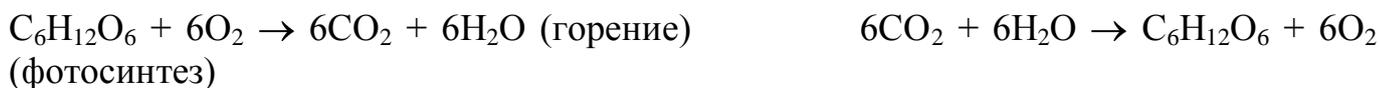


№ 1. Заочная краевая олимпиада Приморский край 2002-2003 год

1. Объясните, почему газ NO_2 ни при каких давлениях не подчиняется закону Бойля-Мариотта. Назовите другие газы с подобным поведением.
2. При иодировании поваренной соли в 1 т соли добавляют 10-25 г иодида калия. Рассчитайте концентрацию иода в тарелке супа.
3. Для веществ H_2SO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, H_2O , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, SO_3 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , HPO_3 , $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, KCN , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$, S , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, CO_2 , SiO_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, CO , NH_3 , H_2O_2 , I_2 , FeSO_4 , Cr_2O_3 , NH_4Cl , KI_3 , $\text{Co}_2(\text{CO})_9$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KI , CrCl_3 , H_2CO_3 , NH_4OH , HCl , O_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ предложите различные способы классификации (обязательно с указанием критерия, по которому проводится классифицирование).
4. При растворении 0.39 г сплава магния с алюминием в 50 г 5%-ного раствора HCl выделилось 448 мл газа (н.у.). Вычислить составы сплава и полученного раствора (в процентах по массе).
5. Если над нагретым оксидом меди пропустить угарный газ, и образовавшийся CO_2 пропустить через слой раскаленного угля, то снова образуется CO :
 $\text{CuO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{Cu}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$, $\text{C}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{(г)}$
При этом объем угарного газа становится в два раза больше первоначального. Если образовавшийся оксид углерода (II) снова ввести в указанные реакции, его объем возрастет в четыре раза, затем – в восемь, и т.д. Предложите примеры других реакций “химического умножения”.
6. В герметичный сосуд поместили 0.3000 г водорода и 0.8000 г иода при повышенной температуре. После установления равновесия в сосуде обнаружено 0.7000 г иодида водорода. На сколько граммов изменится масса иодида в этом сосуде, если в него добавить еще 0.3 г водорода.
7. В 100 г 20%-ного (по массе) водного раствора гидроксида натрия осторожно ввели x граммов металлического натрия. В результате реакции образовалось y граммов 40%-ного (по массе) раствора гидроксида натрия.
а) Найдите значение x и y .
б) Вычислите молярную концентрацию 40%-ного раствора гидроксида натрия, если объем y этого раствора в 7 раз меньше объема 1 М раствора серной кислоты, необходимого для его нейтрализации.
8. При прокаливании смеси, содержащей равные числа молей сульфата, нитрата и карбоната двухвалентного металла, масса смеси уменьшилась на 46.6 г. Определите формулы трех указанных солей и их массы в смеси, если смесь не содержит примесей, а содержание в ней металла составляет 30% (по массе).
9. Для углеводорода \underline{A} известно:
а) Относительная плотность \underline{A} по азоту равна 2.5.
б) При взаимодействии \underline{A} с бромом образуются два (без учета оптических) изомера \underline{B} и \underline{C} , имеющие молярные массы, более чем в три раза превышающие молярную массу \underline{A} .
в) Соединение \underline{B} имеет симметричное строение.
Напишите структурные формулы и дайте названия соединений \underline{A} , \underline{B} и \underline{C} .
Сколько оптических изомеров \underline{B} и \underline{C} может быть получено в названных условиях.
10. Некоторый углеводород \underline{X} при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 73.4% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную

формулы углеводорода **X**. Напишите уравнения проведенных реакций, а также уравнения гидратации этого углеводорода.

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



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

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

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

12. Монохлоруксусная кислота в водном растворе гидролизуеться с образованием гликолевой и хлороводородной кислот: $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$
При комнатной температуре реакция идет очень медленно, но уже при 100°C скорость реакции может быть измерена. Константа скорости этой реакции была определена (Вант-Гофф, 1884 г) следующим образом. Раствор CH_2ClCOOH , содержащий в 1 л воды 4 г кислоты, налили по 15 мл в стеклянные ампулы, которые затем запаляли и поместили в кипящую водяную баню. Через определенные промежутки времени вынимали по одной ампуле, резко ее охлаждали (для чего?), вскрывали и титровали раствор 0.05 М водным раствором аммиака. Объем раствора аммиака V , затраченного на титрование, в зависимости от продолжительности реакции, t :

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

Определите порядок и константу скорости реакции.

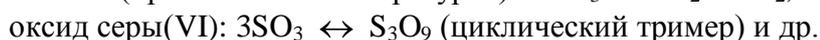
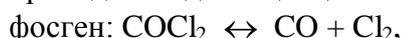
Решения задач заочной краевой олимпиады 2002-2003 уч.г.

Задача 1.

Согласно закону Бойля-Мариотта для идеального газа при постоянной температуре ($t = \text{Const}$) произведение давления на объем является константой: $P_1V_1 = P_2V_2$. Реальные газы только при пониженном давлении можно приближенно считать идеальными. Важным условием идеальности газа служит отсутствие взаимодействия между молекулами.

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

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



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

Основной ошибкой при ответе на вопрос, поставленный в условии этой задачи, было высказывание о том, что $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$ легко сжижается при низких температурах и повышенных давлениях, переходя в жидкость, для которой закон Бойля-Мариотта не выполняется. Это высказывание изначально противоречит условию задачи: “газ NO_2 ни при **каких** давлениях ...”. С точки зрения такого варианта ответа для **любого** газа закон выполняться не будет, т.к. любой газ можно перевести в жидкость при высоких давлениях и низких температурах.

Задача 2.

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

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

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

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

Задача 3.

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

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

Классификация по физическим свойствам:

- По агрегатному состоянию при н.у. – твердые (более подробно – по типу кристаллической решетки), жидкие, газообразные, (здесь же температуры и энергии фазовых переходов (легкоплавкие твердые вещества), легколетучие жидкости и т.п.).
- По типу взаимодействия с электромагнитным полем (электропроводность, прозрачность, пара- и диамагнитность и т.д.).

- в) По растворимости – растворимые, малорастворимые, нерастворимые (если указывается этот критерий, нужно обязательно указать для какого растворителя и количественные границы).
- г) По отношению к механическому воздействию (твёрдость, хрупкость, пластичность...)
- Классификацию по физическим свойствам можно продолжать и далее – плотность больше или меньше 1 (тонет в воде или нет), теплоемкость, температура вспышки и т.п. В зависимости от цели разделения любое свойство может стать значимым критерием.

Классификация по составу и химическим свойствам.

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

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

Задача 4.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

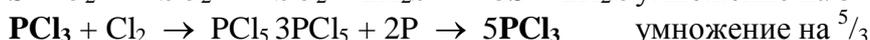
Массовые доли веществ в полученном растворе:

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

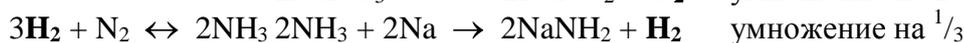
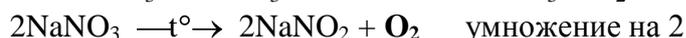
Задача 5.

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

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



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



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

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



Возможны и обычные обменные процессы:



Задача 6.

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

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

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

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

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

Дальнейшие расчеты очевидны:

	H_2	+	I_2	\rightarrow	2HI
v_0	0.15000		0.00315		0
Δv	0.00274		0.00274		0.00547
v'	0.14726		0.00041		0.00547

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

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

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

Используя значение константы равновесия, полученное ранее, записываем:

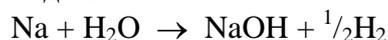
$$K = (2x)^2 / \{(0.30000-x)(0.00315-x)\} = 0.496.$$

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

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

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

Задача 7.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Задача 8.

Формулы солей: MSO_4 , $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ и MCO_3 . Обозначим атомную массу металла за A , тогда молярные массы солей: $A+96$, $A+124$ и $A+60$, соответственно.

Учитывая, что соли в смеси находятся в эквимольном соотношении:

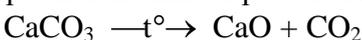
$$\omega(\text{M}) = 3A/(3A+280) = 0.3 \Rightarrow A = 40 \text{ г/моль, то есть искомый металл – кальций.}$$

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



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

Карбонат начинает разлагаться приблизительно при 700°C :



Дальнейший расчет зависит от того, при какой температуре проводилось прокалывание. Соответственно возможно несколько вариантов от простейшего – разлагается только нитрат, до самого сложного – разлагаются все соли.

Например, примем температуру прокалывания за 900°C :

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

Приняв количество вещества каждой соли за ν , получим:

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

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

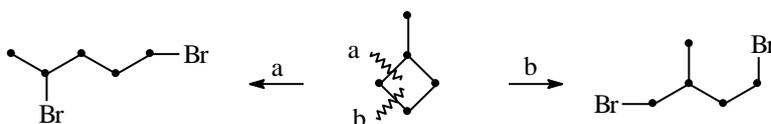
Задача 9.

Молярная масса **A** равна: $28 \cdot 2.5 = 70 \text{ г/моль}$. Такая масса может соответствовать углеводородам только одного состава – C_5H_{10} (алкены или циклоалканы). При взаимодействии таких соединений с бромом в зависимости от условий и строения исходного соединения могут идти реакции замещения с образованием $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ ($M = 149 \text{ г/моль}$) или реакции присоединения с образованием $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ ($M = 230 \text{ г/моль}$). Условию увеличения массы в 3 раза удовлетворяет только реакция присоединения. Однако реакция присоединения к алкенам дает единственный продукт, следовательно, **A** – циклоалкан, присоединяющий бром с раскрытием цикла.

Рассматриваем следующие варианты:

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

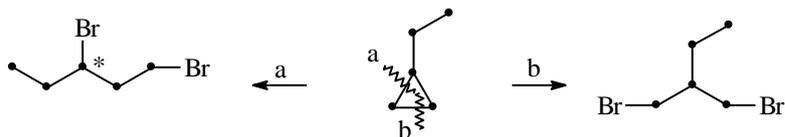
б) **A** – метилциклобутан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,4-дибромпентана и 1,4-дибром-2-метилбутана:



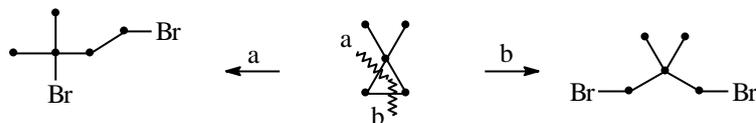
Ни одно из названных соединений нельзя назвать симметричным.

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

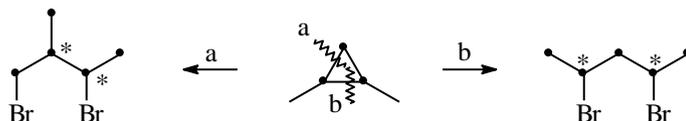
в) **A** – этилциклопропан – возможно два варианта раскрытия цикла с образованием 1,3-дибромпентана (**C**) и 1,3-дибром-2-этилпропана (**B**):



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



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



Варианты в, г и д удовлетворяют условию задачи.

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

Задача 10.

Пусть формула углеводорода **X** C_nH_m , тогда формула тетрабромпроизводного: $C_nH_mBr_4$.

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

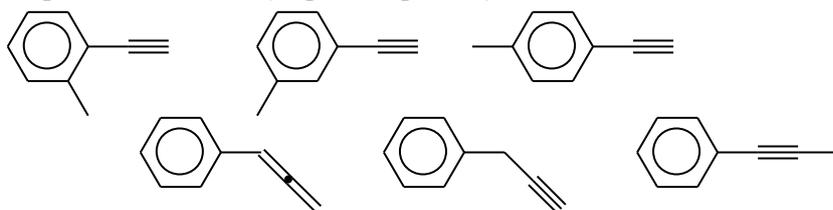
Методом подбора находим коэффициенты n и m:

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

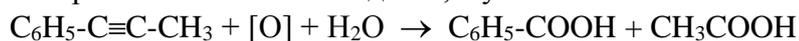
$n = 9 \Rightarrow m = 8$ - углеводородный фрагмент – C_9H_8 ,

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

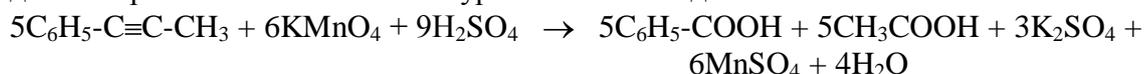
Фрагмент C_9H_8 – это соединение, содержащее либо большое количество кратных связей, либо малые циклы. И в том и другом случае взаимодействие с бромной водой должно было бы привести к продуктам, содержащим большее количество атомов брома, чем указанное в условии. Единственной структурой с высоким фактором неопределенности, неактивной в реакции присоединения, является ароматический цикл. Поэтому логично предположить, что исходный углеводород – замещенный бензол. Формуле C_9H_8 соответствуют 6 ароматических углеводородов: орто-, мета- и пара-метилэтинилбензол, пропadiенилбензол (фенилпропadiен), пропаргилбензол (3-фенилпропин) и пропирилбензол (1-фенилпропин):



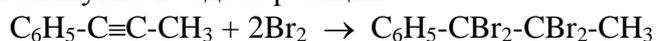
Только последнее из приведенных соединений при окислении образует две кислоты, т.к. одним из продуктов при окислении соединений с концевой тройной связью является не муравьиная кислота, которая легко окисляется далее, а углекислый газ.



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



Упомянутые в задаче реакции:



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

Задача 11.

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

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

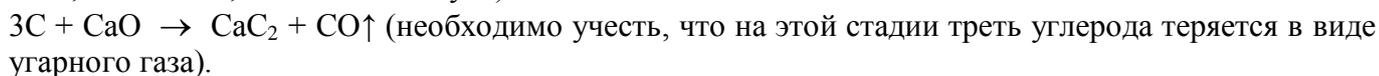


Это один из промышленных методов синтеза метанола (медьцинкалюмохромовый катализатор, 200-300°C, 40-150 атм.). Реально такой процесс можно провести и в лабораторных условиях (в автоклаве – специальных приборах для проведения синтезов при высоких давлениях). Однако степень конверсии углекислого газа в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

Наиболее простой метод превращения углекислого газа в реакционноспособное вещество – использование его окислительных свойств по отношению к активным металлам при повышенных температурах: $CO_2 + 2Mg \rightarrow C + 2MgO$.

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

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



После разложения карбида кальция водой образуется ацетилен (особой аппаратуры для этой стадии не требуется – процесс можно вести в обычной колбе Вюрца, снабженной капельной воронкой для медленного прибавления воды к карбиду): $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$

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



Выход многостадийного процесса определяется как произведение выходов отдельных стадий.

Поэтому общий выход: $\eta_{\text{общ.}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \dots \cdot \eta_n$. Для приведенного случая: $\eta_{\text{общ.}} = 0.8^5 = 0.328$ (32.8%).

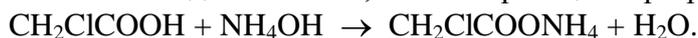
Учитывая, что из одного моля углекислого газа по стехиометрии может быть образовано только 0.5 моля спирта, а также учитывает потерю трети угля в качестве угарного газа на второй стадии, получаем:

из 1 моля CO_2 (22.4 л при н.у., 44 г) при 80%-ном выходе на всех стадиях можно получить $0.5 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0.328 \approx 0.1$ моль этанола (4.6 г).

Задача 12.

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

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



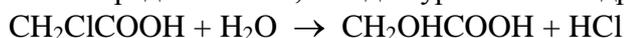
В растворах, образующихся при нагревании, присутствуют одновременно три кислоты: исходная хлоруксусная и образующиеся при гидролизе гидроксиуксусная и соляная кислоты. Поэтому основание идет на титрование одновременно всех трех кислот. Расчет концентраций всех кислот в смеси может быть проведен с использованием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

Рассчитанные величины удобно представить в табличном виде:

t, ч	0	10	13	34.5
V(основания), мл	12.7	15.6	16.4	20.5
Σ C(кислот)	0.042	0.052	0.054	0.068
	3	0	7	3
C(CH ₂ ClCOOH)	0.042	0.032	0.029	0.016
	3	6	9	3
C(CH ₂ OHCOOH)	0	0.009	0.012	0.026
		7	4	0
C(HCl)	0	0.009	0.012	0.026
		7	4	0

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

Логично предположить, что для уравнения гидролиза:



реакция будет иметь первый порядок относительно концентрации исходного вещества.

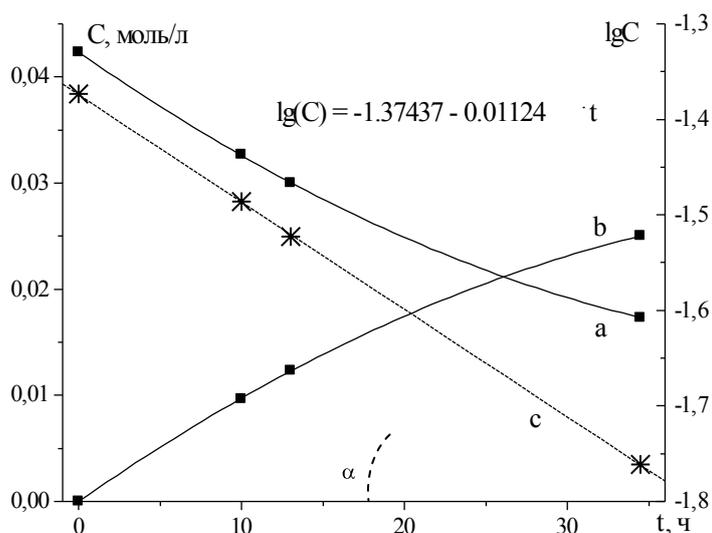
Метод определения порядка основан на вычислениях константы скорости реакции. Предполагая

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

приведенных в условии задачи, получаем: $k_1 = 2.59 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 2.49 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$, $k_3 = 2.76 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$. Относительно малое различие в вычисленных константах свидетельствует об истинности предположения.

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

Константа скорости может быть рассчитана графически. Из выражения константы, представленного выше, получаем уравнение прямой: $k \cdot t = \ln(C_0) - \ln(C_t)$. Соответственно, так как зависимость логарифма концентрации от времени (линия с на рисунке) – прямая, то порядок реакции действительно первый. Тогда: $k = \text{tg}\alpha$, где α - угол наклона прямой. При использовании десятичных логарифмов вместо натуральных: $k = 2.3 \cdot \text{tg}\alpha$.



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

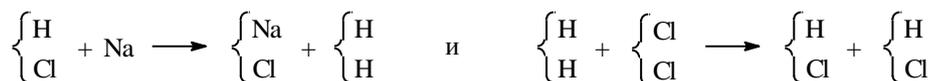
$$C_0/C_t = V_0(\text{хук})/V_t(\text{хук}) = V_0/(2V_0 - V_t),$$

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

№ 2. 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 – H_2 , HCl , H_2O , NH_3 . 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 прокаливании 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Выберите из этих веществ три любые и напишите уравнения реакций, позволяющих однозначно различить выбранные вами вещества.

Задача 11-5.

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

- 1) Установите формулы веществ **A**, **C**, **D**, **E**, **G** если известно, что вещества **D**, **E**, **G** – оксиды одного элемента **X**.
- 2) Напишите уравнения реакций всех описанных в задаче превращений.
- 3) Как будут вести себя вещества **D** и **E** на воздухе? Приведите уравнения соответствующих реакций.
- 4) Приведите формулы еще двух соединений, которые имеют такой же качественный состав, как и **A**.

Задача 11-6.

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

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

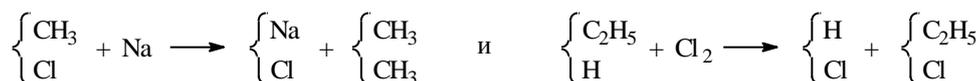
Какой из этих путей действительно приведет в требуемому продукту? Уточните условия, необходимые для реализации этого процесса.

Напишите схемы реакций, преимущественно протекающих в остальных трех случаях.

11 класс

Задача 11-1.

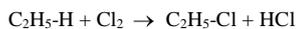
1. Реакция образования этана и его реакция с хлором в соответствии с теорией типов имеют следующий вид: (2 балла)



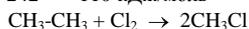
2. Можно “предвидеть” следующую гипотетическую реакцию: (1 балл)



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



$$\Delta\text{H}_1 = \Delta\text{H}_{\text{HCl}} + \Delta\text{H}_{\text{C-Cl}} - \Delta\text{H}_{\text{C-H}} - \Delta\text{H}_{\text{Cl-Cl}} = -436 - 326 + 410 + 242 = -110 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta\text{H}_2 = 2\Delta\text{H}_{\text{C-Cl}} - \Delta\text{H}_{\text{C-C}} - \Delta\text{H}_{\text{Cl-Cl}} = -2 \cdot 326 + 339 + 242 = -71 \text{ кДж/моль}$$

(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 орбитальным связям 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 $M_{cp} = 6.3 \cdot 2 = 12.6$, 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:

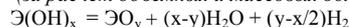
$$\varphi = 0.67 \text{ и } 1-\varphi = 0.33, \text{ т.е. в смеси } 67\% \text{ воды и } 33\% \text{ водорода по объему.}$$

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

$$\text{То есть } y = 2x/3.$$

Используя содержание кислорода в оксиде, получаем:

$$16 \cdot (2x/3) / (16 \cdot (2x/3) + M_3) = 0.276 \quad \text{Отсюда: } M_3 = 28x.$$

При $x = 2$ получаем значение $M_3 = 56$, что соответствует железу. Другие целочисленные значения x не приводят к приемлемым результатам.

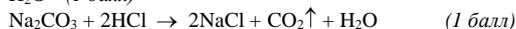
Итого, имеем: **A** - $\text{Fe}(\text{OH})_2$, **B** - $\text{FeO}_{4/3}$ или Fe_3O_4 .

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

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

Задача 11-3.

При нагревании кислот и их солей в присутствии избытка щелочи проходит реакция декарбосилирования: $\text{RCOOH} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{RH}\uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 балл)



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

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

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

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

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

a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{COOH})_2$ – этилпропандиовая (этилмалоновая),

б) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{COOH})_2\text{-CH}_3$ – диметилпропандиовая (диметилмалоновая),

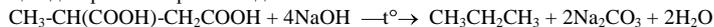
в) $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H}(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{COOH}$ – метилбутандиовая (пировинная, метилянтарная),

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 декарбосилирования для искомой кислоты:



Задача 11-4.

Формулу $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ имеют нитрозтан $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, этилнитрит $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$, аминокусная кислота (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_3CONHON 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 воде, легко образует

Этилнитрит мало растворим в воде, но при действии раствора щелочи подвергается

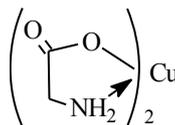
продуктов реакции: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ON} + \text{KNO}_2$

Нитрозтан может быть доказан, например, восстановлением до амина, который

запаху: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + [\text{H}] \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\uparrow$

Например: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{Al} + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\uparrow + 2\text{KAl}(\text{OH})_4$

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



малорастворимую в воде медную соль:

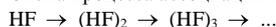
гидролизу с полным растворением

можно определить по характерному

Задача 11-5.

1) По условию найдем молярную массу газа **C**: $M_C = 5 \cdot M_{\text{He}} = 20 \text{ г/моль}$. 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 **A** с водяным паром и с водородом является HF , можно утверждать, что соединение **A** содержит фтор. Гидролиз фторидов (XF_n) может давать как оксиды, так и гидроксиды, но образование эквимольной смеси оксидов **C** и **D** говорит о том, что оксид **G** не устойчив и распадается на два других оксида, что возможно только в случае диспропорционирования. Судя по вышесказанному, наиболее вероятным элементом **X** будет азот. Поэтому понятно, что **D** – это NO , а **E** – это NO_2 . Их эквимольная смесь дает вещество **G** – 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:
 $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + 6\text{HF}$ (искровой разряд)
 $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HF}$
 $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ (эквимольная смесь) (по 1 баллу уравнение реакций: 3×1 = 3 балла)
- 3) Монооксид азота на воздухе моментально "буреет", превращаясь в диоксид:
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (1 балл)
Соединение **E** – NO₂ находится частично в виде димера – N₂O₄, независимо от присутствия воздуха ($2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$).
- 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 получения метил-п-толилкетона является путь 2.

- 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{CH}_3\text{Cl} + [\text{AlCl}_3] \xrightarrow{t^\circ} \text{мета-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$
2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COCl} + [\text{AlCl}_3] \rightarrow \text{пара-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$
Побочный продукт – орто-изомер.
3) $\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{п-НООCC}_6\text{H}_4\text{COOH}$
При наличии в смеси окислителя реакция не остановится на стадии образования п-метилацетофенона.
4) В этом случае следующая реакция не будет протекать:
 $\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{CH}_3\text{I} + \text{Zn} \rightarrow \text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3 + \text{ZnI}_2$
Будут протекать следующие процессы:
 $\text{CH}_3\text{I} + \text{Zn} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Zn}$
 $\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} + (\text{CH}_3)_2\text{Zn} \rightarrow \text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$
 $\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3 + {}_1(\text{CH}_3)_2\text{Zn} + {}_2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
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)

№ 3. Область 2002-2003 год

Одиннадцатый класс

ЗАДАЧА 11-1 (7 баллов)

При внесении в воду 10 г твердого, дымящегося на воздухе белого вещества выделяется 5,0910 л газа.

1. Установите формулу этого вещества. Ответ подтвердите расчетом.
2. Будет ли это вещество реагировать с водными растворами гидроксида натрия, карбоната натрия, гидрофосфата натрия и стеарата натрия. Напишите уравнения возможных реакций.

Замечания: 1. Считать, что объем газа измерен при нормальных условиях;
2. При проведении расчетов растворимостью газов пренебречь.

ЗАДАЧА 11-2 (9 баллов)

При установлении структуры органических веществ используют физические и химические методы исследования. В основе химических методов различия обычно лежат превращения исследуемых веществ в соединения, структура которых уже однозначно установлена.

1. Предложите химический способ однозначного различия изомерных метилэтилбензолов, используя одну выбранную Вами реакцию, без установления структуры полученных соединений. Ответ обоснуйте и приведите пример реакции.
2. Пригоден ли выбранный вами способ для различия изомерных ксилолов (диметилбензолов) и триметилбензолов. Ответ (да или нет) поясните.

ЗАДАЧА 11-3 (7 баллов)

Доктор Кью возглавляет аналитическую лабораторию фирмы «Промшпион». Компания специализируется на промышленном шпионаже в области химических технологий. Вот несколько записей из его дневника:

20 апреля. Наш лучший сотрудник Джеймс Болт достал где-то в Сибири в русском институте прелюбопытный образчик. Внешний вид: черные шарики, 2-3 мм в диаметре, нерастворимы в воде. Вкус, похоже, довольно противный – подопытная крыса, проглотив шарик, плевалась в течение 18 минут.

Что ж, посмотрим:

21 апреля. Ассистент Ли провел анализ шариков. С- 73,53 %; Н- 0,08 %; Cl- 16,46 %; Са- 9,27 %. Остальное - кислород. То есть на 1 моль кальция около 26,47 моль углерода. Странно:

21 апреля, вечер. Проклятье? За 5 часов мыслительной работы - ни одной реальной формулы? А вдруг где-то ошибка? Пусть Ли повторит анализ.

22 апреля. Так и есть - данные уточнены. С- 71,43%; Н- 0,40 %; Cl- 15,99 %; Са- 9,01 %. Остальное - кислород. Предупредил ассистента Ли: еще один такой ляп с анализами - ни один элемент не сошелся - уволю сразу с волчьим билетом.

23 апреля. Нет идей, хоть плачь. Черное: кальций, проклятый кальций: Ладно, пусть ассистент Томпсон проанализирует еще раз.

24 апреля. Пришел Томпсон с анализом:

С- 69,44 %; Н- 0,69 %; Cl- 15,55 %; Са- 8,76 %. Остальное - кислород.

Уволил ассистента ЛИ, хотя тот памятью всех своих китайских предков клялся, что анализ делался как всегда. Думаю дальше. Открыл баночку пива – не помогает.

25 апреля, утро. Всю ночь снились русские медведи в ушанках и сотрудник Болт в форме офицера русской разведки. Ассистент Томпсон принес кристалл хлористого кальция, покрашенный черной краской - вроде похоже. Но откуда такая чертова уйма углерода - из краски? Есть, Болт говорил, хорошее русское выражение: как это: «kryusha edet»: от этих русских шариков:

25 апреля, вечер. Лично провел анализ.

С- 66,67 %; Н- 1,11 %; Cl- 14,92 %; Са- 8,41 %. Остальное - опять кислород. Ассистент Томпсон уволен коленом под зад вместе со своим кристаллом. Идей как не было, так и нет - даже после пятой банки пива.

26 апреля. С утра пьем виски с главой фирмы доктором М. И рисуем формулы.

Третья бутылка - и все без толку: Лучшему сотруднику Джеймсу Болту со склада фирмы выданы ушанка, русский ватник, билет до столицы Сибири города Новосибирска и задание: без формулы не возвращаться. Шеф утверждает, что он вернется. Поспорил на годовую зарплату, что больше мы Джеймса не увидим:

Вопросы:

1. Что представляют собой черные шарики? Укажите их химический состав.
2. Какую ошибку допустили сотрудники фирмы «Промшпион»
3. Какое промышленное применение может иметь изобретение сибиряков?
4. Предложите простой способ получения этого препарата.

ЗАДАЧА 11-4 (12 баллов)

Водный раствор 9,29 г смеси хлорида натрия и гексагидрата хлорида магния поместили в U-образную трубку и подвергли электролизу током 0,5 а/дм². На катоде при этом выделилось 5,6 л газа (в пересчете на нормальные условия). После электролиза было получено 200 мл раствора с рН = 13 и плотностью 1,004 г/мл. Полученный раствор не вызывает появления окрашивания при добавлении его к раствору иодида натрия, подкисленному серной кислотой.

1. Напишите уравнения происходящих реакций.
2. Объясните, как меняется рН раствора около электродов в процессе электролиза.
3. Объясните, с какой целью полученный после электролиза раствор был исследован на отношение к раствору иодида натрия.
4. Вычислите массы каждой из солей в исходной смеси.
5. Вычислите массовые доли солей в исходном растворе (растворимость газов при расчете пренебречь).
6. Вычислите, во сколько раз отличается растворимость гидроксида магния в чистой воде и в полученном после электролиза растворе, если его произведение растворимости $IP = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 5,5 \cdot 10^{-12}$.

ЗАДАЧА 11-5 (10 баллов)

Для ферментативного синтеза этанола использовали водный раствор сахарозы с массовой долей 25%. После завершения ферментативного процесса реакционную смесь профильтровали и подвергли простой перегонке, в результате чего получили 7 кг раствора этанола, что соответствует выходу от теоретического 83,6%, и кубовый остаток массой 17,4 кг.

1. Изобразите пространственную формулу сахарозы.
2. Приведите уравнение реакции синтеза этанола из сахарозы в условиях ферментативного катализа.
3. Рассчитайте массу раствора сахарозы, взятой для синтеза.
4. Рассчитайте массовую долю этанола в полученном продукте.
5. Приведите полное название сахарозы в соответствии с номенклатурой IUPAC

№ 4 Область 2003-2004

11 класс

Условия задач:

ЗАДАЧА 11-1

Ниже приведены данные о процессах:

Процесс	Энергетический эффект
Образование 36 г H ₂ O из простых веществ	Выделяется 484 кДж
Полное сгорание 18 г CH ₃ COOH _(ж) до CO _{2(г)} и H ₂ O _(ж)	Выделяется 268, 2 кДж
Полное сгорание 18,4 г C ₂ H ₅ OH _(ж) до CO _{2(г)} и H ₂ O _(ж)	Выделяется 558,8 кДж
Образование 52,8 г CH ₃ COOC ₂ H _{5(ж)} в ходе реакции этерификации	Выделяется 3 кДж
Испарение 9 г H ₂ O	Поглощается 22 кДж

1. На основании приведенных данных напишите термохимические уравнения, тепловые эффекты которых соответствуют:
 - Стандартной теплоте образования H₂O_(г)
 - Стандартной теплоте сгорания CH₃COOH_(ж)
 - Стандартной теплоте сгорания C₂H₅OH_(ж)
 - Тепловому эффекту реакции этерификации (в расчете на 1 моль эфира)
2. 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 гидросульфиды калия. Выпавший осадок отфильтровали. В фильтрате анализ показал наличие исходного вещества и продукта реакции, массовые доли которых оказались равны.

1. Напишите уравнение проведенной реакции
2. Вычислите объем прореагировавшего хлора
3. Вычислите массовые доли продуктов реакции в растворе (Растворимостью газов пренебречь)

ЗАДАЧА 11-3

В лаборатории имеется 8,00 г кристаллогидрата H₆TeO₆·4H₂O. 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 H₆TeO₆. Таким образом, у него получилось два раствора. Все работы выполнялись при 0°C (p(H₂O)=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 H₆TeO₆ в растворе, полученном сливанием обоих растворов (p_{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 A и B. 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 водно-аммиачный раствор хлорида меди (I) ее объем уменьшился вдвое, а при ее пропускании через раствор сульфата ртути в 70%-ной серной кислоте газы поглощаются полностью с образованием смеси органических веществ C и D.

1. Изобразите структурные формулы соединений X, Y, A, B, C и D и схемы образования A-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

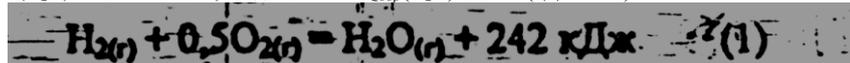
класс

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)

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

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

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

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

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

$Q_{\text{р-ции}} = 3/0,6 = 5$ кДж

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

2.

Взаимодействие эфира с водородом на палладиевом катализаторе:

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})} + \text{H}_2(\text{г}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + Q_x$ (5)

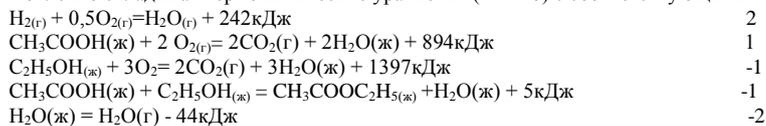
Для вычисления неизвестного теплового эффекта воспользуемся законом Гесса. Пользуясь термохимическими уравнениями как алгебраическими выражениями, необходимо так скомбинировать уравнения (1-4), чтобы получить уравнение (5). При этом после данной комбинации должны остаться только слагаемые уравнения (5).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

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

$Q_x = 22/0,5 = 44$ кДж/моль

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

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



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

Система оценок

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

За уравнение реакции этилацетата с водородом

на палладиевом катализаторе 1 балл

За расчет теплового эффекта реакции (6) 3 балла

Итого 10 баллов

Задача 11-2 (автор С.С. Чуранов)

Хлор окисляет гидросульфид калия:

$\text{KHS} + \text{Cl}_2 = \text{KCl} + \text{HCl} + \text{S}$ (1) ↓

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

$\text{KHS} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{S}$ (2)

Суммарный процесс протекает по уравнению:

$2\text{KHS} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{S} + \text{H}_2\text{S}$ (3)

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

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

Тогда масса оставшегося KHS составляет

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

Масса

Задача 11-4

2 вопрос Это продукт тримеризации дифенилацетилена

Задача 11-5

A – этиленгликоль

C – ацетальдегид

B – пропанол -1

D – пропанол -2

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

№ 5 ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

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

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

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

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

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

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

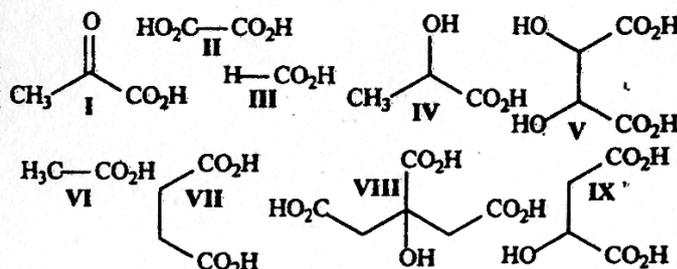
1. Сколько классов органических веществ соответствует формуле углеводорода C_5H_8 ? Назовите эти классы. Приведите по одной структурной формуле веществ для каждого из этих классов и укажите для каждого класса по одному из основных типов их химических реакций (например, гидролиз или нейтрализация).
2.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

Задача 11-4.

—Господствует еще смешенье языков:
Французского с нижегородским.
— Смесь языков?
— Да, двух, без этого нельзя ж.
— Но мудрено из них .один скроить как ваш.
А.С. Грибоедов. «Горе от Ума».

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

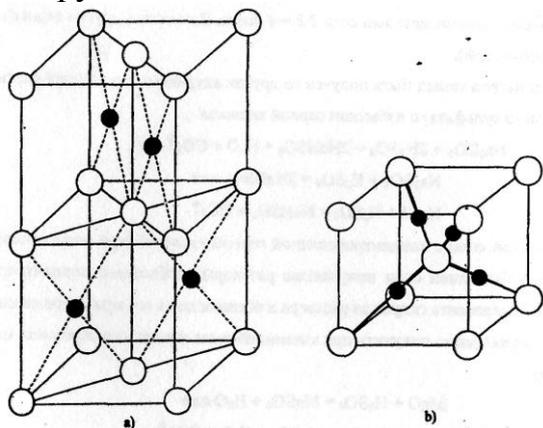
Название кислоты
Винная
Лимонная
Молочная
Муравьиная
Пировиноградная
Уксусная
Щавелевая
Яблочная
Янтарная



Название соли
Ацетат
Лактат
Малат
Оксалат
Пируват
Сукцинат
Тартрат
Формиат
Цитрат

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

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



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

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

1. Установите формулу соединения А. Решение обоснуйте.
2. Напишите уравнение реакции А со щелочью и укажите вещество Б.

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

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Решения

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

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

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



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

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

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

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

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

Следовательно, неизвестный металл - олово.

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

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



119 г олова образуют 190 г $SnCl_2$

х г олова образуют 9,5 г SnCl_2)

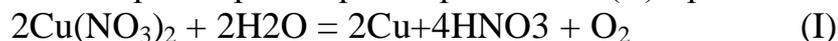
Масса смеси $6,5 + 5,95 = 12,45$. Массовые доли

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

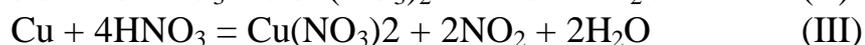
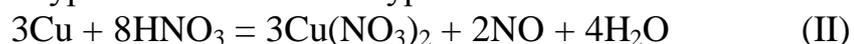
$\omega(\text{Sn}) = 47,8\%$.

Задача 11-2. (Автор - Чуранов С. С.)

Электролиз раствора нитрата меди (II) происходит по уравнению:



Согласно этому уравнению, на каждый моль выделившейся меди образуется 2 моля 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%).

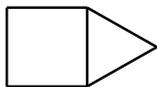
Задача 11 -3.(Авторы - Решетова О. Д., Чуранов С. С.)

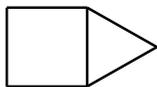
1. Углеводород C_5H_8 принадлежит к одному из классов углеводородов с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ Таких классов может быть четыре:

- a) Диены $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH}_2$. Для них характерны реакции присоединения (электрофильного).
- b) Алкиины $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}\equiv\text{CH}$. Для них также характерны реакции присоединения (электрофильного и нуклеофильного).



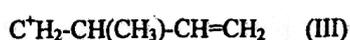
- c) Циклоалкены, например , для которых типичны реакции присоединения (электрофильного);



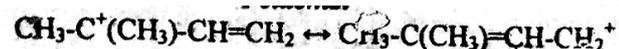
- d) Бициклоалканы, например . Для таких углеводородов могут осуществляться реакции замещения (радикального) или же раскрытие малых циклов.

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

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:



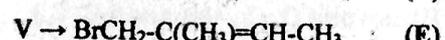
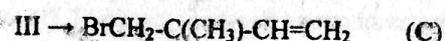
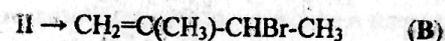
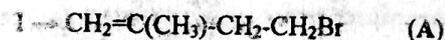
Наиболее устойчивыми будут катионы, в стабилизации которых участвует соседняя двойная связь (катионы II и IV). Строение этих катионов более точно отражается с помощью мезомерных (предельных) структур:



IV

VI

В соответствии с этим формально может образоваться шесть изомерных бромидов



Ясно, что Менше 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. $\text{IV} > \text{II} > \text{V} \approx \text{VI}$

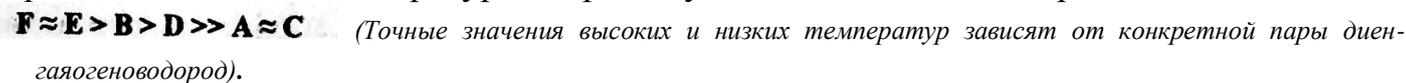
Образование продуктов 1,2- (B и D) или 1,4-присоединения (E и F) зависит от условий проведения реакции: при низких температурах преимущественно

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

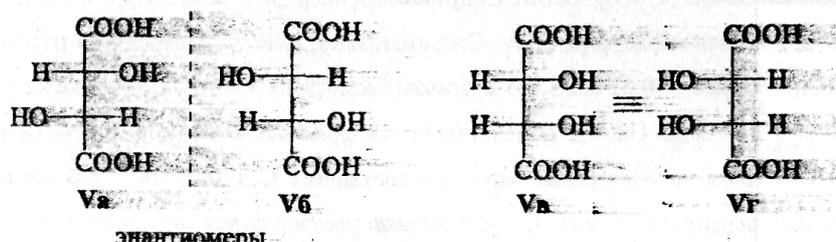
Задача 11-4. (Автор - Серяков С. А.).

№	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 Vа, Vб, Vв и Vг. При этом стереоизомеры Vа и Vб оптически активны, они являются энантиомерами (оптическими антиподами), зеркальными отражениями друг друга. При их смешении образуется оптически неактивный рацемат – винноградная кислота. Структуры Vв и Vг имеют плоскость симметрии, проходящую через связь С2 – С3, при этом одна половина молекулы является зеркальным отражением другой (внутримолекулярный рацемат). Поэтому такая структура оптически неактивна, а формулы Vв и Vг идентичны, они превращаются друг в друга при повороте на 180° в плоскости чертежа. Иначе говоря, обе формулы Vв и Vг – изображают один и тот же стереоизомер – мезовинную кислоту. Таким образом, для винной кислоты существуют только 3 индивидуальных стереоизомера, два из которых оптически активны и один оптически неактивен.



Задача 11-5. (Автор - Мажуга А. В.)

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

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

В чуть более сложном случае а) поступим аналогично. Для атомов первого сорта имеем: восемь атомов I типа (в вершинах элементарной ячейки), 4 атома второго

типа (на серединах больших ребер), 2 атома III типа (в центре квадратных граней) и один атом IV типа (в центре ячейки); итого: $8 \times 1/8 + 4 \cdot 1/4 + 2 \cdot 1/2 + 1 \cdot 1 = 4$. Для атомов второго сорта имеем лишь 4 атома IV типа, т.е. $4 - 1 = 4$. Иначе говоря, оксид а) имеет формулу АВ.

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

Предположим, что металл - это «светлый» шарик (следовательно, в этом случае кислород будет «темным»). Сделав такое предположение, получаем простейшую формулу оксида б) – 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:

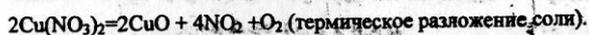
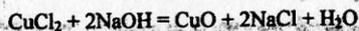
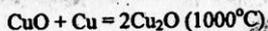
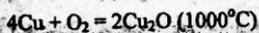
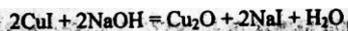
$$(16 \cdot 2 / (16 \cdot 2 + A_r(M))) / (16 / (16 + A_r(M))) = 1,799$$

(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 б) будет M_2O , а оксида а) MO . Составим уравнение (аналогичное предыдущему) и из него найдем $A_r(M)$; имеем:

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



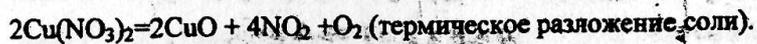
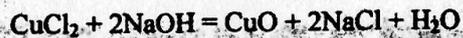
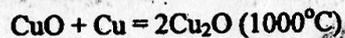
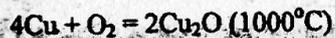
(M)

$A_r(M)=63.6$ 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.