### ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

**Задача 11-1. (Автор - Решетова М. Д.).**

1. Масса хлоридов, образовавшихся при действии хлора, больше, чем масса хлоридов, образовавшихся при растворении смеси металлов в соляной кислоте. Поскольку цинк в обеих реакциях образует один и тот же хлорид  $ZnCl_2$ , второй металл обладает переменной степенью окисления. Образование хлоридов металлов - окислительно-восстановительный процесс. При действии соляной кислоты на металл окислителем является протон, при действии молекулярного хлора - сам хлор. Последний - более сильный окислитель, чем протон, поэтому, если металл обладает переменной степенью окисления, при действии хлора протекает более глубокое окисление с образованием соли металла с более высокой степенью окисления.



3. Смесь хлоридов, образовавшихся при действии соляной кислоты, содержит  $ZnCl_2$  ( $M = 136$  г/моль) в количестве  $136 \cdot 0,1 = 13,6$  (г) и хлорид неизвестного металла массой  $23,1 - 13,6 = 9,5$  (г). Разность хлоридов, полученных обоими методами, составляет  $26,65 - 23,1 = 3,55$  (г). Эта величина соответствует 0,1 моль атомарного хлора ( $3,55/35,5 = 0,1$ ).

Расчеты показывают, что при степенях окисления металла +2 и +3 ( $n = 2, m = 3$ ) (что соответствует переходу  $MCl_2 + Cl \rightarrow MCl_3$ ) атомная масса металла  $M = 24$  г/моль, что соответствует магнию, но магний не имеет переменных степеней окисления.

При  $n = 2$  и  $m = 4$  (что соответствует переходу  $MCl_2 + 2Cl \rightarrow MCl_4$ ); атомная масса металла  $M = 119$ , что соответствует олову.

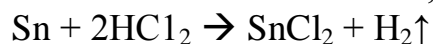
При  $n = 1$  и  $m = 3$  (что соответствует переходу  $MCl + 2Cl \rightarrow MCl_3$ ) атомная масса металла  $M = 154,5$ . Такого металла нет.

При  $n = 3$  и  $m = 4$  (что соответствует переходу  $MCl_3 + Cl \rightarrow MCl_4$ ) атомная масса имеет отрицательное значение.

Следовательно, неизвестный металл - олово.

4. Масса цинка в смеси  $65 \cdot 0,1 = 6,50$  (г).

Масса олова в смеси  $x = 5,95$  г. (это следует из расчета:



119 г олова образуют 190 г  $SnCl_2$

$x$  г олова образуют 9,5 г  $SnCl_2$ )

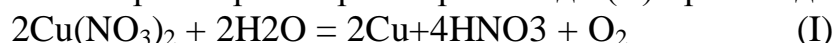
Масса смеси  $6,5 + 5,95 = 12,45$ . Массовые доли

$\omega(\text{Zn}) = 52,2\%$ ,

$\omega(\text{Sn}) = 47,8\%$ .

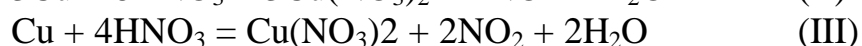
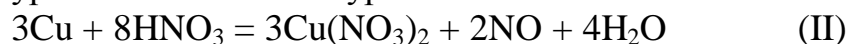
Задача 11-2. (Автор - Чуранов С. С.)

Электролиз раствора нитрата меди (II) происходит по уравнению:



Согласно этому уравнению, на каждый моль выделившейся меди образуется 2 моля  $\text{HNO}_3$ . Если оставить электроды в полученном растворе, то медь, выделившаяся на катоде, будет растворяться в образовавшемся растворе азотной кислоты.

Растворение, в зависимости от концентрации азотной кислоты, может протекать по уравнению II или по уравнению III:



Образование 4 моль  $\text{HNO}_3$  в процессе электролиза (I) сопровождается выделением 2 моль  $\text{Cu}$ , из которых 1 моль  $\text{Cu}$ , согласно уравнению III, растворяется в полученном растворе  $\text{HNO}_3$ , и 1 моль (1/2) выделившейся меди остается нерастворенным.

Следовательно, если по завершении реакции III осталось  $n(\text{Cu}) = 1,28/64 = 0,02$  моль, то в момент окончания электролиза на катоде выделилось  $0,02 \cdot 2 = 0,04$  моль  $\text{Cu}$ . При этом в примерно 100 г раствора в конце электролиза содержится 0,08 моль  $\text{HNO}_3$ ) или  $m = 0,08 \cdot 63 = 5,03$  г, то есть массовая доля  $\text{HNO}_3$  в конце электролиза в растворе оказывается порядка 5%. Реакция меди с 5%-ной азотной кислотой не может протекать по уравнению III.

Согласно уравнению I, образование 8 моль  $\text{HNO}_3$  в процессе электролиза сопровождается выделением 4 моль  $\text{Cu}$ . Если после окончания электролиза процесс протекает по пути II, то 3 моль  $\text{Cu}$  растворяется в полученном растворе  $\text{HNO}_3$ , и 1 моль (1/4) выделившейся меди остается нерастворенным. Следовательно, если по завершении реакции II осталось  $n(\text{Cu}) = 1,28/64 = 0,02$  моль, то в момент окончания электролиза на катоде выделилось  $0,02 \cdot 4 = 0,08$  моль  $\text{Cu}$ , что соответствует содержанию 0,08 моль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в 100 мл исходного раствора, концентрация которого составляет  $C = 0,08 \cdot 10 = 0,8$  моль/л. При этом в раствор перейдет 0,06 моль  $\text{Cu}$ , и конечный раствор будет содержать  $m = 0,06 \cdot 188 = 11,3$  г, то есть, массовая доля соли меди в образующемся после окончания опыта растворе равна 11,3%, остальное - вода (88,7%). При этом в конце электролиза в примерно 100 г раствора содержится 0,16 моль  $\text{HNO}_3$  или  $m = 0,16 \cdot 63 = 10,08$  г, то есть массовая доля  $\text{HNO}_3$  в конце электролиза в растворе оказывается порядка 10%, и, следовательно, процесс растворения  $\text{Cu}$  в разбавленной  $\text{HNO}_3$  соответствует уравнению II.

Следовательно, реакция растворения меди протекает по уравнению II. Ответ:

Концентрация соли меди в исходном растворе 0,8 моль/л. Массовая доля соли меди в образующемся после окончания опыта растворе равна 11,3%, остальное - вода (88,7%).

Задача 11 -3.(Авторы - Решетова О. Д., Чуранов С. С.)

1. Углеводород  $\text{C}_5\text{H}_8$  принадлежит к одному из классов углеводородов с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  Таких классов может быть четыре:

а) Диены  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH}_2$ . Для них характерны реакции присоединения (электрофильного).



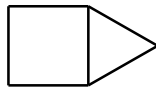
b) Алкины  $C_3H_7-C\equiv CH$ . Для них также характерны реакции присоединения (электрофильного и нуклеофильного).

c) Циклоалкены, например



, для которых типичны реакции присоединения (электрофильного);

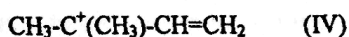
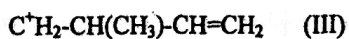
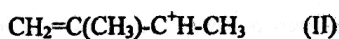
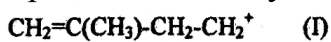
d) Бициклоалканы, например



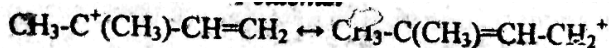
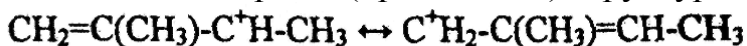
. Для таких углеводородов могут осуществляться реакции замещения (радикального) или же раскрытие малых циклов.

2. Изопрен – 2-метилбутадиен-1,3 (или 2-метилбута-1,3-диен)  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ .

3. Присоединение галогеноводородов к  $C=C$  двойной связи протекает в несколько стадий. Стадией, определяющей скорость реакции и далее структуру образующихся продуктов, является присоединение протона к кратной углерод-углеродной связи с образованием соответствующих катионов. В случае изопрена формально возможно образование следующих катионов:



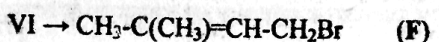
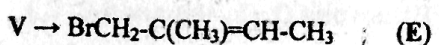
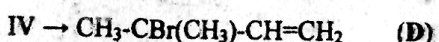
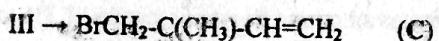
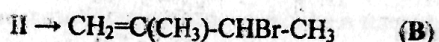
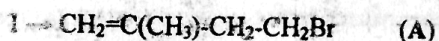
Наиболее устойчивыми будут катионы, в стабилизации которых участвует соседняя двойная связь (катионы II и IV). Строение этих катионов более точно отражается с помощью мезомерных (предельных) структур:



IV

VI

В соответствии с этим формально может образоваться шесть изомерных бромидов



Ясно, что Меньше всего должно получиться первичных бромидов A и C, образующихся из катионов, стабилизированных только положительным индуктивным эффектом насыщенных  $CH_2$  и  $CH$  групп, т.е.  $A \approx C$ .

Среди мезомерных (предельных) аллильных структур катионов несколько более устойчивой будет структура IV, несколько менее устойчивой - структура II, содержащая вторичный атом углерода, и еще менее устойчивыми будут структуры V и VI, содержащие первичные атомы углерода, т.е.  $IV > II > V \approx VI$

Образование продуктов 1,2- (B и D) или 1,4-присоединения (E и F) зависит от условий проведения реакции: при низких температурах преимущественно образуются продукты 1,2-присоединения; при повышенных температурах образуются более стабильные продукты 1,4-присоединения (E и F).

Таким образом, при более низких температурах порядок уменьшения выходов бромидов:



При более высоких температурах порядок уменьшения выходов бромидов:

$F \approx E > B > D \gg A \approx C$  (Точные значения высоких и низких температур зависят от конкретной пары диен-гетарогеноводород).

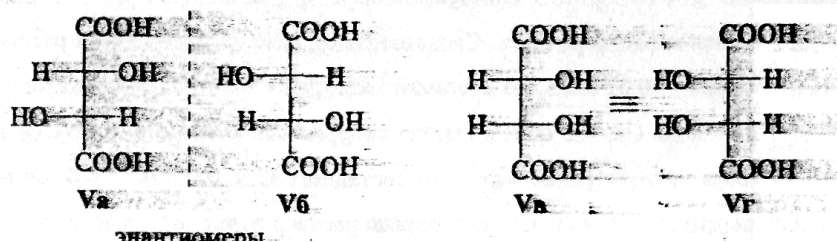
При определении порядка содержания изомеров в реакционной смеси после окончания реакции учитывались электронные эффекты; (индуктивные и мезомерные), определяющие стабильность промежуточных частиц - катионов) - термодинамические параметры процесса, и температурная зависимость относительных выходов продуктов – кинетические параметры процесса

Задача 11-4. (Автор - Серяков С. А.).

№	Название кислоты	Название соли	Оптическая активность	Число оптически активных изомеров
I	Пировиноградная	Пируват	—	—
II	Щавелевая	Оксалат	—	—
III	Муравьиная	Формиат	—	—
IV	Молочная	Лактат	√	2
V	Винная	Тартрат	√	2
VI	Уксусная	Ацетат	—	—
VII	Янтарная	Сукцинат	—	—
VIII	Лимонная	Цитрат	—	—
IX	Яблочная	Малат	√	2

Оптическую активность могут проявлять изомерные структуры веществ IV, V и IX

3. IV и IX имеют по одному асимметрическому центру, поэтому они имеют  $2^1 = 2$  оптически активных изомера. Винная кислота (V) имеет 2 асимметрических атома углерода, поэтому общее число стереоизомеров должно быть равно 4. Однако иногда число стереоизомеров может быть меньше, чем это следует из формулы  $2^n$ , вследствие наличия частичной симметрии в структуре молекулы. Для винной кислоты можно изобразить четыре структуры Vа, Vб, Vв и Vг. При этом стереоизомеры Vа и Vб оптически активны, они являются энантиомерами (оптическими антиподами), зеркальными отражениями друг друга. При их смешении образуется оптически неактивный рацемат – винноградная кислота. Структуры Vв и Vг имеют плоскость симметрии, проходящую через связь C2 – C3, при этом одна половина молекулы является зеркальным отражением другой (внутримолекулярный рацемат). Поэтому такая структура оптически неактивна, а формулы Vв и Vг идентичны, они превращаются друг в друга при повороте на  $180^\circ$  в плоскости чертежа. Иначе говоря, обе формулы Vв и Vг – изображают один и тот же стереоизомер – мезовинную кислоту. Таким образом, для винной кислоты существуют только 3 индивидуальных стереоизомера, два из которых оптически активны и один оптически неактивен.



### Задача 11-5. (Автор - Мажуга А. В.)

Для успешного решения задачи нужно установить брутто-формулу зашифрованных оксидов. Сделать это несложно, стоит лишь вспомнить следующие факты; атомы, находящиеся в вершинах ячейки (мы обозначим их как атомы I сорта), являются общими для восьми элементарных ячеек (допустим, если сложить большой куб из 8 маленьких, то вершина, находящаяся в центре, будет принадлежать одновременно всем восьми кубам); атомы, лежащие на ребрах (будем называть их атомами II сорта), принадлежат одновременно 4 элементарным ячейкам; атомы, лежащие на гранях (тип III), являются общими для двух элементарных ячеек, а атомы, находящиеся внутри ячейки (тип IV), принадлежат лишь ей самой.

Пользуясь этим, рассмотрим элементарную ячейку оксида б). Итак, наша задача - установить, сколько атомов первого сорта (пусть это будут «светлые» шарики) и сколько атомов второго сорта («темные» шарики) приходится на приведенную элементарную ячейку. Начнем с атомов первого сорта: имеем 8 атомов I типа и 1 атом IV типа, что дает нам  $8 \cdot 1/8 + 1 \cdot 1 = 2$  атома первого сорта в ячейке. Аналогично поступаем с атомами второго сорта: все они принадлежат к IV типу, т.е.  $4 \cdot 1 = 4$  «темных» шарика приходится на приведенную элементарную ячейку. Следовательно, брутто-формула оксида б) –  $AB_2$ .

В чуть более сложном случае а) поступим аналогично. Для атомов первого сорта имеем: восемь атомов I типа (в вершинах элементарной ячейки), 4 атома второго типа (на серединах больших ребер), 2 атома III типа (в центре квадратных граней) и один атом IV типа (в центре ячейки); итого:  $8 \cdot 1/8 + 4 \cdot 1/4 + 2 \cdot 1/2 + 1 \cdot 1 = 4$ . Для

атомов второго сорта имеем лишь 4 атома IV типа, т.е.  $4-1=4$ . Иначе говоря, оксид а) имеет формулу АВ.

Итак, мы успешно установили брутто-формулу приведенных оксидов, теперь нам предстоит разобраться, является ли атом металла «темным»: или «светлым» шариком (а атом кислорода соответственно «светлым» или «темным»).

Предположим, что металл - это «светлый» шарик (следовательно, в этом случае кислород будет «темным»). Сделав такое предположение, получаем простейшую формулу оксида б) –  $\text{MO}_2$ , а простейшая формула оксида а) как  $\text{MO}$ . На данном этапе решения вспомним, что из условия задачи известно, что массовая доля кислорода в одном из оксидов в 1,799 раз больше, чем в другом. Исходя из этого, легко составить следующее уравнение:

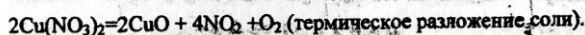
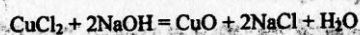
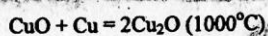
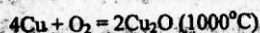
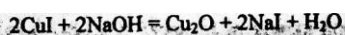
$$(16 \cdot 2 / (16 \cdot 2 + A_r(M))) / (16 / (16 + A_r(M))) = 1,799$$

(где  $A_r(M)$  - атомная масса неизвестного металла).

Разрешая его относительно  $A_r(M)$ , получаем  $A_r(M) = 127,2$  г/моль, что соответствует элементу йоду (а оксиды тогда будут соответствовать  $\text{IO}_2$  и  $\text{IO}$ ). Помимо того, что йод не является металлом, он не образует таких оксидов, следовательно сделанное нами предположение оказалось неверным. Также при  $A_r(M) = 127,2$  г/моль можно предположить, что неизвестный металл - это теллур ( $A_r(\text{Te}) = 127,6$  г/моль), а оксиды -  $\text{TeO}_2$  и  $\text{TeO}$ . Однако, теллур не образует оксида с формулой  $\text{TeO}$ . Следовательно, данное предположение тоже неверно.

Тогда предположим, что «светлый» шарик это атом кислорода (а «темный» тогда металл). В таком случае формула оксида б) будет  $\text{M}_2\text{O}$ , а оксида а)  $\text{MO}$ . Составим уравнение (аналогичное предыдущему) и из него найдем  $A_r(M)$ : имеем:

$$(16 / (16 + A_r(M))) / (16 / (16 + 2 \cdot A_r(M))) = 1,799.$$



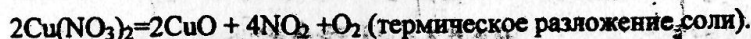
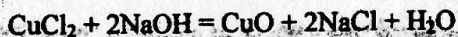
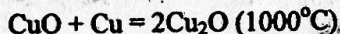
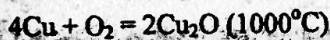
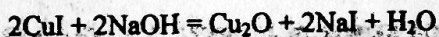
(M)

$A_r(M) = 63.6$  г/моль, что соответствует меди (оксид **в**) это  $Cu_2O$ , а оксид **а**) это  $CuO$ .

Отметим, что медь – это типичный металл, а приведенные оксиды действительно существуют.

Ответом на первый вопрос является: металл медь, оксид **а**)  $CuO$ , **в**) оксид **в**) это  $Cu_2O$ .

Методов синтеза этих оксидов существует довольно много, приведем некоторые наиболее распространенные (возможны и другие, не приведенные, но существующие методы):



### Задача 11-6 (Автор – Теренин В. И.).

См. решение задачи 10-6.

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

### Задача 11-1.

*Посвящение  
«С благодарностью И А Леенсону  
за красивую идею задачи»  
Автор*

Четыре навески металла  $M$  массой по 0.110 г растворили в избытке кислоты  $X$ . Выделившиеся газовые смеси, состав и объем которых зависел от концентрации кислоты, содержали только газы  $A, B, C$  и  $D$ .

со $X$ , масс. %	Плотность газовой смеси (н.у.)	Состав газовой смеси, об. %	Объем газовой смеси, мл (н.у.)
100	2,054	100% $A$	
50	1,925	68% $A$ , 16% $B$ , 16% $C$	
25		40% $D$ , 39% $B$ , 20% $C$	32,704
12.5	0,271	86% $D$ , 13% $B$ , 1% $C$	

При добавлении к полученным растворам избытка щелочи газ дополнительно не выделялся.

- 1) Определите газы  $A, B, C, D$ , металл  $M$  и кислоту  $X$ .
- 2) Восстановите пропуски в таблице.

### Задача 11-2.

В семи склянках находятся соли, в состав которых входят натрий и сера (могут присутствовать и другие элементы). С помощью только одного реактива различите эти соли, не пользуясь никаким оборудованием, кроме обычных стеклянных пробирок и стаканчиков В приведенной таблице указано содержание серы и внешний эффект, вызванный взаимодействием соли с выбранным Вами реактивом.

№ сол <sup>^</sup>	% серы	Формула соли	Эффект от реакции
1.	41,086		Газ с запахом
2	58,243		Газ с запахом + осадок
3.	40,562		Газ с запахом + осадок
4.	25,440		Газ с запахом
5.	36,834		Газ с запахом + осадок
6.	22,575		-
7	33,734		Газ с запахом

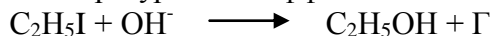
1. Заполните третий столбец таблицы - впишите формулу соответствующей соли

2. Укажите реагент, с помощью которого можно различить соли
3. Напишите уравнения реакций солей с этим реагентом.
4. Напишите структурные формулы анионов, входящих в состав солей 3, 5, 6, 7.

### Задача 11-3

*Для того, чтобы между людьми завязалась дружба надо много душевного труда*

Температурный коэффициент Вант-Гоффа для реакции:



в температурном интервале 25-60°C равен 3,0.

1. Как изменяется скорость (константа скорости) химической реакции при увеличении температуры?
2. Какова причина такого изменения скорости?
3. Напишите математические уравнения, показывающие зависимость скорости (константы скорости) химической реакции от температуры (уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса). *Какое из этих уравнений универсальней, т.е. работает в большем интервале температур и скоростей?*
4. Во сколько раз изменится константа скорости реакции при возрастании температуры с 25°C до 60°C?
5. Рассчитайте энергию активации приведенной реакции.

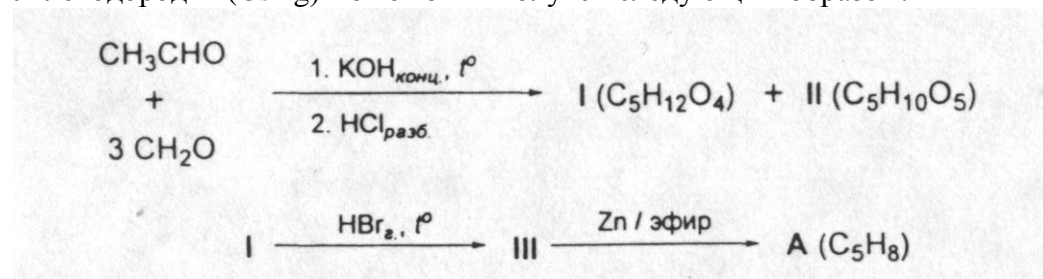
### Задача 11-4

Для ненасыщенных углеводородов характерно существование нескольких видов изомерии.

1. Напишите все структурные формулы изомерных углеводородов, в структурах которых содержатся только следующие фрагменты: один атом углерода в  $sp^3$ -гибридизации, один атом углерода в  $sp$ -гибридизации, 4 атома углерода в  $sp^2$ -гибридизации. Из возможных вариантов ответа укажите тот, в котором встречается наибольшее количество изомеров.
2. Назовите виды изомерии, которые существуют в этих углеводородах.
3. Назовите все соединения по систематической номенклатуре.
4. Напишите полное молекулярное уравнение реакции одного из изомеров, которое будет протекать при его кипячении с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

### Задача 11-5

Углеводород А ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) может быть получен следующим образом:



1. Приведите структурные формулы всех углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , не содержащих кратных связей.
2. Изобразите структурные формулы веществ **I**, **II**, **III** и **A**, если известно, что для **A** возможно существование только одного моноклорпроизводного.

### Третий этап

## Решения заданий

Всероссийская олимпиада школьников по химии

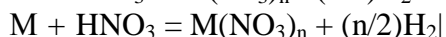
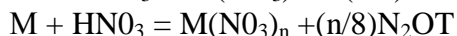
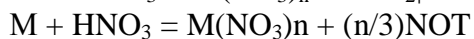
### ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС Задача 11-1 (автор В.Е.Шаронов)

Столько разнообразных газов при взаимодействии с металлом дает только азотная кислота при различных концентрациях. Газы могут быть следующими:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ . Аммиак  $\text{NH}_3$  в условиях избытка кислоты образует нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , разлагающийся в присутствии избытка щелочи.

Газ А имеет молярную массу 46. Это соответствует  $\text{NO}_2$ , что подтверждается расчетом плотности газа ( $p = 46/22,4 = 2,054$ ).

Низкая плотность газовой смеси в последнем случае ( $p = 0,271$ ) наводит на мысль, что газ D (основной компонент этой смеси - 86%) - водород (плотность 0.0893). Вычислим плотности В и С  $0,0893 \cdot 0,86 + 0,1 p(\text{B}) + 0,01 p(\text{C}) = 0,271$   $2,054 \cdot 0,68 + 0,16 p(\text{B}) + 0,16 p(\text{C}) = 1,925$

Отсюда  $p(\text{B}) = 1,343$  и  $p(\text{C}) = 1,959$ , молярные массы 30 и 44, что соответствует  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Для определения металла М составим схемы реакций взаимодействия металла с азотной кислотой.



В предпоследней строчке таблицы сумма концентраций газов не равна 100%. Очевидно, что газовая смесь содержит еще 1% А. По данным этой строчки запишем уравнение

$$22,4 \cdot 1000 \cdot (0,01 + 0,39/3 + 0,2/8 + 0,4/2) \cdot 0,11/\text{Э} = 32,704,$$

где Э - эквивалент металла. Решив, получаем  $\text{Э} = 27,5$ , что соответствует марганцу.

Полная таблица:

со X, масс. %	Плотность газовой смеси (н.у-)	Состав газовой смеси, об.%	Объем газовой смеси, мл (н.у.)
100	2,054	100%А	44,8
50	1,925	68% А, 16%В, 16%С	33,479
25	0,9714	40%D, 39%В, 20%С, 1%А	32,704
12,5	0,271	86%D, 13%В, 1%С	21,261

Система оценивания:

Определение кислоты

Определение формулы газов (по 0,5 балла за каждый газ)

Определение металла М (с расчетом)

1 балл

2 балла

3 балла





3, 5 балла

1 балл 1 балл

1 балл

II баллов

### Задача 11-3 (автор О.В.Архангельская)

1. При увеличении температуры константа скорости химической реакции, а значит и ее скорость, увеличиваются.

2. Очень часто в качестве причины, увеличивающей скорость химической реакции при увеличении температуры, называют увеличение числа столкновений молекул. Этот фактор действительно имеет место, но он крайне незначителен (например, при увеличении температуры с 300К до 310К число столкновений увеличивается на 2%). Прочитайте эпиграф. Это натолкнет Вас на мысль, что для совершения любого процесса необходима энергия выше, чем обычная, средняя энергия. Для того, чтобы молекулы прореагировали друг с другом, им не достаточно просто столкнуться. Необходимым условием является наличие у них достаточной энергии для этого взаимодействия. Такие молекулы называют «активными». Поэтому правильным ответом на этот вопрос является следующий: *скорость химической реакции увеличивается при увеличении*

23  
**Всероссийская олимпиада школьников по химии/ Третий этап**

#### Решения заданий

температуры, т.к. при этом увеличивается число (или доля) молекул, обладающих энергией, достаточной для их взаимодействия. 3. Уравнение Вант-Гоффа:

где  $V_i, V_i$  - скорости, а  $k$  и  $k_i$  - константы скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.  $u$  - температурный коэффициент Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса:

где:  $k$  - константа скорости реакции при температуре  $T$  (в градусах по шкале Кельвина),  $e$  - основание натурального логарифма, равное 2,7183,  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная

Дж 8,314-----,  $E_a$  - энергия активации реакции (минимальная, по сравнению со

• **S/1/11. . ff**

моль • К

средней, избыточная энергия молекул, необходимая для их взаимодействия.). Уравнение Аррениуса более универсально

$k = A e^{-E_a/RT}$   
4.  $\frac{k_2}{k_1} = \frac{A e^{-E_a/RT_2}}{A e^{-E_a/RT_1}} = e^{E_a/R(1/T_1 - 1/T_2)} = 3^{3 \cdot 5} = 46,8$  т.е. константа скорости при увеличении температуры  $k_2$  **у!**  $\cdot^*$

возрастет в 46,8 раз.

5. Запишем два уравнения Аррениуса для двух температур:

**Решим систем уравнений, для этого поделим уравнение для  $k_2$  на уравнение для  $k_1$  и прологарифмируем полученное выражение:**

$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{A e^{-E_a/RT_2}}{A e^{-E_a/RT_1}} = \ln e^{E_a/R(1/T_1 - 1/T_2)} = \frac{E_a}{R} (1/T_1 - 1/T_2)$

$298 \cdot 333 \cdot 8,314 \cdot \ln 46,8 = E_a (1/298 - 1/333)$

$E_a = 90600$  Дж/моль

**Система оценивания:**

Ответ на 1 вопрос

1 балл

Ответ на 2 вопрос (достаточным ответом является то, что в решении прописано курсивом)

2 балла

Запись уравнения Вант-Гоффа (расшифровка величин, входящих в уравнение не обязательна)

0.5 баллов

Запись уравнения Аррениуса (расшифровка величин, входящих в уравнение, не обязательна}

1 балл

**Всероссийская олимпиада школьников по химии Третий этап**

Уравнение Аррениуса более универсально

\*1 Расчет —

\*2

Расчет энергии активации

**Итого**

**Решения задания**

1 балл 1.5 балла  
3 баяла 10 баллов

### Задача 11-4 (авторы ССЧуранов и МД.Решстова)

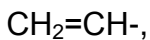
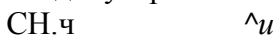
1. Наличие только одного атома углерода в  $sp$ -гибридизации исключает наличие в структурах изомерных углеводородов тройной связи  $C\equiv C$  (два атома в  $sp$  гибридации). Один атом в  $sp$  гибридации может входить в структуру пропadiensовой (алленовой) группировки  $C=C=C$ . Остальные два атома в  $sp^2$  гибридации и один атом углерода в  $sp^3$  гибридации могут входить в структуры винильного  $CH_2=CH-$  и метильного  $CH_3-$  радикалов или же в структуру непредельного радикала  $C\dot{Z}B\dot{B}$ . Отсюда следует, что могут существовать следующие изомерные углеводороды  $C_6H_8$  с атомами углерода в указанных валентных состояниях<sup>2</sup>:

$CH_2=CH-C(CH_3)-C=CH_2$  (A)  $CH_2<:H-CH=C=CH-CH_3$  (B)  $CH_3-CH=CH-CH=C=CH_2$  (C)  $CH_2=CH-CH_2-CH=C=CH_2$  (D)  $CH_2=C(CH_3)-CH=C=CH_2$  (E)

2. Соединения A, B(C,D) и E - примеры изомерии углеродного скелета. Соединения B, C и D - примеры изомерии положения кратной связи.

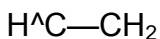
Соединение C может существовать в виде геометрических (цис-транс или Z-E) изомеров.

Соединение B в силу того, что  $\pi$ -связи в алленовой системе расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, может существовать в виде двух пространственных изомеров:



Таким образом, в углеводородах  $C_6H_8$  (7 изомеров) существует изомерия скелета, положения кратных связей, геометрическая и оптическая (стерео) изомерия.

Частично условию задачи отвечает также обща\* формула двух углеводородов  $C_6H_6$ , отвечающая тому же числу атомов углерода в тех же валентных состояниях и содержащих алленовую группу и циклопропильный радикал, но для них возможен только один вид изомерии - изомеры положения (двойной связи в цикле), поэтому этот вариант не соответствует полному условию задачи.



25

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Третий этап

**Решения заданий**

3.A: 3-метилпентатриен-1,2,4

B: цис-гексатриен-1,3,4; транс-гексатриен-1,3,4

C: гексатриен-1,2,4

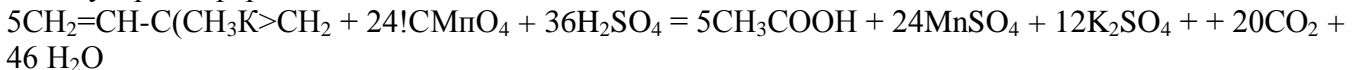
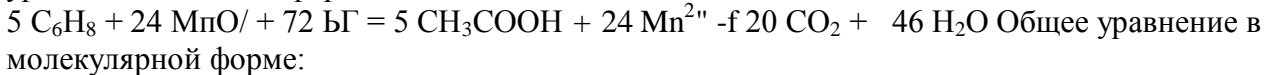
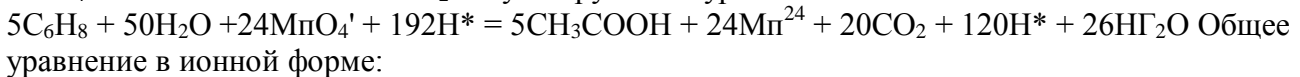
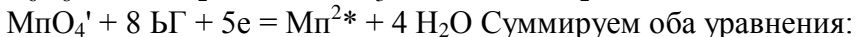
D: гексатриен-1,2,5

E: (+)-4-метилпентатриен-1,2,4, (-)-4-метилпентатриен-1,2,4

4. При окислении всех изомеров  $C_6H_8$  в жестких условиях (кипячение,  $pH < 7$ ) будут образовываться уксусная кислота и  $CO_2$  (для углеводорода A и E допустимо предположить образование пировиноградной кислоты  $CH_3C(=O)COOH$ , а для углеводорода D образование малоновой кислоты  $CH_2(COOH)_2$ , однако в жестких условиях обе эти кислоты превратятся в уксусную кислоту и  $CO_2$ ).

Поэтому окисление любого изомера будет протекать с образованием одних и тех же продуктов.

Запишем в общем виде уравнение окисления изомеров:



**Система оценивания**

За 5 изомеров А-Е с названиями	5 баллов
За указание существования изомерии скелета и положения кратных связей (по 0,5 баллов)	1 балл
За геометрические изомеры (цис-транс) в С	1 балл
За стереоизомеры для Е	2 балла
За полное уравнение реакции (принимается полное уравнение реакции окисления до пировиноградной и малоновой кислот)	2 балла
<b>Итого</b>	<b>11 баллов</b>

**Задача 11-5 (автор А. А. Зайцев)**

1. Всего возможно существование пяти бициклических изомеров состава  $C_5H_8$ :

**Третий этап****Всероссийская олимпиада школьников по химии****Решения задания**

2 Из всех вышеперечисленных углеводородов существование только одного монохлорпроизводного возможно только для последнего вещества (спиро[2.2]пентана). Таким образом, При действии цинка в эфире на вещество **III** (последнее, скорее всего, содержит бром, так как получается при действии на I бромоводорода) происходит дебромирование. Тогда взаимодействие газообразного  $HBr$  с I - это превращение спирта в бромид. Поскольку I содержит 4 атома кислорода - это четырехатомный спирт. Тогда понятно, что

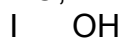


но.



Исходя из состава вещества II (содержит на один атом кислорода больше и на два атома водорода меньше, чем I), вытекает, что это кислота:

НО,



л-Н



НО

При взаимодействии ацетальдегида с формальдегидом происходит альдольная конденсация (формальдегид трижды выступает в качестве карбонильной компоненты), а образующийся альдегид затем вступает в реакцию Канниццаро (диспропорционирование с образованием спирта и кислоты).

**Система оценивания**

За структурные формулы изомеров (по 1 баллу за структуру)	5 баллов
За выбор структуры углеводорода А	1 балл
За написание структурных формул соединения I и III (по 1 баллу за структуру)	2 балла
За структуру соединения II .,	2 балла
<b>Итого</b>	<b>10 баллов</b>

2. 27

**Регион 2003-2004****11 класс**

Условия задач:

**ЗАДАЧА 11-1**

Ниже приведены данные о процессах:

Процесс	Энергетический эффект
Образование 36 г $H_2O$ из простых веществ	Выделяется 484 кДж
Полное сгорание 18 г $CH_3COOH_{(ж)}$ до $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$	Выделяется 268, 2 кДж
Полное сгорание 18,4 г $C_2H_5OH_{(ж)}$ до $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$	Выделяется 558,8 кДж
Образование 52,8 г $CH_3COOC_2H_5_{(ж)}$ в ходе	Выделяется 3 кДж

реакции этерификации	
Испарение 9 г H <sub>2</sub> O	Поглощается 22 кДж

- На основании приведенных данных напишите термохимические уравнения, тепловые эффекты которых соответствуют:
  - Стандартной теплоте образования H<sub>2</sub>O<sub>(г)</sub>
  - Стандартной теплоте сгорания CH<sub>3</sub>COOH<sub>(ж)</sub>
  - Стандартной теплоте сгорания C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(ж)</sub>
  - Тепловому эффекту реакции этерификации ( в расчете на 1 моль эфира)
- Рассчитайте тепловой эффект реакции этилового эфира уксусной кислоты с водородом на палладиевом катализаторе ( в расчета на 1 моль эфира).

#### ЗАДАЧА 11-2

Газообразный хлор медленно пропустили через 100 г 14,4%-ного раствора гидросульфиди калия. Выпавший осадок отфильтровали. В фильтрате анализ показал наличие исходного вещества и продукта реакции, массовые доли которых оказались равны.

- Напишите уравнение проведенной реакции
- Вычислите объем прореагировавшего хлора
- Вычислите массовые доли продуктов реакции в растворе (Растворимостью газов пренебречь)

#### ЗАДАЧА 11-3

В лаборатории имеется 8,00 г кристаллогидрата H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>\*4H<sub>2</sub>O. Юный химик, по поручению учителя, разделил эту навеску на две части в массовом отношении 2:3.

Первую часть он растворил в 20,00 мл дистиллированной воды. Вторую часть «химик» поместил в 40,00 г 3%-ного раствора H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>. Таким образом, у него получилось два раствора. Все работы выполнялись при 0<sup>0</sup>C (ρ(H<sub>2</sub>O)=1)

- Определите массовые доли кристаллогидрата теллуровой кислоты в обоих растворах.
- Чему равны массовые доли кислоты в этих растворах
- Вычислите общую молярную концентрацию H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> в растворе, полученном сливанием обоих растворов (ρ<sub>раствора</sub> = 1,12)
- Какой максимальный объем чистой воды (в мл) можно выделить из полученного раствора?

#### ЗАДАЧА 11-4

Для получения некоторых труднодоступных производных бензола можно использовать реакцию тримеризации алкинов. Многие из таких реакций катализирует октакарбонилдикоальта.

- Напишите реакцию тримеризации пропинола (пропаргилового спирта) с указанием структуры и названия продуктов.

Твердое органическое вещество А в результате тримеризации образует два изомерных вещества Б и В, содержащих 94,38% С и 5,62% Н. Оба вещества малорастворимы в обычных органических растворителях и оба при хлорировании образуют по три монохлорпроизводных.

- Напишите структурные формулы А, Б и В

#### ЗАДАЧА 11-5

При нагревании смеси двух хлорпроизводных углеводородов Х и У с разбавленным раствором гидрофосфата калия получено два органических соединения А и В. Если ту же смесь Х и У обработать при нагревании крепким спиртовым раствором гидроксида калия, то выделяется смесь газообразных веществ со средней относительной плотностью по воздуху 1,172

В результате пропускания этой газовой смеси через вводно-аммиачный раствор хлорида меди (I) ее объем уменьшился вдвое, а при ее пропускании через раствор сульфата ртути в 70%-ной серной кислоте газы поглощаются полностью с образованием смеси органических веществ С и D.

- Изобразите структурные формулы соединений Х, У, А, В, С и D и схемы образования А- D.
- Напишет уравнения реакций хлорпроизводных углеводородов Х и У с водным раствором гидрофосфата натрия
- Какие побочные продукты могли образоваться при обработке смеси Х и У раствором амида натрия в жидком аммиаке?

## Решения:

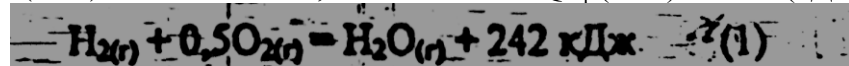
Одиннадцатый класс

ЗАДАЧА 11-1 (Автор Тюльков И.А.)

1.

- Стандартной теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования 1 моль веществ из простых веществ в стандартном состоянии при давлении 1 атм и заданной температуре (чаще всего 298 К)

$n(\text{H}_2\text{O}) = 36/18 = 2$  моль, следовательно  $Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = 484/2$  (кДж/моль)



- Стандартной теплотой сгорания тепловой эффект сгорания в кислороде 1 моль вещества до  $\text{CO}_2(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  ( а также  $\text{N}_2(\text{г})$  и т.д.)

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 18/60 = 0,3$  (моль), следовательно

$Q_{\text{сгор}}(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) = 268,2/0,3 = 894$  (кДж/моль)

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 894$  кДж (2)

$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = 18,4/46 = 0,4$  моль, следовательно,

$Q_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = 558,8/0,4 = 1397$  (кДж/моль)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 1397$ кДж (3)

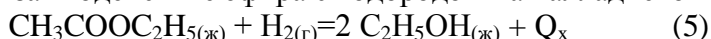
$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 52,8/88 = 0,6$  моль, следовательно

$Q_{\text{р-ции}} = 3/0,6 = 5$  кДж

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 5$  кДж (4)

2.

Взаимодействие эфира с водородом на палладиевом катализаторе:



Для вычисления неизвестного теплового эффекта воспользуемся законом Гесса. Пользуясь термохимическими уравнениями как алгебраическими выражениями, необходимо так скомбинировать уравнения (1-4), чтобы получить уравнение (5). При этом после данной комбинации должны остаться только слагаемые уравнения (5). Из анализа термохимических уравнений (1-4) следует, что для вычисления теплового эффекта  $Q_x$  необходимо учесть тепловой эффект испарения воды.

$n(\text{H}_2\text{O}) = 9/18 = 0,5$  моль, следовательно,

$Q_x = 22/0,5 = 44$ кДж/моль

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} - 44$ кДж

Почленно складывая термохимические уравнения (1-4 и 6) с соответствующими коэффициентами, получим тепловой эффект  $Q_x$ .

$\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 242$ кДж

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 894$ кДж

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 1397$ кДж

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 5$ кДж

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} - 44$ кДж

2  
1  
-1  
-1  
-2

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 64$ кДж

Система оценок

За расчеты и термохимические уравнения (1-5) по 1,2 балла 6 баллов

За уравнение реакции этилацетата с водородом

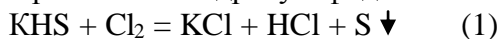
На палладиевом катализаторе 1 балл

За расчет теплового эффекта реакции(6) 3 балла

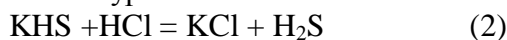
Итого 10 баллов

## Задача 11-2 (автор С.С. Чуранов)

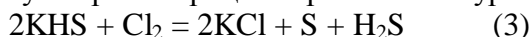
Хлор окисляет гидросульфид калия:



Поскольку исходный гидросульфид оказался в избытке, образующийся HCl реагирует с исходной солью по уравнению:



Суммарный процесс протекает по уравнению:



Таким образом, в растворе имеются соли KHS и KCl, массы которых равны.  
По уравнению (3) KHS прореагировал с X моль хлора, при этом образовалось 2X моль ( $2X \cdot 74,5$  г) KCl и израсходовалось 2X моль ( $2X \cdot 72$  г) KHS. Тогда масса оставшегося KHS составляет  
 $14,4 - 2X \cdot 72 = 2X \cdot 74,5$  откуда  $X = 0,049$  моль  
Масса

Задача 11-4

2 вопрос Это продукт тримеризации дифенилацетилен

Задача 11-5

А – этиленгликоль

С – ацетальдегид

В – пропанол -1

Д – пропанол -2

Углеводороды  $C_2H_4Cl_2$  и  $C_3H_5Cl$

**Региональная олимпиада школьников по химии 2000 учебный  
год  
11 класс**

**Задача 1.**

Соединения металлов с хлором обычно относят к классу солей, однако в ряду хлоридов натрия, кальция и алюминия одно из соединений значительно отличается по своим свойствам от двух остальных. Объясните, почему два из этих хлоридов плавятся, а третий (какой?) при этом улетучивается, а его молекулярная масса в газовой фазе имеет примерно вдвое большее численное значение. Объясните характер связи в частицах этого хлорида в газовой фазе и изобразите их геометрическое строение. Хлориды алюминия и кальция из водных растворов выделяются в виде гексагидратов. Можно ли получить безводные хлориды этих металлов нагреванием их кристаллогидратов? Один из названных хлоридов широко используется как катализатор реакций хлорирования, алкилирования, ацилирования и изомеризации в органической химии. Приведите по одному примеру трех из упомянутых реакций. Будет ли катализировать указанные реакции кристаллогидрат этой соли? Ответы поясните.

**Задача 2.**

Алкен А массой 5,6 г прореагировал с 8,1 г бромистого водорода. Полученное вещество Б обработали металлическим натрием, при этом получили углеводород В. Изобразите структурную формулу алкена А. Укажите все возможные изомеры. Приведите все возможные структуры веществ Б и В. Зависит ли строение Б и В от условий реакции А с HBr? Ответ поясните.

**Задача 3.**

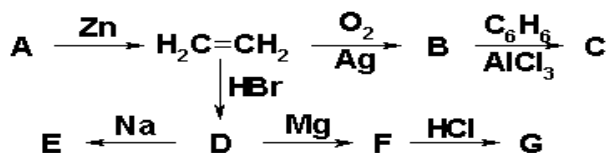
При прокаливании 9,86 г смеси оксидов меди(II), свинца(II) и хранившегося в открытом сосуде кристаллогидрата щавелевой кислоты получено 3,35 г твердого остатка и 2,4 л газа с плотностью 1,7 г/л, измеренного при температуре 20°C и давлении 1 атм. Напишите уравнения происходящих реакций. Установите количественный состав смеси в процентах по массе и состав кристаллогидрата на день опыта. Предложите способ количественного выделения оксидов из взятой смеси.

#### Задача 4.

Стандартная теплота образования  $\text{HCl}_{(г)}$  равна 92,3 кДж/моль, энергии диссоциации  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  соответственно равны 436 кДж/моль и 242,4 кДж/моль. Что такое энергия химической связи (на примере  $\text{HCl}$ )? Напишите термохимические уравнения для приведенных в задаче численных данных. Вычислите энергию связи в молекуле  $\text{HCl}$ .

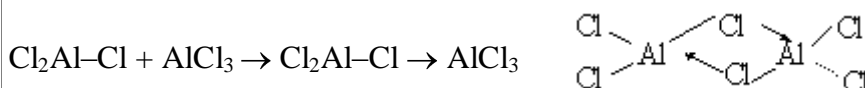
#### Задача 5.

Дана схема превращений.  
Определите А-Г.



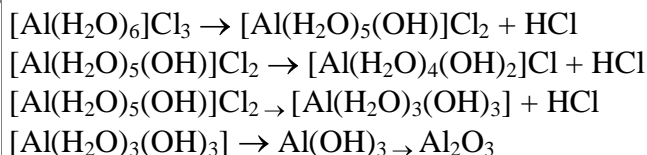
#### Решение 1

Хлориды натрия, кальция и алюминия различаются величиной заряда катиона. Чем он больше, тем меньше ионный радиус и тем сильнее протекает взаимодействие иона металла с окружающими частицами (ионами, молекулами). Поэтому хлориды натрия и кальция обладают чисто ионным строением, а хлорид алюминия обладает значительной долей ковалентного характера. При этом атом алюминия в  $\text{AlCl}_3$  имеет незавершенную (шестиэлектронную) оболочку. Как следствие, хлорид алюминия обладает свойствами кислоты Льюиса и способен использовать чужие пары электронов (например, от атомов хлора соседней молекулы хлорида алюминия) для построения собственной восьмиэлектронной оболочки

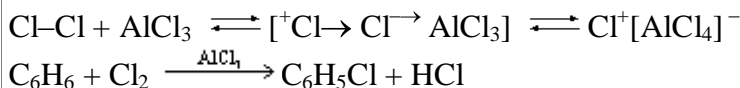


В результате атомы алюминия становятся четырехкоординационными с тетраэдрической координацией, а часть атомов хлора становятся мостиковыми двухкоординационными(!). При нагревании такие частицы  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  переходят в газовую фазу, что подтверждается двукратным увеличением молекулярной массы. Пространственно такие частицы выглядят как два тетраэдра, сочлененные по ребру:

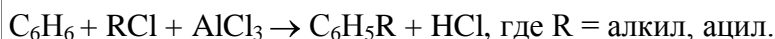
При растворении в воде ионы хлора вытесняются молекулами воды: в растворе имеются только гидратированные ионы  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  и  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . При кристаллизации водного раствора хлорид алюминия выделяется в форме кристаллогидрата  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или, точнее,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Ионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  с меньшим зарядом и большим ионным радиусом в растворах также образуют гидратированные ионы  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , в которых молекулы воды удерживаются двухзарядным ионом менее прочно, чем трехзарядным ионом  $\text{Al}^{3+}$ . Тем не менее обе соли выделяются из раствора в форме кристаллогидратов  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Трехзарядный ион алюминия сильнее взаимодействует с координированными молекулами воды, чем двухзарядный и большего размера ион кальция, поэтому при нагревании кристаллогидрат хлорида кальция обезвоживается без разложения, а кристаллогидрат хлорида алюминия претерпевает гидролиз с образованием основных солей с последующим разложением до гидроксида алюминия:



(В структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также осуществляется тетраэдрическая координация и связи  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  практически ковалентны, ионов  $\text{O}^{2-}$  в этой структуре нет). Каталитическое действие  $\text{AlCl}_3$  также связано с наличием незавершенной шестиэлектронной оболочки, способной принимать свободные пары электронов, принадлежащие чужим атомам.



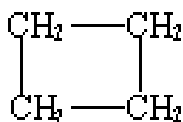
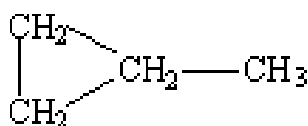
Аналогичным образом  $\text{AlCl}_3$  как кислота Льюиса может активировать связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в органических галогенидах (алкил и ацилхлоридах) в реакциях алкилирования и ацилирования ароматических соединений



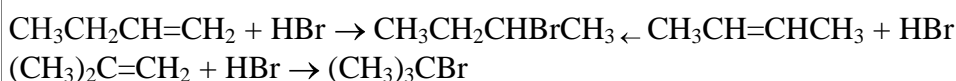
Кристаллогидрат хлорида алюминия не может быть катализатором указанных реакций, поскольку является координационно насыщенным.

## Решение 2

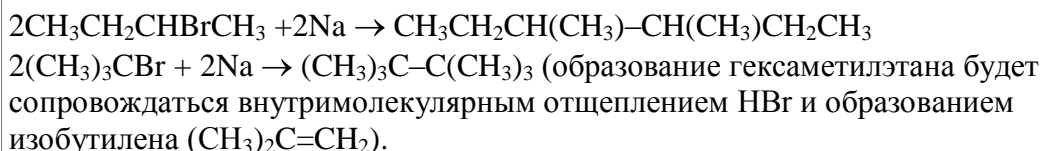
По уравнению реакции  $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{HBr} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$  прореагировало  $n(\text{HBr})=8,1/81=0,1$  моль  $\text{HBr}$  с 0,1 моль алкена (5,6 г), отсюда следует, что  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n})=56$ , а его молекулярная формула  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Существует 6 веществ, имеющих эту молекулярную формулу – 4 алкена и 2 изомерных им циклоалкана  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (цис- и транс-изомеры),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,



Алкены присоединяют  $\text{HBr}$  в соответствии с правилом Марковникова (ионный механизм реакции):



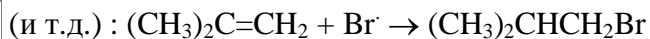
При взаимодействии двух изомерных бромбутанов с натрием получают два изомерных октана:



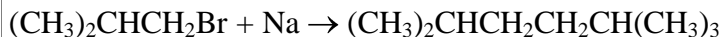
Если проводить присоединение  $\text{HBr}$  в присутствии органических пероксидов, окисляющих  $\text{HBr}$ ,  $\text{ROOR} \rightarrow 2\text{RO}^\cdot$ ,  $\text{RO}^\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^\cdot$ , то реакция присоединения будет протекать по цепному свободнорадикальному механизму с обращением правила Марковникова:





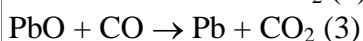
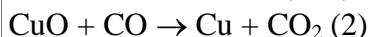
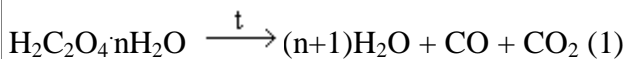


Эти два изомерных бромида по реакции Вюрца дадут два других изомера октана:



### Решение 3

При прокаливании смеси протекают следующие реакции:



Мольный объем газа при  $20^\circ\text{C}$  (293К) и давлении 1 атм. равен  $V^{293} = 22,4 \cdot 293/273 = 24,0$  л. Было получено  $2,4/24 = 0,1$  моль газа с  $M = 1,7 \cdot 24 = 40,8$  г/моль  $< 44$ . В состав газа входят  $\text{CO}$  ( $M=28$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $M=44$ ), то есть щавелевая кислота взята в избытке и восстановление оксидов до металлов прошло полностью. По уравнению (1) количество  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  вдвое больше количества  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , следовательно, в исходной смеси находилось 0,05 моль кристаллогидрата. Из величины средней молярной массы газовой смеси  $M = 28K + 44(1-K) = 40,8$  следует, что  $K = 0,2$  и  $1-K = 0,8$ , то есть мольное соотношение  $\text{CO}:\text{CO}_2 = 1:4$ , и в 0,1 моль газовой смеси входит 0,02 моль  $\text{CO}$ . Следовательно, из 0,05 моль  $\text{CO}$ , образовавшихся по уравнению (1) из 0,05 моль кристаллогидрата, на восстановление оксидов было израсходовано только 0,03 моль  $\text{CO}$ , и тогда согласно уравнениям (2) и (3) общее количество  $\text{CuO}$  и  $\text{PbO}$  также составляет 0,03 моль. Если в смеси находилось  $x$  моль  $\text{CuO}$  ( $M=80$ ) и  $y$  моль  $\text{PbO}$  ( $M=223$ ), то по уравнениям (2) и (3):  $x + y = 0,03$  – общее количество  $\text{CuO}$  и  $\text{PbO}$

$$64x + 207y = 3,35 \text{ – масса Cu (M=64) и Pb (M=207)}$$

откуда  $x = 0,02$  (m  $\text{CuO} = 1,6$ г) и  $y = 0,01$  (m  $\text{PbO} = 2,23$  г), и массовые доли компонентов смеси

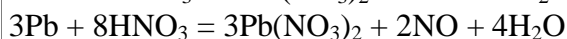
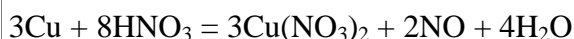
$$\text{CuO } 1,6/9,86 = 0,162 \text{ или } 16,2\%$$

$$\text{PbO } 2,23/9,86 = 0,226 \text{ или } 22,6\%$$

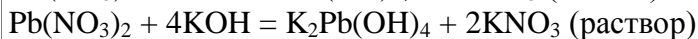
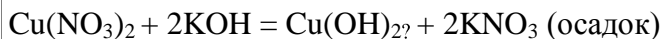
$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O } 100 - 16,2 - 22,6 = 61,2\%.$$

Масса кристаллогидрата в смеси  $m = 9,86 - 1,6 - 2,23 = 6,03$  г, в нем содержится 0,05 моль  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $M=90$ ) массой 4,5 г и  $6,03 - 4,5 = 1,53$  г  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M=18$ ), что составляет  $1,53/18 = 0,085$  моль. Мольное соотношение  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 0,05:0,83 = 1:1,7$ , и формула кристаллогидрата (на день эксперимента частично выветрившегося)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ .

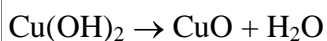
Для количественного разделения смеси ее нельзя вносить в воду (частичное образование нерастворимых оксалатов). Наиболее целесообразно смесь прокалить и растворить полученные металлы в разбавленной  $\text{HNO}_3$ :



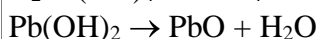
Затем раствор нитратов обработать избытком раствора щелочи:



Осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  отфильтровать и прокалить:



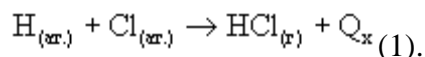
Раствор обработать  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выпавший осадок прокалить:



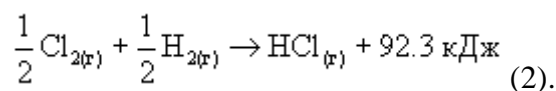
(возможны и другие варианты разделения)

#### Решение 4

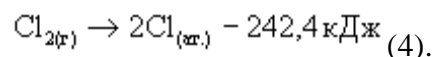
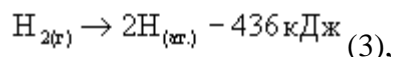
Необходимо найти энергию связи в молекуле  $\text{HCl}$ . Энергия связи – это теплота, которая выделяется при образовании 1 моль вещества в газообразном состоянии из атомов.



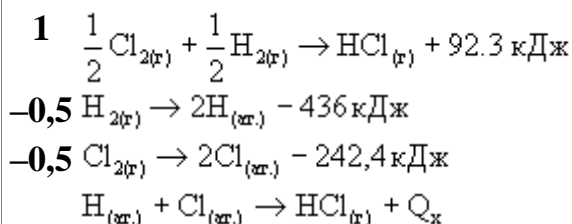
Стандартная теплота образования вещества – это тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии и при стандартных условиях. Следовательно, уравнение химической реакции, тепловой эффект которой равен стандартной теплоте образования  $\text{HCl}_{(\text{г.})}$



Теплота диссоциации равна тепловому эффекту реакции диссоциации 1 моль газообразного вещества на атомы. Т. е.



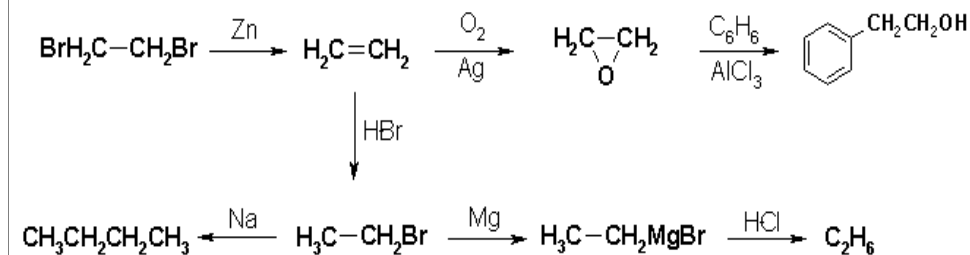
Чтобы найти тепловой эффект реакции (1) необходимо сложить уравнения (2 – 4) со следующими коэффициентами:



Откуда

$$Q_x = E_{\text{св.}} = 92.3 - 0.5(-436 - 242.4) = 431.5 \text{ (кДж/моль)}$$

### Решение 5



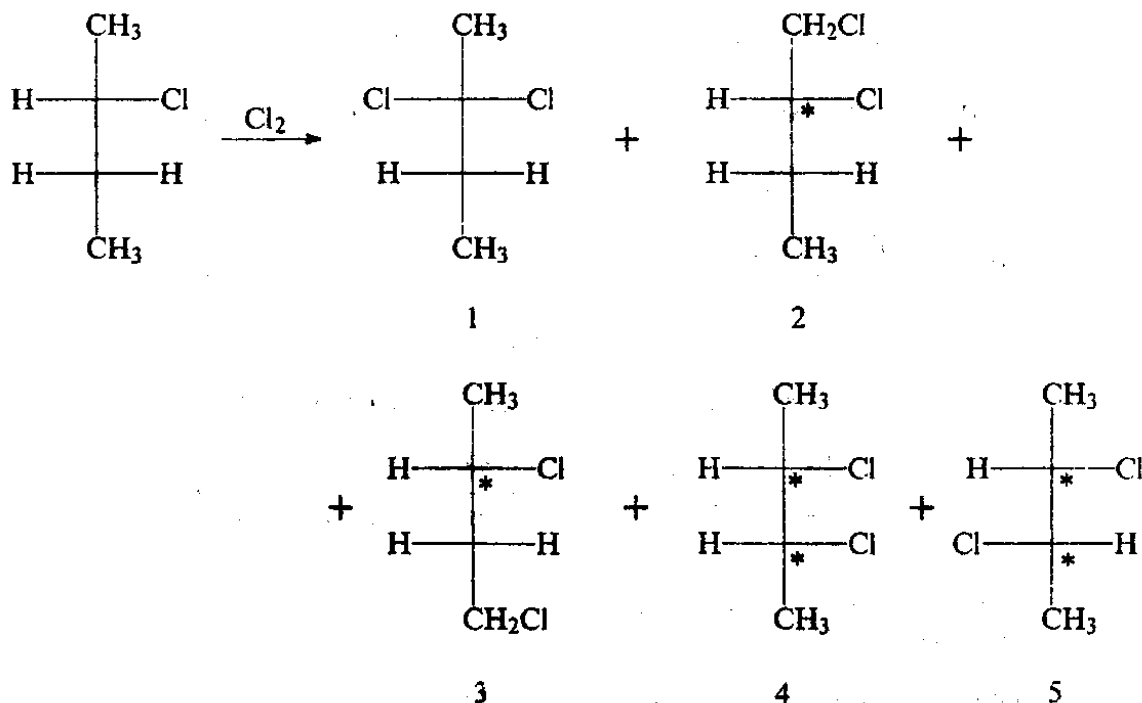
## Олимпиада по химии. Регион. 11 класс

### Задача 1

Оптически активный втор-бутилхлорид подвергли свободнорадикальному хлорированию. При ректификации реакционной массы была собрана наиболее легколетучая фракция с интервалом температуры кипения 100-160 °С, содержащая только продукты реакции монохлорирования. Фракция была проанализирована методом высокотемпературной газожидкостной хроматографии с хиральным (оптически активным) носителем.

1. Укажите, какое максимальное число продуктов, по данным ГЖХ, содержалось в собранной фракции.
2. Напишите формулы строения этих продуктов.
3. Какие из полученных продуктов оптически активны, а какие неактивны.

### Решение1



Структуры 2, 3, 5 - оптически активны.

Структуры 1 и 4 - оптически неактивны (структура 4 - мезоформа).

За написание каждой структуры - 1 балл (всего 5 баллов).

За распознавание оптической активности или неактивности соединений 1, 2, 3, 5 - по 0,5 балла (всего 2 балла).

За объяснение неактивности мезоформы 4 -1 балл. Всего - 8 баллов.

### Задача 2.

Гидрирование непредельного одноатомного спирта с одной двойной связью привело к образованию соединения, в котором массовые доли углерода и кислорода снизились на 1,59% и 0,42%, соответственно, по сравнению с исходным. При озонировании исходного спирта получается этаналь и кетоспирт.

Установите структурную формулу исходного спирта. Ответ подтвердите расчетами. Напишите схему озонлиза исходного спирта.

### Решение2

$$M(C_nH_{2n-1}OH) = 14n + 16 \quad M(C_nH_{2n+1}OH) = 14n + 18$$

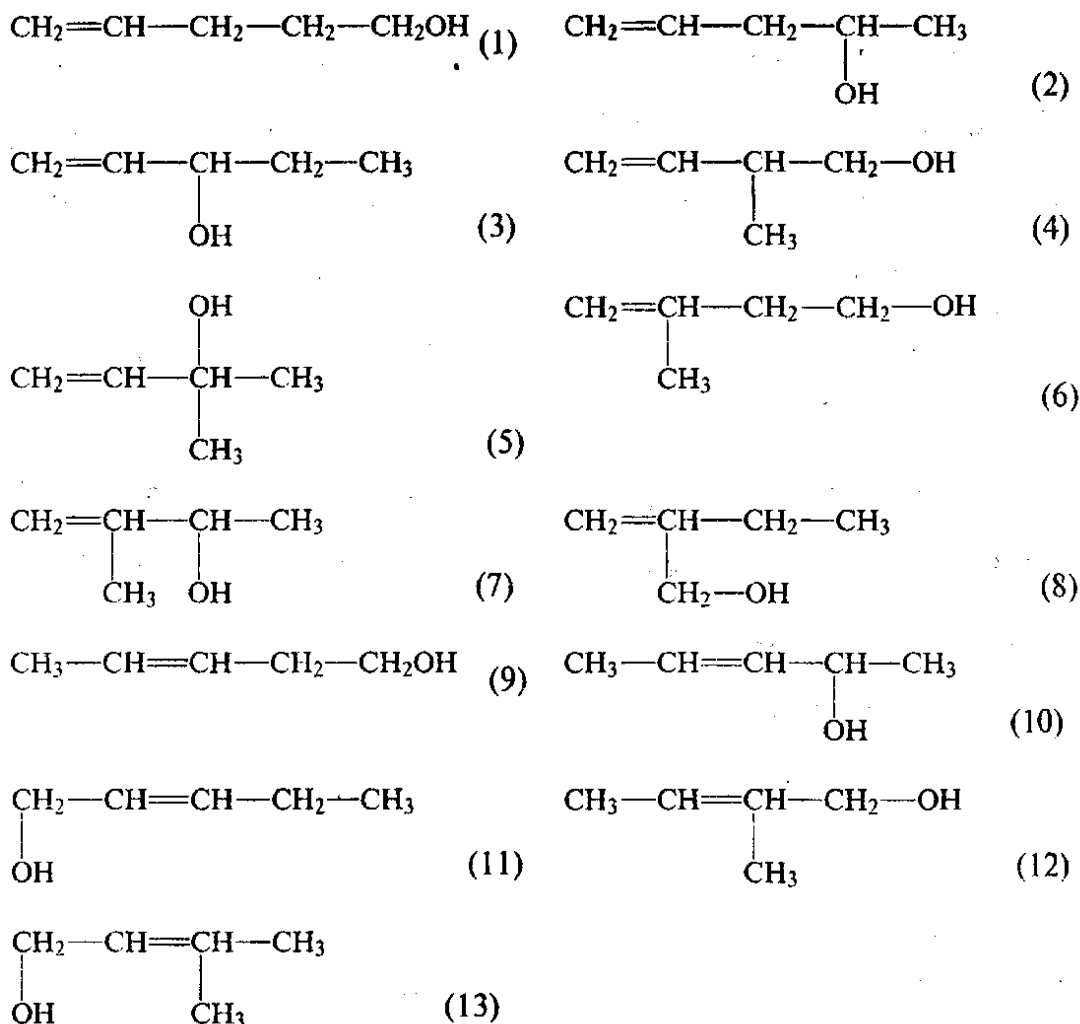
$$\Delta a(C) = \frac{12n}{14n + 16} - \frac{12n}{14n + 18} = \frac{12n[(14n + 18) - (14n + 16)]}{(14n + 16)(14n + 18)} = 0,0159$$

$$\Delta a(O) = \frac{16}{14n + 16} - \frac{16}{14n + 18} = \frac{16[(14n + 18) - (14n + 16)]}{(14n + 16)(14n + 18)} = 0,0042$$

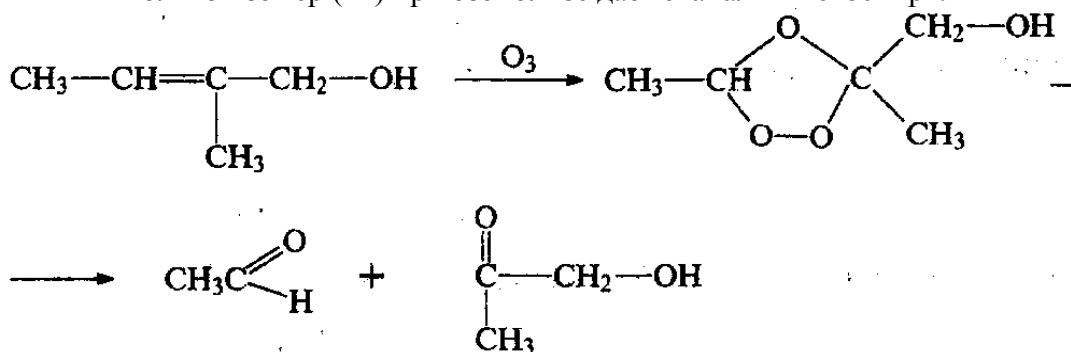
$$\frac{\Delta a(C)}{\Delta a(O)} = \frac{12n}{16} = 3,78, \quad n = 5,04.$$

Молекулярная формула спирта  $C_5H_9OH$ .

Возможные структуры спиртов  $C_5H_9OH$ :



Только изомер (12) при озонлизе дает этаналь и кетоспирт:



За установление молекулярной формулы исходного спирта - 2 балла.  
 За установление структурной формулы исходного спирта - 3 балла.  
 За уравнение реакции озонирования - 1 балл. Всего - 6 баллов.

### Задача 3.

Брожение представляет собой процесс расщепления сахаров под влиянием биологических катализаторов - ферментов, вырабатываемых в процессе жизнедеятельности различными микроорганизмами. Напишите суммарные уравнения следующих видов брожения моносахарида гексозы: спиртовое, маслянокислое, молочнокислое, лимоннокислое.

Известно, что в процессе спиртового брожения D-глюкоза, D-фруктоза, D-манноза сбраживаются системой дрожжей "зимазой", D-галактоза - дрожжами, сбраживающими молочный сахар. Напишите формулы строения указанных гексоз (в открытой или

циклической форме) и объясните, какие особенности в их строении определяют разницу в ферментативном расщеплении.

### Решение 3

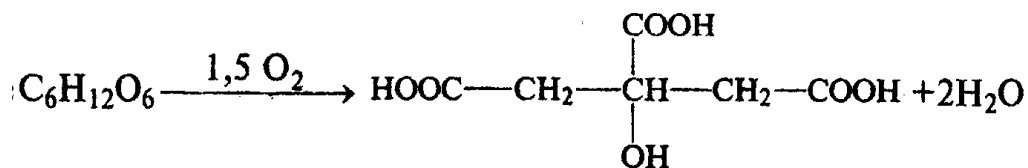
1. Суммарные уравнения процессов брожения:

спиртовое  $C_6H_{12}O_6 \dots 2 CH_3CH_2OH + 2 CO_2$

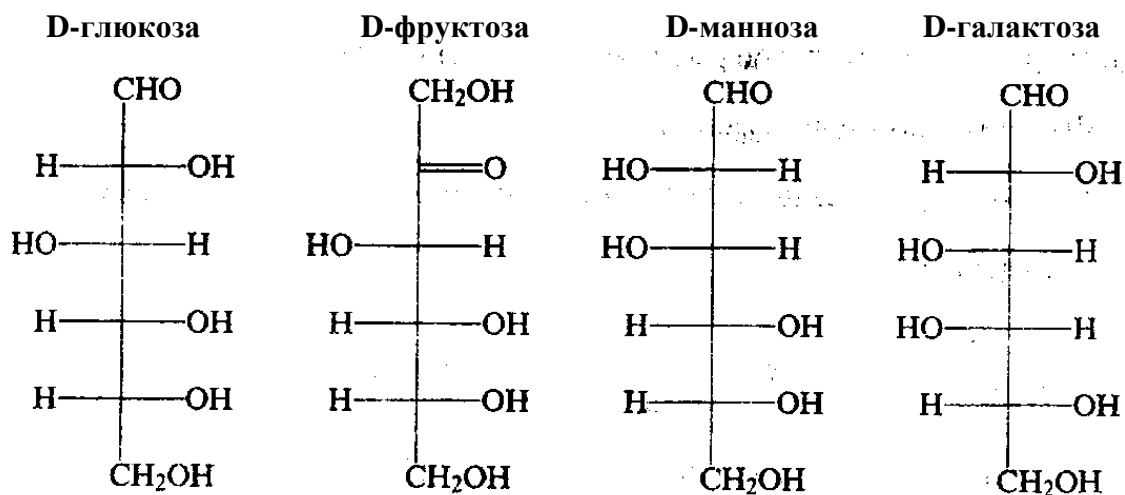
$O_2$

маслянокислое  $C_6H_{12}O_6 \dots CH_3CH_2CH_2COOH + 2 H_2O + 2 CO_2$

молочнокислое  $C_6H_{12}O_6 \dots 2 CH_3 - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - COOH$



лимоннокислое



При рассмотрении формул первых трех гексоз выявляется сходство в конфигурации гидроксильных групп при 3-, 4- и 5-м углеводородных атомах, что является предпосылкой для ферментативного расщепления этих гексоз "зимазой".

D-галактоза отличается конфигурацией гидроксильной группы у 4-углеродного атома и, соответственно, сбраживается другим ферментом.

За каждое уравнение брожения - по 1 баллу (всего 4 балла).

За каждую формулу гексозы - по 0,5 балла (всего 2 балла).

За объяснение разницы в ферментативном брожении - 2 балла. Всего - 8 баллов

### Задача 4.

5,90 г квасцов растворено в 50,0 г воды. При этом получен раствор с массовой долей катиона  $M^{3+}$ , равной 2,06%.

1. Выведите формулу квасцов.
2. Напишите уравнение реакции квасцов со щелочью и с цинком.

### Решение 4

$$1. \quad \omega(M^{3+}) = 0,0206 = \frac{m_{M^{3+}}}{m_{\text{г-ра}}} = \frac{m_{M^{3+}}}{55,90}; \quad m_{M^{3+}} = 1,15\text{г}$$

Общая формула квасцов  $M^{1+}M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ;

$$M_{\text{квасцов}} = (M_{M^{1+}} + M_{M^{3+}} + 408) \text{ г/моль};$$

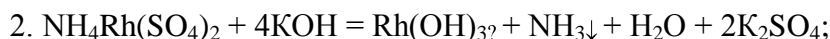
$$M_{M^{3+}} = \frac{m}{\rho_{M^{3+}}}; \quad \rho_{M^{3+}} = \rho_{\text{квасцов}};$$

$$\rho_{\text{квасцов}} = \frac{5,90}{M_{M^{1+}} + M_{M^{3+}} + 408}; \quad M_{M^{3+}} = (M_{M^{1+}} + M_{M^{3+}} + 408) \cdot \frac{1,15}{5,90}$$

$$M_{M^{3+}} = 0,242(M_{M^{1+}} + 408)$$

Катион  $M^{1+}$  может быть: натрий, калий, рубидий, аммоний. При  $M_{NH_4} = 17$   $M_{M^{3+}} = 103$ ; катион  $M^{3+}$  - родий.

Формула квасцов  $NH_4Rh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  или  $(NH_4)_2Rh_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ .



За вывод формулы квасцов (определение  $NH_4^+$ ,  $Rh^{3+}$  и общей формулы) - 3 балла.  
За написание каждого уравнения реакции - по 2 баллу (всего 4 балла). Всего 7 баллов.

## 11класс Регион.

### Теоретический тур

#### 11.1.

Окисление одного и того же непредельного углеводорода под действием различных окислителей приводит к различным продуктам. Так, при пропускании этилена через нейтральный водный раствор перманганата калия образуется соединение А состава  $C_2H_6O_2$ . Те же вещества при взаимодействии в подкисленном серной кислотой растворе при нагревании дают диоксид углерода и воду.

Взаимодействие молекулярного кислорода с этиленом при поджигании смеси также дает диоксид углерода и воду, однако пропускание той же смеси над нагретым серебряным катализатором дает соединение В состава  $C_2H_4O$ , не дающее реакции серебряного зеркала и при действии воды в присутствии кислоты превращающееся в соединение А.

Если ту же самую смесь подвергнуть действию палладиевого катализатора, то образуется соединение С состава  $C_2H_4O$ , дающее реакцию серебряного зеркала и не превращающееся при действии воды в А.

Аллотропное видоизменение кислорода - озон с этиленом образует соединение Х состава  $C_2H_4O_3$ , которое при действии воды превращается в эквимолярную смесь

муравьиной кислоты и формальдегида, а при реакции с водным раствором сульфита натрия дает формальдегид и сульфат натрия.

1. Изобразите структурные формулы соединений А, В и С.
2. Напишите полные молекулярные уравнения описанных в задаче превращений.
3. Установите строение углеводорода Y, устойчивого к действию как нейтрального, так и подкисленного растворов перманганата калия, если известно, что в качестве единственного органического продукта при последовательной обработке Y озоном и водным раствором сульфита натрия является вещество состава  $C_2H_2O_2$ .

### 11.2.

Древние индейцы Южной Америки использовали для извлечения золота из золотоносных горных пород их нагревание с влажной смесью чилийской селитры, поваренной соли и алюмокалиевых квасцов. Алхимиками был предложен несколько более простой способ перевода золота в раствор, фактически основанный на тех же химических превращениях.

Напишите молекулярное уравнение реакции растворения золота по методу средневековых алхимиков. Объясните с помощью сокращенных ионных уравнений процессы, протекающие при растворении золота по рецепту индейцев.

### 11.3.

Бесцветная, резко пахнущая жидкость А перегоняется без изменения состава при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Плотность паров этой жидкости по воздуху зависит от температуры измерения и равна 1.335 при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и 2.50 при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Если жидкость А прибавить к свежееосажденному стехиометрическим количеством щелочи гидроксиду меди, то последний растворяется с образованием голубого раствора. При нагревании 1 г жидкости А с избытком концентрированной серной кислоты выделяется 360 мл газа с плотностью по воздуху равной 0.966, если же 1 г жидкости А добавить к раствору серной кислоты, содержащему избыток диоксида марганца, то выделяется такой же объем другого газа, в 1.57 раза более тяжелого, чем первый. (Объемы газов приведены к н.у.)

1. Установите состав жидкости А. Ответ подтвердите необходимыми расчетами и уравнениями реакций.
2. Объясните, почему состав этой жидкости не изменяется при перегонке, и почему относительная плотность ее паров зависит от температуры.

---

## Экспериментальный тур

Задание.

В шести выданных пробирках находятся образцы неорганических удобрений, мочевины (органическое удобрение) и тиомочевины (инсектицид). Пользуясь имеющимися реактивами, установите присутствие каждого из веществ в пробирках.

Набор возможных реактивов в выданных пробирках:

1. Кальциевая селитра  $Ca(NO_3)_2$
2. Натриевая селитра  $NaNO_3$
3. Преципитат  $CaHPO_4$
4. Нитрофос  $(NH_4)_2HPO_4 + CaHPO_4 + NH_4NO_3$
5. Нитрофоска  $(NH_4)_2HPO_4 + KNO_3$
6. Аммофоска  $(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + KCl$



7. Мочевина (карбамид)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$   
 8. Тиомочевина (тиокарбамид)  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$

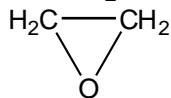
### Решение задач

11 класс.

#### Теоретический тур.

11.1.

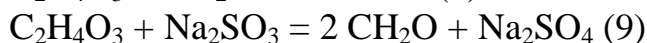
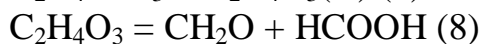
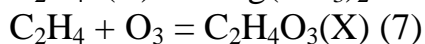
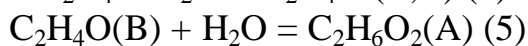
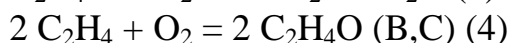
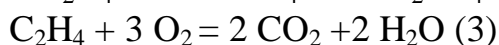
**A -  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,**



**B -**

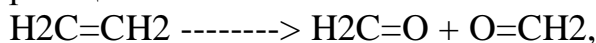
**C -  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ .**

Образование и превращения этих веществ происходят по уравнениям :



Соединение Y состава  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  может иметь строение только глиоксаля (этандиаль)

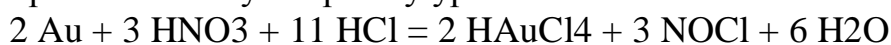
$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ . Если проанализировать схему превращения этилена в подобной реакции



следует сделать вывод , что карбонильные группы образуются по месту разрыва двойной связи. Следовательно, углеводород Y был построен из фрагментов  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ , связанных в цикл, и имел молекулярную формулу  $\text{C}_x\text{H}_x$  или  $(\text{CH})_x$ . (В структуре исходного углеводорода не могло быть концевых групп  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{RCH}=\text{O}$  или  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ), которые после разрыва связей дали бы второе соединение  $\text{CH}_2=\text{O}$ ,  $\text{RCH}=\text{O}$  или  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ). Устойчивость соединения Y к растворам перманганата калия позволяет предположить, что кратные связи были объединены в устойчивую ароматическую систему, и , вероятно, Y представляет собой бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ароматическая система которого разрушается только в жестких условиях.

11.2.

Для растворения золота алхимиками была предложена "царская водка" - смесь концентрированной азотной и соляной кислот, растворение золота в которой протекает по суммарному уравнению:

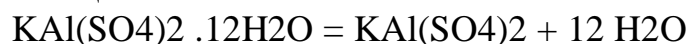


(окислительный потенциал образования однозарядного комплексного аниона  $\text{AuCl}_4^-$  ниже потенциала образования трехзарядного иона  $\text{Au}^{3+}$ ). В сокращенной ионной форме это уравнение имеет вид :



Для протекания растворения золота необходимо одновременное присутствие нитрат-ионов (окислителя), хлорид-ионов (комплексообразователя) и кислоты. По

рецепту древних индейцев нагревание смеси вело, в первую очередь, к разложению квасцов:



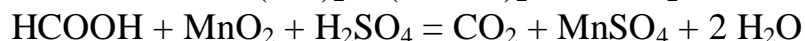
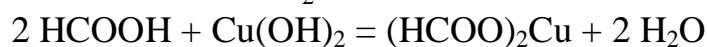
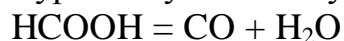
и в выделяющейся в смеси воде растворялись соли - как квасцы, так и добавленные нитрат натрия (чилийская селитра) и хлорид натрия (поваренная соль). Соль алюминия частично гидролизована в растворе:



Степень гидролиза увеличивается при повышении температуры, повышение температуры также увеличивает и окислительный потенциал системы, в результате чего оказывается возможным окисление золота с образованием растворимых в воде комплексов.

---

**11.3** Молярная масса газа, образующегося при действии конц. серной кислоты на жидкость А, равна  $M_1 = 0,966 \cdot 29 = 28$  (г/моль). Такую молярную массу имеют  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Второй газ имеет молекулярную массу  $M_2 = 28 \cdot 1,57 = 44$  (г/моль), такую молярную массу имеют  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и пары  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Сопоставление формул веществ и условий образования этих газов позволяет выбрать пару  $\text{CO} - \text{CO}_2$ , которые образуются при разрушении и окислении органических соединений. Исходная жидкость А обладает кислотными свойствами (растворение гидроксида меди с образованием голубого раствора соли меди). Жидкость А содержит муравьиную кислоту  $\text{HCOOH}$ , реагирующую по уравнениям:



В результате превращений муравьиной кислоты было получено  $n = 0,36/22,4 = 0,0161$  (моль)  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , что соответствует наличию в жидкости  $0,0161 \cdot 46 = 0,74$  (г)  $\text{HCOOH}$  ( $M = 46$  г/моль). Наиболее вероятное объяснение постоянства состава жидкости при перегонке заключается в том, что исследованию была подвергнута азеотропная (нераздельнокипящая) муравьиная кислота, содержащая 74% по массе муравьиной кислоты. Азеотропные смеси имеют постоянный при постоянном давлении состав и не разделяются перегонкой.

Молярная масса паров жидкости, меняющаяся от  $M_3 = 1,335 \cdot 29 = 38,7$  до  $M_4 = 2,5 \cdot 29 = 72,5$  при  $100^\circ\text{C}$  и  $20^\circ\text{C}$ , соответствует смеси паров димерных молекул  $(\text{HCOOH})_2$  ( $M = 92$ ) и мономерных молекул ( $M = 46$ ) с парами воды ( $M = 18$ ). Средняя молярная масса паров, содержащих 74%  $\text{HCOOH}$  и 26%  $\text{H}_2\text{O}$  по массе равна  $M = 1/(0,74/46 + 0,26/18) = 32,8$  г.моль, то есть даже при  $100^\circ\text{C}$  муравьиная кислота частично димеризована.

### Регион, 11 класс

1. Юный химик провел три серии опытов. В первой серии опытов он взял твердое вещество и поместил его в раствор желтого цвета. В результате выделился газ и образовался бурый осадок. Взаимодействие этого же твердого вещества с голубым раствором привело к выделению газа, но осадок выпал голубой.

Во второй серии опытов юный химик взял другое твердое вещество и провел с ним аналогичные реакции. В первом случае выделился газ и образовался бурый осадок; во втором – выпал светло-зеленый осадок, но выделение газа не наблюдалось.

В третьей серии опытов юный химик к полученным ранее голубому и светло-зеленому осадкам прилил уже использованный раствор желтого цвета. В обеих пробирках образовались бурые осадки, а над ними голубые растворы, но в последнем случае ещё и выделился газ.

Пропускание газов, собранных в первой и второй сериях опытов, через бесцветный раствор (он приготовлен из голубого раствора, раствора аммиака и солянокислого гидроксилamina) привело к выпадению осадков бурого и белого цвета. Бурый осадок, в отличие от белого, в сухом виде при нагревании или ударе взрывается.

Элементный анализ показал, что в состав обоих газов входит один и тот же элемент с массовой долей соответственно 92,3% и 27,3%. Кроме того, установлено, что оба газа – бинарные соединения. Относительная плотность одного газа по другому составляет 0,59.

Какие выводы сделал юный химик, какими расчетами он их подтвердил и уравнения каких реакций он записал в тетрадь?

2. При комнатной температуре в герметичный сосуд поместили две чашечки. В одной из них находится 35,5 г белого кристаллического порошка, в другой – 100 г насыщенного раствора сульфата натрия. Через некоторое время белый порошок в первой чашечке превратился в индивидуальное вещество, в котором мольная доля кислорода 60%. Оно интенсивно взаимодействует с содой с выделением газа. Во второй чашечке за это время выкристаллизовалось 2,59 г вещества, содержащего 6,211% водорода по массе.
- А) определите формулу выкристаллизовавшегося вещества. Напишите уравнения всех реакций.  
Б) Найдите растворимость сульфата натрия (в г/100 г воды)
3. Перечислите все возможные структурные изомеры дихлорциклогексана. Какие из предложенных вами структур не совпадают со своими зеркальными отражениями (т.е. оптически активны)?

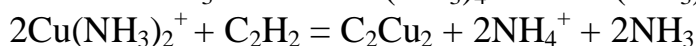
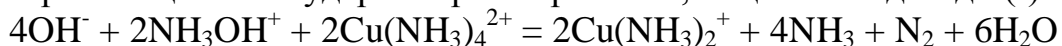
Эксперимент:

Синтезируйте ацетанилид из анилина и уксусного ангидрида.

## Решение задач теоретического тура

### Задача 1

Бесцветный раствор, полученный при приливании к голубому раствору растворов аммиака и солянокислого гидроксилamina, представляет собой аммиакат меди (I). Вещество, получающееся при пропускании через этот раствор газов, собранных в первой и второй сериях опытов, представляющее собой бурый осадок, взрывающийся от удара и при нагревании, - ацетиленид меди (I):



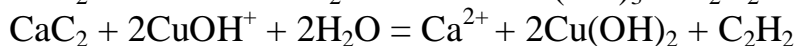
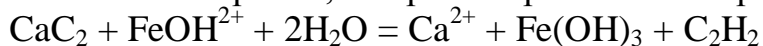
То, что газ, выделяющийся в первой серии опытов, - ацетилен, подтверждают и данные элементного анализа:

$$w(\text{C}) = 24/26 = 0,923$$

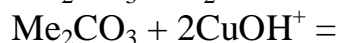
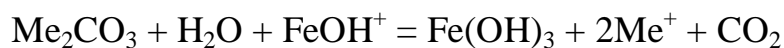
Относительная молекулярная масса газа, выделяющегося во второй серии опытов, может составлять  $26/0,59 = 44$  либо  $26 \cdot 0,59 = 15$  а.е.м. Очевидно, подходит первый вариант. Относительная масса атомов углерода в молекуле этого газа равна  $44 \cdot 0,273 = 12$  а.е.м. На другой элемент остается только 32 а.е.м. Отбрасывая нереальный CS, утверждаем, что интересующий нас газ – CO<sub>2</sub>.

При его пропускании через аммиакат меди (I) образуется карбонат аммония и выпадает в осадок соль меди (I), не растворимая в воде.

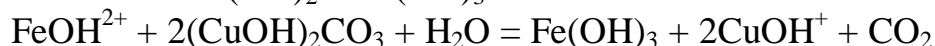
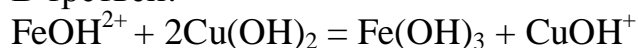
Таким образом, в первой серии опытов прошли следующие реакции:



Во второй:



В третьей:



Автор П.А. Оржековский

## Задача 2

А) Предположим, что в первой чашечке произошла реакция:

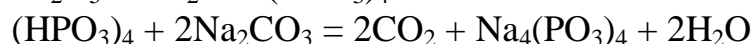
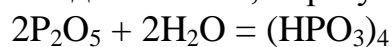


Тогда в  $\text{HPO}_3$   $\chi(\text{O}) = 300/5 = 60$ , что соответствует условию.

Если продукт –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\chi(\text{O}) = 400/8 = 50$ , что не соответствует условию.

Если продукт –  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\chi(\text{O}) = 700/13 = 53,8$ , что не соответствует условию.

Следовательно, образуется метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$ .



или



$$v(\text{P}_2\text{O}_5) = 35,5/142 = 0,25 = v(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 0,25 = 4,5 \text{ (г)}$$

В осадке – кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$2x \cdot 100 / (142 + 18x) = 6,211, \text{ отсюда } x = 10$$

Выкристаллизовывается глауберова соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Б. Найдем массу  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ушедшего из раствора в осадок:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2,59 \cdot 142 / 322 = 1,14 \text{ (г)}$$

Масса кристаллизационной воды равна  $2,59 - 1,14 = 1,45 \text{ г}$

Таким образом, раствор потерял  $4,5 + 1,45 = 5,95 \text{ г}$  воды.

Найдем растворимость сульфата натрия, рассуждая так: в  $5,95 \text{ г}$  воды растворяется  $1,14 \text{ г}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а в  $100 \text{ г}$  -  $y \text{ г}$

$$y = 100 \cdot 1,14 / 5,95 = 19,2 \text{ г}$$

Автор О.В. Архангельская

## Задача 3

Всего семь изомеров:

1,1-дихлорциклогексан;

цис-1,2-дихлорциклогексан

транс-1,2-дихлорциклогексан (хирален)

цис-1,3- дихлорциклогексан

транс- 1,3- дихлорциклогексан (хирален)

цис 1,4- дихлорциклогексан

транс- 1,4- дихлорциклогексан

Автор А.В. Чуранов

## Региональная олимпиада . (Красноярский край)

### 11 класс

#### Задача 11-1.

Приведите примеры химических реакции между солью и кислотой, приводящих к образованию основания. Объясните суть проходящих процессов. Приведите уравнения соответствующих реакций для неорганических и органических соединений.

### Задача 11-2.

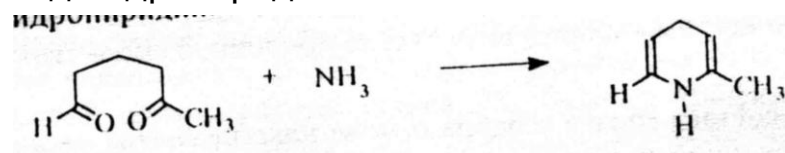
Смесь двух газов на свету образует легкокипящую жидкость, которую растворили в воде. Раствор разделили на две равные части. К одной прилили избыток раствора хлорида бария. Образовался осадок массой 23.30 г. К другой части раствора прилили избыток раствора нитрата серебра. Образовался осадок массой 28.66. Какое вещество образовалось в результате фотосинтеза? Предложите его структуру. Выводы подтвердить уравнениями химических реакции и расчетами.

### Задача 11-3.

Углеводород массой 8.4 г обесцвечивает бромную воду, присоединяет и в присутствии катализатора 3.36 л водорода (и.у.). При окислении углеводорода водным раствором марганцовокислого калия на холоду образуется соединение симметричного строения. Определить строение исходного углеводорода.

### Задача 11-4.

На кафедре органической химии Дальневосточного государственного университета долгое время ведутся исследования в области синтеза и изучения свойств различных 1,4- и 1,5-дикарбонильных соединений, которые могут быть использованы для синтеза различных гетероциклических соединений. Так, при взаимодействии 5-оксогексаналя с аммиаком образуется дигидропиридин:



Основываясь на свойствах функциональных групп, предложите ожидаемые химические свойства приведенного дикарбонильного соединения. Приведите уравнения реакций.

### (Решения)

#### 11 класс

#### Задача 11-1.

Выделение основания при взаимодействии соли с кислотой возможно в том случае, если в состав соли входит анион, образованный из амфотерного основания при его взаимодействии с избытком сильного основания:

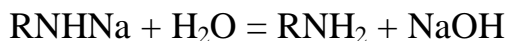


Образование основания возможно при взаимодействии с кислотами солей типа амидов



В последней реакции при взаимодействии амида с водой (слабой кислотой) происходит образование сильного основания.

Аналогичные реакции возможны и для солей органических аминов:



### Задача 11-2.

Качественные реакции с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  указывают на различие в растворе ионов:

$\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  (не  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , так как галоген газообразный)

$$v(\text{S}) = v(\text{BaSO}_4) = 23,30/233 = 0,1 \text{ моль} \quad v(\text{Cl}) = v(\text{AgCl}) = 28,66/143,3 = 0,2 \text{ моль}$$

Газообразное соединение, полученное при фотосинтезе  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – (хлористый сульфурил, дихлорангидрид серной кислоты).



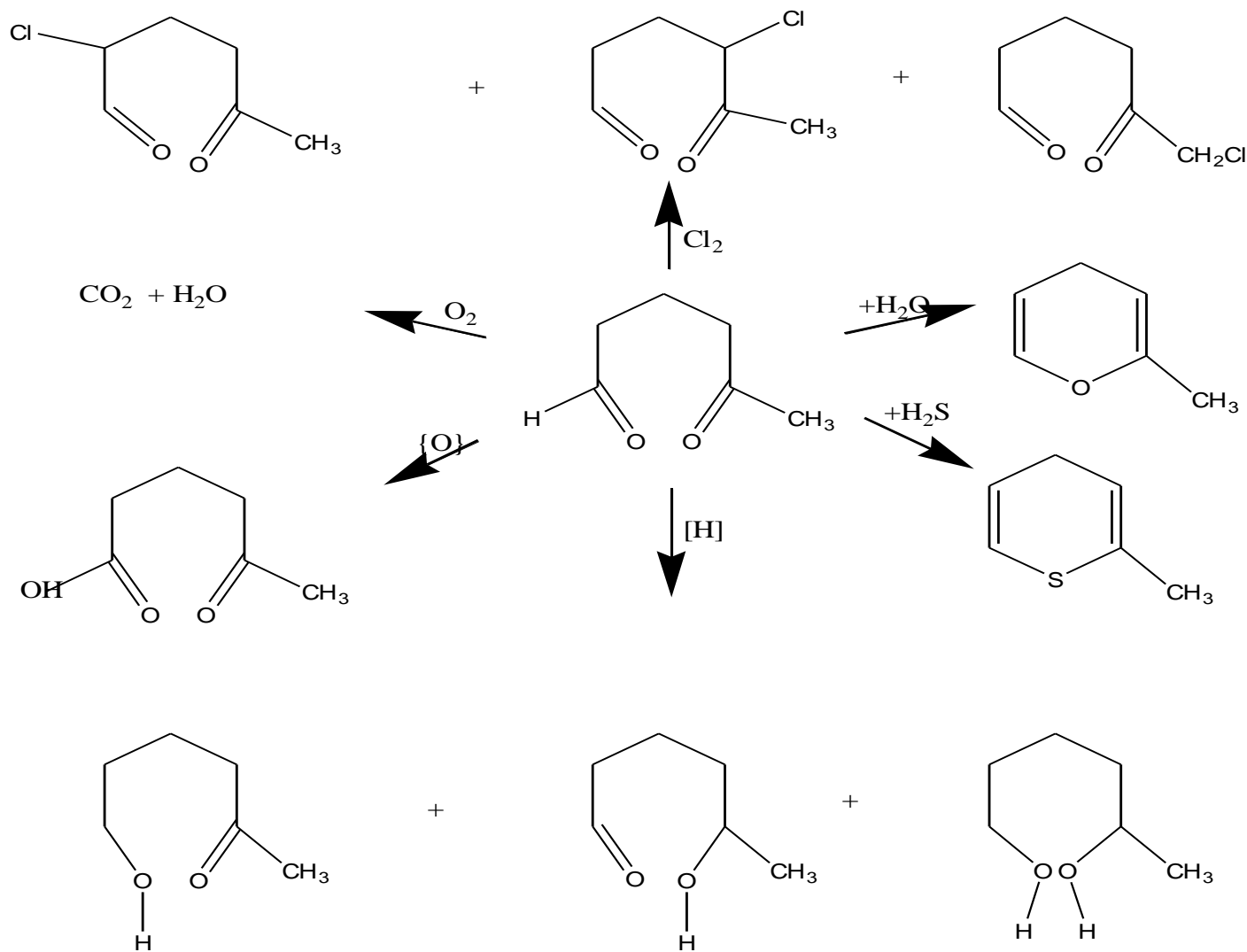
Гидролиз  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  идет полностью, так как по реакции образуются две кислоты

### Задача 11-3.

В присутствии катализатора идет полное гидрирование углеводорода  $\text{C}_n\text{H}_m + x\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$   $x \cdot 8,4 / (12n+m) = 3,36 / 22,4$ , где  $12n+m = M(\text{C}_n\text{H}_m)$  Варьируя  $x$ , получаем  $M=56$   $\text{C}_4\text{H}_8$  или  $M=112$   $\text{C}_8\text{H}_{16}$  При  $x \geq 2$  получаются соединения, имеющие в своем составе только 1 двойную связь. Таким образом химический смысл имеет только формула  $\text{C}_4\text{H}_8$  Условию симметричности продукта окисления удовлетворяют цис- и транс-бутены-2

### Задача 11-4.

На схеме приведены реакции дикарбонильного соединения, основанные на свойствах отдельных функциональных групп: окисление альдегидной группы, восстановление альдегидной и/или кетонной группы, хлорирование  $\alpha$ -положение относительно альдегидной или кетонной группы: а также реакции горения и реакции замыкания гетероцикла – аналоги реакции, приведенной в условии задачи.



## 11 класс Регион 2001-2002 Краевая

### Задача 11-1.

При взаимодействии растворов дихлорида металла **M** и аммиака в зависимости от условий (концентрация растворов, соотношение реагентов и др.) могут образовываться различные продукты. Так, при действии избытка аммиака выпадает осадок плавкого белого преципитата. Если же количества дихлорида металла и аммиака сравнимы и реакция протекает в разбавленных растворах, получается неплавкий белый преципитат. Эти вещества содержат, соответственно 9.2 и 5.6% азота и 23.2 и 14.1% хлора.

1. Установите формулы преципитатов, если известно, что соединения не содержат кислород.
2. Напишите уравнения образования обоих веществ.
3. Предложите структуры этих веществ.
4. Какое из этих веществ может быть использовано в качестве удобрений?
5. Одна из солей металла **M** применяется в аналитической химии. Запишите уравнение реакции этой соли с аммиаком, объясняющее ее использование в аналитической химии.

### Задача 11-2.

Масса водорода, выделяющегося при взаимодействии раствора фосфорной кислоты с избытком металлического натрия, составляет 5% от массы исходного раствора фосфорной кислоты. Рассчитайте массовую долю фосфорной кислоты в исходном растворе.

### Задача 11-3.

На химическом заводе из-за нарушения герметичности одного аппарата в помещении цеха стали попадать пары брома. Отделом охраны труда был проделан анализ воздушной среды. Специальный сосуд заполнили 10 мл 0.001 М раствора мышьяковистой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и

пропустили 40 л воздуха. Бром прореагировал с мышьяковистой кислотой, а избыток ее был оттитрован 0.0005 М раствором иода, которого было израсходовано 18 мл.

1. Напишите уравнения проведенных при анализе реакций.
2. Вычислите концентрацию брома в 1 литре воздуха в цехе.
3. Предельно допустимая концентрация брома равна 0.002 мг/л. Можно ли продолжать работать в цехе после разгерметизации аппарата? Ответ поясните цифрами.

#### Задача 11-4.

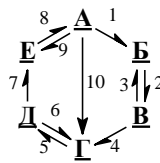
При количественной дегидратации смеси двух алифатических одноатомных спиртов выделилось 14.4 г воды и образовалось 52.8 г эквимольной смеси четырех органических соединений.

1. Установите строение исходных соединений.
2. Ответ поясните уравнениями протекающих реакций и соответствующими расчетами.

#### Задача 11-5.

Ниже представлена схема превращения соединения **A**, формулу  $C_7H_5N$ . Известно, что брутто-формула

- |                           |                                   |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 1. $H_2/Pt$               | 2. $HNO_2$                        |
| 3. $NH_3$ (под давлением) | 4. $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$        |
| 5. $PCl_5$                | 6. $H_2O$                         |
| 7. $NH_3$                 | 8. $P_2O_5$ или $H_2SO_4$ (конц.) |
| 9. $HCl$ (разб.)          | 10. $NaOH$ (разб.)                |



имеющего брутто-формулу соединения **G** –  $C_7H_6O_2$ .

Дайте названия соединений **A-E**.

Напишите уравнения всех реакций.

Предложите метод синтеза **A**, исходя из бензола.

#### Задача 11-6.

В замкнутый сосуд ввели 100 г ацетона и нагрели до  $510^\circ C$ . При этой температуре ацетон распадается по реакции первого порядка:  $CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + CO + H_2$ .

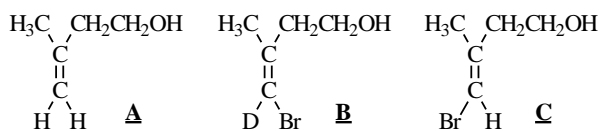
За 12.5 мин поглотилось 83.6 кДж теплоты.

1. Определите тепловой эффект реакции разложения ацетона (в кДж/моль).
2. Определите, какая часть ацетона разложилась за 12.5 мин.
3. Рассчитайте период полураспада и константу скорости разложения ацетона.
4. Сколько теплоты поглотится за 50 мин?

Теплоты образования веществ (при температуре реакции)  $CH_3COCH_3$ ,  $C_2H_4$  и  $CO$ : 235.6, -40.7 и 110.8 кДж/моль соответственно.

#### Задача 11-7.

Один из двух метиленовых протонов при двойной связи в непредельном спирте **A** был замещен дейтерием с образованием соединения **D**. Бромирование и последующее дегидробромирование дают дейтерированный олефин **B** и недейтерированный олефин **C**:



1. Напишите структурную формулу соединения **D** (с указанием конфигурации) на основании приведенных продуктов реакций бромирования и дегидробромирования. Ответ поясните уравнениями реакций.
2. Объясните, почему для выбранного Вами монодейтерированного соединения **D** образуются только соединения **B** и **C**.

Решения:

#### Задача 11-1.

1. *Преципитат* – это транслитерация английского слова *precipitate* – осадок, выпавшая (выделившаяся) фаза. В данном случае этот термин ничего общего не имеет с *преципитатом* –



фосфорным удобрением и минеральной подкормкой для сельскохозяйственных животных (техническое название дигидрата гидрофосфата кальция  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Расчет показывает, что соотношение азота и хлора в обоих соединениях одинаковы:  $\text{N} : \text{Cl} = (9.2/14) : (23.2/35.5) = (5.6/14) : (14.1/35.5) = 1:1$ .

Кроме металла, азота и хлора оба вещества могут содержать водород, но по сравнению с остальными элементами вклад водорода в их молекулярную массу незначителен. В первом приближении проведем расчет без учета водорода, т.е. посчитаем, что  $\omega(\text{H}) \approx 0$ . Предложив для осадков общую формулу  $\text{M}_a(\text{NCl})_b$ , получим:  $\text{M} : \text{N} = a : b = \omega(\text{M})/\text{A}(\text{M}) : \omega(\text{N})/\text{A}(\text{N})$ .

Отсюда,  $\text{A}(\text{M}) = (\omega(\text{M})/\omega(\text{N})) \cdot \text{A}(\text{N}) \cdot b/a$ .

а) Плавкий белый преципитат:  $\text{A}(\text{M}) \approx [(100-9.2-23.2)/9.2] \cdot 14 \cdot b/a \approx 103 \cdot b/a$

б) Неплавкий белый преципитат:  $\text{A}(\text{M}) \approx [(100-5.6-14.1)/5.6] \cdot 14 \cdot b/a \approx 201 \cdot b/a$

Простой перебор возможных значений  $a$  и  $b$  позволяет сделать однозначный вывод:  $a = 1$ , металл  $\text{M}$  – ртуть. Тогда формулы преципитатов:

а)  $b = 2$ :  $\text{HgN}_2\text{Cl}_2\text{H}_x$  –  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  – аммиакат хлорида ртути(II). (2·2 = 4 балла)

б)  $b = 1$ :  $\text{HgNC}_1\text{H}_y$  –  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  – амидное производное монохлорида ртути(II).

2.  $\text{HgCl}_2$  (p-p) +  $2\text{NH}_3$  (p-p) →  $\text{Hg}(\text{XH}_3)_2\text{Cl}_2$  (т) (1 балл)

$\text{HgCl}_2$  (p-p) +  $2\text{XH}_3$  (p-p) →  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  (т) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (p-p) (1 балл)

3. Соединение  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  содержит катионы  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  и анионы  $\text{Cl}^-$ . В  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  имеются бесконечные цепи  $\dots\text{-Hg-NH}_2^+-\text{Hg-NH}_2^+-\text{Hg-NH}_2^+-\dots$  (2х1 = 2 балла)



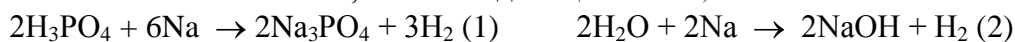
4. Соединения ртути очень ядовиты, поэтому ни одно из этих веществ не может быть использовано в качестве удобрений. (1 балл)

5. В аналитической химии используется реактив Несслера для открытия аммиака:



### Задача 11-2.

При добавлении избытка металлического натрия к раствору фосфорной кислоты реакция будет протекать как с самой кислотой, так и с водой: (2х2 = 4 балла)



Если массовую долю кислоты принять за  $x\%$ , а массу выделившегося водорода за  $y$  г, то масса раствора кислоты будет равна  $100 \cdot y/5 = 20y$  г. Этот раствор будет содержать  $0.2xy$  г  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $(20y - 0.2xy)$  г воды. Водорода должно выделиться: по реакции (1) -  $(0.2xy \cdot 6)/(98 \cdot 2)$  г, по реакции (2) -  $(20y - 0.2xy)/18$  г. Из уравнения  $(0.2xy \cdot 6)/(98 \cdot 2) + (20y - 0.2xy)/18 = y$  следует:  $x = 22\%$ . (За расчет: 6 баллов)

### Задача 11-3.

1.  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HBr}$



2. Концентрация раствора  $C$  (моль/л) может быть определена из формулы:  $C = v/V$ , если объем выражен в литрах, или  $C = v \cdot 1000/V$ , если объем выражен в миллилитрах. Количество йода, пошедшего на титрование:

$$v(\text{I}_2) = C \cdot V/1000 = 0.0005 \cdot 18/1000 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Общее количество мышьяковистой кислоты в рабочем растворе, пошедшее на взаимодействие с бромом и йодом:  $v(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.001 \cdot 10/1000 = 10^{-5}$  моль.

Так как мышьяковистая кислота реагирует с галогенами в эквимольном соотношении, то  $v(\text{Br}_2) = v(\text{H}_3\text{AsO}_3) - v(\text{I}_2) = 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-6} = 10^{-6}$  моль.

$$m(\text{Br}_2) = 10^{-6} \cdot 160 = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ г} = 0.16 \text{ мг.}$$

Концентрация брома в воздухе цеха:

$$10^{-6}/40 = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л, } 0.16/40 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л.} \quad (5 \text{ баллов})$$

3. Концентрация брома в цехе вдвое превышает предельно допустимую величину ( $2 \cdot 10^{-3}$  мг/л), поэтому необходимо категорически запретить продолжать работать в цехе. (1 балл)

### Задача 11-4.

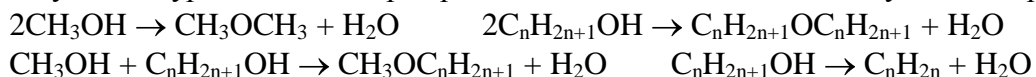
Дегидратация спиртов протекает как межмолекулярно с образованием простых эфиров, так и внутримолекулярно с образованием непредельных соединений. Два спирта могут образовать три простых эфира (два симметричных и один несимметричный) и два олефина (в том случае, если

спирты первичные либо имеют симметричное строение). Если спирты вторичные или третичные, и их молекулы несимметричные, то при внутримолекулярной дегидратации каждого могут образоваться два олефина. Т.е. при дегидратации смеси двух спиртов, способных к внутримолекулярной дегидратации, может образоваться смесь, включающая в свой состав пять – семь соединений. Поскольку образовалось только четыре соединения, можно предположить, что один из спиртов не способен к внутримолекулярной дегидратации.

Таким спиртом простейшего строения является метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ . (2 балла)

Примечание: Образование олефинов или простых эфиров может быть затруднено из-за стерических эффектов в случае разветвленных спиртов. Кроме того, внутримолекулярная дегидратация невозможна в том случае, если все атомы углерода, находящиеся в  $\alpha$ -положении относительно спиртовой группы, являются четвертичными. Однако в этом случае молекулярные массы спиртов (или одного спирта) должны быть гораздо больше и при соотношении количеств продуктов реакции, указанных в условии, задача не будет иметь ответа.

При этом условии уравнения четырех реакций должны выглядеть следующим образом:



(За уравнения реакций:  $4 \times 1 = 4$  балла)

$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 14.4/18 = 0.8$  моль.  $\Rightarrow \nu(\text{органических продуктов}) = 0.8$  моль.

Поскольку все органические соединения образовались в равных мольных соотношениях, то количество каждого из органических продуктов 0.2 моль.

Метанол участвует в двух реакциях.  $\Rightarrow \nu(\text{CH}_3\text{OH}) = 2 \cdot 0.2 + 0.2 = 0.6$  моль.

Второй спирт участвует в трех реакциях  $\Rightarrow$

$\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 0.2 + 2 \cdot 0.2 + 0.2 = 0.8$  моль.

Масса исходных спиртов была равна:  $m(\text{спиртов}) = 14.4 + 52.8 = 67.2$  г.

$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.6 \cdot 32 = 19.2$  г.  $m(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 67.2 - 19.2 = 48$  г.

Тогда  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 48/0.8 = 60$  г/моль.  $\Rightarrow n = 3$ .

Т.е. формула второго спирта  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . (3 балла)

Этой формуле и условию задачи удовлетворяют два соединения – пропиловый спирт (пропанол)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и изопропиловый спирт (изопропанол)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ . (За указание изомеров: 1 балл)

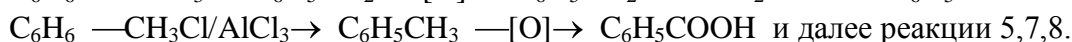
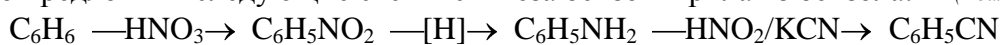
### Задача 11-5.

Очевидно, что соединения **A–E** содержат бензольный цикл, поэтому **A** – бензонитрил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , **B** – бензиламин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , **B** – бензиловый спирт  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ , **Г** – бензойная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , **Д** – хлорангидрид бензойной кислоты (бензоилхлорид)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , **Е** – амид бензойной кислоты (бензамид)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ .

(6 соединений  $\times$  0.5 балла = 3 балла)

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (через диазопроизводное)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + 2[\text{O}] \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HCl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + 2\text{HPO}_3$  (в качестве продукта можно написать  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NH}_3$  (в качестве продукта можно написать натриевую соль кислоты) (10 реакций  $\times$  0.5 балла = 5 баллов)

Можно предложить следующие схемы синтеза бензонитрила из бензола: (2 балла)



$[\text{H}]$  и  $[\text{O}]$  – восстановитель и окислитель, соответственно.

Возможны и другие способы, например, полная дегидратация бензоата аммония и др.

### Задача 11-6.

1)  $Q = -\Delta H$ , т.е.  $Q > 0$  соответствует экзотермической реакции.

Водород – простое вещество, поэтому теплота его образования равна нулю.

$$Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_4) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = -40.7 + 110.8 - 235.6 = -165.5 \text{ кДж/моль.} \quad (2 \text{ балла})$$

2) За 12.5 мин разложится  $83.6/165.5 = 0.505$  моль, или  $0.505 \cdot 58 = 29.3$  г, т.е. 29.3% от исходного количества. (2 балла)

3) Кинетика реакций первого порядка описывается уравнением:  $m(t) = m(0) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T_{1/2}}$ , где  $T_{1/2}$  –

период полураспада. В этой формуле  $m(0)=100$  г,  $m(t)=100-29.3=70.7$  г,  $t=12.5$  мин. Легко убедиться, что  $0.707 = (1/2)^{1/2}$ . Поэтому  $t/T_{1/2} = 1/2 \Rightarrow T_{1/2} = 12.5 \cdot 2 = 25$  мин. (2 балла)

$$\text{Константа скорости: } \ln 2 / T_{1/2} = 0.693 / 25 = 2.77 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}. \quad (2 \text{ балла})$$

4) 50 мин – это 2 периода полураспада. За это время разложится  $1/2 + 1/2 \cdot 1/2 = 3/4$  от исходного количества, т.е. 75 г. Количество поглощенной теплоты:

$$Q = (75/58) \cdot 165.5 = 214.0 \text{ кДж.} \quad (2 \text{ балла})$$

### Задача 11-7.

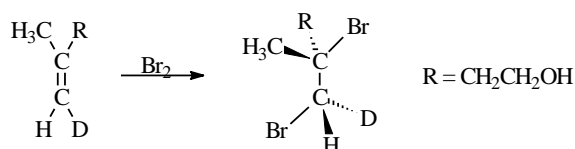
На первой стадии проходит присоединение брома:



На второй стадии – элиминирование бромистого водорода:

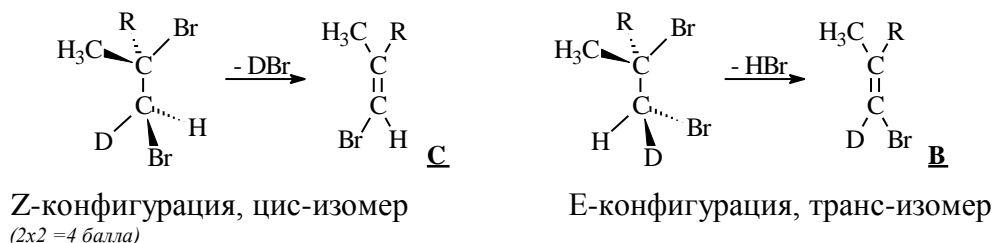


Указанные продукты **В** и **С** образуются только в том случае, если аддукт **Д** имел Z-конфигурацию, а при бромировании проходит транс-присоединение брома:



(3 балла)

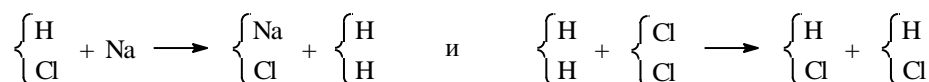
Элиминирование бромистого водорода протекает по бимолекулярному механизму  $E_2$ , который требует транс-расположения H и Br или D и Br, соответственно:



## 11 класс Регион 2000-2001

### Задача 11-1.

В середине прошлого века в органической химии господствовала теория типов, согласно которой превращения органических соединений описывались подобно реакциям простейших неорганических веществ –  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ . Так, образование водорода из хлороводорода (тип  $\text{HCl}$ ) и натрия и его реакцию с хлором (образование  $\text{HCl}$ ) в соответствии с требованиями теории типов можно записать следующим образом:



Углеводороды относили к типу водорода, т.к. они могли быть получены подобно водороду из алкилхлоридов (тип  $\text{RCl}$ ) и в реакции с хлором образовывали  $\text{HCl}$ .

1. В соответствии с теорией типов для этана можно написать две типические формулы.

Напишите уравнения получения этана и его реакции с хлором в формулах теории типов.

2. Одна из “типических формул” этана позволяет предположить возможность второго (гипотетического) направления реакции этана с хлором, при котором  $\text{HCl}$  выделяться не будет.

Напишите уравнение такого гипотетического превращения этана.

3. Возможность протекания химического процесса определяется законами термодинамики. Так, в частности, обычно “самопроизвольно” протекают (почти необратимо) эндотермические реакции. Вычислите тепловые эффекты реакции этана с хлором по обычному и гипотетическому уравнениям. Энергии разрыва связей (энтальпия  $\Delta H = -Q$  в кДж/моль) приведены в таблице:

Cl-Cl	H-Cl	C-H	C-C	C-Cl
242	436	410	339	326

4. Объясните, почему из двух рассматриваемых в п.3 процессов реализуется только один.

### Задача 11-2.

При прокаливании гидроксида A неизвестного металла Э в вакууме был получен твердый бинарный остаток Б (содержит 27.6% кислорода по массе) и газовая смесь с плотностью по водороду 6.3.

Рассчитайте состав газовой смеси в объемных и массовых процентах.

Определите формулы A и Б. Ответ подтвердите расчетом.

Напишите уравнение протекающей реакции.

### Задача 11-3.

Органическую кислоту массой 198 мг прокалили в присутствии избытка щелочи. При этом выделилось 33.6 мл газа. Сухой остаток после прокалывания обработали избытком соляной кислоты. Объем газа, выделившегося при этом, составил 67.2 мл.

Дайте название кислоты, если известно, что все измерения объемов проводились после приведения газов к нормальным условиям, а исходная кислота может находиться в виде двух оптических изомеров.

### Задача 11-4.

Напишите структурные формулы четырех возможных изомеров  $C_2H_5NO_2$ . Выберите из этих веществ три любые и напишите уравнения реакций, позволяющих однозначно различить выбранные вами вещества.

### Задача 11-5.

В 1928 г. английскому ученому Руффу удалось получить вещество A – бесцветный газ, сжижающийся при сильном охлаждении в прозрачную, легко подвижную жидкость. Соединение A реагирует с водородом со вспышкой, а с водяным паром – только при поджигании искровым разрядом. Одним из продуктов обеих реакций является газообразное при стандартных условиях вещество C, которое легко ассоциирует в жидком состоянии. Плотность его мономера по гелию равна пяти. Продуктом реакции газа A с водяным паром, кроме C, является смесь газов D и E, причем молярное соотношение продуктов C:D:E = 6:1:1. Эквимольная смесь газов D и E при охлаждении превращается в синюю жидкость G, застывающую в бледно-голубую массу.

1) Установите формулы веществ A, C, D, E, G если известно, что вещества D, E, G – оксиды одного элемента X.

2) Напишите уравнения реакций всех описанных в задаче превращений.

3) Как будут вести себя вещества D и E на воздухе? Приведите уравнения соответствующих реакций.

4) Приведите формулы еще двух соединений, которые имеют такой же качественный состав, как и A.

### Задача 11-6.

На химическом кружке школьникам было дано задание получить метил-п-толилкетон. При обсуждении члены кружка предложили следующие четыре варианта синтеза:

1) взаимодействие ацетофенона с хлористым метилом;

2) взаимодействие толуола с ацетилхлоридом;

3) окисление 1-(п-толил)этанола подкисленным раствором перманганата калия;

4) действие порошкообразного цинка на смесь иодистого метила и хлорангидрида п-толуиловой кислоты.

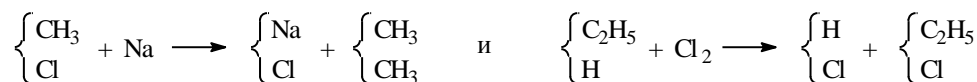
Какой из этих путей действительно приведет в требуемому продукту? Уточните условия, необходимые для реализации этого процесса.

Напишите схемы реакций, преимущественно протекающих в остальных трех случаях.

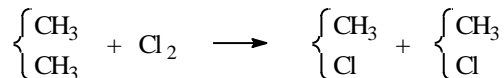
## 11 класс

### Задача 11-1.

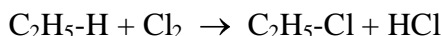
1. Реакция образования этана и его реакция с хлором в соответствии с теорией типов имеют следующий вид: (2 балла)



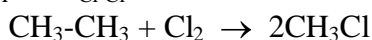
2. Можно “предвидеть” следующую гипотетическую реакцию: (1 балл)



3. Поскольку энергия процесса зависит от энергии образования исходных и конечных веществ, а не от пути, по которому процесс развивается, для расчета процесс можно представить как разрыв связи в исходных веществах и рекомбинацию возникающих частиц с образованием конечных продуктов



$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{HCl}} + \Delta H_{\text{C-Cl}} - \Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{Cl-Cl}} = -436 - 326 + 410 + 242 = -110 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_2 = 2\Delta H_{\text{C-Cl}} - \Delta H_{\text{C-C}} - \Delta H_{\text{Cl-Cl}} = -2 \cdot 326 + 339 + 242 = -71 \text{ кДж/моль}$$

(за термохимические расчеты по двум уравнениям (по 2 балла) - 4 балла)

4. Обе реакции экзотермичны, хотя замещение протекает с большим тепловым эффектом, чем расщепление. Обе реакции термодинамически возможны, однако атака атомов Cl (свободнорадикальный механизм действия хлора) по доступным орбиталиям связей C-H протекает значительно легче, чем по труднодоступным для атаки  $\sigma$ -связям C-C (кинетический фактор). (за объяснение преимущественного протекания обычного хлорирования по энергетическим и пространственным факторам - 3 балла)

### Задача 11-2.

Средняя молекулярная масса газовой смеси  $M_{\text{ср}} = 6.3 \cdot 2 = 12.6$ , что меньше молекулярной массы воды, выделяющейся при разложении гидроксида. Следовательно, газовая смесь, помимо паров воды, должна содержать водород, который может выделяться при окислении парами воды оксидов металлов в низших степенях окисления (например, хром, железо, ванадий, марганец и т.д.). (2 балла)

Рассчитаем объемный состав смеси. Пусть объемная доля воды составляет  $\varphi$ , а объемная доля водорода –  $(1-\varphi)$ . Тогда  $18\varphi + 2(1-\varphi) = 12.6$ , откуда имеем:

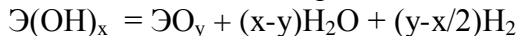
$$\varphi = 0.67 \text{ и } 1-\varphi = 0.33, \text{ т.е. в смеси } 67\% \text{ воды и } 33\% \text{ водорода по объему.}$$

Для того, чтобы повысить точность расчетов, вычисление массовой доли веществ в газовой смеси лучше вести не с использованием объемной доли, а с использованием мольного соотношения веществ:

$$v(\text{H}_2\text{O}):v(\text{H}_2) = 2:1 \Rightarrow \omega(\text{H}_2) = 1 \cdot 2 / (1 \cdot 2 + 2 \cdot 18) = 1/19 = 0.0526 = 5.26\%.$$

(за расчет объемных и массовых долей - 2 балла)

Для проведения дальнейших расчетов запишем уравнение протекающей реакции в общем виде:



Отсюда получаем:  $(x-y)/(y-x/2) = \varphi(\text{H}_2\text{O})/\varphi(\text{H}_2) = 0.67/0.33 = 2$

$$\text{То есть } y = 2x/3.$$

Используя содержание кислорода в оксиде, получаем:

$$16 \cdot (2x/3) / (16 \cdot (2x/3) + M_{\text{Э}}) = 0.276 \text{ Отсюда: } M_{\text{Э}} = 28x.$$

При  $x = 2$  получаем значение  $M_{\text{Э}} = 56$ , что соответствует железу. Другие целочисленные значения  $x$  не приводят к приемлемым результатам.

Итого, имеем: **A** -  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , **B** -  $\text{FeO}_{4/3}$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

(за установление формулы гидроксида и оксида металла с расчетом - 5 баллов)

Уравнение реакции:  $3\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  (1 балл)

### Задача 11-3.

При нагревании кислот и их солей в присутствии избытка щелочи проходит реакция

декарбоксилирования:  $\text{RCOOH} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{RH}\uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1 балл)



$$v(\text{RH}) = 33.6/22400 = 0.0015 \text{ моль} \quad v(\text{CO}_2) = 67.2/22400 = 0.003 \text{ моль}$$

Так как  $v(\text{CO}_2):v(\text{RH}) = 2:1$ , то исходная кислота является двухосновной, и ее формулу можно записать в виде  $\text{R}(\text{COOH})_2$ . *(2 балла)*

Молярная масса кислоты:  $M = 0.198/0.0015 = 132 \text{ г/моль}$ .

Молярная масса радикала:  $M(\text{R}) = 132 - 2M(\text{COOH}) = 132 - 2 \cdot 45 = 42 \text{ г/моль}$ . Такую массу может иметь только бирадикал  $\text{C}_3\text{H}_6$ . *(2 балла)*

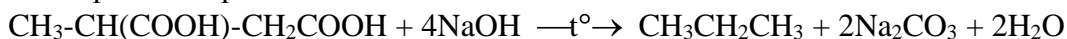
Формуле  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2$  может соответствовать четыре кислоты:

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{COOH})_2$  – этилпропандиовая (этилмалоновая),
- $\text{CH}_3\text{-C}(\text{COOH})_2\text{-CH}_3$  – диметилпропандиовая (диметилмалоновая),
- $\text{CH}_3\text{-C}^*(\text{H})(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{COOH}$  – метилбутандиовая (пировинная, метилинтарная),
- $\text{HOOCCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$  – пентандиовая (глутаровая).

*(за констатацию факта существования нескольких изомеров кислоты найденного состава - 2 балла)*

Только кислота **в** содержит асимметрический атом углерода (отмечен в формуле звездочкой) и поэтому может находиться в виде двух оптических изомеров. *(2 балла)*

Реакция декарбоксилирования для искомой кислоты:



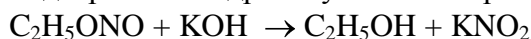
#### Задача 11-4.

Формулу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  имеют нитроэтан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , этилнитрит  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ , аминокислота (гликокол)  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ , а также оксим гликолевого альдегида  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{NOH}$ , N- и O-ацетилгидроксиламины  $\text{CH}_3\text{CONHOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONH}_2$  и др. *(по 1 баллу за соединение:  $4 \times 1 = 4$  балла)*

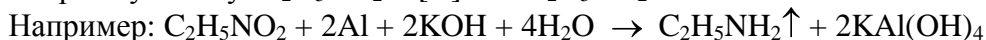
Наиболее рационально выбрать первые три вещества.

Гликокол - твердое вещество, хорошо растворяется в малорастворимую в воде медную соль:

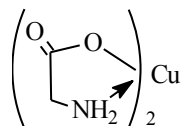
Этилнитрит мало растворим в воде, но при действии подвергается гидролизу с полным растворением



Нитроэтан может быть доказан, например, восстановлением до амина, который можно определить по характерному запаху:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + [\text{H}] \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \uparrow$



*(по 2 балла за обнаружение трех выбранных веществ с уравнениями реакций:  $3 \times 2 = 6$  балла)*



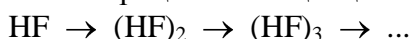
воде, легко образует

раствора щелочи  
продуктов реакции:

#### Задача 11-5.

1) По условию найдем молярную массу газа **С**:  $M_{\text{C}} = 5 \cdot M_{\text{H}_2} = 20 \text{ г/моль}$ . Таким газом при стандартных условиях может быть фтороводород ( $\text{HF}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 19^\circ\text{C}$  при 1 атм.).

Схема процесса ассоциации жидкого фтороводорода запишется в виде:

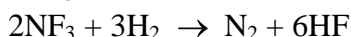
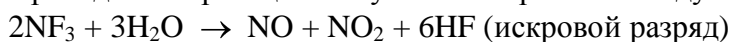


В силу того, что продуктом реакций **А** с водяным паром и с водородом является  $\text{HF}$ , можно утверждать, что соединение **А** содержит фтор. Гидролиз фторидов ( $\text{XF}_n$ ) может давать как оксиды, так и гидроксиды, но образование эквимольной смеси оксидов **С** и **Д** говорит о том, что оксид **Г** не устойчив и распадается на два других оксида, что возможно только в случае диспропорционирования. Судя по вышесказанному, наиболее вероятным элементом **Х** будет азот. Поэтому понятно, что **Д** – это  $\text{NO}$ , а **Е** – это  $\text{NO}_2$ . Их эквимольная смесь дает вещество **Г** –  $\text{N}_2\text{O}_3$  (синяя жидкость).

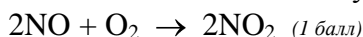
По соотношению **С**, **Д**, **Е** можно найти значение “n” в формуле фторида. Так как **С**:**Д**:**Е** = 6:1:1, а в свою очередь в сумме  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  соответствуют двум атомам азота, то соотношение атомов N:F в веществе **А** равно 1:3, т.е. **А** –  $\text{NF}_3$ .

*(по 1 баллу за становление формул веществ **А**, **С**, **Д**, **Е**, **Г**:  $5 \times 1 = 5$  баллов)*

2) Проведенные реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



3) Монооксид азота на воздухе моментально “буреет”, превращаясь в диоксид:



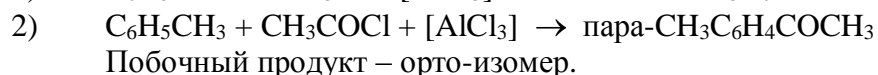
Соединение **Е** –  $\text{NO}_2$  находится частично в виде димера –  $\text{N}_2\text{O}_4$ , независимо от присутствия воздуха ( $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ).

4) Такой же качественный состав, как и  $\text{NF}_3$ , имеют, например, вещества:  $\text{N}_2\text{F}_2$  и  $\text{N}_2\text{F}_4$ .  
*установление формул веществ, имеющих качественный состав соединения А - 1 балл*

(за

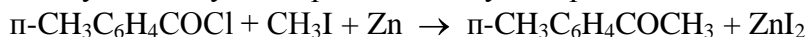
### Задача 11-6.

Оптимальным методом получения метил-п-толилкетона является путь 2.

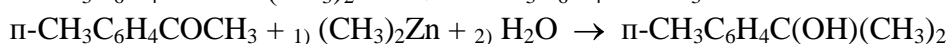
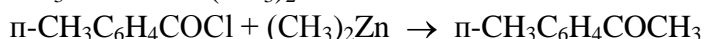
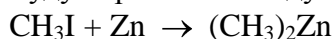


При наличии в смеси окислителя реакция не остановится на стадии образования п-метилацетофенона.

4) В этом случае следующая реакция не будет протекать:



Будут протекать следующие процессы:



Аналогичным путем (через присоединение цинкорганических соединений к двойной связи  $\text{C}=\text{O}$ ) А.М. Бутлеров впервые получил третичный спирт.

*(по 2 балла за схему синтеза:  $4 \times 2 = 8$  баллов)  
(за выбор оптимального пути - 2 балла)*

### Региональная олимпиада по химии 2003-2004 уч. г.

Институт химии и прикладной экологии Дальневосточного государственного университета  
Управление образования администрации Приморского края

Научно образовательный центр ДВГУ “Фундаментальные исследования морской биоты” проводят ежегодную заочную краевую олимпиаду по химии среди учащихся средних школ Приморского края. Участниками олимпиады могут стать учащиеся любых классов, подведение итогов ведется для каждого класса отдельно. Задачи, обязательные для решения в 9-ом кл. – 1-9 (решение остальных задач будет учитываться при равенстве баллов у нескольких участников).

По результатам заочной олимпиады победители и призеры награждаются дипломами, дающими преимущество при поступлении в ИХПЭ ДВГУ. Кроме того, три участника заочной олимпиады, показавшие лучшие результаты, получают персональные приглашения на очный тур краевой олимпиады, который состоится в январе 2004 г. (смена “Интеллект”).

Участникам заочной олимпиады по химии необходимо решить как можно больше задач из предложенных ниже и выслать их решение в обычной ученической тетради (но не на отдельных листах) **до 1 декабря** по адресу: **690950, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, ДВГУ, Химфак**. Пометка “**Олимпиада по химии**”. Если Вы не можете решить задачу полностью (особенно если задача включает в себя и органическую часть, а Вы – ученик всего лишь 9-ого класса и органическую химию еще не проходили), пишите решение хотя бы части задачи – любая здравая мысль в решении задачи оценивается баллами.

На обложке тетради необходимо написать **печатными буквами**: фамилию, имя и отчество (полностью); класс и номер школы; полный почтовый адрес, включая почтовый индекс; телефон домашний или контактный (если есть), включая код населенного пункта. Прочую информацию, которую вы хотите довести до нашего сведения, необходимо поместить на обороте обложки. Для облегчения работы жюри решение каждой задачи желательно начинать с новой страницы, задачи желательно решать в том порядке, в котором они

даны в задании (условия задач переписывать не надо). Если решение какой-либо задачи не приводится, то ее номер записывается в начале страницы, и ставится прочерк.

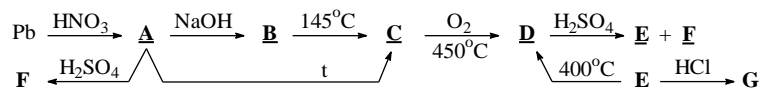
Большая просьба ко всем участникам: пишите в тетрадях с простыми (неламинарованными) обложками – именно на обложках при проверке выставляются ваши результаты.

Вариант правильного решения олимпиадных задач будет выслан только тем, кто пришлет вместе со своим решением олимпиады **подписанный конверт со своим адресом**.

Задания олимпиады, а после 1 декабря и решения всех олимпиадных задач будут доступны всем желающим на Web-странице НОЦ ДВГУ <http://marbio-www.dvgu.ru/olimp/>

1. При полном сгорании в замкнутом сосуде 6.8 г вещества, плотность которого по аммиаку равна 2, образовалась фосфорная кислота, которую полностью поглотили 32%-ным раствором гидроксида натрия объемом 37 мл ( $\rho=1.35$  г/мл). Установите формулу исходного вещества и назовите его.  
Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.
2. Элемент X образует три бинарных соединения с водородом, массовая доля элемента в которых 82.35%, 87.5% и 98.11%, соответственно.  
Назовите вещества, опишите пространственное строение молекул. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие кислотные свойства этих веществ. Какое из них является более сильной кислотой?
3. Почему добавление ацетата натрия замедляет выделение водорода при взаимодействии цинка с соляной кислотой? Почему металлический Mg интенсивно реагирует с горячей водой и очень медленно с холодной? Напишите все возможные объяснения этого явления. Почему добавление хлорида аммония к холодной воде с порошком магния способствует протеканию бурной реакции?
4. В одной капле крови около 250 млн. эритроцитов. Каждый эритроцит содержит приблизительно  $2.9 \cdot 10^{-8}$  мг гемоглобина. Молярная масса гемоглобина порядка 67000 г/моль. Каждая молекула гемоглобина содержит 4 атома железа. Сколько железа в капле крови? Потеря какого количества железа (с кровью) смертельна для среднего человека?
5. Молярные массы высших устойчивых оксидов элементов третьего и четвертого периодов равны.  
Считая атомные массы всех элементов целыми (исключение – хлор, атомная масса которого полуцелая), определите соотношение молярных масс низших оксидов этих элементов.
6. Навеска эквимольного сплава двух металлов массой 2.5 г полностью растворилась в воде объемом 100 мл. При этом выделилось 2.24 л водорода (н.у.).  
Определите концентрации веществ в полученном растворе (моль/л, масс. %), считая плотность этого раствора равной 1 г/мл.
7. Выдано шесть веществ: четыреххлористый углерод (4 мл), вода (4 мл), бензин (4 мл), соляная кислота (1 мл), бромистый этил (1 мл), ртуть (1 мл). Выданные вещества попарно смешали в пробирках. Результат смешивания представлен на рисунке.  
Определите, что находится в пробирках 1-3.
8. Через холодный раствор, содержащий хлорид кобальта, хлорид аммония, нитрат натрия и аммиак, пропускают сильный ток воздуха. Полученный темно-коричневый раствор выдерживают под тягой до испарения большей части жидкости. Выпавшие при этом желто-бурые кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают на воздухе. Определите состав и строение продукта, напишите уравнение реакции его образования в ходе синтеза, если известно, что данное соединение кристаллизуется без молекул воды, а содержания водорода и кислорода в нем отличаются в 16 раз, ионы натрия и хлора количественно остаются в водном растворе.
9. Расшифруйте приведенную схему превращений, учитывая что все соединения **A-G** содержат свинец.





Дайте объяснение, почему соединение **G** образуется при взаимодействии с соляной кислотой не только вещества **E**, но и веществ **C** и **D** (напишите реакции). Объясните, почему сульфат **F**, практически нерастворимый в воде и в разбавленной соляной кислоте, достаточно хорошо растворяется в концентрированной соляной кислоте.

Реакции, представленные ниже, показывают возможность синтеза соединения **H**, получаемого в промышленности еще совсем недавно в огромных количествах.



Назовите области применения **H**. Почему его производство в настоящее время стало не столь масштабным, как ранее?

10. На полке в химической лаборатории стояла склянка с полустертой надписью. Единственное, что можно понять из этой надписи, составляло: "...овая кислота". Для установления состава кислоты был проведен ряд экспериментов. Для полной нейтрализации раствора, содержащего 0.36 г этой кислоты, понадобилось 50 мл децимолярного раствора гидроксида натрия. Прибавление к раствору такой же навески кислоты бромной воды ( $V=64$  мл,  $\omega=1\%$ ,  $\rho \sim 1$  г/мл) сопровождалось практически мгновенным обесцвечиванием бромной воды. Восстановите надпись на склянке.
11. В отдельной маленькой колбочке Большой Химической лаборатории жил-был Старший Гомолог ряда Толуолов. Его длинная алькильная борода имела много завитков-разветвлений и была такой же длинной как у декана и тридекана вместе взятых. Ровно посередине находился особенно счастливый длинный завиток с раздвоенным кончиком (Гомолог был воспитан в европейской традиции и почитал особенно счастливым число семь). Остальные шесть завитков были расположены на равном расстоянии друг от друга по всей длине бороды. Первый, начиная от подбородка, был взбит и начесан в честь самого пузатого БУТыля из погребов Старшего Гомолога, второй напоминал о том, как ИЗОбретательно ПРОПИЛ тот бутыль Старший Гомолог, третий был аМил, как младший внучок Старшего Гомолога, ребенок совершенно нормальный. Остальные три завитка равномерно уменьшали свою длину на единицу, так чтобы последний был самым коротким из алкильных завитков.

Какое имя значится в Женевском паспорте Старшего Гомолога? Какие места

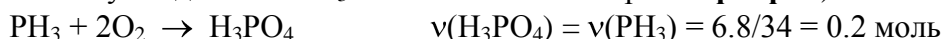
Решения :

### Задача 1.

Вещество, при сгорании которого, образуется фосфорная кислота – это один из фосфинов.

Фосфины – это водородные соединения фосфора общей формулы  $\text{P}_n\text{H}_m$ .

По условию задачи молярная масса этого фосфина –  $17 \cdot 2 = 34$  г/моль. Этому соответствует простейший фосфин –  $\text{PH}_3$  – **монофосфин** (обычно в названии опускается частица “моно”, поэтому соединение  $\text{PH}_3$  обычно называют просто **фосфин**).



Масса исходного раствора щелочи:  $m_0(\text{p-ра}) = V \cdot \rho = 37 \cdot 1.35 = 49.95 \approx 50$  г.

Содержание щелочи в этом растворе:

$$m(\text{NaOH}) = m_0(\text{p-ра}) \cdot \omega = 50 \cdot 0.32 = 16 \text{ г}, \quad \nu(\text{NaOH}) = m/M = 16/40 = 0.4 \text{ моль}.$$

Так как соотношение  $\nu(\text{NaOH}) : \nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2 : 1$ , то при взаимодействии этих веществ получается



$$\nu(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.2 \text{ моль}, \quad m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.2 \cdot 142 = 28.4 \text{ г}.$$

Масса полученного раствора:  $m'(\text{p-ра}) = m_0(\text{p-ра}) + m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 50 + 0.2 \cdot 98 = 69.6$  г.

Массовая доля соли в растворе:  $\omega(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 28.4/69.6 = 0.408$  (40.8%).

### Задача 2.

Элемент X может быть найден либо через формулу для определения содержания элемента в его соединениях (метод а), либо через закон эквивалентов (метод б).

а) Формула водородного соединения (гидрида)  $\text{X}_n\text{H}_m$ . Содержание X в этом гидриде:

$\omega(\text{X}) = n \cdot A(\text{X}) / (n \cdot A(\text{X}) + m)$  или проще:  $\omega = n \cdot A / (n \cdot A + m)$ , где  $A(\text{X}) \equiv A$  – атомная масса. В результате получаем:  $A = \omega \cdot m / (n \cdot (1 - \omega))$

$$A_1 = 0.8235 / (1 - 0.8235) \cdot m / n = 4.67 \cdot m / n \quad A_2 = 0.875 / (1 - 0.875) \cdot m / n = 7 \cdot m / n$$

$$A_3 = 0.9811/(1-0.9811) \cdot m/n = 51.91 \cdot m/n$$

Первые две вычисленные атомные массы имеют смысл при малых  $n$  и  $m$ :

$$A_1 \Rightarrow m = 3, n = 1 \Rightarrow A(X) = 14 \text{ г/моль}, X \equiv N \text{ (азот)} \Leftarrow m = 2, n = 1 \Leftarrow A_2$$

б) Согласно закону эквивалентов массы элементов в бинарном соединении пропорциональны их эквивалентным массам:  $m(X)/\mathcal{E}_M(X) = m(H)/\mathcal{E}_M(H)$ . Учитывая пропорциональность массы элемента в соединении и его массовой доли, получим:  $\omega(X)/\mathcal{E}_M(X) = \omega(H)/\mathcal{E}_M(H)$ . Тогда,  $\mathcal{E}_M(X) = \mathcal{E}_M(H) \cdot \omega(X)/\omega(H)$ .

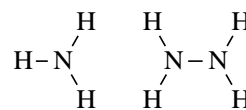
$$\mathcal{E}_{M1} = 1 \cdot 0.8235/(1-0.8235) = 4.67 \quad \mathcal{E}_{M2} = 1 \cdot 0.875/(1-0.875) = 7$$

Для относительно простых соединений эквивалентная масса элемента – это его атомная масса, деленная на валентность:  $\mathcal{E}_M = A/n$ .

Для полученных эквивалентных масс смысл имеет только  $A = 14$ , т.е.  $X$  – азот.

Тогда, первые два соединения – это аммиак  $NH_3$  и гидразин  $N_2H_4$ , соответственно (простейшая формула для второго соединения  $NH_2$  не формуле из-за нарушения правил валентности

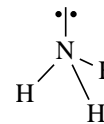
Структурные формулы указанных веществ:



соответствует истинной формуле (атомов).

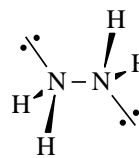
В этих соединениях азот трехвалентен. Учитывая электронную конфигурацию азота  $2s^2 2p^3$ , его гибридизация в этих соединениях –  $sp^3$ . Тогда, валентные углы в этих соединениях должны быть близки к тетраэдрическим ( $\sim 109^\circ$ ).

Из-за неполной эквивалентности четырех направлений (облаков) атом азота в аммиаке находится в центре в центре тригональной призмы, в которой валентный угол  $H-N-H$   $109^\circ$  (истинный валентный угол в аммиаке равен  $107.2^\circ$ ).



(четыре гибридных искаженного тетраэдра –  $N-H$  несколько меньше

В молекуле гидразина каждый атом азота находится в тетраэдра. Взаимное отталкивание атомов водорода, атомам азота, друг от друга, и отталкивание неподеленных что более устойчивой должна быть “анти”-конфигурация:



центре искаженного принадлежащих разным пар приводит к тому,

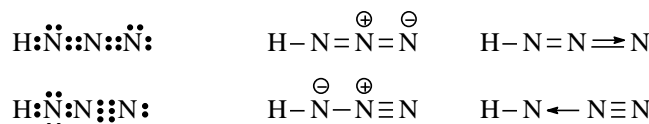
К большому сожалению, в задании олимпиады были

данные по содержанию азота, для которых невозможно привести химически обоснованной формулы вещества.

Третье бинарное соединение азота с водородом – это азидоводородная кислота:  $HN_3$  (содержание азота – 97.67%). Для азидоводородной кислоты могут быть представлены два варианта образования связей (сплошная стрелка – принудительное спаривание электронов атома азота, штрихованная линия – образование “обычной” ковалентной связи, штрихованная стрелка – образование дативной связи).



Соответственно данному соединению могут соответствовать две электронные, а, следовательно, и две структурные формулы:



Гибридизация атомов азота в этих структурах различается и составляет:  $sp^2$ ,  $sp^1$  и  $sp^2$  для первой структуры,  $sp^3$ ,  $sp^1$  и  $sp^1$  – для второй. Очевидно, что в природе реализуется некая промежуточная структура, в которой нет двухцентровых одинарных, двойных и тройных связей азот-азот, а присутствует трехцентровая сопряженная связь с  $H-N \cdots N \equiv N$  полуцелой кратностью: атомами азота.

Эта молекула плоская с линейно расположенными Валентный угол  $H-N-N$  должен быть промежуточным между  $109^\circ$  ( $sp^3$ -гибридизация) и  $120^\circ$  ( $sp^2$ -гибридизация).

Из приведенных водородных соединений наиболее сильными кислотными свойствами обладает азидоводородная кислота. Это кислота в обычном понимании этого слова, то есть  $HN_3$  диссоциирует в водном растворе с образованием ионов  $H^+$ , взаимодействует с основаниями и

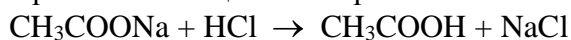
основными оксидами, с активными металлами, с солями более слабых кислот. Например,  
 $\text{HN}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Аммиак и гидразин могут проявлять свои кислотные свойства только по отношению к активным металлам (но не в растворе, а в “чистом” виде).

Например,  $\text{NH}_3 + \text{Na} \rightarrow \text{NaNH}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$

### Задача 3.

1. Прибавление ацетата натрия к соляной кислоте приводит к обменной реакции:



При этом образуется более слабая кислота (кислота, имеющая меньшую степень диссоциации в растворе). Следовательно, концентрация ионов водорода в растворе падает и соответственно уменьшается скорость выделения водорода (скорость растворения металла в кислоте).

2. Увеличение скорости взаимодействия магния с водой при нагревании может быть объяснено несколькими причинами:

- Увеличение температуры приводит к увеличению скорости протекания практически любой реакции.

- При увеличении температуры увеличивается константа, а, следовательно, и степень диссоциации воды ( $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ). Следовательно, в растворе возрастает концентрация протонов, в результате чего возрастает скорость реакции окисления металла.

- На поверхности магния в воде образуется слой малорастворимого гидроксида.

Увеличение температуры приводит к увеличению растворимости этого гидроксида, а, следовательно, и доступности поверхности металла.

3. Хлорид аммония гидролизует в водном растворе с образованием кислого раствора:



Скорость растворения металла в кислом растворе, очевидно, больше, чем в нейтральном (воде).

### Задача 4.

Самое главное в этой задаче, это то, что в ней требовалось не провести точные расчеты, а **оценить** ответ, т.е. дать либо “вилку” в полученном результате, либо указать минимальное значение рассчитываемой величины с указанием критериев выбора исходных допущений, дающих этот минимальный результат.

Единственная величина в задаче, которая может быть рассчитана точно – это количество железа в одной капле:

$$m(\text{гемоглобина}) = 250 \cdot 10^6 \cdot 2.9 \cdot 10^{-8} = 7.25 \text{ мг} = 7.25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{в капле}} = 7.25 \cdot 10^{-3} \cdot 4.56 / 67000 = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Размер капли крови можно оценить по-разному. Обычно в титриметрии считается, что в 1 мл разбавленного водного раствора содержится 20-25 капель. Вязкость крови выше, чем воды, поэтому размер капли крови должен быть больше. Более того, размер капли крови человека должен зависеть от его возраста, состояния здоровья и многих других факторов, в том числе диаметра трубки или капельницы, через которую происходит истечение крови. Но все эти вопросы явно находятся за пределами задачи в **химической** олимпиаде. С нашей точки зрения, выбор размера капли может варьировать в очень широких пределах, но в решении обязательно должен быть указан критерий выбора того или иного значения.

Общепринято “смертельной” считается кровопотеря 40-50% общего объема крови (в среднем 2-3 л). Потеря крови более 20-25% называется угрожающей жизни. При решении можно употребить другие значения, но обязательно обосновав свой выбор.

В дальнейших расчетах для простоты примем объем капли за 0.1 мл и объем смертельной кровопотери – 2 л.

Число капель:  $n = 2000 / 0.1 = 2 \cdot 10^4$ . Масса железа:  $m(\text{Fe}) = 2 \cdot 10^4 \cdot 2.4 \cdot 10^{-5} = 0.48 \text{ г.}$

### Задача 5.

Решение этой задачи основано на переборе, который дает две пары оксидов:  $\text{SO}_3 - \text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3 - \text{CuO}$  ( $M = 80 \text{ г/моль}$ ). Значит искомые элементы это: S – Ti, S – Cu.

Низшие устойчивые оксиды этих элементов  $\text{SO}_2$  (64 г/моль),  $\text{TiO}$  (64 г/моль),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (144 г/моль), соответственно.

Тогда, соотношение молярных масс этих оксидов для пары элементов  $\text{S} - \text{Ti}$  равно 1, для пары  $\text{S} - \text{Cu}$  равно 0.44 или 2.25 в зависимости от того, массу какого вещества поставить в числитель при расчетах, а какого в знаменатель.

Примечание: Записанные в решении высший и низший оксиды серы  $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2$  вполне обоснованы в пределах школьной программы. Только эти два оксида являются устойчивыми. Но существуют и другие оксиды серы.

Так, низшим оксидом серы можно считать газ  $\text{S}_2\text{O}$  (80 г/моль), получаемый при пропускании  $\text{SO}_2$  в тлеющем разряде, или даже кристаллический  $\text{S}_8\text{O}$  (272 г/моль), получаемый взаимодействием  $\text{H}_2\text{S}_n$  с  $\text{SOCl}_2$ .

Вопрос с высшим оксидом серы еще более сложен. Таковым можно считать жидкий  $\text{SO}_4$  (96 г/моль), получаемый из  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  в тлеющем разряде, или жидкий  $\text{S}_2\text{O}_7$  (176 г/моль), получаемый окислением  $\text{SO}_2$  озоном или разложением  $\text{SO}_4$ . Правда, эти два соединения содержат пероксидную связь  $\text{O}-\text{O}$ , то есть не являются истинными оксидами.

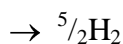
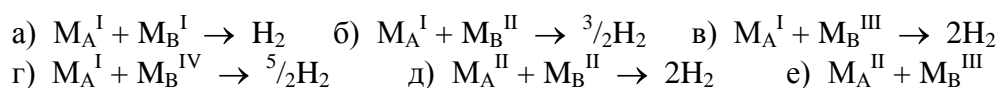
Впрочем, и соединение  $\text{S}_2\text{O}$  (а тем более,  $\text{S}_8\text{O}$ ) – это тоже не истинные оксиды. Так например,  $\text{S}_2\text{O}$  – это сульфид-оксид серы(IV):  $\text{S}=\text{S}=\text{O}$ .

### Задача 6.

Очевидно, что хотя бы один из металлов, образующих сплав, достаточно активен, чтобы взаимодействовать с водой. Следовательно, этот металл стоит в ряду активности металлов до алюминия. Второй металл либо настолько же активен, т.е. взаимодействует с водой, либо образует амфотерный оксид (гидроксид) и в результате этого растворяется в щелочном растворе, образуя при растворении первого металла.

$$\nu(\text{H}_2) = V/V_M = 2.24/22.4 = 0.1 \text{ моль}$$

Не вдаваясь на этом шаге решения задачи в подробности написания уравнения реакций, надо обратить внимание только на соотношение: количество вещества металлов - количество вещества водорода.



Из приведенных схем достаточно просто выводится значение суммы атомных масс металлов:

$$\text{а) } \nu(M) = \nu(M_A) = \nu(M_B) = \nu(\text{H}_2) = 0.1 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^I) = 2.5/0.1 = 25 \text{ г/моль}$$

Если  $M_A^I = \text{Li}$  ( $A=7$ ), то  $A(M_B^I) = 25-7 = 18$  г/моль – подходящего металла нет.

Если  $M_A^I = \text{Na}$  ( $A=23$ ), то  $A(M_B^I) = 25-23 = 2$  г/моль – подходящего металла нет.

$$\text{б) } \nu(M) = \frac{2}{3}\nu(\text{H}_2) = 0.0667 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^{II}) = 2.5/0.0667 = 37.5 \text{ г/моль}$$

Аналогичные пункту а рассуждения показывают, что подходящего  $M_B^{II}$  нет.

$$\text{в) } \nu(M) = \frac{1}{2}\nu(\text{H}_2) = 0.05 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^{III}) = 2.5/0.05 = 50 \text{ г/моль}$$

Подходит пара:  $M_A^I - \text{Na}$ ,  $M_B^{III} - \text{Al}$ .

$$\text{г) } \nu(M) = \frac{2}{5}\nu(\text{H}_2) = 0.04 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^{IV}) = 2.5/0.04 = 62,5 \text{ г/моль}$$

Подходит пара (с определенной точностью расчета):  $M_A^I - \text{Li}$ ,  $M_B^{III} - \text{Mn}$ . Однако такая пара металлов не может раствориться в воде.

$$\text{д) } \nu(M) = \frac{1}{2}\nu(\text{H}_2) = 0.05 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^{II}) + A(M_B^{II}) = 2.5/0.05 = 50 \text{ г/моль}$$

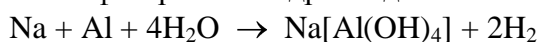
Подходящих металлов нет.

$$\text{е) } \nu(M) = \frac{2}{5}\nu(\text{H}_2) = 0.04 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^{II}) + A(M_B^{III}) = 2.5/0.04 = 62,5 \text{ г/моль}$$

Подходящих металлов нет.

Итак, условию задачи соответствует только одна пара металлов – натрий и алюминий.

Учитывая амфотерность гидроксида алюминия, получим:



Масса полученного раствора и растворенной соли:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{сплава}) - m(\text{H}_2) = 100 + 2.5 - 0.1 \cdot 2 = 102.3 \text{ г.}$$

$$m(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 0.05 \cdot 118 = 5.9 \text{ г.}$$

Объем полученного раствора, считая плотность равной 1 г/мл:  $V(\text{р-ра}) = 102.3 \text{ мл}$ .

Тогда:  $\omega(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 5.9/102.3 = 0.0577$  (5.77%),

$$C(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = \nu \cdot 1000/V = 0.05 \cdot 1000/102.3 = 0.489 \text{ моль/л.}$$

Обычно концентрации растворителя не рассчитываются, однако в условии задачи звучало “определите концентрации веществ в полученном растворе”, поэтому найдем массовую долю и концентрацию воды.

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \omega(\text{соли}) = 0.9423 \text{ (94.23\%)}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = v_0(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot v(\text{H}_2) = 100/18 - 0.2 = 5.36 \text{ моль}$$

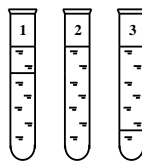
$$C(\text{H}_2\text{O}) = 5.36 \cdot 1000/102.3 = 52.4 \text{ моль/л}$$

Примечание: так как координационное число  $\text{Al}^{3+}$  равно шести, то более правильно считать, что в растворе образуется соль  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Соответственно, из вычисленных величин неизменной останется только  $C(\text{соли})$ . Все остальные величины несколько изменятся.

### Задача 7.

Решать задачу надо исходя из данных о совместной растворимости пар веществ из первой ( $V = 4$  мл) и второй ( $V = 1$  мл) групп веществ, а также данных (не обязательно точных) о плотности (относительной) этих веществ. Результаты могут быть наглядно представлены в виде небольшой таблицы (в ячейках таблицы записан номер пробирки, который мог бы соответствовать такой смеси).

4 мл мл \ 1	HCl-p- р	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br г	Hg
CCl <sub>4</sub>	1	2	3
H <sub>2</sub> O	2	3	3
Бензи н	3	2	3



Очевидно, что в третьей пробирке находится ртуть (с любым из веществ первой группы). Но это значит, что в третьей пробирке не могут находиться соляная кислота и бромистый этил.

Бромистый этил может находиться только во второй пробирке в смеси с четыреххлористым углеродом или бензином, но не с водой. А так как вода не может находиться в первой пробирке, она – в третьей.

В первой пробирке может находиться только одна смесь: соляная кислота – четыреххлористый углерод.

Итак, 1-ая пробирка – HCl-p-p/CCl<sub>4</sub>, 2-ая – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br/бензин, 3-я – Hg/H<sub>2</sub>O.

Кстати, после построения таблица можно было просто найти такие ячейки в таблице, чтобы цифры 1, 2 и 3 только по одному разу встречались как в строке, так и в столбце. Это можно сделать только одним способом:

4 мл мл \ 1	HCl-p- р	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br г	Hg
CCl <sub>4</sub>	<b>1</b>	2	3
H <sub>2</sub> O	2	3	<b>3</b>
Бензи н	3	<b>2</b>	3

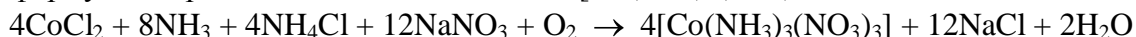
### Задача 8.

Кобальт склонен образовывать координационные соединения как в степени окисления (с.о.) +2, так и в с.о. +3. Пропускание через раствор сильного тока воздуха – один из стандартных методов окисления кобальта(II) в присутствии лигандов до кобальта(III), который образует комплекс с шестикоординированным атомом металла.

Из условия задачи понятно, что в координационную сферу кобальта могут входить только ионы аммония, молекулы аммиака и нитрат-ионы.

Отличие в 16 раз в содержании водорода и кислорода для соединений такого типа может иметь смысл только как отношение массовых долей, причем содержание кислорода должно быть больше. Учитывая соотношение атомных масс кислорода и водорода, равное 16, получаем, что в соединении количества атомов кислорода и водорода равно. Это возможно только в тех случаях, если в соединении на одну нитратную группу приходится одна молекула аммиака, или если на 3 иона аммония приходится 4 нитрат-иона. Так как в последнем случае невозможно получение координативного числа 6 и, более того, непонятно, каким образом можно получить электронейтральную молекулу, то остается только первый вариант.

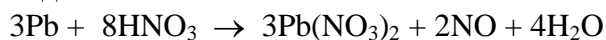
Тогда, формула координационного соединения:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$ .



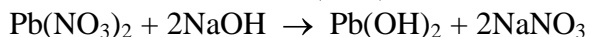
Триаминтринитратокобальт теоретически может быть представлен в виде двух пространственных изомеров (граневого и ребрового):



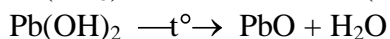
### Задача 9.



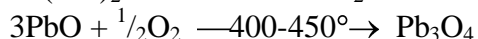
**A:**  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – нитрат свинца



**B:**  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – гидроксид свинца

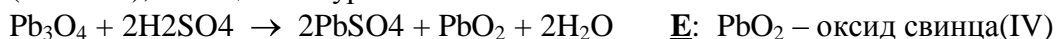


**C:**  $\text{PbO}$  – оксид свинца(II)

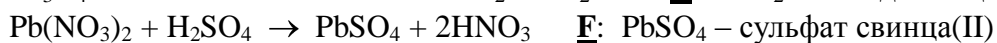


**D:**  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – оксид свинца(II,IV), ортоплюмбат свинца

( $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ ), свинцовый сурик



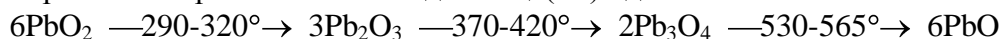
**E:**  $\text{PbO}_2$  – оксид свинца(IV)



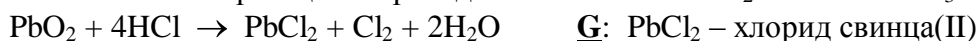
**F:**  $\text{PbSO}_4$  – сульфат свинца(II)



Термическое разложение оксид свинца(IV) идет по схеме:

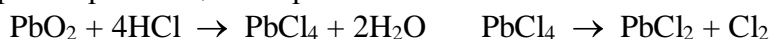


Соответственно реакция в приведенной схеме:  $3\text{PbO}_2 \xrightarrow{400^\circ} \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$



**G:**  $\text{PbCl}_2$  – хлорид свинца(II)

При проведении взаимодействия сурика с соляной кислотой на холоду может происходить образование устойчивого только при низких температурах хлорида свинца(IV), быстро разлагающегося при обычной температуре и взрывающемся при  $105^\circ\text{C}$ :



Поэтому при взаимодействии всех оксидов свинца с

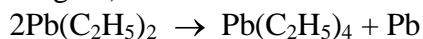
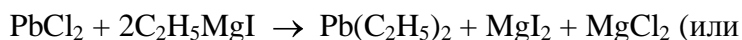
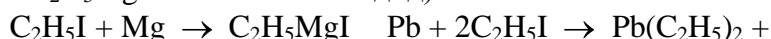
соляной кислотой при комнатной температуре образуется одно и то же соединение – хлорид свинца(II).



Сульфат свинца растворяется в концентрированной соляной кислоте за счет процесса комплексообразования:



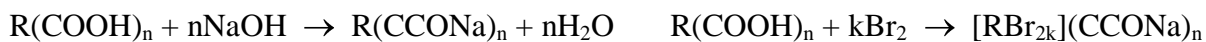
Далее представлена схема получения тетраэтилсвинца (**H** –  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) через один из представителей реактива Гриньяра (**P.G.** –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$  – этилмагниййодид):



Основное применение тетраэтилсвинца – антидетонирующая добавка к бензину. В результате получается так называемый “этилированный бензин”, при сгорании которого образуется большое количество соединений свинца, обладающих канцерогенными свойствами. Поэтому в последнее время от этилированного бензина отказываются в пользу высокооктановых бензинов, получаемых либо за счет применения других антидетонирующих добавок, либо за счет специфических методов получения бензинов (процессы риформинга фракций нефти).

### Задача 10.

Лишь ограниченное число неорганических кислот имеют в своем названии суффикс и окончание складывающиеся во фрагмент “...овая кислота”. Поэтому логично предположить, что искомая кислота – органическая (карбоновая). Исходя из факта обесцвечивания бромной воды следует высокая активность во взаимодействии этой кислоты с бромом в мягких условиях. Наиболее вероятно, что кислота содержит непредельные группы, по которым происходит присоединение молекул брома.



где  $n$  – основность карбоновой кислоты,  $k$  – фактор неопределенности, т.е. число  $\pi$ -связей, по которым может происходить присоединение молекул брома.

Из реакции нейтрализации:  $v(\text{NaOH}) = n \cdot v(\text{к-ты})$ . Учитывая, что  $C = v/V$ , получаем:

$$v(\text{к-ты}) = m/M = 1/n \cdot C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{р-ра NaOH})$$

$$\text{Следовательно: } M(\text{к-ты}) = m \cdot n / (C \cdot V) = 0.36 \cdot n / (0.1 \cdot 0.05) = 72 \cdot n$$

$$\text{Молярная масса радикала: } M(R) = M(\text{к-ты}) - n \cdot M(\text{COOH}) = 72 \cdot n - 45 \cdot n = 27 \cdot n.$$

Аналогичные рассуждения могут проведены и для реакции обесцвечивания бромной воды.

Однако в этих двух процессах есть принципиальное отличие: обесцвечивание бромной воды – это не обязательно смешивание эквивалентных количеств веществ. Неопределенное соединение (в данном случае – кислота) может быть взято в избытке. Следовательно, далее надо записать неравенство:  $v(\text{Br}_2) < k \cdot v(\text{к-ты})$ .

$$M(\text{к-ты}) < m \cdot k \cdot M(\text{Br}_2) / (V \cdot \rho \cdot \omega) = 0.36 \cdot k \cdot 160 / (64 \cdot 1 \cdot 0.01) \Rightarrow M(\text{к-ты}) < 90 \cdot k$$

$$\text{Тогда, молярная масса радикала: } M(R) < 90 \cdot k - 45 \cdot n$$

При  $n=1$  (одноосновная кислота)  $M(R) = 27$  г/моль, что соответствует винильному радикалу  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$ . При этом  $k=1$ , и неравенство  $27 < 90 \cdot 1 - 45 \cdot 1$  выполняется.

При  $n=2$  (двухосновная кислота)  $M(R) = 54$  г/моль, что соответствует радикалу  $-\text{C}_4\text{H}_6\cdot$ . При этом  $k=1$ , и неравенство  $54 < 90 \cdot 1 - 45 \cdot 1$  не выполняется. Подобрать радикал с такой молярной массой и двумя двойными связями ( $k=2$ ) невозможно. Значит, условию задачи не удовлетворяет ни одна двухосновная кислота.

При  $n=3$  (трехосновная кислота)  $M(R) = 81$  г/моль, что соответствует радикалу  $-\text{C}_6\text{H}_9\cdot$  (с тремя свободными валентностями). При этом  $k=1$ , и неравенство  $81 < 90 \cdot 1 - 45 \cdot 1$  не выполняется. Значит, условию задачи не удовлетворяет ни одна трехосновная кислота.

Такие рассуждения могут быть продолжены и далее. Поэтому логично сделать вывод о том, что условию задачи удовлетворяют только следующие значения:  $n=1$  и  $k=1$ .

Тогда, искомая кислота:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  – акриловая (винилкарбоновая) кислота.

Примечания:

1. В логике подбора радикала есть небольшая неточность.

При увеличении молярной массы радикала появится возможность подбирать состав этого радикала более, чем одним способом. Так например, при  $n=5$  (пятиосновная кислота)  $M(R) = 135$  г/моль, что соответствует не только радикалу  $\equiv\text{C}_{10}\text{H}_{15}\cdot$  (с пятью свободными валентностями и  $k=1$ ), но и радикал  $\equiv\text{C}_{11}\text{H}_3\cdot$ , для которого  $k=8$ , и соответственно неравенство  $135 < 90 \cdot 8 - 45 \cdot 5$  выполняется. Такому составу радикала может соответствовать огромное количество различных структур. Значит условию задачи удовлетворяет большое количество многоосновных полиеновых карбоновых кислот.

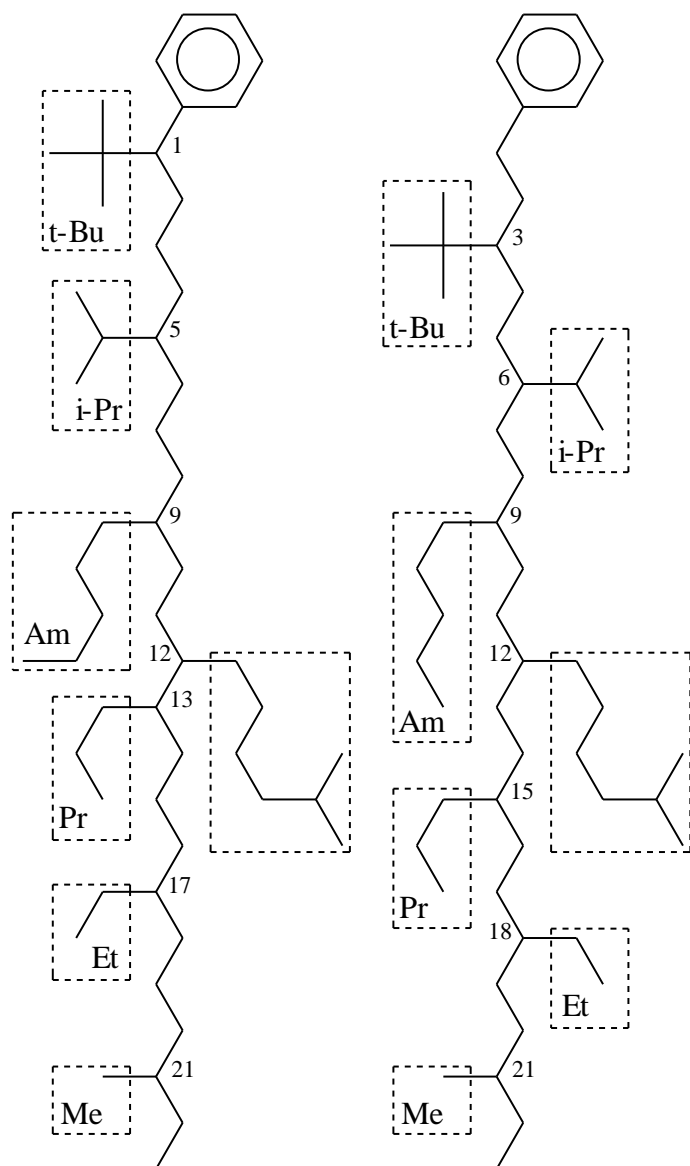
2. В органических соединениях фрагмент “...овая кислота” не обязательно соответствует карбоновым или поликарбоновым кислотам (т.е. веществам содержащим только карбоксильные группы). Приведем несколько вариантов наиболее известных соединений: фенол –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , имеющий тривиальное название – карболовая кислота;  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  – салициловая кислота (содержит не только карбоксильную группу, но и фенольную); ацетильное производное предыдущей кислоты – ацетилсалициловая кислота (аспирин); 2,4,6-тринитрофенол –  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$  – пикриновая кислота и так далее.

Несомненно, что среди огромного количества соединений, имеющих тривиальное название, оканчивающееся на “...овая кислота”, найдутся и вещества, удовлетворяющие условию задачи.

3. Кроме неорганических и “чисто” органических соединений существуют и элементоорганические соединения. Некоторые из таких соединений также в своем названии могут содержать фрагмент “...овая кислота”.

В частности, условию задачи может удовлетворять один из представителей ряда фосфиновых кислот, имеющих состав  $\text{RPO}(\text{OH})_2$ . Учитывая двухосновность этой кислоты ее молярная масса должна быть равна  $72 \cdot 2 = 144$  г/моль (см. выше). Соответственно масса радикала:  $M(R) = 144 - 31 - 16 - 2 \cdot 17 = 63$  г/моль, что соответствует составу  $\text{C}_5\text{H}_3\cdot$ . Очевидно, что такой радикал содержит в своем составе достаточное количество кратных связей, чтобы обесцветить приведенное в задаче количество бромной воды.

## Задача 11.



Количество атомов углерода в декане – 10 ( $C_{10}H_{22}$ ), в тридекане – 13 ( $C_{13}H_{28}$ ), следовательно, длина “бороды” – 23 атома углерода. Поэтому в основу названия соединения должно быть положено название алкана трикозана ( $C_{23}H_{48}$ ). В центре цепочки – у 12-ого атома углерода – стоит разветвленный гептильный радикал (7 атомов углерода,  $C_7H_{15}$ ). Название такого радикала: - (5-метилгексил).

Положение остальных заместителей по длине “бороды”, т.е. главной цепи заместителя в бензольном цикле, может быть расшифровано двумя способами.

Если считать, что заместители расположены на равном удалении друг от друга, не считая центральный заместитель, то тогда заместители расположены на каждом четвертом атоме углерода (т.е. через три атома углерода главной цепи) – положения: 1, 5, 9, 13, 17 и 21.

Если же посчитать, что все заместители, включая центральный, расположены на равном удалении друг от друга, получается, что между заместителями расположено по два атома углерода центральной цепи – положения: 3, 6, 9, 12 (занят центральным заместителем), 15, 18 и 21.

Заместители в порядке их следования от бензольного цикла (“от подбородка”): трет-бутил (самый “пузатый”, т.е. самый объемный из четырех изомерных бутильных радикалов),

изо-пропил, амил, пропил, этил и метил.

Согласно номенклатуре ИЮПАК (IUPAC), основные положения которой были приняты в 1892 г. в г. Женеве, заместители перечисляются в алфавитном порядке (умножающие префиксы “моно-”, “ди-”, “три-” “тетра-” и т.д. при определении этого порядка не учитываются).

Тогда, название первого из приведенных на схеме соединений: 21-метил-12-(5-метилгексил)-1-(1,1-диметилэтил)-5-(1-метилэтил)-9-пентил-13-пропил-1-фенил-17-этилтрикозан. Название второго соединения отличается только числами, показывающими расположение заместителей.

Наиболее чувствительны к свободнорадикальному хлорированию третичные атомы углерода: 1, 5, 9, 12, 13, 17 и 21 атомы главной цепи (для 1-ой структуры), 1 и 5 атомы изопропильного и метилгексильного радикалов, соответственно.

### Региональная олимпиада 2002-2003 год

- Объясните, почему газ  $NO_2$  ни при каких давлениях не подчиняется закону Бойля-Мариотта. Назовите другие газы с подобным поведением.
- При иодировании поваренной соли в 1 т соли добавляют 10-25 г иодида калия. Рассчитайте концентрацию иода в тарелке супа.



3. Для веществ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $\text{S}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KI}_3$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_9$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  предложите различные способы классификации (обязательно с указанием критерия, по которому проводится классифицирование).

4. При растворении 0.39 г сплава магния с алюминием в 50 г 5%-ного раствора  $\text{HCl}$  выделилось 448 мл газа (н.у.). Вычислить составы сплава и полученного раствора (в процентах по массе).

5. Если над нагретым оксидом меди пропустить угарный газ, и образовавшийся  $\text{CO}_2$  пропустить через слой раскаленного угля, то снова образуется  $\text{CO}$ :  $\text{CuO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{C}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$

При этом объем угарного газа становится в два раза больше первоначального. Если образовавшийся оксид углерода (II) снова ввести в указанные реакции, его объем возрастет в четыре раза, затем – в восемь, и т.д. Предложите примеры других реакций “химического умножения”.

6. В герметичный сосуд поместили 0.3000 г водорода и 0.8000 г иода при повышенной температуре. После установления равновесия в сосуде обнаружено 0.7000 г иодида водорода. На сколько граммов изменится масса иодида в этом сосуде, если в него добавить еще 0.3 г водорода.

7. В 100 г 20%-ного (по массе) водного раствора гидроксида натрия осторожно ввели  $x$  граммов металлического натрия. В результате реакции образовалось  $y$  граммов 40%-ного (по массе) раствора гидроксида натрия. а) Найдите значение  $x$  и  $y$ .

б) Вычислите молярную концентрацию 40%-ного раствора гидроксида натрия, если объем у этого раствора в 7 раз меньше объема 1 М раствора серной кислоты, необходимого для его нейтрализации.

8. При прокаливании смеси, содержащей равные числа молей сульфата, нитрата и карбоната двухвалентного металла, масса смеси уменьшилась на 46.6 г. Определите формулы трех указанных солей и их массы в смеси, если смесь не содержит примесей, а содержание в ней металла составляет 30% (по массе).

9. Для углеводорода  $\underline{\text{A}}$  известно: а) Относительная плотность  $\underline{\text{A}}$  по азоту равна 2.5.

б) При взаимодействии  $\underline{\text{A}}$  с бромом образуются два (без учета оптических) изомера  $\underline{\text{B}}$  и  $\underline{\text{C}}$ , имеющие молярные массы, более чем в три раза превышающие молярную массу  $\underline{\text{A}}$ .

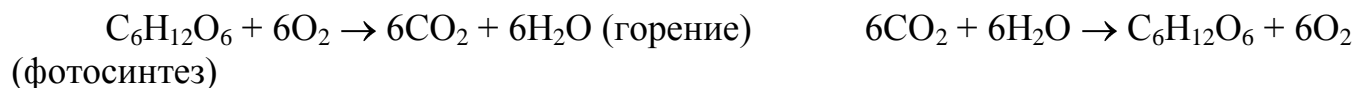
в) Соединение  $\underline{\text{B}}$  имеет симметричное строение.

Напишите структурные формулы и дайте названия соединений  $\underline{\text{A}}$ ,  $\underline{\text{B}}$  и  $\underline{\text{C}}$ .

Сколько оптических изомеров  $\underline{\text{B}}$  и  $\underline{\text{C}}$  может быть получено в названных условиях.

10. Некоторый углеводород  $\underline{\text{X}}$  при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 73.4% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода  $\underline{\text{X}}$ . Напишите уравнения проведенных реакций, а также уравнения гидратации этого углеводорода.

11. В природе некоторые процессы в зависимости от условий могут идти как в прямом направлении, так и в обратном. Например, интересны превращения глюкозы:



В лаборатории очень легко провести реакцию горения спирта:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Обратный процесс невозможен. Однако спирт можно получить из углекислого газа и воды (не используя других углеродсодержащих веществ).

Какие реагенты и оборудования потребуются для лабораторного осуществления такого превращения? Какое число стадий будет включать в себя этот процесс? Оцените выход спирта в расчете на углекислый газ, считая выходы всех стадий за 80%.

12. Монохлоруксусная кислота в водном растворе гидролизуется с образованием гликолевой и хлороводородной кислот:  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$

При комнатной температуре реакция идет очень медленно, но уже при  $100^\circ\text{C}$  скорость реакции может быть измерена. Константа скорости этой реакции была определена (Вант-Гофф, 1884 г) следующим образом. Раствор  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , содержащий в 1 л воды 4 г кислоты, налили по 15 мл в стеклянные ампулы, которые затем запаяли и поместили в кипящую водяную баню. Через определенные промежутки времени вынимали по одной ампуле, резко ее охлаждали (для чего?), вскрывали и титровали раствор 0.05 М водным раствором аммиака. Объем раствора аммиака  $V$ , затраченного на титрование, в зависимости от продолжительности реакции,  $t$ :

$t$ , ч	0	10	13	34.5
$V$ , мл	12.7	15.6	16.4	20.5

Определите порядок и константу скорости реакции.

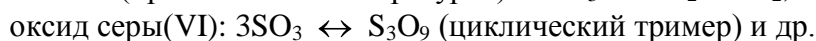
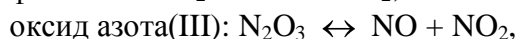
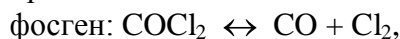
## Решения задач олимпиады 2002-2003 уч.г.

### Задача 1.

Согласно закону Бойля-Мариотта для идеального газа при постоянной температуре ( $t = \text{Const}$ ) произведение давления на объем является константой:  $P_1 V_1 = P_2 V_2$ . Реальные газы только при пониженном давлении можно приближенно считать идеальными. Важным условием идеальности газа служит отсутствие взаимодействия между молекулами.

Для оксида азота(IV) изменение давления (и температуры) приводит к смещению равновесия:  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ . При этом, соответственно, изменяется количество частиц в газовой фазе, а, следовательно, произведение давления на объем не остается постоянной величиной.

Аналогичными свойствами обладают и другие газы, для которых изменение внешних условий может приводить к диссоциации или ассоциации молекул. Например,



При ответе на вопрос для всех реакций важно указать условия (особенно температурный интервал) их протекания.

Основной ошибкой при ответе на вопрос, поставленный в условии этой задачи, было высказывание о том, что  $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$  легко сжижается при низких температурах и повышенных давлениях, переходя в жидкость, для которой закон Бойля-Мариотта не выполняется. Это высказывание изначально противоречит условию задачи: “газ  $\text{NO}_2$  ни при **каких** давлениях ...”. С точки зрения такого варианта ответа для **любого** газа закон выполняться не будет, т.к. любой газ можно перевести в жидкость при высоких давлениях и низких температурах.

### Задача 2.

Концентрация в широком смысле этого слова – это форма выражения относительного содержания компонента в смеси (растворе). С точки зрения системы СИ концентрация – это отношение количества компонента или его массы к объему системы. Размерности для молярной и массовой концентраций – моль/ $\text{м}^3$  и кг/ $\text{м}^3$ , соответственно. Химики стандартно используют другие размерности для молярной и массовой концентраций: моль/л (моль/ $\text{дм}^3$ ), г/л, а также другие способы выражения: массовые, объемные и молярные доли, моляльность – количество вещества в 1 кг растворителя, ряд других.

Для приведенной задачи под “концентрацией иода” понимается его концентрация как элемента. Эта концентрация, очевидно, зависит не от объема тарелки, а от того, какое количество соли взято на 1 л супа при его приготовлении. Условно примем эту величину за 5 г на 1 л. Очевидно, что эта величина зависит от вкусовых пристрастий, поэтому в решении могли быть представлены величины, существенно отличающиеся от приведенной нами. Идеальным вариантом было бы задание этой величины в некотором интервале, например “от 5 г до 10 г”. При этом, верхнее значение концентрации иода возросло бы в два раза, против приведенного ниже. Более того, нижнюю границу содержания иода можно принять за 0 – суп не солили совсем или посолили из пачки с неиодированной солью.

Содержанием иода в пищевых продуктах можно пренебречь, т.к. более или менее значимы эти количества только в некоторых продуктах морского происхождения. Основное количество иода человек потребляет с питьевой водой, в том числе, идущей на приготовление различных блюд. Питьевая вода Приморского края, к сожалению, иода практически не содержит.

Масса иода в 1 л супа:  $5 \cdot a / 10^6 \cdot 127 / (127 + 39)$ , где  $a = 10 \div 25$ . Тогда концентрация иода:  $3.8 \cdot 10^{-5} \div 9.6 \cdot 10^{-5}$  г/л или  $3.0 \cdot 10^{-7} \div 7.5 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

### Задача 3.

Классификация – это распределение некоторого множества объектов на группы (классы). Основной принцип классификации – выделение некоторого признака (признаков) и разделение объектов по отсутствию или принадлежности признака. Признак, по которому производится классификация, называется критерием классификации. Если критерий выбран правильно, каждый объект множества принадлежит только к одной группе (классу). Очевидно, что выбор критерия классификации зависит от цели разделения. Умение отыскивать существенные признаки (их количество) в изучаемом множестве показывает не только химическую эрудицию, но и умение решать нетривиальные (проблемные) задачи. Например, из предложенного множества можно выделить вещества, название которых начинается с гласной буквы (с согласной буквы) или красного цвета. Целью данного разделения соответственно будут внесение в базу данных (например) или поиск пигмента (краски). Отсюда видно, что критериев классификации неограниченно много, и задача в принципе не имеет исчерпывающего решения.

При оценке выполнения задач такого типа учитываются: количество правильно выбранных критериев, многосторонность подхода, соблюдение логических законов, формулировка целей, выделение наиболее существенных факторов, точность в использовании научных терминов. Далее намечен лишь общий принцип, которым можно было воспользоваться при решении данной задачи.

*Классификация по физическим свойствам:*

- По агрегатному состоянию при н.у. – твердые (более подробно – по типу кристаллической решетки), жидкие, газообразные, (здесь же температуры и энергии фазовых переходов (легкоплавкие твердые вещества), легколетучие жидкости и т.п.).
- По типу взаимодействия с электромагнитным полем (электропроводность, прозрачность, пара- и диамагнитность и т.д.).
- По растворимости – растворимые, малорастворимые, нерастворимые (если указывается этот критерий, нужно обязательно указать для какого растворителя и количественные границы).
- По отношению к механическому воздействию (твердость, хрупкость, пластичность...)

Классификацию по физическим свойствам можно продолжать и далее – плотность больше или меньше 1 (тонет в воде или нет), теплоемкость, температура вспышки и т.п. В зависимости от цели разделения любое свойство может стать значимым критерием.

*Классификация по составу и химическим свойствам.*

- По составу – вещества простые и сложные (бинарные и прочие).
- По способности к ионизации – электролиты и неэлектролиты. С точки зрения теории электролитической диссоциации электролиты подразделяют на сильные и слабые. По характерным частицам, образующимся при ионизации – кислоты, основания и соли.
- По взаимодействию с определенными реагентами (окислителями, кислотами, щелочами и т.д., и т.п.).

Классификация может производиться по биологической активности (токсичность, значение в жизнедеятельности), применимости в технике и т.д.

### Задача 4.

Определим, в избытке или недостатке взята соляная кислота.  $m(\text{HCl}) = 50 \cdot 0.05 = 2.5$  г.  $\nu(\text{HCl}) = 2.5 / 36.5 = 0.068$  моль. Если предположить, что смесь на 100% состоит из одного металла, то тогда количества вещества магния и алюминия были бы соответственно:  $\nu(\text{Mg}) = 0.39 / 24 = 0.016$ ,  $\nu(\text{Al}) = 0.39 / 27 = 0.014$  моль. Очевидно, что соляная кислота взята в избытке, следовательно, смесь металлов расходуется в реакции полностью.  $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$   $\text{Al} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2$

Обозначим количества вещества магния и алюминия за  $x$  и  $y$ , соответственно. Тогда можно написать следующую систему уравнений:

$$24x + 27y = 0.39 \quad \text{и} \quad x + 1.5y = 0.448 / 22.4.$$

Решая эту систему, получаем:  $x = 0.005$  моль,  $y = 0.010$  моль. Тогда массы металлов в сплаве:  $m(\text{Mg}) = 0.005 \cdot 24 = 0.12$  г,  $m(\text{Al}) = 0.010 \cdot 27 = 0.27$  г.

Массовые доли:  $\omega(\text{Mg}) = 0.12 / 0.39 = 0.3077$  (30.77%),  $\omega(\text{Al}) = 0.6923$  (69.23 %).

Количество хлороводорода, пошедшего на растворение металла:  $\nu(\text{HCl}) = 2x + 3y = 0.04$  моль.  
 Масса прореагировавшего хлороводорода:  $m(\text{HCl}) = 0.04 \cdot 36.5 = 1.46$  г. В растворе осталось  $2.5 - 1.46 = 1.04$  г HCl.

Масса выделившегося водорода:  $m(\text{H}_2) = 2 \cdot 0.448 / 22.4 = 0.04$  г. Масса получившегося раствора:  
 $m(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра})_0 + m(\text{сплава}) - m(\text{H}_2) = 50 + 0.39 - 0.04 = 50.35$  г.

Количества хлоридов магния и алюминия равны количествам введенных во взаимодействие металлов, следовательно:

$$m(\text{MgCl}_2) = 0.005 \cdot 95 = 0.475 \text{ г}, m(\text{AlCl}_3) = 0.01 \cdot 133.5 = 1.335 \text{ г}.$$

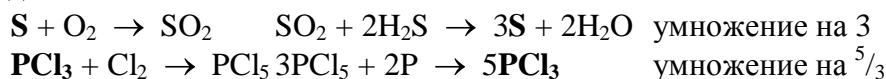
Массовые доли веществ в полученном растворе:

$$\omega(\text{MgCl}_2) = 0.475 / 50.35 = 0.0094 \text{ (0.94\%)}, \omega(\text{AlCl}_3) = 1.335 / 50.35 = 0.0265 \text{ (2.65\%)}, \omega(\text{HCl}) = 1.04 / 50.35 = 0.0207 \text{ (2.07\%)}$$

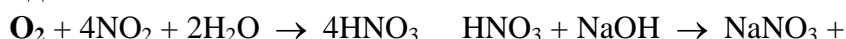
### Задача 5.

Реакции “химического умножения”, очевидно, включают в себя как минимум две последовательные стадии. На первой стадии соединение расходуется, на последней – регенерируется. Ниже приведены лишь некоторые примеры таких реакций с указанием типа процессов.

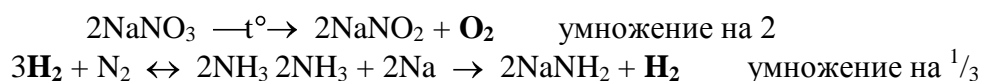
В случае окислительно-восстановительных реакций “умножения” на одной из стадий в качестве второго реагента может участвовать вещество, содержащее элемент из “умножаемого” вещества в более низкой или более высокой степени окисления. То есть окислительно-восстановительные реакции “химического умножения” могут относиться к реакциям диспропорционирования и наиболее характерны для элементов склонных к изменению степени окисления:



Второй пример окислительно-восстановительных реакций “умножения” – регенерация окислителя или восстановителя на последней стадии:

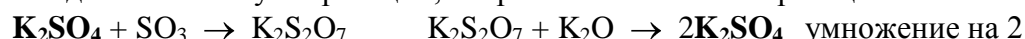


H<sub>2</sub>O

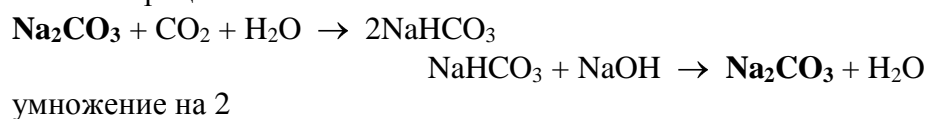


Примечание: по неизвестной причине все восприняли, что “умножение” – это обязательно “увеличение”, и писали только реакции, в которых происходит увеличение количеств веществ. Однако с математической точки зрения “умножение” может вестись и на величину, меньшую единицы.

Возможны реакции “химического умножения”, не связанные с окислительно-восстановительными процессами. Наиболее очевидны в этом случае реакции, сопряженные с олигомеризацией:



Возможны и обычные обменные процессы:



### Задача 6.

$\nu_0(\text{H}_2) = 0.3/2 = 0.15000$  моль.  $\nu_0(\text{I}_2) = 0.8/254 = 0.00315$  моль.  $\nu'(\text{HI}) = 0.7/128 = 0.00547$  моль  
 Определим константу равновесия.  $K = [\text{HI}]^2 / \{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]\}$ .

Подставив выражение для концентрации веществ  $[\text{в-во}] = \nu(\text{в-ва})/V(\text{сосуда})$ , получим:  $K = \nu(\text{HI})^2 / \{\nu(\text{H}_2) \cdot \nu(\text{I}_2)\}$ .

Для облегчения выкладок составим таблицу ( $\nu_0$ ,  $\nu'$  и  $\Delta\nu$  – количества веществ в начальный момент времени, в момент установления химического равновесия и изменение количества вещества в ходе взаимодействия, соответственно):

	H <sub>2</sub>	+	I <sub>2</sub>	→	2HI
$\nu_0$	0.15000		0.00315		0
$\Delta\nu$					
$\nu'$					0.00547

Дальнейшие расчеты очевидны:

	H <sub>2</sub>	+	I <sub>2</sub>	→	2HI
v <sub>0</sub>	0.15000		0.00315		0
Δv	0.00274		0.00274		0.00547
v <sup>∞</sup>	0.14726		0.00041		0.00547

Тогда константа равновесия:  $K = (0.00547)^2 / (0.14726 \cdot 0.00041) = 0.496$

Расчет количественного состава смеси после добавления еще одной порции водорода может быть проведен несколькими способами. Наиболее простой способ – проведение расчета исходя из очевидного факта, что общая масса водорода – 0.6000 г ( $v = 0.30000$  моль). Тогда, введя обозначение  $\Delta v(\text{H}_2) = x$ :

	H <sub>2</sub>	+	I <sub>2</sub>	→	2HI
v <sub>0</sub>	0.30000		0.00315		0
Δv	x		x		2x
v <sup>∞</sup>	0.30000- x		0.00315- x		2x

Используя значение константы равновесия, полученное ранее, записываем:

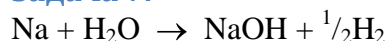
$$K = (2x)^2 / \{(0.30000-x)(0.00315-x)\} = 0.496.$$

Раскрыв дробь и решив квадратное уравнение, получаем:  $x = 0.00292$  моль.

Масса иодида водорода в полученной смеси:  $v(\text{HI}) = 2 \cdot 0.00292 \cdot 128 = 0.74752$  г.

Увеличение массы соответственно составляет:  $0.74752 - 0.70000 = 0.04752$  г.

### Задача 7.



Из  $x$  г натрия образуется  $40/23 \cdot x$  г щелочи. При этом выделяется  $1/23 \cdot x$  г водорода. Тогда, масса щелочи в полученном растворе –  $(20 + 1.739x)$ , а масса полученного раствора –  $(100 + x - 0.043x)$ . Разделив первую величину на вторую, мы должны получить массовую долю щелочи в полученном растворе, то есть:

$$(20 + 1.739x) / (100 + 0.957x) = 0.4$$

Более точное значение может быть получено, если расчеты проводить с простыми дробями:

$$(20 + \frac{40}{23}x) / (100 + x - \frac{1}{23}x) = (460 + 40x) / (2300 + 22x) = 0.4$$

$$m(\text{Na}) = x = 14.74 \text{ г.}$$

$$m(\text{раствора}) = y = 100 + 14.74 \cdot \frac{22}{23} = 114.10 \text{ г.}$$

Для расчета концентрации щелочи удобно пользоваться формулой:  $N_{\text{щ}}V_{\text{щ}} = N_{\text{к}}V_{\text{к}}$ , где  $N$  и  $V$  – нормальность и объем раствора. Учитывая двухосновность серной кислоты,  $N_{\text{к}} = 2 \cdot C = 2$  н. (нормальность показывает число эквивалентов вещества в литре раствора). Тогда,  $N_{\text{щ}} = 14$  н. Щелочь – одноосновное основание, поэтому  $C = 14$  моль/л.

Для тех, кто не знает понятие нормальности раствора, вычисления можно сделать и через молярность. Для этого необходимо учесть стехиометрические коэффициенты в уравнении нейтрализации:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$C_{\text{к}}V_{\text{к}} = v_{\text{к}}, C_{\text{щ}}V_{\text{щ}} = v_{\text{щ}}, v_{\text{щ}} = 2v_{\text{к}} \Rightarrow C_{\text{щ}} = 2 \cdot C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{щ}} = 14 \text{ М.}$$

### Задача 8.

Формулы солей:  $\text{MSO}_4$ ,  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{MCO}_3$ . Обозначим атомную массу металла за  $A$ , тогда молярные массы солей:  $A+96$ ,  $A+124$  и  $A+60$ , соответственно.

Учитывая, что соли в смеси находятся в эквимольном соотношении:

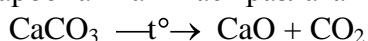
$$\omega(\text{M}) = 3A / (3A + 280) = 0.3 \Rightarrow A = 40 \text{ г/моль, то есть искомым металлом – кальций.}$$

Сульфат начинает разлагаться только при очень высоких температурах ( $t > 960^\circ\text{C}$ ):



Нитрат разлагается при гораздо меньшей температуре ( $t = 500^\circ\text{C}$ ) сначала до нитрита:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$ , затем:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaO} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Карбонат начинает разлагаться приблизительно при  $700^\circ\text{C}$ :



Дальнейший расчет зависит от того, при какой температуре проводилось прокалывание.

Соответственно возможно несколько вариантов от простейшего – разлагается только нитрат, до самого сложного – разлагаются все соли.

Например, примем температуру прокалывания за  $900^\circ\text{C}$ :

$$m(\text{газа}) = m(\text{NO}_2) + m(\text{O}_2) + m(\text{CO}_2) = \nu(\text{NO}_2) \cdot 46 + \nu(\text{O}_2) \cdot 32 + \nu(\text{CO}_2) \cdot 44.$$

Приняв количество вещества каждой соли за  $\nu$ , получим:

$$(2 \cdot 46 + \frac{1}{2} \cdot 32 + 44)\nu = 46.6 \Rightarrow \nu = 0.3 \text{ моль.}$$

Тогда:  $m(\text{CaSO}_4) = 40.8 \text{ г}$ ,  $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 49.2 \text{ г}$ ,  $m(\text{CaCO}_3) = 30 \text{ г}$ .

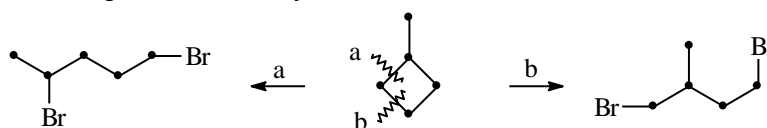
### Задача 9.

Молярная масса **A** равна:  $28 \cdot 2.5 = 70 \text{ г/моль}$ . Такая масса может соответствовать углеводородам только одного состава –  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  (алкены или циклоалканы). При взаимодействии таких соединений с бромом в зависимости от условий и строения исходного соединения могут идти реакции замещения с образованием  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$  ( $M = 149 \text{ г/моль}$ ) или реакции присоединения с образованием  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$  ( $M = 230 \text{ г/моль}$ ). Условию увеличения массы в 3 раза удовлетворяет только реакция присоединения. Однако реакция присоединения к алкенам дает единственный продукт, следовательно, **A** – циклоалкан, присоединяющий бром с раскрытием цикла.

Рассматриваем следующие варианты:

а) **A** – циклопентан – бром не присоединяет (даже если бы присоединял, то получился бы один продукт – 1,5-дибромпентан).

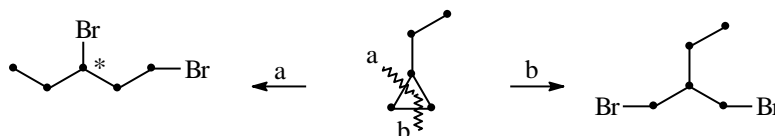
б) **A** – метилциклобутан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,4-дибромпентана и 1,4-дибром-2-метилбутана:



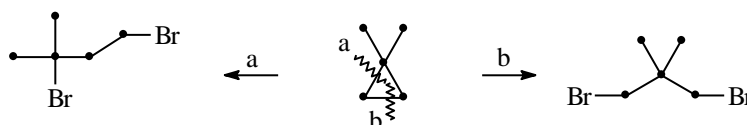
Ни одно из названных соединений нельзя назвать симметричным.

Эти два варианта (а и б) не удовлетворяют условию задачи.

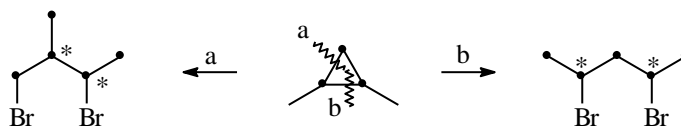
в) **A** – этилциклопропан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,3-дибромпентана (**C**) и 1,3-дибром-2-этилпропана (**B**):



г) **A** – 1,1-диметилциклопропан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,3-дибром-3-метилбутана (**C**) и 1,3-дибром-2,2-диметилпропана (**B**):



д) **A** – 1,2-диметилциклопропан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,3-дибром-2-метилбутана (**C**) и 2,4-дибромпентана (**B**):



Варианты в, г и д удовлетворяют условию задачи.

На схемах звездочками (\*) обозначены асимметрические атомы углерода. Соединение **C** на схеме в может иметь два оптических изомера, соединения **B** и **C** на схеме д – 3 и 4, соответственно.

### Задача 10.

Пусть формула углеводорода **X**  $\text{C}_n\text{H}_m$ , тогда формула тетрабромпроизводного:  $\text{C}_n\text{H}_m\text{Br}_4$ .

Молярная масса углеводородного фрагмента  $\text{C}_n\text{H}_m$ :  $26.6 \cdot 4 \cdot 80 / 73.4 = 116 \text{ г/моль}$ .

Методом подбора находим коэффициенты n и m:

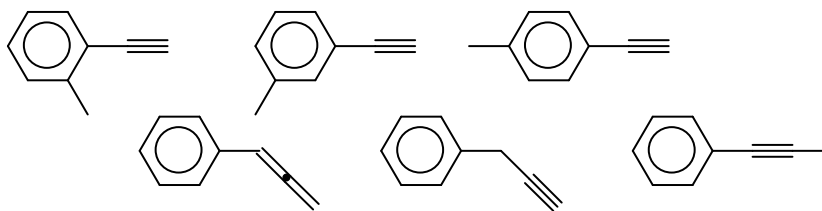
$n = 8 \Rightarrow m = 20$  - соединение с такой формулой невозможно,

$n = 9 \Rightarrow m = 8$  - углеводородный фрагмент –  $\text{C}_9\text{H}_8$ ,

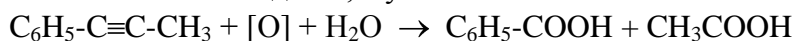
$n = 10 \Rightarrow m = -4$  - отрицательные значения коэффициентов невозможны.

Фрагмент  $\text{C}_9\text{H}_8$  – это соединение, содержащее либо большое количество кратных связей, либо малые циклы. И в том и другом случае взаимодействие с бромной водой должно было бы привести к продуктам, содержащим большее количество атомов брома, чем указанное в условии.

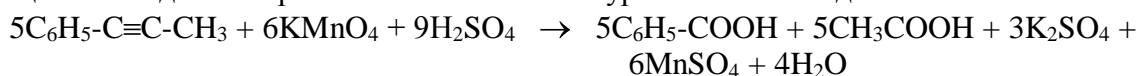
Единственной структурой с высоким фактором неопределенности, неактивной в реакции присоединения, является ароматический цикл. Поэтому логично предположить, что исходный углеводород – замещенный бензол. Формуле  $C_9H_8$  соответствуют 6 ароматических углеводородов: *орто*-, *мета*- и *пара*-метилэтинилбензол, пропadiенилбензол (фенилпропadiен), пропаргилбензол (3-фенилпропин) и пропирилбензол (1-фенилпропин):



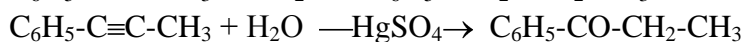
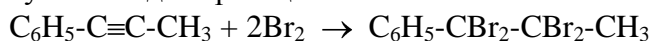
Только последнее из приведенных соединений при окислении образует две кислоты, т.к. одним из продуктов при окислении соединений с концевой тройной связью является не муравьиная кислота, которая легко окисляется далее, а углекислый газ.



Для решения задачи нет необходимости уравнивать приведенную схему реакции. С коэффициентами для конкретного окислителя это уравнение выглядит так:



Упомянутые в задаче реакции:



Продукт присоединения определяется большей устойчивостью бензильного катиона  $C_6H_5-C^+=CH-CH_3$ , образуемого на первой стадии реакции гидратации – реакции присоединения протона к атому углерода тройной связи.

### Задача 11.

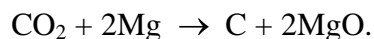
Самое сложное в этой задаче – корректно написать первый процесс перевода оксида углерода(IV) в реакционноспособное соединение, на основе которого будет построена дальнейшая цепочка превращений.  $CO_2$  – термодинамически очень устойчивый продукт, поэтому выбор таких начальных стадий – ограничен.

Принципиально  $CO_2$  можно в одну стадию перевести в метанол (который далее относительно легко простыми методами можно превратить практически в любое органическое соединение) по реакции:



Это один из промышленных методов синтеза метанола (медьцинкалюмохромовый катализатор, 200-300°C, 40-150 атм.). Реально такой процесс можно провести и в лабораторных условиях (в автоклаве – специальных приборах для проведения синтезов при высоких давлениях). Однако степень конверсии углекислого газа в метанол не превышает 10-20% и, соответственно, существенно выше приведенных в задаче 80%. В промышленности этот недостаток компенсируется рециркуляцией реакционной смеси после выделения образовавшегося метанола. В лабораторной практике такую рециркуляцию провести слишком сложно.

Наиболее простой метод превращения углекислого газа в реакционноспособное вещество – использование его окислительных свойств по отношению к активным металлам при повышенных температурах:



Для проведения этого процесса также понадобится автоклав, но рабочее давление будет существенно ниже, чем в процессе синтеза метанола.

После отделения оксида магния растворением в соляной кислоте, полученный углерод можно сплавить с оксидом кальция (аппаратура для синтезов при высоких температурах – муфельная печь,  $t \sim 1200^\circ C$ ; защита от воздуха):

$3C + CaO \rightarrow CaC_2 + CO\uparrow$  (необходимо учесть, что на этой стадии треть углерода теряется в виде угарного газа).

После разложения карбида кальция водой образуется ацетилен (особой аппаратуры для этой стадии не требуется – процесс можно вести в обычной колбе Вюрца, снабженной капельной воронкой для медленного прибавления воды к карбиду):





Ацетилен гидратируется водой в присутствии солей ртути до альдегида, который после отделения и высушивания гидрируется на активном катализаторе (например, никеле) при небольшом избыточном давлении водорода:



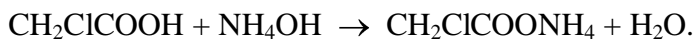
Выход многостадийного процесса определяется как произведение выходов отдельных стадий. Поэтому общий выход:  $\eta_{\text{общ.}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \dots \cdot \eta_n$ . Для приведенного случая:  $\eta_{\text{общ.}} = 0.8^5 = 0.328$  (32.8%). Учитывая, что из одного моля углекислого газа по стехиометрии может быть образовано только 0.5 моля спирта, а также учитывает потерю трети угля в качестве угарного газа на второй стадии, получаем:

из 1 моля  $\text{CO}_2$  (22.4 л при н.у., 44 г) при 80%-ном выходе на всех стадиях можно получить  $0.5 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0.328 \approx 0.1$  моль этанола (4.6 г).

### Задача 12.

Охлаждение ампул в ходе эксперимента необходимо для уменьшения скорости реакции гидролиза. Если охлаждение не проводить, то процесс будет продолжаться и после вынимания ампул из водяной бани.

Концентрация хлоруксусной кислоты в исходном растворе составляет:  $4/94.5/1 = 0.0423$  моль/л. Так как это кислота является одноосновной, основное уравнение титрования может быть записано в виде:  $C_K V_K = C_O V_O$  (к – кислота, о – основание) Проверка этого равенства для исходного раствора ( $t = 0$  час.,  $0.0423 \cdot 15 = 0.05 \cdot 12.7$ ) подтверждает, что в реакцию с основанием кислота вступает именно как одноосновная, никаких реакций с разрывом связи C-Cl при этом не происходит:



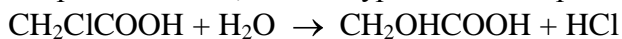
В растворах, образующихся при нагревании, присутствуют одновременно три кислоты: исходная хлоруксусная и образующиеся при гидролизе гидроксиуксусная и соляная кислоты. Поэтому основание идет на титрование одновременно всех трех кислот. Расчет концентраций всех кислот в смеси может быть проведен с использованием технического приема, описанного в задаче 6.

Рассчитанные величины удобно представить в табличном виде:

$t$ , ч	0	10	13	34.5
V(основания), мл	12.7	15.6	16.4	20.5
$\Sigma C$ (кислот)	0.042	0.052	0.054	0.068
	3	0	7	3
C( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ )	0.042	0.032	0.029	0.016
	3	6	9	3
C( $\text{CH}_2\text{OHCOOH}$ )	0	0.009	0.012	0.026
		7	4	0
C(HCl)	0	0.009	0.012	0.026
		7	4	0

Графики изменения концентрации исходной кислоты (а) и концентрации кислот – продуктов гидролиза (б) во времени приведены на рисунке.

Логично предположить, что для уравнения гидролиза:



реакция будет иметь первый порядок относительно концентрации исходного вещества.

Метод определения порядка основан на вычислениях константы скорости реакции. Предполагая

первый порядок реакции, получаем:  $k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{C_0}{C_t} \right)$ . Для трех моментов времени (10, 13 и 34.5 ч),

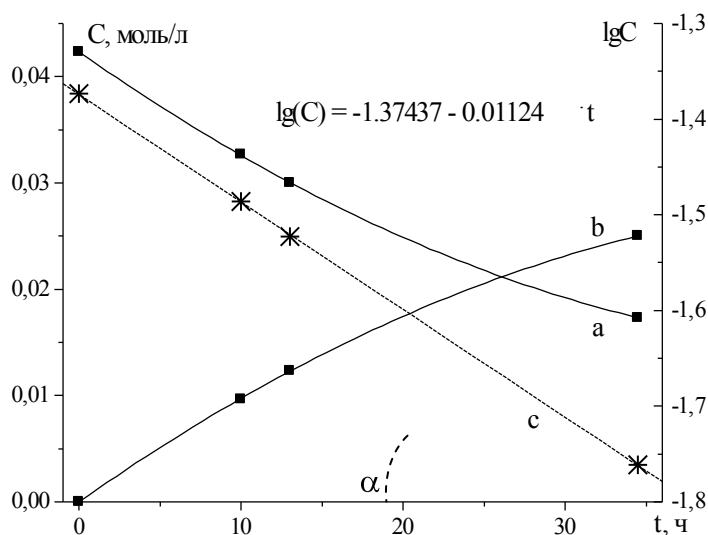
приведенных в условии задачи, получаем:  $k_1 = 2.59 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ ,  $k_2 = 2.49 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ ,  $k_3 = 2.76 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ .

Относительно малое различие в вычисленных константах свидетельствует об истинности предположения.

Тогда:  $k$  – среднее значение из трех полученных величин.  $k = 2.61 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ .

Константа скорости может быть рассчитана графически. Из выражения константы, представленного выше, получаем уравнение прямой:  $k \cdot t = \ln(C_0) - \ln(C_t)$ . Соответственно, так как зависимость логарифма концентрации от времени (линия с на рисунке) – прямая, то порядок

реакции действительно первый. Тогда:  $k = \operatorname{tg}\alpha$ , где  $\alpha$  - угол наклона прямой. При использовании десятичных логарифмов вместо натуральных:  $k = 2.3 \cdot \operatorname{tg}\alpha$ .



Примечание: Расчеты можно было немного упростить, учтя, что концентрация кислоты пропорциональна объему раствора основания, пошедшего на титрование. Так как в формуле для вычисления константы стоит частное от деления концентраций (безразмерная величина), то это частное можно было заменить на частное от деления объемов раствора основания, пошедшего на титрование хлоруксусной кислоты в начальный момент времени и в момент времени  $t$ :

$$C_0/C_t = V_0(\text{хук})/V_t(\text{хук}) = V_0/(2V_0 - V_t),$$

где  $V_0(\text{хук})$  и  $V_t(\text{хук})$  – объемы раствора основания, пошедшего на титрования только самой хлоруксусной кислоты.

## Региональная олимпиада 2001-2002 уч.г.

Участникам олимпиады было предложено 11 задач. Подведение итогов проводилось для каждого класса отдельно по задачам, обязательным для решения учащимися данного класса (9 кл. – 1-7, 10 кл. – 1-9, 11 кл. – 1-11). Решение остальных задач учитывалось при равенстве баллов за обязательные задачи у нескольких участников.

### Задача 1.

В книге А.А. Кудрявцева “Составление химических уравнений” (М.: Высшая школа, 1991 г.) на странице 13 написано:

“Органические соединения в отличие от неорганических обладают рядом особенностей: ...

Молекулы многих органических соединений состоят из большого числа атомов (содержат сотни атомов и более), тогда как для неорганических соединений это нетипично...”

Выскажите свое мнение о приведенном высказывании.

### Задача 2.

Напишите формулы и дайте названия всех веществ, включающих в свой состав хотя бы один элемент из следующих: O, F, S и не содержащих атомы других элементов.

Какие из этих веществ могут реагировать с водой при комнатной температуре? Напишите уравнения реакций.

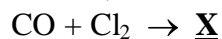
### Задача 3.

К раствору массой 49.0 г с массовой долей серной кислоты 27% прибавили 6.9 г карбоната бария. Затем прибавили еще 6.9 г карбоната калия. Определите массовую долю всех веществ в растворе после протекания всех реакций.

### Задача 4.

Ниже представлены некоторые из химических реакций с участием соединения **X**, важного промышленного продукта, применяемого в качестве сырья в производстве красителей,

лекарственных средств, пестицидов, многих других органических и неорганических соединений:



Назовите соединение X, напишите уравнения всех реакций. Опишите пространственное строение молекулы X.

### Задача 5.

На нейтрализацию 660 г 5%-ного раствора некоторой одноосновной неорганической кислоты идет 200 г 10%-ного раствора гидроксида натрия.

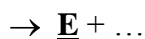
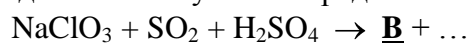
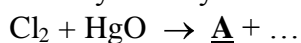
Определите кислоту и продукт нейтрализации, а также напишите уравнение реакции этого продукта с раствором хлорида меди(II). Почему данная кислота является одноосновной?

### Задача 6.

Хлор образует пять бинарных соединений с кислородом A-E. Все эти соединения имеют резкий запах, термически и фотохимически нестабильны, имеют положительные энтальпии образования и склонны к взрывному распаду. Свойства соединений приведены в таблице:

	Структурная формула	Название	Физические свойства	Температура, °C	
				плавл.	кип.
<u>A</u>			Желто-оранжевый газ со слабым зеленым оттенком	-121	2
<u>B</u>			Желтый газ	-59	10
<u>C</u>			Светло-желтая жидкость	-117	45
<u>D</u>			Ярко-красная жидкость	3	203
<u>E</u>			Бесцветная жидкость	-93	87

Способы получения указанных соединений могут быть представлены следующими схемами:



Заполните пустые ячейки в таблице (остальную информацию в ответ переносить не надо), напишите уравнения получения соединений A-E, а также уравнения взаимодействий A-E с раствором щелочи.

### Задача 7.

Образец бинарного соединения меди массой 1000 мг медленно нагрели в вакууме до 1100°C.

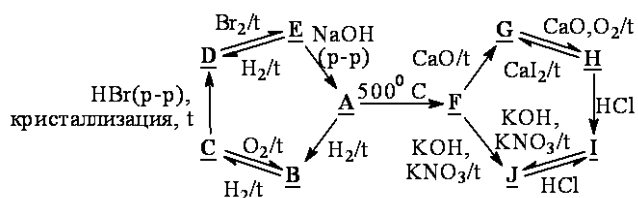
Сухой остаток после охлаждения в вакууме медленно нагрели на воздухе до той же температуры.

Результаты взвешивания образца во время эксперимента приведены в таблице:

Нагрев	Масса образца (мг) при температуре (°C)											
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
в вакууме	1000	1000	1000	1000	832	832	832	832	665	665	665	665
на воздухе	665	665	665	731	832	832	832	832	832	795	748	748

Напишите уравнения реакций, соответствующих процессам, описанным в задаче.

### Задача 8.



На схеме приведены превращения соединений **A** – **J**, содержащих один и тот же элемент, являющийся компонентом многих сплавов. Вещество **F** – компонент некоторых красок.

Соединение **E** – катализатор многих органических синтезов.

Если одинарные и двойные стрелки на схеме принять соответственно за одинарные и двойные связи углерод - углерод (C-C, C=C), то получится формула углеводорода **K**, который при взаимодействии с **D** в присутствии щелочи образует устойчивый  $\pi$ -комплекс **L**, не содержащий атомов брома и называемый сэндвичевым.

Определите вещества **A** – **L**. Напишите все уравнения реакций.

Приведите примеры качественно разных реакций органического синтеза, катализируемых **E**.

Представьте структурную формулу **E** при 400°C и 800°C.

Опишите строение комплекса **L**.

### Задача 9.

Напишите формулы и дайте названия всех хлорсодержащих углеводородов, содержащих в своем составе не более 7 атомов.

### Задача 10.

Какие продукты и при каких условиях можно получить олигомеризацией ацетилена, используя для каждого синтеза только один тип катализатора? Для каких из этих углеводородов при взаимодействии с хлором характерны реакции замещения, а для каких – присоединения? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

### Задача 11.

При полном сгорании некоторого многоатомного спирта образуются углекислый газ и вода в соотношении 4 : 5. При взаимодействии 305 г этого спирта с натрием можно получить до 112 л водорода (н.у.).

Определите спирт и напишите его реакцию с периодатом калия.

Какая кислота может быть получена при окислении спирта, проходящем с сохранением углеродного скелета? Сколько существует для этой кислоты оптических изомеров? Чем интересна калиевая соль этой кислоты?

## Региональная олимпиада 2000-2001 уч. г.

Участникам олимпиады было предложено 13 задач. Подведение итогов проводилось для каждого класса отдельно по задачам, обязательным для решения учащимися данного класса (9 кл. – 1-7, 10 кл. – 3-11, 11 кл. – 3-13). Решение остальных задач учитывалось при равенстве баллов за обязательные задачи у нескольких участников.

### Задача 1.

В вашем распоряжении имеются только сера, воздух, вода и необходимое оборудование.

Предложите способ получения сульфата аммония, не связанный с применением других реактивов. Напишите уравнения реакций.

### Задача 2.

Смесь водорода и хлора объемом 11.2 л (н.у.) облучали ультрафиолетовым светом до окончания протекания реакции. Образовавшуюся газовую смесь пропустили через воду. На нейтрализацию полученного раствора потребовалось 8 г гидроксида натрия. Определите состав исходной газовой смеси.

### Задача 3.

Массовая доля натрия в соли хлорсодержащей кислоты – 25.4%. Назовите соль.

#### Задача 4.

Неорганическое соединение **X**, образованное атомами трех соседних элементов одного периода, гидролизуеться водой с образованием смеси одно-, двух- и трех-основных кислот. Нарисуйте пространственную структуру молекулы **X**. Предложите способ синтеза **X** из простых веществ.

#### Задача 5.

Укажите, какое из следующих уравнений соответствует реальному протеканию химической реакции. Ответ обоснуйте.

- а)  $4\text{N}_2\text{H}_4 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{NO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$    б)  $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$   
в)  $2\text{N}_2\text{H}_4 + 16\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 18\text{NO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

#### Задача 6.

В ответах абитуриентов на вступительных экзаменах в ДВГУ встретились высказывания, записанные ниже. Верны ли эти высказывания. Свою оценку обязательно обоснуйте.

- а) Алюминий – амфотерный металл.  
б) Ковалентная неполярная связь – это связь, образованная атомами одного элемента.  
в) Растворимость солей в воде повышается при увеличении температуры.  
г) Изомерами называются органические вещества, имеющие одинаковые состав и молярную массу.  
д) Кислород склонен проявлять отрицательные степени окисления и взаимодействует со многими металлами и неметаллами с образованием оксидов, пероксидов или надоксидов.

#### Задача 7.

На двух чашках весов стоят стаканы с приблизительно одинаковым количеством растворов серной кислоты (избыток по отношению к добавляемым реагентам). Весы уравновешены. В один стакан добавляют 10 г соды. Определите, какую массу безводного хлорида бария необходимо добавить во второй стакан, чтобы весы остались уравновешенными.

#### Задача 8.

При получении метана синтезом из простых веществ в закрытом сосуде при некоторой температуре образовалась газовая смесь, состоящая из метана и водорода и имеющая плотность по гелию 3.3. Определите степень превращения водорода в данном взаимодействии. Найдите, какое давление имел водород до начала реакции, если давление газовой смеси после окончания взаимодействия – 1 атмосфера (давления газов измерялись при одинаковых температурах).

#### Задача 9.

Единственным сложным веществом, образующимся при взрыве (но не горении) тротила, является угарный газ. Рассчитайте, какую максимальную массу тротила можно взорвать в герметически закрытом стальном цилиндре объемом 1 л, если при взрыве происходит кратковременный подъем температуры до 2000°C, а стенки сосуда выдерживают давление до 300 атмосфер.

#### Задача 10.

Какие продукты получаются при гидрохлорировании пропена и 3,3,3-трифторпропена? Почему?

#### Задача 11.

Какие неорганические соединения по химическим свойствам похожи на растения, то есть поглощают углекислый газ и выделяют кислород? Где можно применять эти вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.

#### Задача 12.

Предложите схему получения изопропилового спирта из ацетилена.

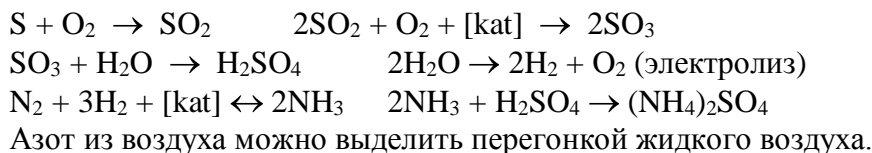
#### Задача 13.

При сжигании органического вещества **A** с относительной молекулярной массой 86, содержащего только С, Н и О, массой 43 мг в 100 мл кислорода образуется газовая смесь, занимающая после полной конденсации воды объем 94.4 мл. После пропускания этой смеси через раствор щелочи остается 49.6 мл газа, поддерживающего горение (все объемы приведены к н.у.). Вещество **A** дает реакцию серебряного зеркала и образует при этом соль вещества **B**, которое можно подвергнуть

внутримолекулярной дегидратации. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. Напишите уравнения реакций (если они идут)  $\Delta$  с водородом, бромом, водным раствором перманганата калия в кислой среде, синильной кислотой.

## Решения задач заочной краевой олимпиады

### Задача 1.



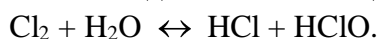
### Задача 2.

$$v(\text{NaOH}) = 8/40 = 0.2 \text{ моль} \Rightarrow v(\text{HCl}) = 0.2 \text{ моль.}$$

$$v(\text{H}_2) + v(\text{Cl}_2) = 11.2/22.4 = 0.5 \text{ моль.}$$

$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} \Rightarrow \text{на взаимодействие пошло: } v(\text{H}_2) = v(\text{Cl}_2) = 0.1 \text{ моль.}$$

Однозначно определить, какое из веществ было взято в избытке невозможно. Если в избытке был водород, то он в воде не растворялся и со щелочью не реагировал. Если же в избытке был хлор, то он может взаимодействовать с водой:



Однако эта реакция обратима, наличие в реакционной среде хлорида водорода, который при растворении в воде дает сильноокислую среду, приводит к смещению равновесия влево. Поэтому растворимость хлора в приведенных в задаче условиях достаточно мала. Так как ни растворимость хлора, ни объем воды, взятый для обработки газовой смеси (увеличение объема воды приведет к увеличению количества растворенного хлора), ни температура раствора (увеличение температуры приводит к уменьшению растворимости газов) не известны, то учесть, какое количество щелочи пошло на взаимодействие с растворенным хлором, также невозможно.

Поэтому корректный ответ: объемные доли газов в смеси равны соответственно  $\varphi(\text{H}_2) = 80\%$  и  $\varphi(\text{Cl}_2) = 20\%$  или  $\varphi(\text{H}_2) \leq 20\%$  и  $\varphi(\text{Cl}_2) \geq 80\%$ .

### Задача 3.

Запишем формулу соли:  $\text{NaClO}_x$ .

$$\text{Тогда: } \omega(\text{Na}) = A_{\text{Na}} / (A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}} + x \cdot A_{\text{O}}) = 23 / (23 + 35.5 + 16x) = 0.254.$$

Отсюда:  $x = 2$ , то есть формула соли  $\text{NaClO}_2$  – хлорит натрия.

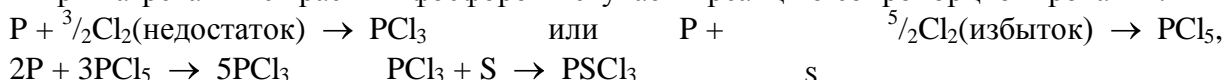
### Задача 4.

Искомое соединение – сульфохлорид фосфора  $\text{PSCl}_3$  (или его аналог  $\text{AsSeBr}_3$ ). Полный гидролиз:  $\text{PSCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Синтез из простых веществ:

Хлорированием фосфора эквивалентным количеством хлора можно непосредственно получить хлорид фосфора(III) – вещество, легко вступающее в реакции окислительного присоединения, в том числе – с серой.

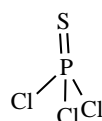
Хлорированием фосфора избытком хлора может быть получен хлорид фосфора(V), который при нагревании с красным фосфором вступает в реакцию сопропорционирования.



Альтернативный способ: сплавлением фосфора с серой сульфид фосфора, который вступает в реакцию хлоридом фосфора:



Молекула сульфохлорида фосфора имеет тригонально-пирамидальное строение.



может быть получен сопропорционирования с

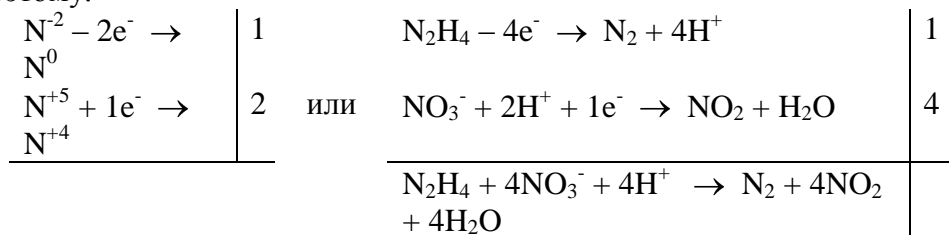
### Задача 5.

Все приведенные уравнения удовлетворяют закону сохранения материи. Так как число неизвестных коэффициентов (5) на 2 больше числа химических элементов (3), коэффициенты

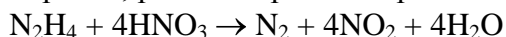
невозможно однозначно расставить алгебраическим методом (простой подбор коэффициентов приводит к бесконечному числу вариантов).

Но приведенная реакция – окислительно-восстановительная, поэтому ее надо уравнивать не алгебраическим методом, а одним из методов уравнивания окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса, метод полуреакций, метод активного кислорода и т.д.

Очевидно, что в данной реакции азот образуется из гидразина, а оксид азота – из азотной кислоты, поэтому:



Таким образом, реально протекает реакция, описываемая уравнением:



### Задача 6.

Ни одно из приведенных высказываний не является верным.

а) Амфотерность – это характеристика сложных соединений (оксидов и гидроксидов).

Амфотерные соединения могут вступать в кислотно-основные реакции как с кислотами, так и основаниями. Так, оксид и гидроксид алюминия являются амфотерными соединениями (проявляют амфотерные свойства). Алюминий с растворами кислот и оснований вступает не в кислотно-основные, а в окислительно-восстановительные взаимодействия. Поэтому термин “амфотерный” к алюминию, как впрочем, и к другим металлам, неприменим. Совершенно непонятно применение к атому алюминия и термина “переходный” металл, встречающееся в работах многих участников олимпиады, т.к. переходными называются металлы (согласно химической энциклопедии), расположенные в побочных подгруппах периодической системы элементов, то есть d- и f-элементы. Некорректно говорить, что алюминий проявляет “переходные свойства между металлами и неметаллами”, т.к. простое вещество алюминий – очень активный металл, а элемент алюминий совершенно не склонен проявлять неметаллические свойства – то есть проявлять в соединениях отрицательные степени окисления.

б) неполярная связь – это частный случай ковалентной связи, при образовании которой не происходит смещения электронной пары в сторону одного из атомов, то есть пара электронов принадлежит обоим атомам, образующим связь, в равной степени. Равенство электроотрицательностей элементов не достаточно для того, чтобы связь была неполярной. Полярность связи зависит не только от электроотрицательностей атомов, непосредственно образующих связь, но и от окружения этих атомов, то есть от свойств заместителей при указанных атомах. При этом, атомы различных элементов могут образовать неполярную связь, и даже атомы одного элемента – полярную. Например, тиосульфат-ион  $S_2O_3^{2-}$  имеет неэквивалентные атомы серы со степенями окисления +6 и –2, связь между которыми нельзя считать неполярной, она очень сильно полярная, и электронная пара смещена в сторону отрицательного атома серы. Другой пример ковалентной полярной связи между одинаковыми атомами прекрасно известен всем, кто начал изучать органическую химию. В теме “алкены” приводится объяснение направления присоединения по кратным связям (правило Марковникова). Во всех учебниках приводится формула  $CH_3 \rightarrow CH=CH_2$ , где стрелка показывает смещение электронной пары от одного атому углерода к другому. То есть такая связь углерод-углерод – полярная.

в) Для большинства твердых и жидких соединений (но не газов) растворимость как в воде, так и в органических растворителях, возрастает при повышении температуры раствора. Однако существуют вещества, растворимость которых при повышении температуры падает. К таким соединениям относятся  $Ca(OH)_2$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , где М – редкоземельный металл, и другие. Это явление достаточно просто объясняется, исходя из принципа Ле Шателье. Растворение веществ сопровождается поглощением или выделением тепла (энергия кристаллической решетки соответственно выше или ниже, чем энергия сольватации). Повышение температуры должно приводить к смещению состояния равновесия (состояния насыщенного раствора) в сторону процесса, протекающего с поглощением температуры, то есть, в первом случае – в сторону

увеличения растворимости, во втором случае – в сторону кристаллизации вещества (уменьшения растворимости).

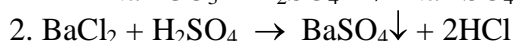
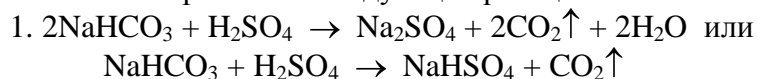
Для некоторых веществ зависимость растворимости от температуры более сложная. На графике зависимости растворимости от температуры для таких веществ может наблюдаться максимум ( $\text{MSO}_4$ ,  $M = \text{Mn, Zn}$ ) или минимум ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

г) В приведенном определении “изомеры” есть лишнее слово: “*органические* вещества”. Изомерия встречается не только для органических соединений, но и для неорганических веществ. Например, формуле  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  могут соответствовать два соединения (два изомера):  $\text{HO-SO}_2\text{-SO}_2\text{-OH}$  – серноватая кислота (степени окисления обоих атомов серы +5) и  $\text{HO-SO-O-SO}_2\text{-OH}$  – смешанный ангидрид серной и сернистой кислот. Более того, в случае неорганических соединений (особенно, для координационных соединений) встречаются такие виды изомерии, которые невозможны для органических веществ.

д) В приведенном высказывании смешаны понятия “*свойства элемента*” и “*свойства вещества*”. Кислород (*элемент*) действительно склонен проявлять отрицательные степени окисления. Но *элемент* кислород не может взаимодействовать с металлами и неметаллами, так как с другими веществами взаимодействует *вещество* кислород. Приведенное высказывание будет верно с *химической* точки зрения, если предложение разбить на два: “Кислород (*элемент* O) склонен проявлять отрицательные степени окисления. Кислород (*вещество*  $\text{O}_2$ ) взаимодействует со многими металлами и неметаллами ...”

### Задача 7.

В стаканах протекают следующие реакции:



Массы первого стакана не только увеличивается за счет прибавленного вещества, но и одновременно уменьшается за счет выделения газа (растворимость углекислого газа в растворах с кислой средой незначительна).

$$m(\text{CO}_2) = m(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{CO}_2) / M(\text{NaHCO}_3) = 10 \cdot 44 / 84 = 5.2 \text{ г.}$$

Поэтому масса 1-ого стакана увеличилась на  $10 - 5.2 = 4.8$  г. Для того, чтобы не нарушить равновесие весов, во второй стакан необходимо добавить 4.8 г любого вещества, которое при реакции с серной кислотой не выделяет газ.

Значит  $M(\text{BaCl}_2) = 4.8$  г.

### Задача 8.

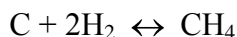
$$D_{\text{He}}(\text{смеси}) = M_{\text{средняя}}(\text{смеси}) / M(\text{He}) = 3.3 \Rightarrow M_{\text{ср.}} = 3.3 \cdot 4 = 13.2 \text{ г/моль}$$

$$\text{Обозначим мольную долю в-ва: } \chi(\text{H}_2) = \nu(\text{H}_2) / (\nu(\text{H}_2) + \nu(\text{CH}_4)).$$

$$\text{Учтем, что } \chi(\text{H}_2) + \chi(\text{CH}_4) = 1.$$

$$\text{Тогда, } M_{\text{ср.}} = \chi(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) + \chi(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) = \chi(\text{H}_2) \cdot 2 + (1 - \chi(\text{H}_2)) \cdot 16 = 13.2 \Rightarrow$$
$$\chi(\text{H}_2) = 0.2.$$

Предположим, что количество вещества в конечной газовой смеси – 1 моль. Тогда, количества веществ в этой смеси:  $\nu(\text{H}_2) = 0.2$  моль,  $\nu(\text{CH}_4) = 0.8$  моль.

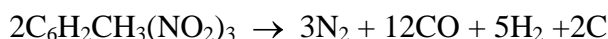


На образование 0.8 моль метана пошло 1.6 моль водорода. Тогда начальное количества вещества водорода  $\nu_0(\text{H}_2) = 0.2 + 1.6 = 1.8$  моль.

Степень превращения водорода:  $\alpha = 1.6 / 1.8 = 0.8$  то есть 88.(8)%.

$$\text{Давление водорода до начала реакции } P_0 = P' \cdot \nu_0(\text{H}_2) / \sum \nu' = 1 \cdot 1.8 / 1 = 1.8 \text{ атм.}$$

### Задача 9.



Пусть  $m$  – максимальная масса тротила, тогда количество вещества газов после взрыва:  $\nu_{\text{газа}} = (m/227) \cdot (3+12+5)/2 = 10/227 m$ .

Воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона:  $PV = \nu RT$ , отсюда:

$$m = 227 \cdot P_{\text{max}} \cdot V / (10 \cdot R \cdot T_{\text{max}}) = 227 \cdot 300 \cdot 1 / (10 \cdot 0.0821 / (273 + 2000)) = 36.5 \text{ г.}$$



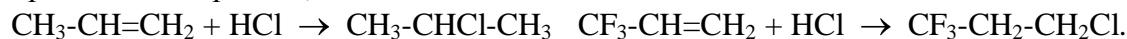
Приведенные расчеты справедливы только для ситуации, когда в сосуде нет ничего, кроме тротила. Можно было ввести поправку на содержание в сосуде газа, не реагирующего с тротилом:

$$P'/T' = P_0/T_0 \Rightarrow P'(\text{газа}) = 1 \cdot 2273/273 = 8.33 \text{ атм.}$$

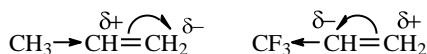
Таким образом, давление, создаваемое продуктами разложения тротила:  
 $300 - 8.33 = 291.67 \text{ атм.}$ , и масса тротила: 35.5 г.

### Задача 10.

Пропен и 3,3,3-трифторпропен присоединяют хлорид водорода по правилу Марковникова и против этого правила, соответственно:

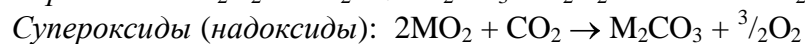
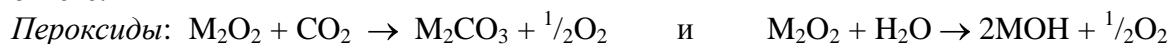


Такое отличие в свойствах этих соединений связано с различием в индуктивных эффектах метильной и трифторметильной групп

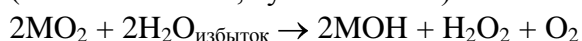


### Задача 11.

К таким веществам относятся некоторые производные щелочных металлов, которые под действием углекислого газа и влаги воздуха выделяют кислород. На этом основано применение этих веществ в качестве компонентов регенеративных смесей в дыхательных аппаратах изолирующего типа. Реакции с водой показаны для демонстрации но не являлись необходимыми в ответе.



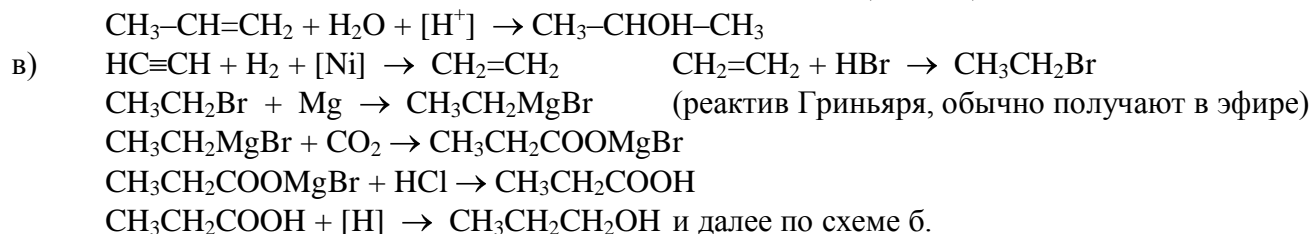
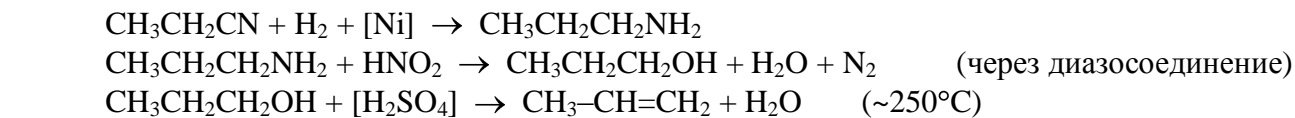
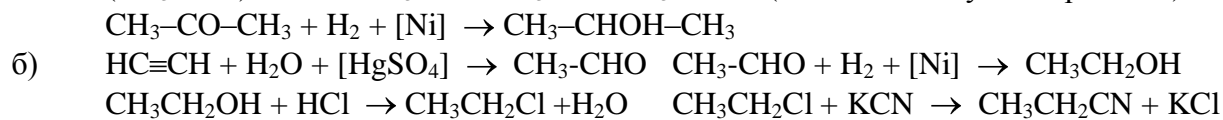
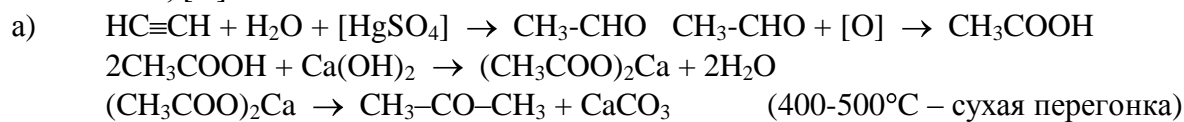
(влажный - 20°C, сухой - 100°C)



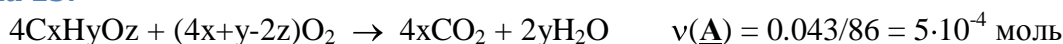
Озониды:  $2\text{MO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{CO}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2$  (не находят применения из-за низкой термической стабильности и трудной доступности).

### Задача 12.

В приведенных схемах катализаторы записаны в квадратных скобках, условия – в круглых, [O] – окислитель, [H] - восстановитель.



### Задача 13.



$$V(\text{O}_2)_{\text{прореаг.}} = 100 - 49.6 = 50.4 \text{ мл} \quad \nu(\text{O}_2)_{\text{прореаг.}} = 50.4 \cdot 10^{-3}/22.4 = 2.25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$V(\text{CO}_2) = 94.4 - 49.6 = 44.8 \text{ мл} \quad \nu(\text{CO}_2) = 44.8 \cdot 10^{-3}/22.4 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{Отсюда следует, что} \quad \text{x} = 2 \cdot 10^{-3}/5 \cdot 10^{-4} = 4$$

$$\nu(\text{O}_2) = (4\text{x}+\text{y}-2\text{z})/4 \cdot \nu(\underline{\text{A}}), \quad \text{то есть} \quad 2.25 \cdot 10^{-3} = (4\text{x}+\text{y}-2\text{z})/4 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$$

Решая это уравнение совместно с уравнением  $12x + y + 16z = 86$ , получаем при вычислении молекулярной массы, находим при  $x=4$ :  $y = 6$ ,  $z = 2 \Rightarrow$  формула вещества:  $C_4H_6O_2$ . Условию задачи удовлетворяют два соединения: бутандиаль-1,4  $HCO-CH_2-CH_2-CHO$  и цис-4-гидроксибутен-2-аль  $HOCH_2-CH=CH-CHO$ .

Уравнения описанных превращений бутандиаля:  $2C_4H_6O_2 + 9O_2 \rightarrow 8CO_2 + 6H_2O$

