

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

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

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

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

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

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

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

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

Задача 11-4.

—Господствует еще смешенье языков:
Французского с нижегородским.

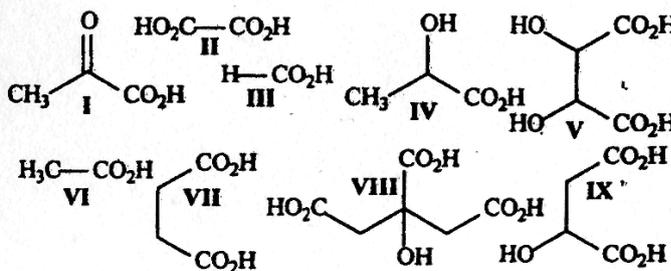
— Смесь языков?

—Да, двух, без этого нельзя ж.

—Но мудрено из них .один скроить как ваш.
А.С. Грибоедов. «Горе от Ума».

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

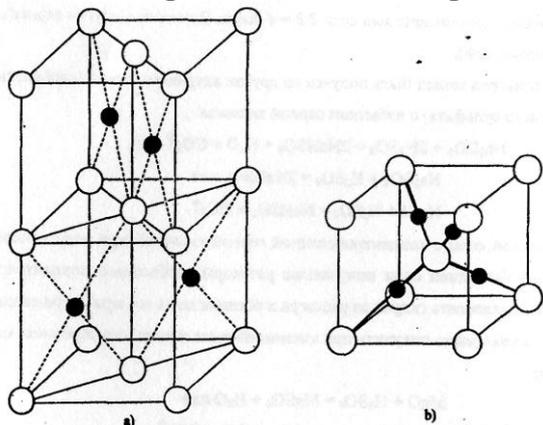
Название кислоты
Винная
Лимонная
Молочная
Муравьиная
Пировиноградная
Уксусная
Щавелевая
Яблочная
Янтарная



Название соли
Ацетат
Лактат
Малат
Оксалат
Пируват
Сукцинат
Тартрат
Формиат
Цитрат

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

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



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

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

- Установите формулу соединения А. Решение обоснуйте.
- Напишите уравнение реакции А со щелочью и укажите вещество Б.
- Напишите реакцию вещества Б с бромной водой в общем виде и установите формулу вещества В.
- Определите выход в реакции получения вещества Г.
- Изобразите структурные формулы веществ А, Б, В и Г.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

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

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



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

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

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

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

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

Следовательно, неизвестный металл - олово.

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

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



119 г олова образуют 190 г $SnCl_2$

x г олова образуют 9,5 г $SnCl_2$)

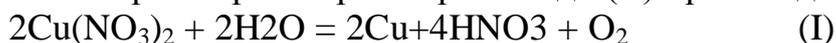
Масса смеси $6,5 + 5,95 = 12,45$. Массовые доли

$\omega(Zn) = 52,2\%$,

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

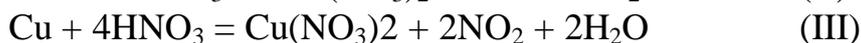
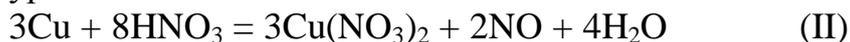
Задача 11-2. (Автор - Чуранов С. С.)

Электролиз раствора нитрата меди (II) происходит по уравнению:



Согласно этому уравнению, на каждый моль выделившейся меди образуется 2 моля HNO_3 . Если оставить электроды в полученном растворе, то медь, выделившаяся на

катоде, будет растворяться в образовавшемся растворе азотной кислоты. Растворение, в зависимости от концентрации азотной кислоты, может протекать по уравнению II или по уравнению III:



Образование 4 моль HNO_3 в процессе электролиза (I) сопровождается выделением 2 моль Cu , из которых 1 моль Cu , согласно уравнению III, растворяется в полученном растворе HNO_3 , и 1 моль (1/2) выделившейся меди остается нерастворенным. Следовательно, если по завершении реакции III осталось $n(\text{Cu}) = 1.28/64 = 0.02$ моль, то в момент окончания электролиза на катоде выделилось $0,02 \cdot 2 = 0,04$ моль Cu . При этом в примерно 100 г раствора в конце электролиза содержится 0,08 моль HNO_3) или $m = 0,08 \cdot 63 = 5,03$ г, то есть массовая доля HNO_3 в конце электролиза в растворе оказывается порядка 5%.

Реакция меди с 5%-ной азотной кислотой не может протекать по уравнению III.

Согласно уравнению I, образование 8 моль HNO_3 в процессе электролиза сопровождается выделением 4 моль Cu . Если после окончания электролиза процесс протекает по пути II, то 3 моль Cu растворяется в полученном растворе HNO_3 , и 1 моль (1/4) выделившейся меди остается нерастворенным. Следовательно, если по завершении реакции II осталось $n(\text{Cu}) = 1.28/64 = 0.02$ моль, то в момент окончания электролиза на катоде выделилось $0,02 \cdot 4 = 0,08$ моль Cu , что соответствует содержанию 0,08 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в 100 мл исходного раствора, концентрация которого составляет $C = 0,08 \cdot 10 = 0,8$ моль/л. При этом в раствор перейдет 0,06 моль Cu , и конечный раствор будет содержать $m = 0,06 \cdot 188 = 11,3$ г, то есть, массовая доля соли меди в образующемся после окончания опыта растворе равна 11,3%, остальное - вода (88,7%). При этом в конце электролиза в примерно 100 г раствора содержится 0,16 моль HNO_3 или $m = 0,16 \cdot 63 = 10,08$ г, то есть массовая доля HNO_3 в конце электролиза в растворе оказывается порядка 10%, и, следовательно, процесс растворения Cu в разбавленной HNO_3 соответствует уравнению II.

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

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

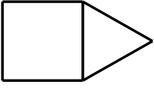
Задача 11 -3. (Авторы - Решетова О. Д., Чуранов С. С).

1. Углеводород C_5H_8 принадлежит к одному из классов углеводородов с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Таких классов может быть четыре:

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

б) Алкины $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{CH}$. Для них также характерны реакции присоединения (электрофильного и нуклеофильного).

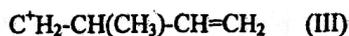
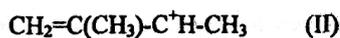
в) Циклоалкены, например , для которых типичны реакции присоединения (электрофильного);

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

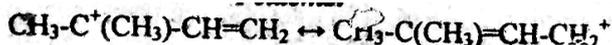
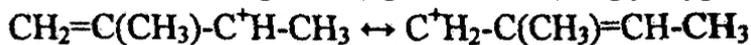
2. Изопрен – 2-метилбутадиен-1,3 (или 2-метилбута-1,3-диен) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$.

3. Присоединение галогеноводородов к $\text{C}=\text{C}$ двойной связи протекает в несколько стадий. Стадией, определяющей скорость реакции и далее структуру образующихся

продуктов, является присоединение протона к кратной углерод-углеродной связи с образованием соответствующих катионов. В случае изопрена формально возможно образование следующих катионов:



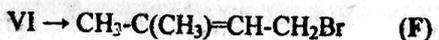
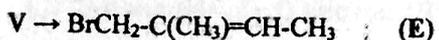
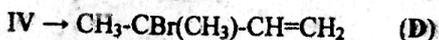
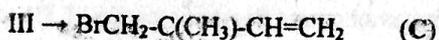
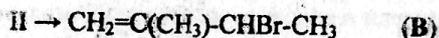
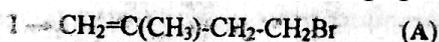
Наиболее устойчивыми будут катионы, в стабилизации которых участвует соседняя двойная связь (катионы II и IV). Строение этих катионов более точно отражается с помощью мезомерных (предельных) структур:



IV

VI

В соответствии с этим формально может образоваться шесть изомерных бромидов



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

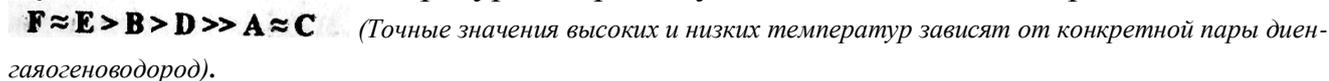
Среди мезомерных (предельных) аллильных структур катионов несколько более устойчивой будет структура IV, несколько менее устойчивой - структура II, содержащая вторичный атом углерода, и еще менее устойчивыми будут структуры V и VI, содержащие первичные атомы углерода, т.е. $\text{IV} > \text{II} > \text{V}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

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

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



При более высоких температурах порядок уменьшения выходов бромидов:



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

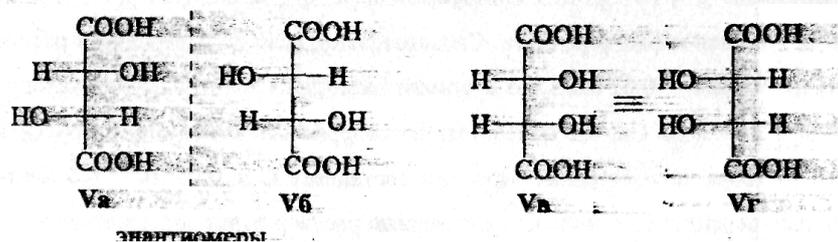
Задача 11-4. (Автор - Серяков С. А.).

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

2.

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

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



Задача 11-5. (Автор - Мажуга А. В.)

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

общими для двух элементарных ячеек, а атомы, находящиеся внутри ячейки (тип IV), принадлежат лишь ей самой.

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

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

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

Предположим, что металл - это «светлый» шарик (следовательно, в этом случае кислород будет «темным»). Сделав такое предположение, получаем простейшую формулу оксида b – MO_2 , а простейшая формула оксида а) как MO . На данном этапе решения вспомним, что из условия задачи известно, что массовая доля кислорода в одном из оксидов в 1,799 раз больше, чем в другом. Исходя из этого, легко составить следующее уравнение:

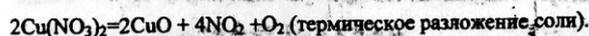
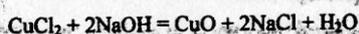
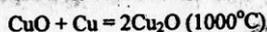
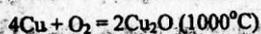
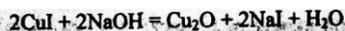
$$(16 \cdot 2 / (16 \cdot 2 + A_r(M))) / (16 / (16 + A_r(M))) = 1,799$$

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

Разрешая его относительно $A_r(M)$, получаем $A_r(M) = 127,2$ г/моль, что соответствует элементу йоду (а оксиды тогда будут соответствовать IO_2 и IO). Помимо того, что йод не является металлом, он не образует таких оксидов, следовательно, сделанное нами предположение оказалось неверным. Также при $A_r(M) = 127,2$ г/моль можно предположить, что неизвестный металл – это теллур ($A_r(Te) = 127,6$ г/моль), а оксиды – TeO_2 и TeO . Однако, теллур не образует оксида с формулой TeO . Следовательно, данное предположение тоже неверно.

Тогда предположим, что «светлый» шарик это атом кислорода (а «темный» тогда металл). В таком случае формула оксида b) будет M_2O , а оксида а) MO . Составим уравнение (аналогичное предыдущему) и из него найдем $A_r(M)$: имеем:

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



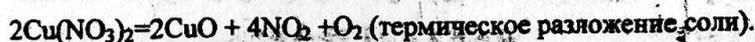
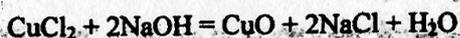
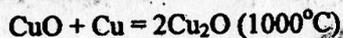
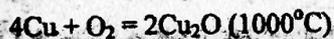
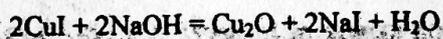
(М)

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

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

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

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



Задача 11-6 (Автор – Теренин В. И.).

См. решение задачи 10-6.

Область 2003-2004

11 класс

Условия задач:

ЗАДАЧА 11-1

Ниже приведены данные о процессах:

Процесс	Энергетический эффект
Образование 36 г H_2O из простых веществ	Выделяется 484 кДж
Полное сгорание 18 г $CH_3COOH_{(ж)}$ до $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$	Выделяется 268, 2 кДж
Полное сгорание 18,4 г $C_2H_5OH_{(ж)}$ до $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$	Выделяется 558,8 кДж
Образование 52,8 г $CH_3COOC_2H_5_{(ж)}$ в ходе реакции этерификации	Выделяется 3 кДж
Испарение 9 г H_2O	Поглощается 22 кДж

- На основании приведенных данных напишите термохимические уравнения, тепловые эффекты которых соответствуют:
 - Стандартной теплоте образования $H_2O_{(г)}$
 - Стандартной теплоте сгорания $CH_3COOH_{(ж)}$
 - Стандартной теплоте сгорания $C_2H_5OH_{(ж)}$
 - Тепловому эффекту реакции этерификации (в расчете на 1 моль эфира)
- Рассчитайте тепловой эффект реакции этилового эфира уксусной кислоты с водородом на палладиевом катализаторе (в расчете на 1 моль эфира).

ЗАДАЧА 11-2

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

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

ЗАДАЧА 11-3

В лаборатории имеется 8,00 г кристаллогидрата $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$. Юный химик, по поручению учителя, разделил эту навеску на две части в массовом отношении 2:3.

Первую часть он растворил в 20,00 мл дистиллированной воды. Вторую часть «химик» поместил в 40,00 г 3%-ного раствора H_6TeO_6 . Таким образом, у него получилось два раствора. Все работы выполнялись при 0°C ($\rho(\text{H}_2\text{O})=1$)

1. Определите массовые доли кристаллогидрата теллуровой кислоты в обоих растворах.
2. Чему равны массовые доли кислоты в этих растворах
3. Вычислите общую молярную концентрацию H_6TeO_6 в растворе, полученном сливанием обоих растворов ($\rho_{\text{раствора}} = 1,12$)
4. Какой максимальный объем чистой воды (в мл) можно выделить из полученного раствора?

ЗАДАЧА 11-4

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

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

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

2. Напишите структурные формулы А, Б и В

ЗАДАЧА 11-5

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

В результате пропускания этой газовой смеси через вводно-аммиачный раствор хлорида меди (1) ее объем уменьшился вдвое, а при ее пропускании через раствор сульфата ртути в 70%-ной серной кислоте газы поглощаются полностью с образованием смеси органических веществ С и D.

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

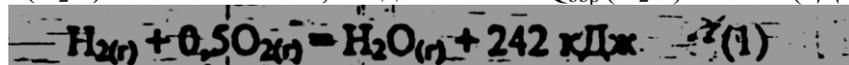
Решения:

Одиннадцатый класс

ЗАДАЧА 11-1 (Автор Тюльков И.А.)

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

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



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

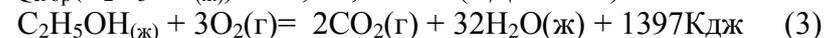
$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 18/60 = 0,3$ (моль), следовательно

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



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

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



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

$Q_{\text{р-ции}} = 3/0,6 = 5$ кДж



2. Взаимодействие эфира с водородом на палладиевом катализаторе:



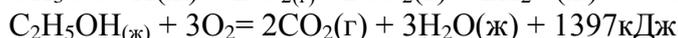
Для вычисления неизвестного теплового эффекта воспользуемся законом Гесса. Пользуясь термохимическими уравнениями как алгебраическими выражениями, необходимо так скомбинировать уравнения (1-4), чтобы получить уравнение (5). При этом после данной комбинации должны остаться только слагаемые уравнения (5).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

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

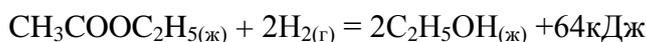
$$Q_x = 22/0,5 = 44 \text{ кДж/моль}$$



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



2
1
-1
1
-2



Система оценок

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

За уравнение реакции этилацетата с водородом

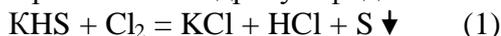
На палладиевом катализаторе 1 балл

За расчет теплового эффекта реакции (6) 3 балла

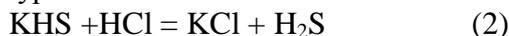
Итого 10 баллов

Задача 11-2 (автор С.С.Чуранов)

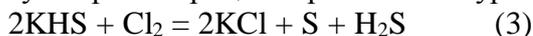
Хлор окисляет гидросульфид калия:



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



Суммарный процесс протекает по уравнению:



Таким образом, в растворе имеются соли KHS и KCl, массы которых равны.

По уравнению (3) KHS прореагировал с X моль хлора, при этом образовалось 2X моль ($2X \cdot 74,5$ г) KCl и израсходовалось 2X моль ($2X \cdot 72$ г) KHS. Тогда масса оставшегося KHS составляет

$$14,4 - 2X \cdot 72 = 2X \cdot 74,5 \text{ откуда } X = 0,049 \text{ моль}$$

Масса

Задача 11-4

2 вопрос Это продукт тримеризации дифенилацетилен

Задача 11-5

A – этиленгликоль

C – ацетальдегид

B – пропанол -1

D – пропанол -2

Углеводороды $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$

11класс Область

Теоретический тур

11.1.

Окисление одного и того же непредельного углеводорода под действием различных окислителей приводит к различным продуктам. Так, при пропускании этилена через

нейтральный водный раствор перманганата калия образуется соединение А состава $C_2H_6O_2$. Те же вещества при взаимодействии в подкисленном серной кислотой растворе при нагревании дают диоксид углерода и воду.

Взаимодействие молекулярного кислорода с этиленом при поджигании смеси также дает диоксид углерода и воду, однако пропускание той же смеси над нагретым серебряным катализатором дает соединение В состава C_2H_4O , не дающее реакции серебряного зеркала и при действии воды в присутствии кислоты превращающееся в соединение А. Если ту же самую смесь подвергнуть действию палладиевого катализатора, то образуется соединение С состава C_2H_4O , дающее реакцию серебряного зеркала и не превращающееся при действии воды в А.

Аллотропное видоизменение кислорода - озон с этиленом образует соединение Х состава $C_2H_4O_3$, которое при действии воды превращается в эквимолярную смесь муравьиной кислоты и формальдегида, а при реакции с водным раствором сульфита натрия дает формальдегид и сульфат натрия.

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

11.2.

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

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

11.3.

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

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

Экспериментальный тур

Задание.

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

Набор возможных реактивов в выданных пробирках:

1. Кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
2. Натриевая селитра NaNO_3
3. Преципитат CaHPO_4
4. Нитрофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$
5. Нитрофоска $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3$
6. Аммофоска $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KCl}$
7. Мочевина (карбамид) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
8. Тиомочевина (тиокарбамид) H_2NCSNH_2

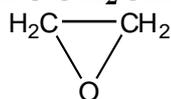
Решение задач

11 класс.

Теоретический тур.

11.1.

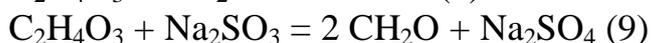
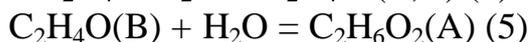
A - $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,



B -

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

Образование и превращения этих веществ происходят по уравнениям :



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

$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$. Если проанализировать схему превращения этилена в подобной реакции $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{O}=\text{CH}_2$,

следует сделать вывод, что карбонильные группы образуются по месту разрыва двойной связи. Следовательно, углеводород Y был построен из фрагментов $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$, связанных в цикл, и имел молекулярную формулу C_xH_x или $(\text{CH})_x$. (В структуре исходного углеводорода не могло быть концевых групп $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $\text{RCH}=\text{}$, или $\text{R}_2\text{C}=\text{}$, которые после разрыва связей дали бы второе соединение $\text{CH}_2=\text{O}$, $\text{RCH}=\text{O}$ или $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$). Устойчивость соединения Y к растворам перманганата калия позволяет предположить, что кратные связи были объединены в устойчивую ароматическую систему, и, вероятно, Y представляет собой бензол C_6H_6 , ароматическая система которого разрушается только в жестких условиях.

11.2.

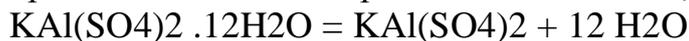
Для растворения золота алхимиками была предложена "царская водка" - смесь концентрированной азотной и соляной кислот, растворение золота в которой протекает по суммарному уравнению:



(окислительный потенциал образования однозарядного комплексного аниона AuCl_4^- ниже потенциала образования трехзарядного иона Au^{3+}). В сокращенной ионной форме это уравнение имеет вид:



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

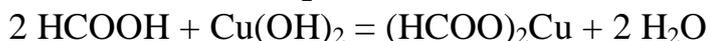
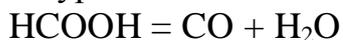


и в выделяющейся в смеси воде растворялись соли - как квасцы, так и добавленные нитрат натрия (чилийская селитра) и хлорид натрия (поваренная соль). Соль алюминия частично гидролизowana в растворе:



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

11.3 Молярная масса газа, образующегося при действии конц. серной кислоты на жидкость А, равна $M_1 = 0,966.29 = 28$ (г/моль). Такую молярную массу имеют N_2 , CO и C_2H_4 . Второй газ имеет молекулярную массу $M_2 = 28.1,57 = 44$ (г/моль), такую молярную массу имеют CO_2 , N_2O , C_3H_8 и пары CH_3CHO . Сопоставление формул веществ и условий образования этих газов позволяет выбрать пару $\text{CO} - \text{CO}_2$, которые образуются при разрушении и окислении органических соединений. Исходная жидкость А обладает кислотными свойствами (растворение гидроксида меди с образованием голубого раствора соли меди). Жидкость А содержит муравьиную кислоту HCOOH , реагирующую по уравнениям:



В результате превращений муравьиной кислоты было получено $n = 0,36/22,4 = 0,0161$ (моль) CO и CO_2 , что соответствует наличию в жидкости $0,0161.46 = 0,74$ (г) HCOOH ($M = 46$ г/моль). Наиболее вероятное объяснение постоянства состава жидкости при перегонке заключается в том, что исследованию была подвергнута азеотропная (нераздельнокипящая) муравьиная кислота, содержащая 74% по массе муравьиной кислоты. Азеотропные смеси имеют постоянный при постоянном давлении состав и не разделяются перегонкой.

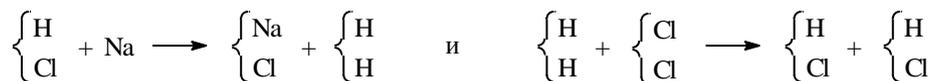
Молярная масса паров жидкости, меняющаяся от $M_3 = 1,335.29 = 38,7$ до $M_4 = 2,5.29 = 72,5$ при 100°C и 20°C , соответствует смеси паров димерных молекул $(\text{HCOOH})_2$ ($M = 92$) и мономерных молекул ($M = 46$) с парами воды ($M = 18$). Средняя молярная масса паров, содержащих 74% HCOOH и 26% H_2O по массе равна $M = 1/(0,74/46 + 0,26/18) = 32,8$

г. моль, то есть даже при 100⁰С муравьиная кислота частично димеризована.

11 класс Приморский край 2000-2001 Краевая

Задача 11-1.

В середине прошлого века в органической химии господствовала теория типов, согласно которой превращения органических соединений описывались подобно реакциям простейших неорганических веществ – H₂, HCl, H₂O, NH₃. Так, образование водорода из хлороводорода (тип HCl) и натрия и его реакцию с хлором (образование HCl) в соответствии с требованиями теории типов можно записать следующим образом:



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

1. В соответствии с теорией типов для этана можно написать две типические формулы. Напишите уравнения получения этана и его реакции с хлором в формулах теории типов.

2. Одна из “типических формул” этана позволяет предположить возможность второго (гипотетического) направления реакции этана с хлором, при котором HCl выделяться не будет. Напишите уравнение такого гипотетического превращения этана.

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

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

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

Задача 11-2.

При прокаливании гидроксида **A** неизвестного металла **Э** в вакууме был получен твердый бинарный остаток **Б** (содержит 27.6% кислорода по массе) и газовая смесь с плотностью по водороду 6.3. Рассчитайте состав газовой смеси в объемных и массовых процентах.

Определите формулы **A** и **Б**. Ответ подтвердите расчетом.

Напишите уравнение протекающей реакции.

Задача 11-3.

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

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

Задача 11-4.

Напишите структурные формулы четырех возможных изомеров C₂H₅NO₂. Выберите из этих веществ три любые и напишите уравнения реакций, позволяющих однозначно различить выбранные вами вещества.

Задача 11-5.

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

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

- 2) Напишите уравнения реакций всех описанных в задаче превращений.
- 3) Как будут вести себя вещества **Д** и **Е** на воздухе? Приведите уравнения соответствующих реакций.
- 4) Приведите формулы еще двух соединений, которые имеют такой же качественный состав, как и **А**.

Задача 11-6.

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

- 1) взаимодействие ацетофенона с хлористым метилом;
- 2) взаимодействие толуола с ацетилхлоридом;
- 3) окисление 1-(*p*-толил)этанола подкисленным раствором перманганата калия;
- 4) действие порошкообразного цинка на смесь иодистого метила и хлорангидрида *p*-толуиловой кислоты.

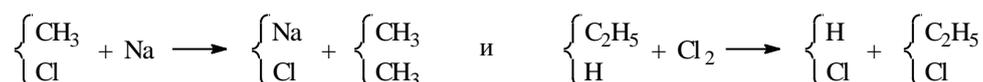
Какой из этих путей действительно приведет в требуемому продукту? Уточните условия, необходимые для реализации этого процесса.

Напишите схемы реакций, преимущественно протекающих в остальных трех случаях.

11 класс

Задача 11-1.

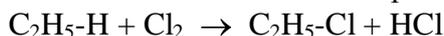
1. Реакция образования этана и его реакция с хлором в соответствии с теорией типов имеют следующий вид: (2 балла)



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



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



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



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

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

4. Обе реакции экзотермичны, хотя замещение протекает с большим тепловым эффектом, чем расщепление. Обе реакции термодинамически возможны, однако атака атомов Cl (свободнорадикальный механизм действия хлора) по доступным орбиталям связей C-H протекает значительно легче, чем по труднодоступным для атаки σ -связям C-C (кинетический фактор). (за объяснение преимущественного протекания

обычного хлорирования по энергетическим и пространственным факторам - 3 балла)

Задача 11-2.

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

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

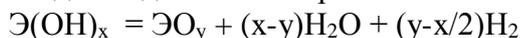
$$\varphi = 0.67 \text{ и } 1-\varphi = 0.33, \text{ т.е. в смеси } 67\% \text{ воды и } 33\% \text{ водорода по объему.}$$

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

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

(за расчет объемных и массовых долей - 2 балла)

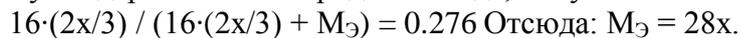
Для проведения дальнейших расчетов запишем уравнение протекающей реакции в общем виде:



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

То есть $y = 2x/3$.

Используя содержание кислорода в оксиде, получаем:



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

Итого, имеем: **А** - $\text{Fe}(\text{ОН})_2$, **Б** - $\text{FeO}_{4/3}$ или Fe_3O_4 .

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

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

Задача 11-3.

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

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



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

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

Молярная масса кислоты: $M = 0.198/0.0015 = 132$ г/моль.

Молярная масса радикала: $M(\text{R}) = 132 - 2M(\text{COOH}) = 132 - 2 \cdot 45 = 42$ г/моль. Такую массу может иметь только бирадикал C_3H_6 . (2 балла)

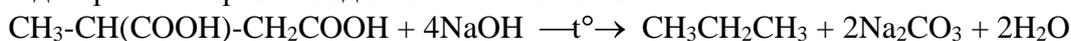
Формуле $\text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2$ может соответствовать четыре кислоты:

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

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

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

Реакция декарбоксилирования для искомой кислоты:



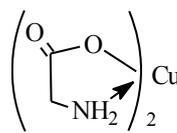
Задача 11-4.

Формулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ имеют нитроэтан $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, этилнитрит $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$, аминокислота (гликокол) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, а также оксим гликолевого альдегида $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{NOH}$, N- и O-ацетилгидроксиламины CH_3CONHOH и $\text{CH}_3\text{COONH}_2$ и др. (по 1 баллу за соединение: $4 \times 1 = 4$ балла)

Наиболее рационально выбрать первые три вещества.

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

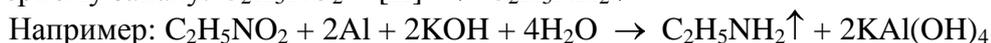
Этилнитрит мало растворим в воде, но при действии гидролизу с полным растворением продуктов реакции: $+ \text{KNO}_2$



воде, легко образует

раствора щелочи подвергается $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

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

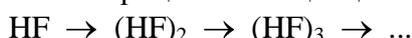


(по 2 балла за обнаружение трех выбранных веществ с уравнениями реакций: $3 \times 2 = 6$ балла)

Задача 11-5.

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

Схема процесса ассоциации жидкого фтороводорода запишется в виде:

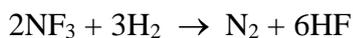
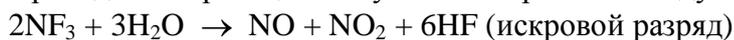


В силу того, что продуктом реакций **А** с водяным паром и с водородом является HF , можно утверждать, что соединение **А** содержит фтор. Гидролиз фторидов (XF_n) может давать как оксиды, так и гидроксиды, но образование эквимольной смеси оксидов **С** и **Д** говорит о том, что оксид **С** не устойчив и распадается на два других оксида, что возможно только в случае диспропорционирования. Судя по вышесказанному, наиболее вероятным элементом **Х** будет азот. Поэтому понятно, что **Д** – это NO , а **Е** – это NO_2 . Их эквимольная смесь дает вещество **С** – N_2O_3 (синяя жидкость).

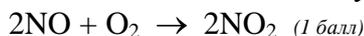
По соотношению **C, D, E** можно найти значение “n” в формуле фторида. Так как **C:D:E** = 6:1:1, а в свою очередь в сумме NO и NO₂ соответствуют двум атомам азота, то соотношение атомов N:F в веществе **A** равно 1:3, т.е. **A** – NF₃.

(по 1 баллу за становление формул веществ **A, C, D, E, G**: 5×1 = 5 баллов)

2) Проведенные реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



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



Соединение **E** – NO₂ находится частично в виде димера – N₂O₄, независимо от присутствия воздуха (2NO₂ ↔ N₂O₄).

4) Такой же качественный состав, как и NF₃, имеют, например, вещества: N₂F₂ и N₂F₄.

(за установление формул веществ, имеющих качественный состав соединения **A** - 1 балл)

Задача 11-6.

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

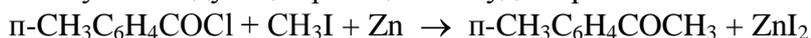


Побочный продукт – орто-изомер.

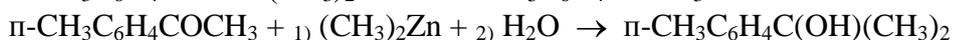
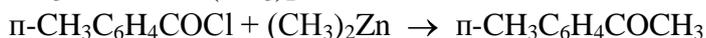
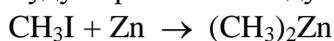


При наличии в смеси окислителя реакция не остановится на стадии образования п-метилацетофенона.

4) В этом случае следующая реакция не будет протекать:



Будут протекать следующие процессы:



Аналогичным путем (через присоединение цинкорганических соединений к двойной связи C=O)

А.М. Бутлеров впервые получил третичный спирт.

(по 2 балла за схему синтеза: 4×2 = 8 баллов)

(за выбор оптимального пути - 2 балла)

Заочная краевая олимпиада 2001-2002 уч.г. Приморский край

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

Задача 1.

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

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

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

Выскажите свое мнение о приведенном высказывании.

Задача 2.

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

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

Задача 3.

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

Задача 4.

Ниже представлены некоторые из химических реакций с участием соединения X, важного промышленного продукта, применяемого в качестве сырья в производстве красителей, лекарственных средств, пестицидов, многих других органических и неорганических соединений: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{X}$



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

Задача 5.

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

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

Задача 6.

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

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

Способы получения указанных соединений могут быть представлены следующими схемами:



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

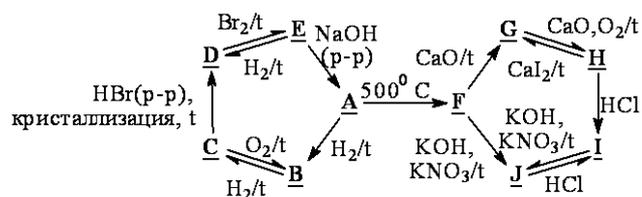
Задача 7.

Образец бинарного соединения меди массой 1000 мг медленно нагрели в вакууме до 1100°C. Сухой остаток после охлаждения в вакууме медленно нагрели на воздухе до той же температуры. Результаты взвешивания образца во время эксперимента приведены в таблице:

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

Напишите уравнения реакций, соответствующих процессам, описанным в задаче.

Задача 8.



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

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

Если одинарные и двойные стрелки на схеме принять

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

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

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

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

Опишите строение комплекса **L**.

Задача 9.

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

Задача 10.

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

Задача 11.

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

Определите спирт и напишите его реакцию с периодатом калия.

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

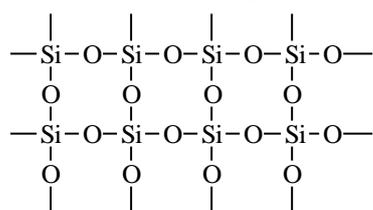
Решения задач заочной краевой олимпиады 2001-2002 уч.г.

Задача 1.

К сожалению, приведенное выражение не совсем корректно. По-видимому, автор имел в виду тот факт, что индивидуальные мономерные органические соединения могут включать большое количество атомов (десятки, сотни и даже тысячи атомов). Мономерные неорганические соединения, действительно, состоят обычно всего из нескольких атомов. Такие вещества обычно имеют низкие температуры плавления и кипения, в твердом состоянии они имеют молекулярную кристаллическую решетку.

В то же время, большинство неорганических веществ имеют атомные, металлические или ионные кристаллические решетки. Кристалл с такими типами решетки можно считать одной молекулой, содержащей огромное, практически неисчислимое, количество атомов. Большинство органических полимеров, в том числе, природных и производимых промышленностью имеют большие, но вполне определенные и измеримые молекулярные массы, а, соответственно, хоть и большие, но определяемые степени полимеризации. С этой точки зрения, степень полимеризации неорганических веществ, имеющих атомные и ионные кристаллические решетки, несравнимо больше. Поэтому при записи органических полимеров вполне корректно степень полимеризации обозначать латинской буквой "n": -(-мономер-)_n-. При записи же неорганических веществ более корректным должен смотреться значок бесконечности "∞". При этом многие соединения, которые мы привыкли записывать в молекулярном виде, более правильно было бы записывать в виде полимера. Например: C_∞, Fe_∞, NaCl_∞ (атомная, металлическая и ионная решетки).

Значок бесконечности обычно опускается для упрощения записи таких формул, но он должен учитываться для предсказания как физических, так и химических свойств этих соединений. Так,



например, оксид кремния SiO₂ в отличие от углекислого газа CO₂ имеет строение трехмерной пространственной сетки, в которой каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода (одинарные связи), каждый атом кислорода – с двумя атомами кремния. То есть реальная формула этого оксида: (SiO₂)_∞.

Задача 2.

В решении приведены только соединения, устойчивые при температурах, близких к комнатной. Есть и другие соединения, которые существуют либо при очень низких, либо при очень высоких температурах.

Простые вещества: F₂, O₂, O₃, S₈, S_∞.

Бинарные соединения: O₂F₂, OF₂, SO₂, SO₃, S₂F₂, SF₄, S₂F₁₀, SF₆.

Соединения, содержащие атомы всех трех элементов: SOF₂, SOF₄, SO₂F₂.

Фтор окисляет воду: 2F₂ + 2H₂O → 4HF + O₂

Кислород, озон, сера пластическая и сера кристаллическая с водой не взаимодействуют (сера взаимодействует с водой при высоких температурах).

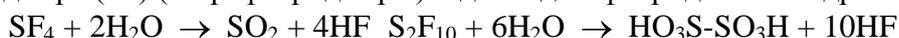
Фториды кислорода – сильные окислители, медленно реагируют с водой (более легко – фторид кислорода(II)): OF₂ + H₂O → O₂ + 2HF

Оксид серы(IV) растворяется в воде, частично образуя сернистую кислоту. Оксид серы(VI) экзотермично реагирует с образованием серной кислоты (при избытке оксида – с образованием олеума):



Из фторидов серы только фторид серы(VI) не гидролизуются водой (образует с водой гидрат). Фторид серы(II) (дитиодифторид) существует в виде двух изомеров: F-S-S-F и S=SF₂. При его гидролизе на первой стадии образуются оксо- и гидроксо- соединения серы(IV), которые чрезвычайно неустойчивы и подвергаются реакциям диспропорционирования, приводящим к образованию сложной смеси продуктов.

Фторид серы(IV) (тетрафторид серы) и дитиодекафторид легко гидролизуются:



Тионилфторид в отличие от других тионилгалогенидов водой гидролизуются медленно: SOF₂ + H₂O → SO₂ + 2HF

Оксофториды серы(VI) по отношению к воде гораздо более устойчивы. Так, сульфурилфторид (SO₂F₂) гидролизуются только парами воды при температуре более 150°C.

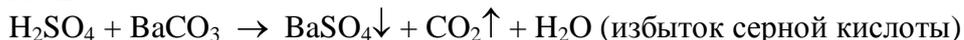
Задача 3.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49.0 \cdot 0.27 = 13.23 \text{ г}$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 13.23/98 = 0.135 \text{ моль}$$

$$v(\text{BaCO}_3) = 6.9/197 = 0.035 \text{ моль} \quad v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 6.9/138 = 0.05$$

моль



$$v(\text{израсходованной } \text{H}_2\text{SO}_4) = v(\text{BaCO}_3) = 0.035 \text{ моль}$$

$$v(\text{оставшейся } \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.135 - 0.035 = 0.1 \text{ моль}$$

При прибавлении поташа соотношение реагентов составило:

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) : v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.1 : 0.05 = 2 : 1$$



$$v(\text{KHSO}_4) = v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ моль} \quad m(\text{KHSO}_4) = 0.1 \cdot 136 = 13.6 \text{ г}$$

Количество углекислого газа, образовавшегося в результате двух реакций:

$$v(\text{CO}_2) = v(\text{BaCO}_3) + v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.035 + 0.05 = 0.085 \text{ моль}$$

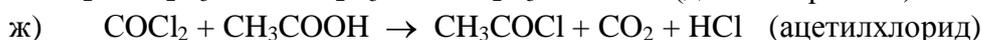
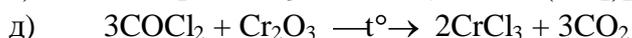
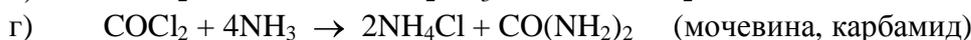
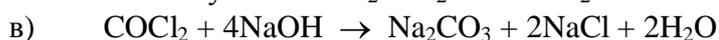
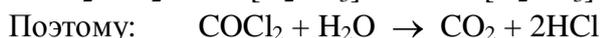
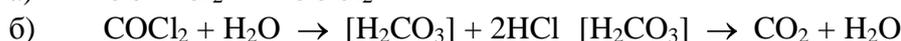
$$m(\text{CO}_2) = 0.085 \cdot 44 = 3.74 \text{ г}$$

$$v(\text{BaSO}_4) = v(\text{BaCO}_3) = 0.035 \text{ моль} \quad m(\text{BaSO}_4) = 0.035 \cdot 233$$

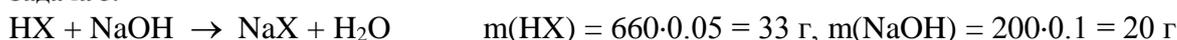
$$= 8.16 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{исходного р-ра}) + m(\text{добавленных реагентов}) - m(\text{газа}) - m(\text{осадка}) = 49 + 6.9 + 6.9 - 3.74 - 8.16 = 50.9 \text{ г}$$

$$\omega(\text{KHSO}_4) = 13.6/50.9 = 0.267 \text{ (26.7\%)} \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0.267 = 0.733 \text{ (73.3\%)}$$

Задача 4.Искомое соединение: COCl_2 – фосген (дихлорангидрид угольной кислоты).

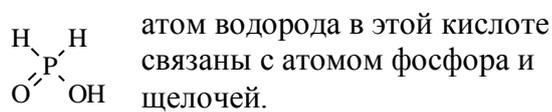
Молекула фосгена плоская (тип гибридизации атома углерода – sp^2). Валентные углы отличаются от 120° , т.к. двойная связь занимает в пространстве больше места, чем одинарная. Поэтому валентный угол Cl-C-Cl меньше угла O=C-Cl .

Задача 5.

$$v(\text{HX}) = v(\text{NaOH}) \Rightarrow 33/M(\text{HX}) = 20/40 \Rightarrow M(\text{HX}) = 66 \text{ г/моль}$$

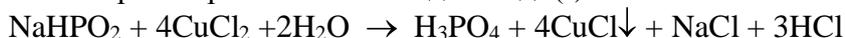
Далее перебираем возможные варианты. Найденной молярной массе соответствуют следующие неорганические кислоты: H_2S_2 и H_3PO_2 . Однако H_2S_2 (H-S-S-H) – двухосновная кислота, в то время как H_3PO_2 (фосфорноватистая или гипофосфористая) – одноосновная.

Эта кислота является одноосновной, так как только один связан с атомом кислорода, другие два атома водорода не являются “кислыми”, не могут замещаться под действием



Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты являются активными восстановителями и могут восстанавливать в водном растворе малоактивные металлы из их солей.

Для растворов солей меди(II) весьма характерно образование в присутствии восстановителей устойчивых нерастворимых галогенидов меди(I):

**Задача 6.**

Все описанные соединения хлора в газообразном и жидком состояниях – ковалентные соединения.

A: Cl-O-Cl оксид хлора (I), гемеоксид хлора

B: O=Cl=O оксид хлора (IV), диоксид хлора

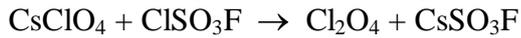
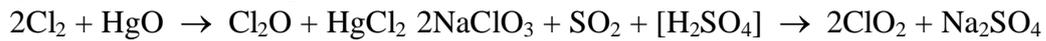
C: Cl-O-ClO_3 перхлорат хлора, дихлортетраоксид

D: $\text{O}_2\text{Cl-O-ClO}_3$ триоксид хлора, дихлоргексаоксид



Е: $\text{O}_3\text{Cl-O-ClO}_3$ оксид хлора (VII), хлорный ангидрид, дихлоргептаоксид

Реакции получения оксидов хлора:



Оксиды хлора(I) и хлора(VII) – кислотные, поэтому при их взаимодействии с растворами щелочей образуются соли соответствующих кислот. Остальные оксиды в щелочных растворах диспропорционируют.



Задача 7.

Зависимость массы навески от температуры можно представить в виде графика (дерииватограмма). Ступенчатый процесс потери массы при нагревании в вакууме связан с удалением второго компонента бинарной смеси в виде простого вещества. Так как $\Delta m_1 = 2\Delta m_2$, то этот процесс может быть описан уравнением:

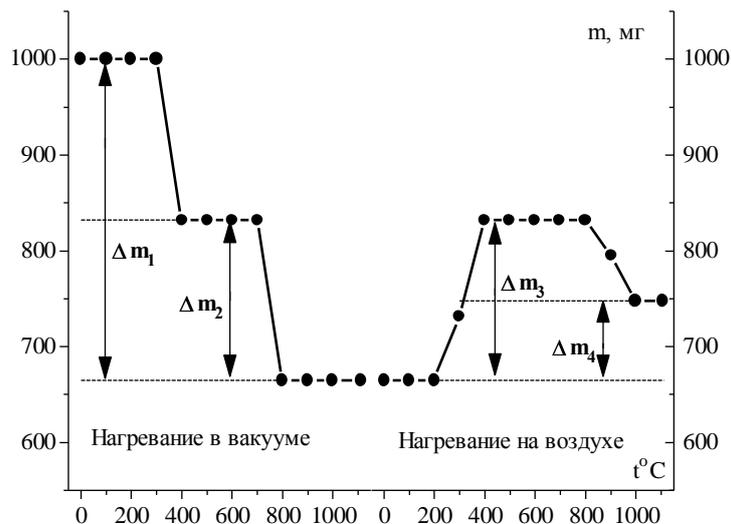


$$\text{Тогда: } A(\text{Cu}) / x \cdot A(\mathcal{E}) = m(\text{остатка}) / \Delta m_2 = 665 / 167 \quad \Rightarrow \quad x \cdot A(\mathcal{E}) = 16$$

Химический смысл имеет только одно решение: $x = 1/2, \mathcal{E} = \text{S}$.



Аналогичные рассуждения для процесса нагревания на воздухе с учетом того, что $\Delta m_3 = 2\Delta m_4$ и $\Delta m_3 = \Delta m_2$, приводят к выводу об образовании оксидов меди (I) и (II) на двух последовательных стадиях:

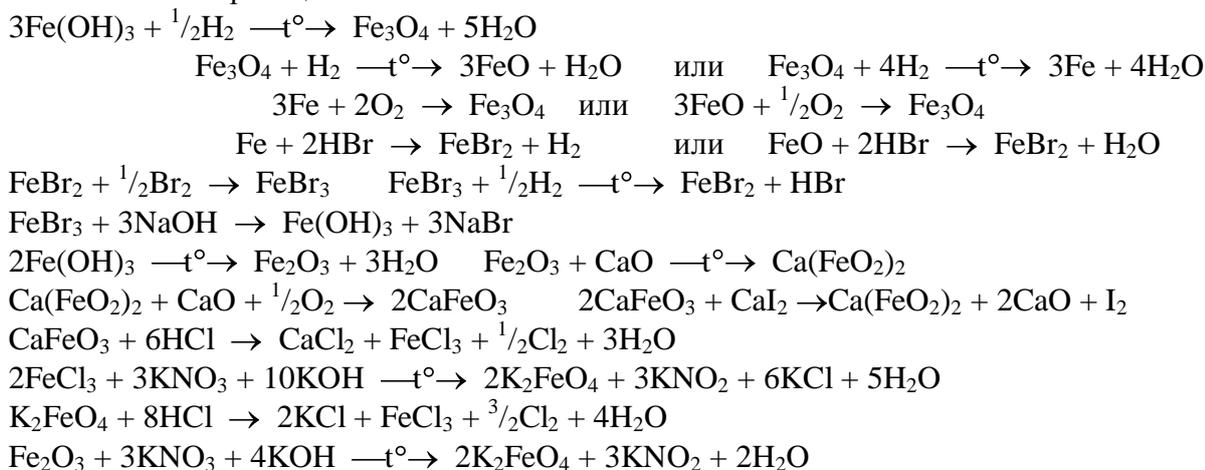


Задача 8.

Описанные в условии задачи соединения **A-I** соответственно: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , FeO или Fe , FeBr_2 , FeBr_3 , Fe_2O_3 , $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$, CaFeO_3 , FeCl_3 , K_2FeO_4 .

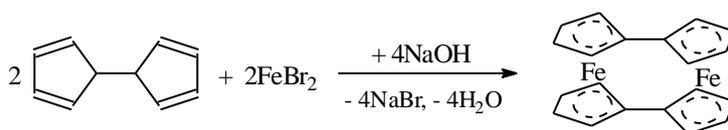
Углеводород **K**: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ – дициклопентадиенил. Комплекс **L**: $(\pi\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Fe}_2$.

Уравнения описанных реакций:

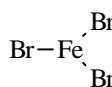
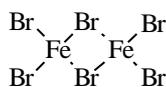


Бромид железа(III) используется в качестве катализатора многих органических реакций, например реакций галогенирования, алкилирования, ацилирования.

Реакция получения комплекса (атом железа расположен между двумя параллельными плоскими пентадиенильными циклами):



Бромид железа при относительно низких образующихся мостиковых связях Fe-Br-Fe, температурах он мономерен.



температурах димерен за счет при более высоких

Задача 9.

Так как хлор в хлорпроизводных углеводородов одновалентен, то количество атомов в хлорированном соединении будет такое же, как в исходном углеводороде. Поэтому логично все соединения представить как производные углеводородов с общим содержанием атомов углерода и водорода n ($n \leq 7$).

n	Формула	Название	Производные	Число соединений
4	C_2H_2	ацетилен	моно-, ди-	2
5	CH_4	метан	моно-, ди-, три-, тетра-	4
6	C_2H_4	этилен	моно-, 1,1-ди-, цис-1,2-ди-, транс-1,2-ди-, три-, тетра-	6
	C_4H_2	бутадиин	моно-, ди-	2
7	C_3H_4	пропин	1-моно-, 3-моно-, 1,3-ди-, 3,3-ди-, 1,3,3-три-, 3,3,3-три-, тетра-	7
	C_3H_4	пропадиен	моно-, 1,1-ди-, 1,2-ди-, три-, тетра-	5 + 1*
	C_3H_4	циклопропен	1-моно-, 3-моно-, 1,2-ди-, 1,3-ди-, 3,3-ди-, 1,2,3-три-, 1,3,3-три-, тетра-	8 + 1*

Примечание: * - соединения 1,3-дихлорпропадиен и 1,3-дихлорциклопропен существуют в виде двух оптических изомеров.

Задача 10.

Ацетилен может быть димеризован в водном растворе в присутствии CuCl , NH_4Cl и HCl при $50-100^\circ\text{C}$:



При этом образуются значительные количества побочного продукта (реакция тримеризации):
 $3\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (дивинилацетилен).

В этих же условиях в малых количествах образуется и другой продукт линейной тримеризации:
 $3\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Получение более длинных углеродных цепочек теоретически возможно, но не является характерным, в связи с резким уменьшением стабильности получаемых соединений.

Над активным углем ацетилен гладко тримеризуется в бензол: $3\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$.

При катализе реакции тримеризации некоторыми металлокомплексами в качестве побочного продукта получается стирол: $4\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$.

В тетрагидрофуране в присутствии цианида никеля ($\text{Ni}(\text{CN})_2$) ацетилен тетрамеризуется в циклооктатетраен: $4\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_8$.

Циклооктатетраен, в свою очередь, может димеризоваться в аннулен $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$.

Все перечисленные углеводороды, кроме бензола, содержат двойные и/или тройные связи углерод-углерод, то есть являются непредельными. Поэтому для них более характерны реакции присоединения галогенов. Бензол – ароматическое соединение, поэтому для него более характерны реакции замещения.

Задача 11.

Запишем формулу многоатомного спирта в виде $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

Из соотношения $\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 4 : 5$ следует $\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 4 : 10$.

Значит формула спирта: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_z$ или $\text{C}_4\text{H}_{10-z}(\text{OH})_z$.

$\text{C}_4\text{H}_{10-z}(\text{OH})_z + \text{Na}(\text{избыток}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10-z}(\text{ONa})_z + \frac{z}{2}\text{H}_2$

Запишем пропорцию: $m(\text{спирта})/M(\text{спирта}) = V(\text{H}_2)/(\frac{z}{2} \cdot 22.4)$.

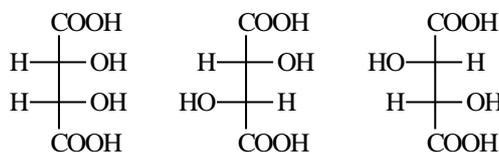
Подставив значения, получаем: $305/(12 \cdot 4 + 10 + 16 \cdot z) = 112/(\frac{z}{2} \cdot 22.4) \Rightarrow z = 4$.

Таким образом, искомым спирт: $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ – эритрит.

Периодат – сильный окислитель, разрывающий связь углерод-углерод в многоатомных спиртах. Так как в эритрите все атомы углерода связаны с гидроксильными группами, то избыток окислителя приведет к разрыву всех С-С связей. В таком случае единственным углеродсодержащим продуктом будет углекислый газ.



При окислении эритрита (с скелета) может произойти (три оптических изомера):
ная кислоты.



сохранением углеродного образования винных кислот мезовинная, D-винная и L-вин-

Рацемат D- и L-винных кислот

винных кислот – тартраты. Кислая калиевая соль виноградной кислоты (гидротартрат калия) $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$ в отличие от аналогичной натриевой соли плохо растворим в воде. Поэтому гидротартрат натрия используется как качественный реагент на ионы калия.

Заочная краевая олимпиада 2000-2001 уч. г.

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

Задача 1.

В вашем распоряжении имеются только сера, воздух, вода и необходимое оборудование. Предложите способ получения сульфата аммония, не связанный с применением других реактивов. Напишите уравнения реакций.

Задача 2.

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

Задача 3.

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

Задача 4.

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

Задача 5.

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

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

Задача 6.

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

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

Задача 7.

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

Задача 8.

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

Задача 9.

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

Задача 10.

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

Задача 11.

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

Задача 12.

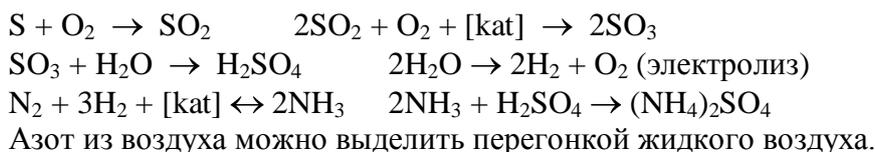
Предложите схему получения изопропилового спирта из ацетилен.

Задача 13.

При сжигании органического вещества **A** с относительной молекулярной массой 86, содержащего только С, Н и О, массой 43 мг в 100 мл кислорода образуется газовая смесь, занимающая после полной конденсации воды объем 94.4 мл. После пропускания этой смеси через раствор щелочи остается 49.6 мл газа, поддерживающего горение (все объемы приведены к н.у.). Вещество **A** дает реакцию серебряного зеркала и образует при этом соль вещества **B**, которое можно подвергнуть внутримолекулярной дегидратации. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. Напишите уравнения реакций (если они идут) **A** с водородом, бромом, водным раствором перманганата калия в кислой среде, синильной кислотой.

Решения задач заочной краевой олимпиады

Задача 1.



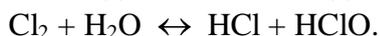
Задача 2.

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

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

$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} \Rightarrow \text{на взаимодействие пошло: } v(\text{H}_2) = v(\text{Cl}_2) = 0.1 \text{ моль.}$$

Однозначно определить, какое из веществ было взято в избытке невозможно. Если в избытке был водород, то он в воде не растворялся и со щелочью не реагировал. Если же в избытке был хлор, то он может взаимодействовать с водой:



Однако эта реакция обратима, наличие в реакционной среде хлорида водорода, который при растворении в воде дает сильнокислую среду, приводит к смещению равновесия влево. Поэтому растворимость хлора в приведенных в задаче условиях достаточно мала. Так как ни растворимость хлора, ни объем воды, взятый для обработки газовой смеси (увеличение объема воды приведет к увеличению количества растворенного хлора), ни температура раствора (увеличение температуры приводит к уменьшению растворимости газов) не известны, то учесть, какое количество щелочи пошло на взаимодействие с растворенным хлором, также невозможно.

Поэтому корректный ответ: объемные доли газов в смеси равны соответственно $\varphi(\text{H}_2) = 80\%$ и $\varphi(\text{Cl}_2) = 20\%$ или $\varphi(\text{H}_2) \leq 20\%$ и $\varphi(\text{Cl}_2) \geq 80\%$.

Задача 3.

Запишем формулу соли: NaClO_x .

$$\text{Тогда: } \omega(\text{Na}) = A_{\text{Na}} / (A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}} + x \cdot A_{\text{O}}) = 23 / (23 + 35.5 + 16x) = 0.254.$$

Отсюда: $x = 2$, то есть формула соли NaClO_2 – хлорит натрия.

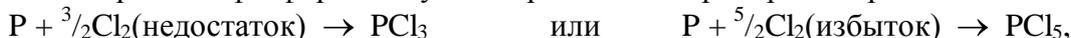
Задача 4.

Искомое соединение – сульфохлорид фосфора PSCl_3 (или его аналог AsSeBr_3). Полный гидролиз: $\text{PSCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_3\text{PO}_4$.

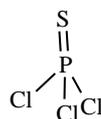
Синтез из простых веществ:

Хлорированием фосфора эквивалентным количеством хлора можно непосредственно получить хлорид фосфора(III) – вещество, легко вступающее в реакции окислительного присоединения, в том числе – с серой.

Хлорированием фосфора избытком хлора может быть получен хлорид фосфора(V), который при нагревании с красным фосфором вступает в реакцию сопропорционирования.



Альтернативный способ: сплавлением фосфора с серой фосфора, который вступает в реакцию хлоридом фосфора:



может быть получен сульфид сопропорционирования с

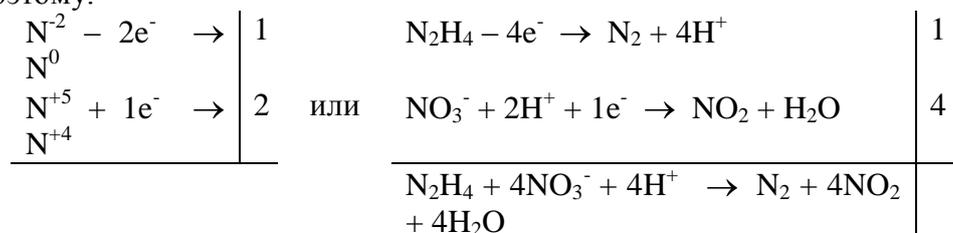
Молекула сульфохлорида фосфора имеет тригонально-пирамидальное строение.

Задача 5.

Все приведенные уравнения удовлетворяют закону сохранения материи. Так как число неизвестных коэффициентов (5) на 2 больше числа химических элементов (3), коэффициенты невозможно однозначно расставить алгебраическим методом (простой подбор коэффициентов приводит к бесконечному числу вариантов).

Но приведенная реакция – окислительно-восстановительная, поэтому ее надо уравнивать не алгебраическим методом, а одним из методов уравнивания окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса, метод полуреакций, метод активного кислорода и т.д.

Очевидно, что в данной реакции азот образуется из гидразина, а оксид азота – из азотной кислоты, поэтому:



Таким образом, реально протекает реакция, описываемая уравнением:



Задача 6.

Ни одно из приведенных высказываний не является верным.

а) Амфотерность – это характеристика сложных соединений (оксидов и гидроксидов). Амфотерные соединения могут вступать в кислотно-основные реакции как с кислотами, так и основаниями. Так, оксид и гидроксид алюминия являются амфотерными соединениями (проявляют амфотерные свойства). Алюминий с растворами кислот и оснований вступает не в кислотно-основные, а в окислительно-восстановительные взаимодействия. Поэтому термин “амфотерный” к алюминию, как впрочем, и к другим металлам, неприменим. Совершенно непонятно применение к атому алюминия и термина “переходный” металл, встречающееся в работах многих участников олимпиады, т.к. переходными называются металлы (согласно химической энциклопедии), расположенные в побочных подгруппах периодической системы элементов, то есть d- и f-элементы. Некорректно говорить, что алюминий проявляет “переходные свойства между металлами и неметаллами”, т.к. простое вещество алюминий – очень активный металл, а элемент алюминий совершенно не склонен проявлять неметаллические свойства – то есть проявлять в соединениях отрицательные степени окисления.

б) неполярная связь – это частный случай ковалентной связи, при образовании которой не происходит смещения электронной пары в сторону одного из атомов, то есть пара электронов принадлежит обоим атомам, образующим связь, в равной степени. Равенство электроотрицательностей элементов не достаточно для того, чтобы связь была неполярной. Полярность связи зависит не только от электроотрицательностей атомов, непосредственно образующих связь, но и от окружения этих атомов, то есть от свойств заместителей при указанных атомах. При этом, атомы различных элементов могут образовать неполярную связь, и даже атомы одного элемента – полярную. Например, тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$ имеет неэквивалентные атомы серы со степенями окисления +6 и –2, связь между которыми нельзя считать неполярной, она очень сильно полярная, и электронная пара смещена в сторону отрицательного атома серы. Другой пример ковалентной полярной связи между одинаковыми атомами прекрасно известен всем, кто начал изучать органическую химию. В теме “алкены” приводится объяснение направления присоединения по кратным связям (правило Марковникова). Во всех учебниках приводится формула $CH_3 \rightarrow CH=CH_2$, где стрелка показывает смещение электронной пары от одного атому углерода к другому. То есть такая связь углерод-углерод – полярная.

в) Для большинства твердых и жидких соединений (но не газов) растворимость как в воде, так и в органических растворителях, возрастает при повышении температуры раствора. Однако существуют вещества, растворимость которых при повышении температуры падает. К таким соединениям относятся $Ca(OH)_2$, Li_2CO_3 , $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, где М – редкоземельный металл, и другие. Это явление достаточно просто объясняется, исходя из принципа Ле Шателье. Растворение веществ сопровождается поглощением или выделением тепла (энергия кристаллической решетки соответственно выше или ниже, чем энергия сольватации). Повышение температуры должно приводить к смещению состояния равновесия (состояния насыщенного раствора) в сторону процесса, протекающего с поглощением температуры, то есть, в первом случае – в сторону увеличения растворимости, во втором случае – в сторону кристаллизации вещества (уменьшения растворимости).

Для некоторых веществ зависимость растворимости от температуры более сложная. На графики зависимости растворимости от температуры для таких веществ может наблюдаться максимум (MSO_4 , М = Mn, Zn) или минимум (Li_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot H_2O$).

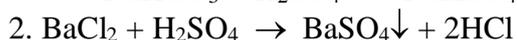
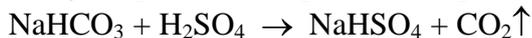
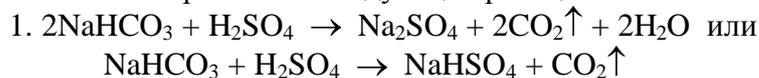
г) В приведенном определении “изомеры” есть лишнее слово: “органические вещества”. Изомерия встречается не только для органических соединений, но и для неорганических веществ. Например, формуле $H_2S_2O_6$ могут соответствовать два соединения (два изомера): $HO-SO_2-SO_2-OH$ – серноватая кислота (степени окисления обоих атомов серы +5) и $HO-SO-O-SO_2-OH$ – смешанный ангидрид серной

и сернистой кислот. Более того, в случае неорганических соединений (особенно, для координационных соединений) встречаются такие виды изомерии, которые невозможны для органических веществ.

д) В приведенном высказывании смешаны понятия “свойства элемента” и “свойства вещества”. Кислород (элемент) действительно склонен проявлять отрицательные степени окисления. Но элемент кислород не может взаимодействовать с металлами и неметаллами, так как с другими веществами взаимодействует *вещество* кислород. Приведенное высказывание будет верно с химической точки зрения, если предложение разбить на два: “Кислород (элемент O) склонен проявлять отрицательные степени окисления. Кислород (*вещество* O₂) взаимодействует со многими металлами и неметаллами ...”

Задача 7.

В стаканах протекают следующие реакции:



Массы первого стакана не только увеличивается за счет прибавленного вещества, но и одновременно уменьшается за счет выделения газа (растворимость углекислого газа в растворах с кислой средой незначительна).

$$m(\text{CO}_2) = m(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{CO}_2) / M(\text{NaHCO}_3) = 10 \cdot 44 / 84 = 5.2 \text{ г.}$$

Поэтому масса 1-ого стакана увеличилась на $10 - 5.2 = 4.8$ г. Для того, чтобы не нарушить равновесие весов, во второй стакан необходимо добавить 4.8 г любого вещества, которое при реакции с серной кислотой не выделяет газ.

Значит $M(\text{BaCl}_2) = 4.8$ г.

Задача 8.

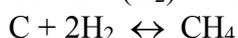
$$D_{\text{He}}(\text{смеси}) = M_{\text{средняя}}(\text{смеси}) / M(\text{He}) = 3.3 \Rightarrow M_{\text{ср.}} = 3.3 \cdot 4 = 13.2 \text{ г/моль}$$

Обозначим мольную долю в-ва: $\chi(\text{H}_2) = v(\text{H}_2) / (v(\text{H}_2) + v(\text{CH}_4))$.

Учтем, что $\chi(\text{H}_2) + \chi(\text{CH}_4) = 1$.

$$\text{Тогда, } M_{\text{ср.}} = \chi(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) + \chi(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) = \chi(\text{H}_2) \cdot 2 + (1 - \chi(\text{H}_2)) \cdot 16 = 13.2 \Rightarrow \chi(\text{H}_2) = 0.2.$$

Предположим, что количество вещества в конечной газовой смеси – 1 моль. Тогда, количества веществ в этой смеси: $v(\text{H}_2) = 0.2$ моль, $v(\text{CH}_4) = 0.8$ моль.



На образование 0.8 моль метана пошло 1.6 моль водорода. Тогда начальное количества вещества водорода $v_0(\text{H}_2) = 0.2 + 1.6 = 1.8$ моль.

Степень превращения водорода: $\alpha = 1.6 / 1.8 = 0.8$ то есть 88.(8)%.

$$\text{Давление водорода до начала реакции } P_0 = P' \cdot v_0(\text{H}_2) / \sum v' = 1 \cdot 1.8 / 1 = 1.8 \text{ атм.}$$

Задача 9.



Пусть m – максимальная масса тротила, тогда количество вещества газов после взрыва: $v_{\text{газа}} = (m/227) \cdot (3+12+5)/2 = {}^{10}/_{227}m$.

Воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона: $PV = \nu RT$, отсюда:

$$m = 227 \cdot P_{\text{max}} \cdot V / (10 \cdot R \cdot T_{\text{max}}) = 227 \cdot 300 \cdot 1 / (10 \cdot 0.0821 / (273 + 2000)) = 36.5 \text{ г.}$$

Приведенные расчеты справедливы только для ситуации, когда в сосуде нет ничего, кроме тротила.

Можно было ввести поправку на содержание в сосуде газа, не реагирующего с тротилом: $P'/T' = P_0/T_0$

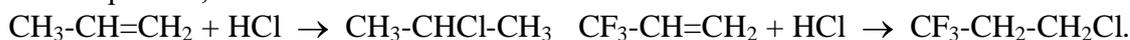
$$\Rightarrow P'(\text{газа}) = 1 \cdot 2273 / 273 = 8.33 \text{ атм.}$$

Таким образом, давление, создаваемое продуктами разложения тротила:

$$300 - 8.33 = 291.67 \text{ атм., и масса тротила: } 35.5 \text{ г.}$$

Задача 10.

Пропен и 3,3,3-трифторпропен присоединяют хлорид водорода по правилу Марковникова и против этого правила, соответственно:



Такое отличие в свойствах этих

различием в индуктивных эффектах трифторметильной групп

соединений связано с

метильной и

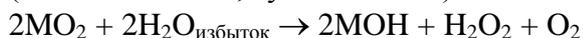


Задача 11.

К таким веществам относятся некоторые производные щелочных металлов, которые под действием углекислого газа и влаги воздуха выделяют кислород. На этом основано применение этих веществ в качестве компонентов регенеративных смесей в дыхательных аппаратах изолирующего типа. Реакции с водой показаны для демонстрации но не являлись необходимыми в ответе.



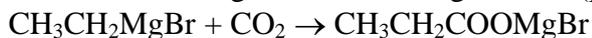
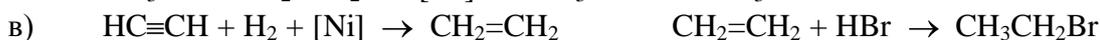
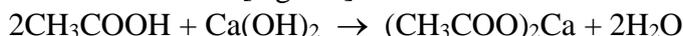
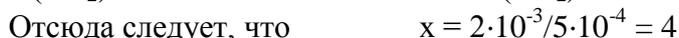
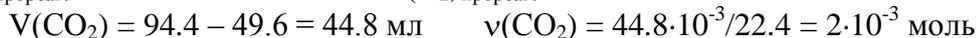
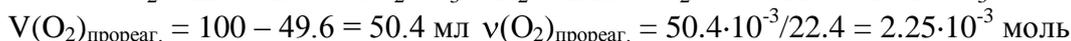
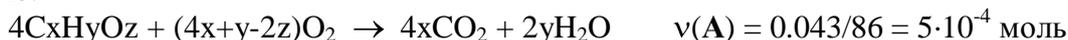
(влажный - 20°C, сухой - 100°C)



Озониды: $2MO_3 + CO_2 \rightarrow M_2CO_3 + \frac{5}{2}O_2$ (не находят применения из-за низкой термической стабильности и трудной доступности).

Задача 12.

В приведенных схемах катализаторы записаны в квадратных скобках, условия – в круглых, [O] – окислитель, [H] – восстановитель.

**Задача 13.**

Решая это уравнение совместно с уравнением $12x + y + 16z = 86$, получаемом при вычислении молекулярной массы, находим при $x=4$: $y = 6$, $z = 2 \Rightarrow$ формула вещества: $C_4H_6O_2$.

Условию задачи удовлетворяют два соединения: бутандиаль-1,4 $HCO-CH_2-CH_2-CHO$ и цис-4-гидроксипутен-2-аль $HOCH_2-CH=CH-CHO$.



Янтарная к-та $HOOCCH_2CH_2COOH$ дегидратируется до

