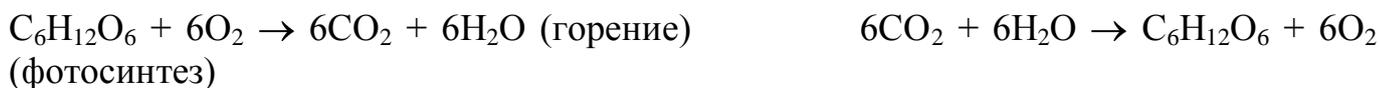


Заочная краевая олимпиада Приморский край 2002-2003 год

1. Объясните, почему газ NO_2 ни при каких давлениях не подчиняется закону Бойля-Мариотта. Назовите другие газы с подобным поведением.
2. При иодировании поваренной соли в 1 т соли добавляют 10-25 г иодида калия. Рассчитайте концентрацию иода в тарелке супа.
3. Для веществ H_2SO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, H_2O , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, SO_3 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , HPO_3 , $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, KCN , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$, S , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, CO_2 , SiO_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, CO , NH_3 , H_2O_2 , I_2 , FeSO_4 , Cr_2O_3 , NH_4Cl , KI_3 , $\text{Co}_2(\text{CO})_9$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KI , CrCl_3 , H_2CO_3 , NH_4OH , HCl , 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 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 CO_2 пропустить через слой раскаленного угля, то снова образуется CO :
 $\text{CuO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{Cu}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$, $\text{C}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{(г)}$
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 y 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{A} известно:
а) Относительная плотность \underline{A} по азоту равна 2.5.
б) При взаимодействии \underline{A} с бромом образуются два (без учета оптических) изомера \underline{B} и \underline{C} , имеющие молярные массы, более чем в три раза превышающие молярную массу \underline{A} .
в) Соединение \underline{B} имеет симметричное строение.
Напишите структурные формулы и дайте названия соединений \underline{A} , \underline{B} и \underline{C} .
Сколько оптических изомеров \underline{B} и \underline{C} может быть получено в названных условиях.
10. Некоторый углеводород \underline{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 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: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

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 гидролизуеться 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°C скорость реакции может быть измерена. Константа скорости этой реакции была определена (Вант-Гофф, 1884 г) следующим образом. Раствор CH_2ClCOOH , содержащий в 1 л воды 4 г кислоты, налили по 15 мл в стеклянные ампулы, которые затем запаляли 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.

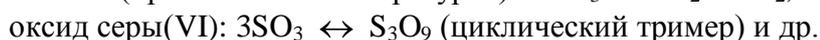
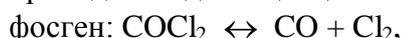
Решения задач заочной краевой олимпиады 2002-2003 уч.г.

Задача 1.

Согласно закону Бойля-Мариотта для идеального газа при постоянной температуре ($t = \text{Const}$) произведение давления на объем является константой: $P_1V_1 = P_2V_2$. 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 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/ м^3 и $\text{кг}/\text{м}^3$, соответственно. Химики стандартно используют другие размерности для молярной и массовой концентраций: моль/л (моль/ дм^3), г/л, а также другие способы выражения: массовые, объемные и мольные 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:

- а) 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.).
- б) По типу взаимодействия с электромагнитным полем (электропроводность, прозрачность, пара- и диамагнитность и т.д.).

- в) По растворимости – растворимые, малорастворимые, нерастворимые (если указывается этот критерий, нужно обязательно указать для какого растворителя и количественные границы).
- г) 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.

- а) По составу – вещества простые и сложные (бинарные и прочие).
- б) 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.
- в) 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. $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ $\text{Al} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3/2\text{H}_2$

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: $m(\text{p-ра}) = m(\text{p-ра})_0 + m(\text{сплава}) - m(\text{H}_2) = 50 + 0.39 - 0.04 = 50.35$ г.

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

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

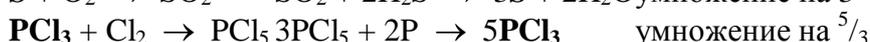
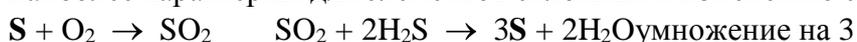
Массовые доли веществ в полученном растворе:

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

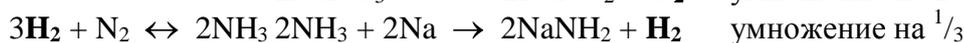
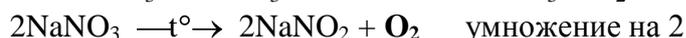
Задача 5.

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:



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.

$$v_0(\text{H}_2) = 0.3/2 = 0.15000 \text{ моль. } v_0(\text{I}_2) = 0.8/254 = 0.00315 \text{ моль. } v'(\text{HI}) = 0.7/128 = 0.00547 \text{ моль}$$

Определим константу равновесия. $K = [\text{HI}]^2 / \{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]\}$.

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

Для облегчения выкладок составим таблицу (v_0 , v' и Δv – количества веществ в начальный момент времени, в момент установления химического равновесия и изменение количества вещества в ходе взаимодействия, соответственно):

	H_2	+	I_2	\rightarrow	2HI
v_0	0.15000		0.00315		0
Δv					
v'					0.00547

Дальнейшие расчеты очевидны:

	H_2	+	I_2	\rightarrow	2HI
v_0	0.15000		0.00315		0
Δv	0.00274		0.00274		0.00547
v'	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_2	+	I_2	\rightarrow	2HI
v_0	0.30000		0.00315		0
Δv	x		x		2x
v'	0.30000-x		0.00315-x		2x

Используя значение константы равновесия, полученное ранее, записываем:

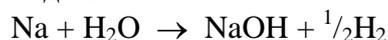
$$K = (2x)^2 / \{(0.30000-x)(0.00315-x)\} = 0.496.$$

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:

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

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

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

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, $N_{\text{к}} = 2 \cdot C = 2 \text{ н.}$ (нормальность показывает число эквивалентов вещества в литре раствора). Тогда, $N_{\text{щ}} = 14 \text{ н.}$ Щелочь – однокислотное основание, поэтому $C = 14 \text{ моль/л.}$

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: MSO_4 , $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ и 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:

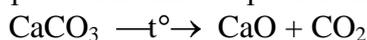
$$\omega(\text{M}) = 3A/(3A+280) = 0.3 \Rightarrow A = 40 \text{ г/моль, то есть искомый металл – кальций.}$$

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°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°C :

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

Приняв количество вещества каждой соли за v , получим:

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

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

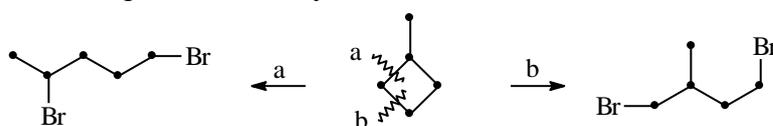
Задача 9.

Молярная масса $\underline{\text{A}}$ равна: $28 \cdot 2.5 = 70 \text{ г/моль}$. Такая масса может соответствовать углеводородам только одного состава – C_5H_{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, $\underline{\text{A}}$ – циклоалкан, присоединяющий бром с раскрытием цикла.

Рассматриваем следующие варианты:

а) $\underline{\text{A}}$ – циклопентан – бром не присоединяет (даже если бы присоединял, то получился бы один продукт – 1,5-дибромпентан).

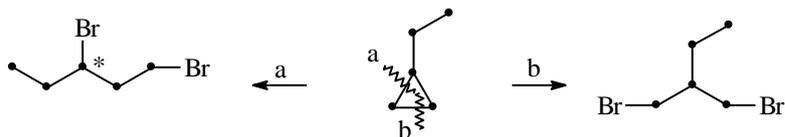
б) $\underline{\text{A}}$ – метилциклобутан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,4-дибромпентана и 1,4-дибром-2-метилбутана:



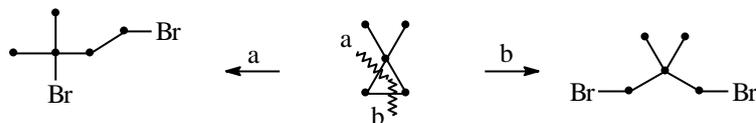
Ни одно из названных соединений нельзя назвать симметричным.

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

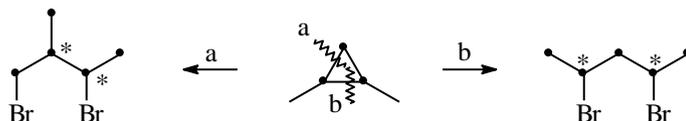
в) $\underline{\text{A}}$ – этилциклопропан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,3-дибромпентана ($\underline{\text{C}}$) и 1,3-дибром-2-этилпропана ($\underline{\text{B}}$):



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** C_nH_m , тогда формула тетрабромпроизводного: $C_nH_mBr_4$.

Молярная масса углеводородного фрагмента C_nH_m : $26.6 \cdot 4 \cdot 80 / 73.4 = 116$ г/моль.

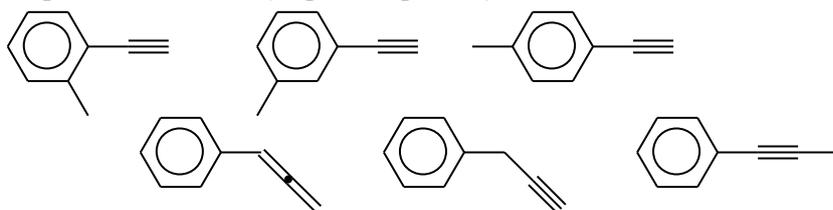
Методом подбора находим коэффициенты *n* и *m*:

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

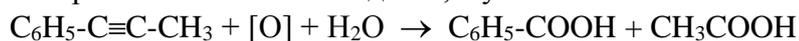
$n = 9 \Rightarrow m = 8$ - углеводородный фрагмент – C_9H_8 ,

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

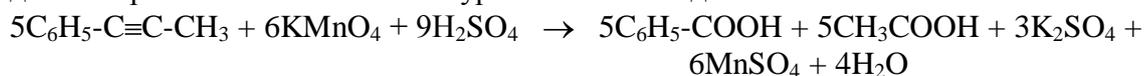
Фрагмент C_9H_8 – это соединение, содержащее либо большое количество кратных связей, либо малые циклы. И в том и другом случае взаимодействие с бромной водой должно было бы привести к продуктам, содержащим большее количество атомов брома, чем указанное в условии. Единственной структурой с высоким фактором 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):



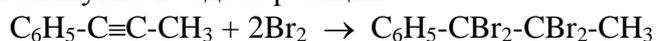
Только последнее из приведенных соединений при окислении образует две кислоты, т.к. одним из продуктов при окислении соединений с концевой тройной связью является не муравьиная кислота, которая легко окисляется далее, а углекислый газ.



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:

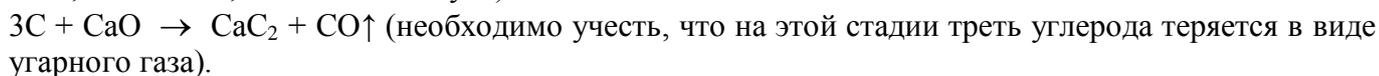


Это один из промышленных методов синтеза метанола (медьцинкалюмохромовый катализатор, 200-300°C, 40-150 атм.). Реально такой процесс можно провести и в лабораторных условиях (в автоклаве – специальных приборах для проведения синтезов при высоких давлениях). Однако степень конверсии углекислого газа в 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: $CO_2 + 2Mg \rightarrow C + 2MgO$.

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):



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): $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$

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%).

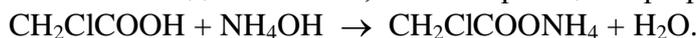
Учитывая, что из одного моля углекислого газа по стехиометрии может быть образовано только 0.5 моля спирта, а также учитывает потерю трети угля в качестве угарного газа на второй стадии, получаем:

из 1 моля 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:



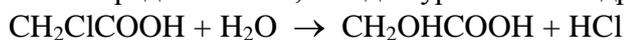
В растворах, образующихся при нагревании, присутствуют одновременно три кислоты: исходная хлоруксусная и образующиеся при гидролизе гидроксиуксусная и соляная кислоты. Поэтому основание идет на титрование одновременно всех трех кислот. Расчет концентраций всех кислот в смеси может быть проведен с использованием 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
Σ C(кислот)	0.042	0.052	0.054	0.068
	3	0	7	3
C(CH ₂ ClCOOH)	0.042	0.032	0.029	0.016
	3	6	9	3
C(CH ₂ 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 (b) во времени приведены на рисунке.

Логично предположить, что для уравнения гидролиза:



реакция будет иметь первый порядок относительно концентрации исходного вещества.

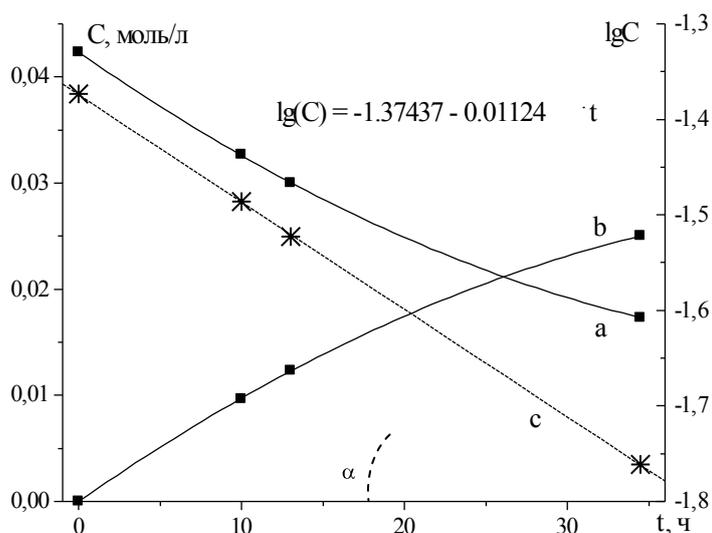
Метод определения порядка основан на вычислениях константы скорости реакции. Предполагая

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: $k = \text{tg}\alpha$, где α - угол наклона прямой. При использовании десятичных логарифмов вместо натуральных: $k = 2.3 \cdot \text{tg}\alpha$.



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:

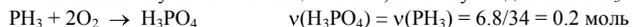
счастливым длинный завиток с раздвоенным кончиком (Гомолог был воспитан в европейской традиции и почитал особенно счастливым число семь). Остальные шесть завитков были расположены на равном расстоянии друг от друга по всей длине бороды. Первый, начиная от подбородка, был взбит и начесан в честь самого 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 P_nH_m .

По условию задачи молярная масса этого фосфина – $17 \cdot 2 = 34$ г/моль. Этому соответствует простейший фосфин – PH_3 – **монофосфин** (обычно в названии опускается частица “моно”, поэтому соединение PH_3 обычно называют просто **фосфин**).



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

Содержание щелочи в этом растворе:

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

Так как соотношение $\nu(NaOH) : \nu(H_3PO_4) = 2 : 1$, то при взаимодействии этих веществ получается **гидрофосфат натрия**: $H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$

$$\nu(Na_2HPO_4) = \nu(H_3PO_4) = 0.2 \text{ моль}, \quad m(Na_2HPO_4) = 0.2 \cdot 142 = 28.4 \text{ г.}$$

Масса полученного раствора: $m'(p-pa) = m_0(p-pa) + m(H_3PO_4) = 50 + 0.2 \cdot 98 = 69.6$ г.

Массовая доля соли в растворе: $\omega(Na_2HPO_4) = 28.4/69.6 = 0.408$ (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) X_nH_m . Содержание X в этом гидриде: $\omega(X) = n \cdot A(X) / (n \cdot A(X) + m)$ или проще: $\omega = n \cdot A / (n \cdot A + m)$, где $A(X) \equiv A$ – 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, $\mathcal{E}_M(X) = \mathcal{E}_M(H) \cdot \omega(X) / \omega(H)$.

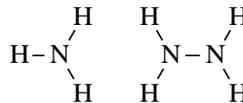
$$\mathcal{E}_{M1} = 1 \cdot 0.8235 / (1 - 0.8235) = 4.67 \quad \mathcal{E}_{M2} = 1 \cdot 0.875 / (1 - 0.875) = 7$$

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 соответствует истинной формуле из-за нарушения правил валентности атомов).

Структурные формулы указанных веществ:



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 (четырёх гибридных облаков) атом азота в аммиаке находится в центре искаженного тетраэдра – в центре тригональной призмы, в которой валентный угол H-N-H валентный угол в аммиаке равен 107.2° .

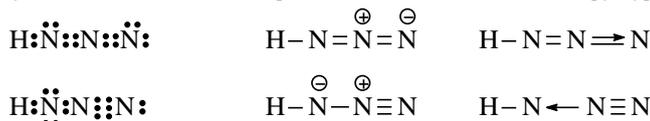
В молекуле гидразина каждый атом азота находится в центре искаженного тетраэдра. Взаимное отталкивание атомов водорода, принадлежащих разным атомам азота, друг от друга, и отталкивание неподеленных пар приводит к тому, что

более устойчивой должна быть “анти”-конфигурация: содержанию азота, для которых

К большому сожалению, в задании олимпиады были приведены ошибочные данные по невозможности привести химически обоснованной формулы вещества. Третье бинарное соединение азота с водородом – это азидоводородная кислота: HN_3 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:

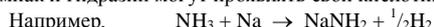


Гибридизация атомов азота в этих структурах различается и составляет: sp^2 , sp^1 и sp^2 для первой структуры, sp^3 , sp^1 и sp^1 – для второй. Очевидно, что в природе реализуется некая промежуточная структура, в которой нет двухцентровых одинарных, двойных и тройных связей азот-азот, а присутствует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

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

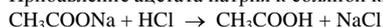
Из приведенных водородных соединений наиболее сильными кислотными свойствами $\text{H}-\text{N} \rightleftharpoons \text{N} \equiv \text{N}$ обладает азидоводородная кислота. Это кислота в обычном понимании этого слова, то есть HN_3 диссоциирует в водном растворе с образованием ионов H^+ , взаимодействует с основаниями и основными оксидами, с активными металлами, с солями более слабых кислот. Например, $HN_3 + NaOH \rightarrow NaN_3 + H_2O$

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



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 гидролизуеться в водном растворе с образованием кислого раствора: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$

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:

$$m(\text{гемоглобина}) = 250 \cdot 10^5 \cdot 2,9 \cdot 10^{-8} = 7,25 \text{ мг} = 7,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{в капле}} = 7,25 \cdot 10^{-3} \cdot 4,56 / 67000 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

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 SO_2 (64 г/моль), TiO (64 г/моль), Cu_2O (144 г/моль), соответственно.

Тогда, соотношение молярных масс этих оксидов для пары элементов S – Ti равно 1, для пары S – 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 SO_3 и SO_2 вполне обоснованы в пределах школьной программы. Только эти два оксида являются устойчивыми. Но существуют и другие оксиды серы.

Так, нижним оксидом серы можно считать газ S_2O (80 г/моль), получаемый при пропускании SO_2 в тлеющем разряде, или даже кристаллический S_8O (272 г/моль), получаемый взаимодействием H_2S_n с SOCl_2 .

Вопрос с высшим оксидом серы еще более сложен. Таковым можно считать жидкий SO_4 (96 г/моль), получаемый из SO_2 и O_2 в тлеющем разряде, или жидкий S_2O_7 (176 г/моль), получаемый окислением SO_2 озоном или разложением SO_4 . Правда, эти два соединения содержат пероксидную связь O-O, то есть не являются истинными оксидами.

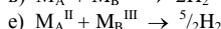
Впрочем, и соединение S_2O (а тем более, S_8O) – это тоже не истинные оксиды. Так например, S_2O – это сульфид-оксид серы(IV): $\text{S}=\text{S}=\text{O}$.

Задача 6.

Очевидно, что хотя бы один и 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.

$$v(\text{H}_2) = V/V_M = 2,24 / 22,4 = 0,1 \text{ моль}$$

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:

$$\text{a) } v(M) = v(M_A) = v(M_B) = v(\text{H}_2) = 0,1 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^I) = 2,5 / 0,1 = 25 \text{ г/моль}$$

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

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

$$\text{б) } v(M) = \frac{2}{3}v(\text{H}_2) = 0,0667 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^{II}) = 2,5 / 0,0667 = 37,5 \text{ г/моль}$$

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

$$\text{в) } v(M) = \frac{1}{2}v(\text{H}_2) = 0,05 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^{III}) = 2,5 / 0,05 = 50 \text{ г/моль}$$

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

$$\text{г) } v(M) = \frac{2}{5}v(\text{H}_2) = 0,04 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^I) + A(M_B^{IV}) = 2,5 / 0,04 = 62,5 \text{ г/моль}$$

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

$$\text{д) } v(M) = \frac{1}{2}v(\text{H}_2) = 0,05 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^{II}) + A(M_B^{II}) = 2,5 / 0,05 = 50 \text{ г/моль}$$

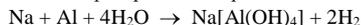
Подходящих металлов нет.

$$\text{е) } v(M) = \frac{2}{5}v(\text{H}_2) = 0,04 \text{ моль} \Rightarrow A(M_A^{II}) + A(M_B^{III}) = 2,5 / 0,04 = 62,5 \text{ г/моль}$$

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:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{сплава}) - m(\text{H}_2) = 100 + 2,5 \cdot 0,1 \cdot 2 = 102,3 \text{ г.}$$

$$m(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 0,05 \cdot 118 = 5,9 \text{ г.}$$

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%),

$$C(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = v \cdot 1000 / V = 0,05 \cdot 1000 / 102,3 = 0,489 \text{ моль/л.}$$

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

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

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

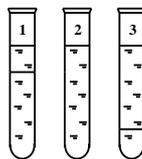
$$C(\text{H}_2\text{O}) = 5.36 \cdot 1000/102.3 = 52.4 \text{ моль/л}$$

Примечание: так как координационное число 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 \ 1 мл	HCl- p-p	C ₂ H ₅ Br	Hg
CCl ₄	1	2	3
H ₂ O	2	3	3
Бенз ин	3	2	3



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

Бромистый этил может находиться только во второй пробирке в смеси с 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-я пробирка – HCl-p-p/CCl₄, 2-я – C₂H₅Br/бензин, 3-я – Hg/H₂O.

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

4 мл \ 1 мл	HCl- p-p	C ₂ H ₅ Br	Hg
CCl ₄	1	2	3
H ₂ O	2	3	3
Бенз ин	3	2	3

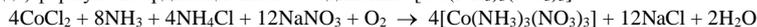
Задача 8.

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.

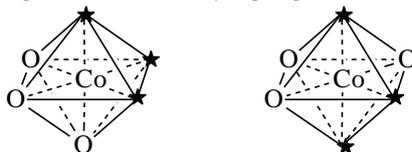
Из условия задачи понятно, что в координационную сферу кобальта могут входить только ионы аммония, молекулы аммиака и нитрат-ионы.

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 веществ 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 координационного числа 6 и, более того, непонятно, каким образом можно получить электронейтральную молекулу, то остается только первый вариант.

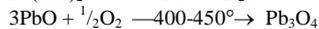
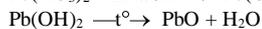
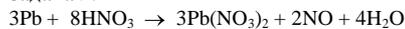
Тогда, формула координационного соединения: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$.



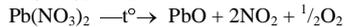
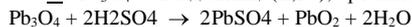
Триаминтринитратокобальт теоретически может быть представлен в виде двух пространственных изомеров (граневого и ребрового):



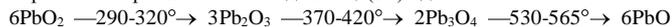
Задача 9.



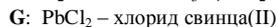
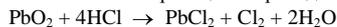
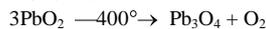
D: Pb₃O₄ - оксид свинца(II,IV), ортопломбат свинца (Pb₂PbO₄), свинцовый сурик



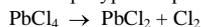
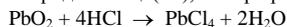
Термическое разложение оксид свинца(IV) идет по схеме:



Соответственно реакция в приведенной схеме:



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°C:

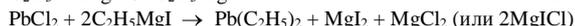
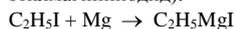


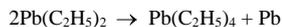
Поэтому при взаимодействии всех оксидов свинца с соляной кислотой при комнатной температуре образуется одно и то же соединение – хлорид свинца(II).



Сульфат свинца растворяется в концентрированной соляной кислоте за счет процесса комплексообразования: $\text{PbSO}_4 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4$

Далее представлена схема получения тетраэтилсвинца (**H** – Pb(C₂H₅)₄) через один из представителей реактива Гриньяра (**P.F.** – C₂H₅MgI – 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 непредельности, т.е. число π -связей, по которым может происходить присоединение молекул брома.

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

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

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

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

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. Непредельное соединение (в данном случае – кислота) может быть взято в избытке. Следовательно, далее надо записать неравенство: $v(\text{Br}_2) < k \cdot v(\text{к-ты})$.

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

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

При $n=1$ (одноосновная кислота) $M(\text{R}) = 27$ 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) $M(\text{R}) = 54$ г/моль, что соответствует радикалу $-\text{C}_4\text{H}_6\cdot$. При этом $k=1$, и неравенство $54 < 90 \cdot 1 - 45 \cdot 2$ 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) $M(\text{R}) = 81$ г/моль, что соответствует радикалу $-\text{C}_6\text{H}_9\cdot$ (с тремя свободными валентностями). При этом $k=1$, и неравенство $81 < 90 \cdot 1 - 45 \cdot 3$ 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) $M(\text{R}) = 135$ 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: $M(\text{R}) = 144 - 31 - 16 - 2 \cdot 17 = 63$ 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.

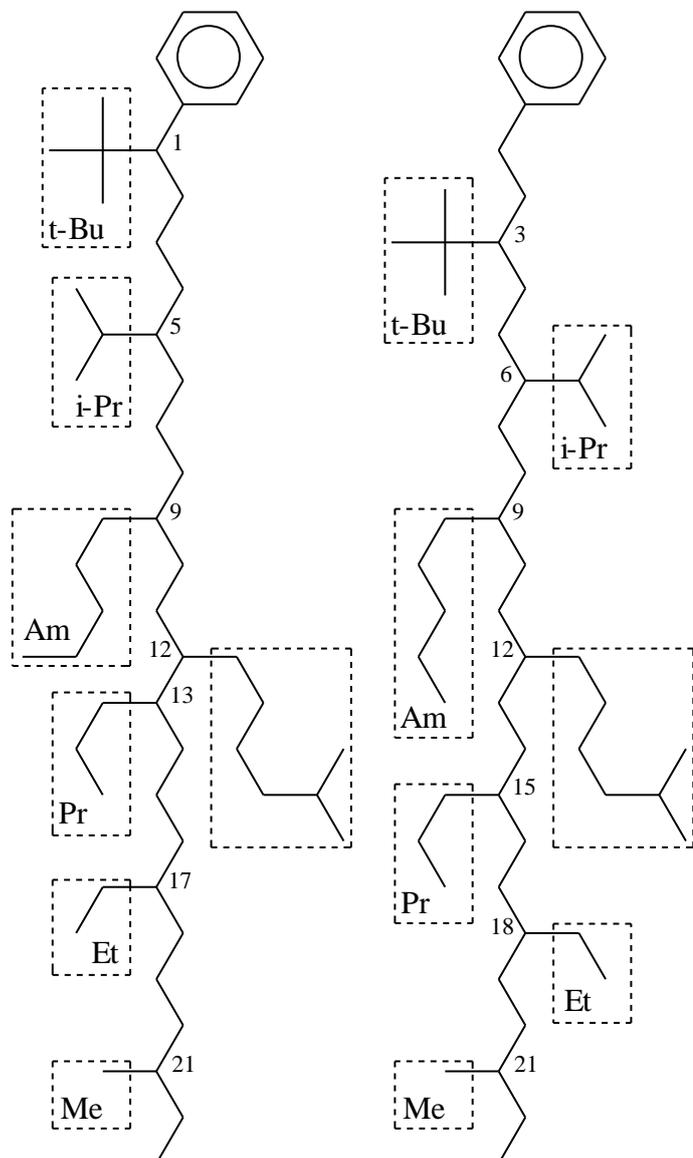
Количество атомов углерода в декане – 10 ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), в тридекане – 13 ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}$), следовательно, длина “бороды” – 23 атома углерода. Поэтому в основу названия соединения должно быть положено название алкана трикозана ($\text{C}_{23}\text{H}_{48}$). В центре цепочки – 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.

**Областная 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.

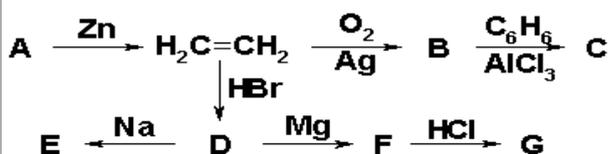
При прокаливании 9,86 г смеси оксидов меди(II), свинца(II) и хранившегося в открытом сосуде кристаллогидрата щавелевой кислоты получено 3,35 г твердого остатка и 2,4 л газа с плотностью 1,7 г/л, измеренного при температуре 20⁰С и давлении 1 атм. Напишите уравнения происходящих реакций. Установите количественный 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 HCl_(г) равна 92,3 кДж/моль, энергии диссоциации H₂ и Cl₂ соответственно равны 436 кДж/моль и 242,4 кДж/моль. Что такое энергия химической связи (на примере HCl)? Напишите термохимические уравнения для приведенных в задаче численных данных. Вычислите энергию связи в молекуле HCl.

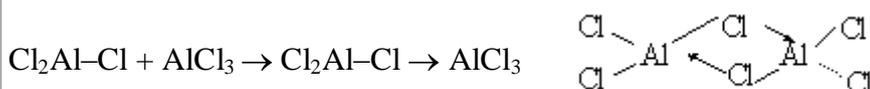
Задача 5.

Дана схема превращений. Определите А-Г.



Решение 1

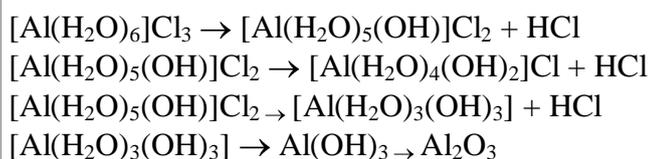
Хлориды натрия, кальция и алюминия различаются величиной заряда катиона. Чем он больше, тем меньше ионный радиус и тем сильнее протекает взаимодействие иона металла с окружающими частицами (ионами, молекулами). Поэтому хлориды натрия и кальция обладают чисто ионным строением, а хлорид алюминия обладает значительной долей ковалентного характера. При этом атом алюминия в AlCl₃ 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



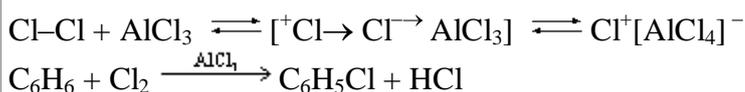
В результате атомы алюминия становятся четырехкоординационными с тетраэдрической координацией, а часть атомов хлора становятся

мостиковыми двухкоординационными(!). При нагревании такие частицы Al_2Cl_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 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 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 Al_2O_3 также осуществляется тетраэдрическая координация и связи $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ практически ковалентны, ионов O^{2-} в этой структуре нет). Каталитическое действие AlCl_3 также связано с наличием незавершенной шестиэлектронной оболочки, способной принимать свободные пары электронов, принадлежащие чужим атомам.



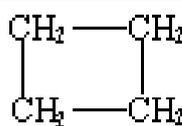
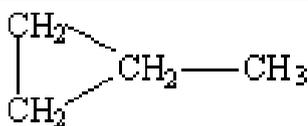
Аналогичным образом AlCl_3 как кислота Льюиса может активировать связи $\text{C}-\text{Cl}$ в органических галогенидах (алкил и ацилхлоридах) в реакциях алкилирования и ацилирования ароматических соединений



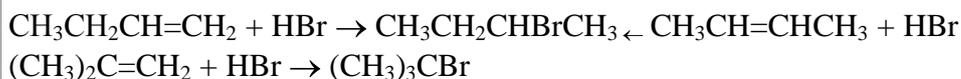
Кристаллогидрат хлорида алюминия не может быть катализатором указанных реакций, поскольку является координационно насыщенным.

Решение 2

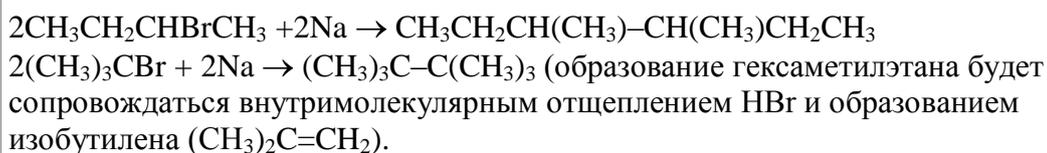
По уравнению реакции $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{HBr} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ прореагировало $n(\text{HBr})=8,1/81=0,1$ моль HBr с 0,1 моль алкена (5,6 г), отсюда следует, что $M(\text{C}_n\text{H}_{2n})=56$, а его молекулярная формула C_4H_8 . Существует 6 веществ, имеющих 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), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$,



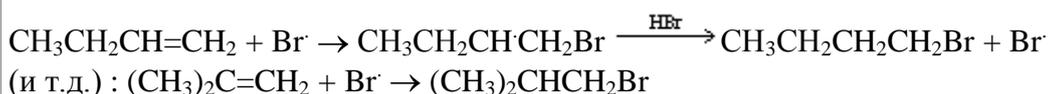
Алкены присоединяют HBr в соответствии с правилом Марковникова (ионный механизм реакции):



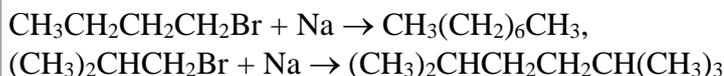
При взаимодействии двух изомерных бромбутанов с натрием получают два изомерных октана:



Если проводить присоединение HBr в присутствии органических пероксидов, окисляющих 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:

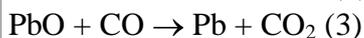
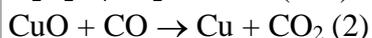
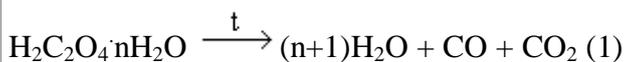


Эти два изомерных бромида по реакции Вюрца дадут два других изомера октана:



Решение 3

При прокаливании смеси протекают следующие реакции:



Мольный объем газа при 20⁰C (293K) 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 CO (M=28) и CO₂ (M=44), то есть щавелевая кислота взята в избытке и восстановление оксидов до металлов прошло полностью. По уравнению (1) количество CO и CO₂ вдвое больше количества H₂C₂O₄·nH₂O, 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 CO:CO₂ = 1:4, и в 0,1 моль газовой смеси входит 0,02 моль CO. Следовательно, из 0,05 моль CO, образовавшихся по уравнению (1) из 0,05 моль кристаллогидрата, на восстановление оксидов было израсходовано только 0,03 моль CO, и тогда согласно уравнениям (2) и (3) общее количество CuO и PbO также составляет 0,03 моль. Если в смеси находилось x моль CuO (M=80) и y моль PbO (M=223), то по уравнениям

(2) и (3): $x + y = 0,03$ – общее количество CuO и PbO

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

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

CuO $1,6/9,86 = 0,162$ или 16,2%

PbO $2,23/9,86 = 0,226$ или 22,6%

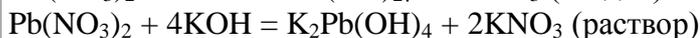
$H_2C_2O_4 \cdot nH_2O$ $100 - 16,2 - 22,6 = 61,2\%$.

Масса кристаллогидрата в смеси $m = 9,86 - 1,6 - 2,23 = 6,03$ г, в нем содержится 0,05 моль $H_2C_2O_4$ (M=90) массой 4,5 г и $6,03 - 4,5 = 1,53$ г H_2O (M=18), что составляет $1,53/18 = 0,085$ моль. Мольное соотношение $H_2C_2O_4 : H_2O = 0,05:0,83 = 1:1,7$, и формула кристаллогидрата (на день эксперимента частично выветрившегося) $H_2C_2O_4 \cdot 1,7H_2O$.

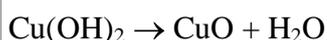
Для количественного разделения смеси ее нельзя вносить в воду (частичное образование нерастворимых оксалатов). Наиболее целесообразно смесь прокалить и растворить полученные металлы в разбавленной HNO_3 :



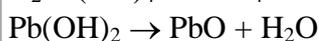
Затем раствор нитратов обработать избытком раствора щелочи:



Осадок $Cu(OH)_2$ отфильтровать и прокалить:



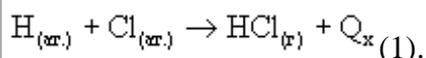
Раствор обработать NH_4Cl , выпавший осадок прокалить:



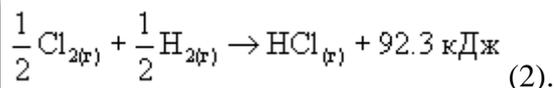
(возможны и другие варианты разделения)

Решение 4

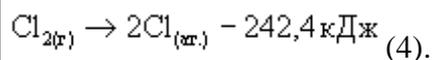
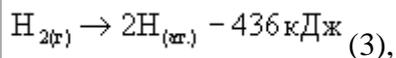
Необходимо найти энергию связи в молекуле HCl. Энергия связи – это теплота, которая выделяется при образовании 1 моль вещества в газообразном состоянии из атомов.



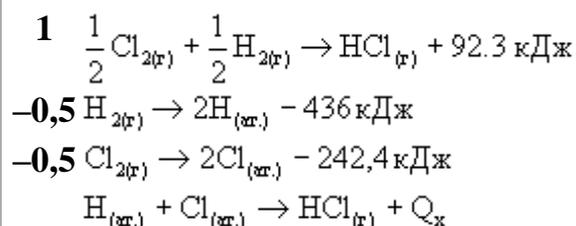
Стандартная теплота образования вещества – это тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии и при стандартных условиях. Следовательно, уравнение химической реакции, тепловой эффект которой равен стандартной теплоте образования $HCl_{(г)}$



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



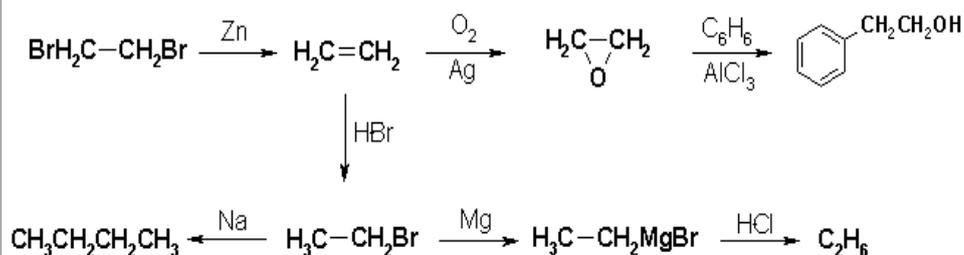
Чтобы найти тепловой эффект реакции (1) необходимо сложить уравнения (2 – 4) со следующими коэффициентами:



Откуда

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

Решение 5



ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1.

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

Автор

Четыре навески металла М массой по 0.110 г растворили в избытке кислоты X. Выделившиеся газовые смеси, состав и объем которых зависел от концентрации кислоты, содержали только газы А, В, С и D.

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

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.

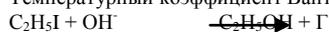
№ сол^	% серы	Формула соли	Эффект от реакции
1.	41,086		Газ с запахом
2.	58,243		Газ с запахом + осадок
3.	40,562		Газ с запахом + осадок
4.	25,440		Газ с запахом
5.	36,834		Газ с запахом + осадок
6.	22,575		-
7.	33,734		Газ с запахом

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.

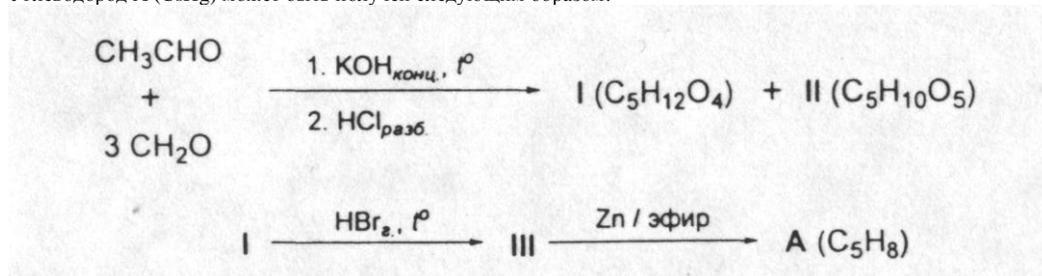
Задача 11-4

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 (C_5H_8) может быть получен следующим образом:



1. Приведите структурные формулы всех углеводородов состава C_5H_8 , не содержащих кратных связей.
2. Изобразите структурные формулы веществ I, II, III и A, если известно, что для A возможно существование только одного монохлорпроизводного.

Третий этап

Решения заданий

Всероссийская олимпиада школьников по химии

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

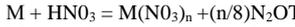
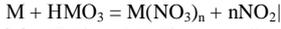
Столько разнообразных газов при взаимодействии с металлом дает только азотная кислота при различных концентрациях. Газы могут быть следующими: NO₂, NO, N₂O, N₂, H₂. Аммиак NH₃ в условиях избытка кислоты образует нитрат аммония NH₄NO₃, разлагающийся в присутствии избытка щелочи.

Газ А имеет молярную массу 46. Это соответствует NO₂, 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

$$0,0893 \cdot 0,86 + 0,1 p(B) + 0,01 p(C) = 0,271 \quad 2,054 \cdot 0,68 + 0,16 p(B) + 0,16 p(C) = 1,925$$

Отсюда $p(B) = 1,343$ и $p(C) = 1,959$, молярные массы 30 и 44, что соответствует NO и N₂O. 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

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

где \varnothing - эквивалент металла. Решив, получаем $\varnothing = 27,5$, 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%B, 16%С	33,479
25	0,9714	40%D, 39%B, 20%С, 1% А	32,704
12,5	0,271	86%D, 13%B, 1%С	21,261

Система оценивания:

Определение кислоты

1 балл

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

2 балла

Определение металла М (с расчетом)

3 балла

(определение металла, не подтвержденное расчетом - / балл) Заполнение таблицы (плотность третьей газом смеси во 2-й колонке и три объема газовых смесей в 4-й колонке -

21

Всероссийская олимпиада школьников по лг Третий этап

по 1 баллу за каждое определение)

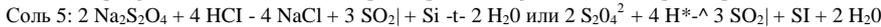
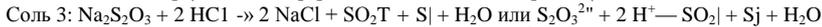
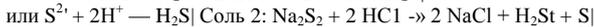
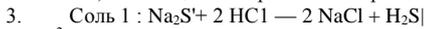
Итого

Задача 11-2 (автор В.Е.Шаронов)

1. Газы с запахом, которые могут выделяться из солей, содержащих серу - либо сероводород БВЗ, либо оксид серы (II) SO_i. Для серы характерны как бескислородные соли, так и соли, в состав которых может входить кислород. У солей № 1 и 2, которые содержат максимальный процент серы, скорее всего кислород не содержится, т.е. они могут быть сульфидами и/или полисульфидами. Расчет показывает, что соль 1 - сульфид натрия, а соль 2 - дисульфид натрия, содержащий связь S-S. При расчете формул остальных солей следует помнить, что кислородсодержащие соли серы имеют, как правило, двухзарядный анион, т.е. содержат два катиона натрия, а при протекании многих окислительно-восстановительных реакций часто такие соли образуют осадок серы. Формулы солей приведены в таблице.

№ соли	% серы	Формула соли	Эффект от реакции
1.	41,086	Na ₂ S	Запах газа
2	58,243	Na ₂ S ₂	Запах газа + осадок
3.	40,562	Na ₂ S ₂ O ₃	Запах газа + осадок
4.	25,440	Na ₂ SO ₃	Запах газа
5.	36,834	Na ₂ S ₂ O ₄	Запах газа + осадок
6.	22,575	Na ₂ SO ₄	-
7	33,734	Na ₂ S ₂ O ₅	Запах газа

2. Реагент, с помощью которого можно распознать соли - любая сильная кислота, например, соляная, разбавленная серная кислота и т.д.¹



Кислота не поя ж на вступать в окислительно-восстановительную реакцию

Всероссийская олимпиада школьников по химии Третий этап

Соль 6: Na₂SO₄ + HCl —> реакция не идет

или SO₄²⁻ + H⁺ -> HSO₄⁻

Соль 7: Na₂S₂O₅ + 2 HCl -^ 2 NaCl + 2 SO₂T + H₂O или S₂O₅²⁻ + 2 H⁺ -t 2 SO₂| + H₂O

4. Структура аниона 3 Структура аниона 5 Структура аниона 6

Решения задания

S=S—

| O "

'O—S—S—O" Структура аниона 7

'O—S—S—O ИЛИ O—S S—O'

|| V

o

O

Система оценивания:

За формулы солей (по 0,5 баллов за каждую) За указание реагента (любой кислоты) За уравнения реакций (полные или ионные)

(по 0,5 балла за каждую) За структурные формулы

аниона соли 3

анионов солей 5 и 6 (по 0,5 балла)

аниона соли 7

(за структуру с кислородным мостиком - 0,5 балла)

Итого:

3,5 балла 1 балл

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_{ii} - 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/моль, E_a - энергия активации реакции (минимальная, по сравнению со

• **S11/11. ff**

моль • К

средней, избыточной энергии молекул, необходимая для их взаимодействия.). Уравнение Аррениуса более универсально

$k = A e^{-E_a/RT}$

4. $k_2/k_1 = e^{-E_a/R(1/T_2 - 1/T_1)} = 3^{3 \cdot 5} = 46,8$ т.е. константа скорости при увеличении температуры

k_2 **у!**

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:

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

$\ln 46,8 = \ln 3^{3 \cdot 5} = 3 \cdot 5 \cdot \ln 3$

$\ln 46,8 = 90600$ 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 балла 10 баллов

Задача 11-4 (авторы ССЧуранов и МД.Рештова)

1. Наличие только одного атома углерода в sp -гибридизации исключает наличие в структурах изомерных углеводородов тройной связи $C \equiv C$ (два атома в sp гибридизации). Один атом в sp гибридизации может входить в структуру пропандиеновой (алленовой) группировки $C=C=C$. Остальные два атома в sp^2 гибридизации и один атом углерода в sp^3 гибридизации могут входить в структуры винильного $CH_2=CH-$ и метильного CH_3- радикалов или же в структуру непредельного радикала $C\dot{C}H_2-$. Отсюда следует, что могут существовать следующие изомерные углеводороды C_6H_8 с атомами углерода в указанных валентных состояниях²:

$CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$ (A) $CH_2=C(H)-CH=C(CH_3)-CH_3$ (B) $CH_3-CH=CH-CH=C(CH_3)-CH_3$ (C) $CH_2=CH-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_3$ (D) $CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_3$ (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 π -связи в алленовой системе расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, может существовать в виде двух пространственных изомеров:

$CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_3$

$CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_3$

CH

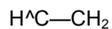
N

n

>

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_8 , 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

З.А: 3-метилпентадиен-1,2,4

В: цис-гексадиен-1,3,4; транс-гексадиен-1,3,4

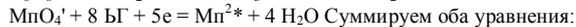
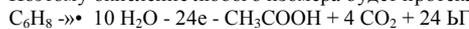
С: гексадиен-1,2,4

D: гексадиен-1,2,5

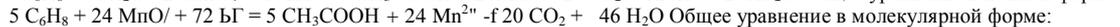
E: (+)-4-метилпентадиен-1,2,4, (-)-4-метилпентадиен-1,2,4

4. При окислении всех изомеров C_6H_8 в жестких условиях (кипячение, $\text{pH} < 7$) будут образовываться уксусная кислота и CO_2 (для углеводорода А и Е допустимо предположить образование пировиноградной кислоты $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{COOH}$, а для углеводорода D образование малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, 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:



Суммируем оба уравнения:



Общее уравнение в ионной форме:



Общее уравнение в молекулярной форме:

524

Система оценивания

За 5 изомеров А-Е с названиями 5 баллов

За указание существования изомерии скелета и 1 балл

положения кратных связей (по 0,5 баллов) 1 балл

За геометрические изомеры (цис-транс) в С 2 балла

За стереоизомеры для Е 2 балла

За полное уравнение реакции (принимается полное уравнение 2 балла

реакции окисления до пировиноградной и малоновой кислот)

Итого 11 баллов

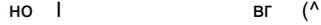
Задача 11-5 (автор А. А. Зайцев)1. Всего возможно существование пяти бициклических изомеров состава C_5H_8 :**Третий этап**

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Решения заданий

2. Из всех вышеперечисленных углеводородов существование только одного монохлорпро-изводного 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



Исходя из состава вещества II (содержит на один атом кислорода больше и на два

атома водорода меньше, чем I), вытекает, что это кислота:



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 2 балла

(по 1 баллу за структуру)

За структуру соединения II 2 балла

Итого 10 баллов

2. 27

Х класс**Задачи теоретического тура 1988 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 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 C_5H_{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.

Х класс

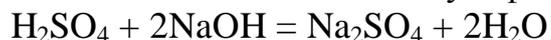
Решение задач теоретического тура

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:

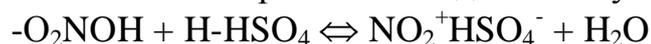


Остаток дает со щелочью сульфат натрия: это может быть только серная кислота:



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

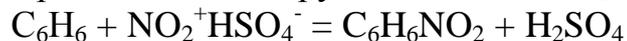
Опыт с электролизом свидетельствует, что это катион NO_2^+ .



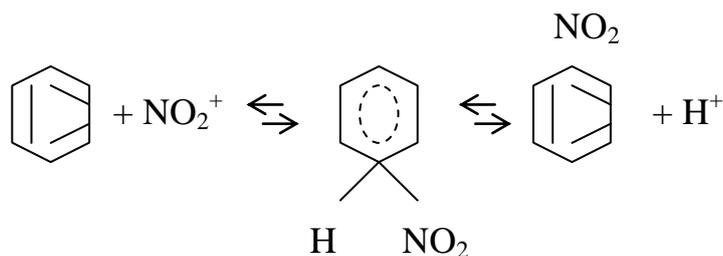
Так как смесь газов, образующихся на катоде, дает со щелочью нитрит натрия, то она представляет собой смесь NO и NO_2 .



При действии нитрующей смеси $NO_2^+HSO_4^-$ на бензол образуется нитробензол:

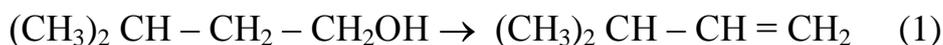


Механизм этого процесса, очевидно, состоит из реакции иона NO_2^+ с молекулой бензола с последующим выбросом протона:

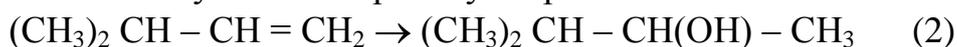


Задача 2.

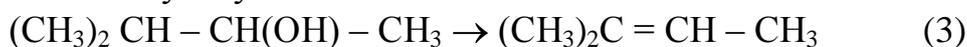
При дегидратации 3-метилбутанола-1 образуется 3-метилбутен-1



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 – H₂O, НДО и Д₂O. Уравнения упомянутых реакций:



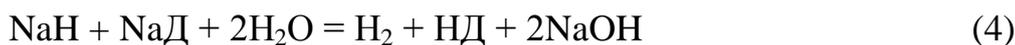
В А



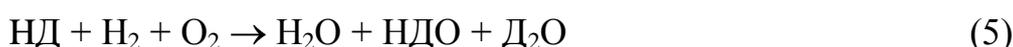
А С Д Е



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 Д₂O среди продуктов реакции (5)

Задача 4.

Термическое разложение данных солей протекает согласно следующим уравнениям:



Пусть в смеси X моль NaNO₃ (M=85) и Y моль AgNO₃ (M=170); тогда масса исходной смеси равна 85x + 170y, а масса продуктов разложения (Ag, M= 108 и NaNO₂ 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.