# LXX Московская олимпиада школьников по химии Теоретический тур 16.02.2014 г. 10 класс

**10-1.** Из приведенного ниже списка подберите такие пары веществ, чтобы вещества в каждой паре взаимодействовали друг с другом с образованием разных продуктов в зависимости от условий (температура, наличие катализатора, соотношение реагентов, наличие растворителя — воды). Напишите уравнения таких реакций между веществами каждой пары (одно и то же вещество можно использовать в нескольких парах, в случае реакции в растворе вода тоже может участвовать в реакции): Cl<sub>2</sub>, KOH, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, толуол.

#### Решение:

1) в списке есть несколько пар веществ, которые взаимодействуют в водном растворе с образованием солей, причем в зависимости от соотношения реагентов, может получиться кислая либо средняя соль:

KOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH и SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub>

2) Реакция хлора со щелочью идет по-разному в зависимости от температуры:

в холодном растворе:  $Cl_2 + 2 \text{ KOH} = KCl + KOCl + H_2O$ 

в горячем растворе:  $3 \text{ Cl}_2 + 6 \text{ KOH} = 5 \text{ KCl} + \text{KClO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ 

3)  $SO_2$  и  $Cl_2$  образуют хлористый сульфурил при взаимодействии в газовой фазе в присутствии катализатора (камфоры) или вступают в окисллительно-восстановительную реакцию в водном растворе:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$
  
 $SO_2 + Cl_2 + 2 H_2O = H_2SO_4 + 2 HCl$ 

- 4) толуол +  $Cl_2$  на свету хлорирование идет в боковую цепь, а в присутствии катализатора ( $AlCl_3$ ) в бензольное кольцо
- 5)  $NH_3 + O_2$

При окислении аммиака без катализатора образуется азот, а в присутствии платины окисление идет до NO

Также возможны другие варианты

Каждая пара веществ с реакциями (и условиями) — 2 балла

**10-2.** Смесь двух бинарных соединений массой 1,06 г, имеющих в своем составе общий элемент, растворили в избытке соляной кислоты. При этом выделилось 672 мл газовой смеси с плотностью по водороду меньше 6. При пропускании газов через бромную воду часть поглощается, а объем оставшейся части составляет 448 мл. Если исходную смесь газов пропустить над платиновым катализатором, то полученный при этом газ не обесцвечивает бромную воду, и его объем составляет 224 мл. Все объемы газов относятся к н.у. О каких соединениях идет речь? Определите массу каждого из них в исходной смеси. Напишите уравнения реакций.

#### Решение:

Количество газовой смеси 0,3 моль.

Судя по молярной массе, один из газов — водород.

Так как 0,1 моль поглощается бромной водой, 0,2 моль остается, а при гидрировании получается также 0,1 моль, то второй газ предположительно ацетилен.

Тогда исходные вещества — гидрид и карбид, скорее всего кальция.

 $CaH_2 + 2 HCl = CaCl_2 + 2 H_2$ 

 $CaC_2 + 2 HCl = CaCl_2 + C_2H_2$ 

Соотношение газов 2 : 1 получается, если исходные вещества присутствуют в смеси в соотношении 1 : 1 по молям, т.е. 0.42 г  $CaH_2$  и 0.64  $CaC_2$ 

Суммарная масса 1,06 г, что соответствует условию и подтверждает предположение.

Другие реакции:

 $C_2H_2 + 2 Br_2 = C_2H_2Br_4$ 

 $C_2H_2 + 2 H_2 = C_2H_6$ 

Максимальная оценка 12 баллов

**10-3.** В раствор, содержащий 6,00 г вещества А и соляную кислоту, добавили вещество Б. Вещества А и Б полностью прореагировали, при этом образовалась соль В массой 4,68 г, простое вещество Г массой 5,08 г и вода. При добавлении крахмала в данный раствор появляется интенсивное синее

окрашивание. Если осторожно смешать вещество Б в том же количестве с избытком соляной кислоты, то образуется соль В массой 2,34 г и вещество Д. В свободном виде вещество Д представляет собой бесцветную жидкость, легко разлагающуюся с выделением простого газообразного вещества с плотностью по водороду 16. Полное разложение жидкости Д, полученной в данной реакции, дает 224 мл газа. Что представляют собой вещества А—Д? Напишите уравнения упомянутых реакций. Ответ подвердите расчетом.

# Решение:

A = NaI, 
$$\mathbf{F} = \mathbf{Na}_2\mathbf{O}_2$$
,  $\mathbf{B} = \mathbf{NaCl}$ ,  $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{I}_2$ ,  $\mathbf{\Pi} = \mathbf{H}_2\mathbf{O}_2$ 

Синее окрашивание в присутствии крахмала указывает на иод. Бесцветная жидкость, которая разлагается с выделением кислорода, предположительно пероксид водорода.

Следовательно А — иодид, а Б — пероксид, причем одного и того же металла, так как получается одна и та же соль (хлорид).

Если металл = натрий:

- (1)  $2 \text{ NaI} + \text{Na}_2\text{O}_2 + 4 \text{ HCl} = \text{I}_2 + 4 \text{ NaCl} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- (2)  $Na_2O_2 + 2 HCl = H_2O_2 + 2NaCl$
- (3)  $2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$

В реакции (1) получается 0,02 моль иода и 0,08 моль хлорида натрия, было взято 0,04 моль иодида натрия. В реакции (2) образуется 0,04 моль хлорида натрия и 0,02 моль пероксида водорода. Кислорода получается 0,01 моль. Количества соответствуют условию, что подтверждает предположения.

Максимальная оценка 14 баллов

**10-4.** При бромировании молекулярным бромом на свету ароматический углеводород, производное бензола, состава  $C_9H_{12}$  образует два изомерных монобромпроизводных. Предложите возможные структурные формулы для этого соединения. Ответ обоснуйте. Сколько изомерных мононитросоединений может быть получено при нитровании данного углеводорода? Изобразите их структурные формулы.

# Решение:

Углеводород С<sub>9</sub>H<sub>12</sub> может иметь следующее строение:

$$C_3$$
  $H_7$   $C_2$   $H_5$   $C_3$   $C_4$   $C_3$   $C_4$   $C_4$   $C_5$   $C_4$   $C_5$   $C_6$   $C_7$   $C_8$   $C_8$ 

На свету идет радикальное бромирование в боковую цепь

В случае соединений (1), (2), (3), (4) и (6) формально можно получить по три изомерных продукта с одним атомом брома. В случае (7) — только один продукт.

Два продукта можно получить для изомеров (5) и (8)

При нитровании изомера (5) в кольцо можно получить два нитропроизводных

$$\begin{array}{c|c} \mathsf{CH_3} & \mathsf{CH_3} & \mathsf{CH_3} \\ & & \mathsf{CH_3} & \mathsf{NO_2} \end{array} \\ \mathsf{CH_3} & \mathsf{NO_2} \\ \\ \mathsf{CH_3} & \mathsf{CH_3} \\ \\ \mathsf{CH_$$

При нитровании изомера (8) можно также получить два продукта (*opmo* и *napa*-замещение, так как алкильный радикал является opto-пара opueнтантом)

Максимальная оценка 12 баллов

Если принять во внимание реальное соотношение продуктов при бромировании, то в случае изопропилбензола в основном получится продукт замещения по третичному атому C, а монобромпроизводного по первичному атому C практически не будет.

Поэтому для данной задачи ответ, содержащий только изомер (5), также является правильным, но только при наличии соответствующего обоснования относительно изопропилбензола.

**10-5.** Два сосуда объемом 1 литр заполнены бесцветным газом (н. у.). Плотности газов относятся друг к другу как 1 : 1,071. При пропускании содержимого любого из сосудов через раствор перманганата калия объем газа уменьшается вдвое, а плотность остается неизменной. Если содержимое любого из сосудов сжечь в кислороде и пропустить продукты сгорания через избыток известковой воды, то образуется 6,7 г осадка (при этом (вещества полносью вступают в реакцию с кислородом). Определите содержимое каждого из сосудов.

#### Решение:

В каждом сосуде находится два газа с одной и той же молекулярной массой — один окисляется раствором перманганата, другой нет.

Осадок скорее всего CaCO<sub>3</sub>, его масса 6.7 г в случае 1 л газовой смеси.

В расчете на 1 моль исходных газов  $6.7 \times 22.4 = 150.08 \text{ } \Gamma = 1.5 \text{ моль CO}_2.$ 

То есть газовая смесь каждом сосуде содержит в среднем 1,5 атома С. Значит один из двух газов содержит один атом С, а другой два атома С.

Газы в 2 сосудах имеют близкую молекулярную массу, с учетом содержания С подходит 28 и 30.

Первый сосуд: этилен + СО (28), во 2 сосуде этан + формальдегид (30)

Максимальная оценка 14 баллов

**10-6.** При сжигании 5,2 г органического вещества было получено только 3,36 л диоксида углерода (н.у.) и 1,8 г воды. Молекулярная масса вещества находится в интервале от 80 до 120. Определите брутто-формулу вещества и изобразите его возможные структурные формулы. Напишите три реакции, характеризующие разные химические свойства одного из изомеров данного вещества по вашему выбору.

### Решение:

1) При сжигании получается 0,15 моль  $CO_2$  и 0,1 моль  $H_2O=0,2$  моль H

 $0.15 \times 12 + 0.2 \times 1 = 1.8 + 0.2 = 2.0$  г. Значит в молекуле есть кислород.

5.2 - 2.0 = 3.2 г, что соответствует 0.2 моль O

Соотношение C : H : O = 0,15 : 0,2 : 0,2 = 3 : 4 : 4.

Брутто формула с учетом мол. массы  $C_3H_4O_4$ 

2) Возможное строение:

Н<sub>2</sub>С(СООН)<sub>2</sub> малоновая кислота

НООС-СООСН3 метиловый эфир щавелевой кислоты

OHC-CH(OH)-COOH

HOCH<sub>2</sub>-C(O)-COOH

HOC(O)OC(O)CH<sub>3</sub>

3) химические свойства проще всего написать для малоновой кислоты. Например, реакции с гидроксидом натрия, со спиртом (этерификация), с хлоридом фосфора (получение хлорангидрида). Максимальная оценка 14 баллов