

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ СССР

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ
ВСЕСОЮЗНОЙ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
ШКОЛЬНИКОВ

XIX ВСЕСОЮЗНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА, I день

г.РИГА

1985 г.

8 класс

Задача 1

1. В одну секунду двигатель потребляет (с учётом к.п.д.):
 $15 \text{ кВт} = 15 \text{ кДж/с}$ $15 \text{ кДж/с} : 0,2 = 75 \text{ кДж/с}$
2. Число молей водорода в азостате равно:
 $140 \text{ м}^3 : 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 6250 \text{ моль}$
3. Количество энергии, выделяющееся при сжигании водорода:
 $285,8 \text{ кДж/моль} \times 6250 \text{ моль} = 1786,25 \cdot 10^3 \text{ кДж}$
4. Время работы водородного автомобильного двигателя:
 $1786,25 \cdot 10^3 \text{ кДж} : 75 \text{ кДж/с} = 23,82 \cdot 10^3 \text{ с} \approx 6,6 \text{ часов}$
5. Определим количество пропана:
 2202 кДж соответствует 44 г (1 моль C_3H_8)
 $1786,25 \cdot 10^3 \text{ кДж} \quad \quad \quad \text{X г}$
 $\text{X} \approx 35,6 \text{ кг} (\approx 810 \text{ моль})$
 Ответ: 6,6 часов ; 35,6 кг

Задача 2

1. Белый осадок в растворе азотной кислоты - BaSO_4
 число молей $\text{BaSO}_4 = 34,95 \text{ г} : 233 \text{ г/моль} = 0,15 \text{ моль}$
 Если исходное вещество А - сульфат, то на долю кислотного остатка " SO_4 " в навеске приходится: $96 = 0,15 = 14,4 \text{ (г)}$
 и на долю металла : $23,7 - 14,4 = 9,3 \text{ (г)}$
2. Если металл одновалентный, его молярная масса равна:
 $\frac{1}{1} \cdot 9,3 \text{ г} : 0,15 \text{ моль} = 31 \text{ г/моль}$ - такого металла нет
 б) если металл двухвалентный, его молярная масса равна:
 $9,3 \text{ г} : 0,15 \text{ моль} = 62 \text{ г/моль}$ - такого металла нет
 в) если металл трёхвалентный, его молярная масса равна:
 $\frac{9,3 \text{ г} \cdot 3}{0,15 \text{ моль} \cdot 2} = 93 \text{ г/моль}$ Это соответствует ниобию
 однако ниобий не удовлетворяет условию задачи, так как
 для ниобия(III) такое соединение не характерно
 таким образом, вещество А не может быть сульфатом.
3. Возможно, вещество А - сульфит, который легко окисляется азотной кислотой до сульфата.
 Тогда масса кислотного остатка " SO_3 " равна в навеске:
 $80 \cdot 0,15 = 12 \text{ (г)}$
 На долю металла приходится $23,7 - 12,0 = 11,7 \text{ (г)}$
 а) Молярная масса двухвалентного металла:
 $11,7 \text{ г} : 0,15 \text{ моль} = 78 \text{ г/моль}$ Такого металла нет

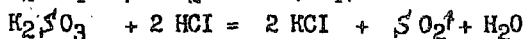
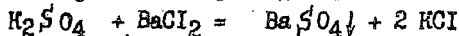
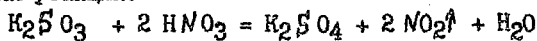
б) Молярная масса одновалентного металла:

$$11,7 \text{ г} : (0,15 \text{ моль} \cdot 2) = 39 \text{ г/моль} \text{ Это соответствует калию}$$

4. Масса остатка после прокаливания составила:

$$\frac{2 \text{ KCl}}{\text{K}_2\text{S O}_3} = \frac{149 \text{ г/моль}}{158 \text{ г/моль}} = 0,943 \text{ или } 94,3\%, \text{ что удовлетворяет условию}$$

5. Уравнения реакций:



Ответ: вещество А - сульфит калия.

Задача 3

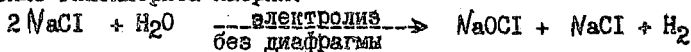
1. Получение кислорода и водорода:



2. Получение хлора, водорода и щелочи:



3. Получение гипохлорита натрия:



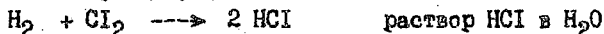
4. Получение хлората натрия:



5. Получение перхлората натрия:



6. Получение хлороводорода и соляной кислоты:



7. Получение хлора и натрия:



8. Получение пероксида натрия:



Таким образом, можно получить:

- | | |
|----------------------|-----------------------------------|
| 1) водород | 6) хлорат натрия |
| 2) кислород | 7) хлороводород и соляная кислота |
| 3) гидроксид натрия | 8) перхлорат натрия |
| 4) хлор | 9) металлический натрий |
| 5) гипохлорит натрия | 10) пероксид натрия |

Задача 4

1. Молярная масса вещества Е: $29 \cdot 1,1 = 32 \text{ (г/моль)}$
вещество Е - кислород
2. Из условия задачи можно сделать вывод, что бесцветная
жидкость Д - пероксид водорода:
 $2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Масса образовавшегося пероксида водорода равна:
 $\frac{68 \text{ г/моль} \cdot 2,4 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 5,1 \text{ г}$
3. Вещество В - пероксид металла:
 $\text{Me}_x\text{O}_2 + 2 \text{HCl} = \text{MeCl}_x + \text{H}_2\text{O}_2$, где Me - одно- или
двухвалентный металл
4. Молярная масса соли В: $\frac{17,55 \text{ г} \cdot 34 \text{ г/моль}}{6,1 \text{ г}} = 117 \text{ г/моль}$
Если Me - одновалентный, то молярная масса хлорида:
 $117 : 2 = 58,5 \text{ (г/моль)}$, и молярная масса металла:
 $58,5 - 35,5 = 23 \text{ (г/моль)}$ Это натрий
Если металл двухвалентный, то молярная масса металла:
 $117 - 71 = 46 \text{ (г/моль)}$ такого металла нет
Таким образом: В- пероксид натрия, В - хлорид натрия.
5. Поскольку при взаимодействии вещества А с пероксидом натрия
(В) в растворе соляной кислоты образуется только одна соль -
хлорид натрия (В), в состав вещества А входит натрий.
 $\text{Na}_3\text{X} + \text{Na}_2\text{O}_2 + 4 \text{HCl} = 4 \text{NaCl} + 3\text{X} + 2 \text{H}_2\text{O}$
6. Молярная масса вещества Г:
а) $35,10 - 17,55 = 17,55 \text{ (г)}$ хлорида натрия образовалось из
вещества А
б) $\frac{117 \text{ г/моль} \cdot 38,10 \text{ г}}{17,55 \text{ г}} = 254 \text{ г/моль}$, что соответствует
молярной массе I_2 .
Тогда А - иодид натрия.
- Ответ: А - иодид натрия Г - иод
В - пероксид натрия Д - пероксид водорода
В - хлорид натрия Е - кислород

Задача 5

1. Реакция: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$
Скорость реакции водорода с иодом определяется выражением:
 $v = k \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2)$
скорость реакции пропорциональна изменению концентрации
каждого из реагентов в единицу времени:
 $v = \frac{\Delta C(\text{I}_2)}{\Delta t} = \frac{\Delta C(\text{H}_2)}{\Delta t}$
Тогда $\frac{\Delta C(\text{I}_2)}{\Delta t} = k \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2)$ и

$$K = \frac{\Delta C(I_2)}{\Delta t \cdot C(H_2) \cdot C(I_2)} = \frac{0,192 \text{ Па/с}}{10500 \text{ Па} \cdot 823 \text{ Па}} = 2,22 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{Па} \cdot \text{с}}$$

2. Поскольку скорость реакции в данном случае прямо пропорциональна произведению концентраций, то она, как и начальная концентрация водорода, станет в 2 раза больше. Величина скорости разложения мода составит $0,192 \cdot 2 = 0,384 \text{ (Па/с)}$
 3. Из закона Авогадро следует, что, при небольших давлениях в любом объёме давление смеси газов равно сумме давлений отдельных компонентов. В этом случае давление каждого из газов пропорционально его концентрации.
- Ответ: а) $2,22 \cdot 10^{-8} 1/\text{Па} \cdot \text{с}$ б) $0,384 \text{ Па/с}$

Задача 6

1. Одним из "ключей" решения этой задачи является различие в продуктах окисления газа Г в недостатке и избытке кислорода.

Газ Г - сероводород. Тогда:

2. 1) $4 \text{ FeS} + 7 \text{ O}_2 = 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{ SO}_2$
- 2) $2,5 \text{ O}_2 + \text{O}_2 \text{ кат. } 2,5 \text{ O}_3$
- 3) $5 \text{ O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$
- 4) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeS} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
- 5) $2 \text{ H}_2\text{S} + 3 \text{ O}_2 (\text{избыт.}) = 2,5 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 6) $2 \text{ H}_2\text{S} + \text{O}_2 (\text{недост.}) = 2,5 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 7) $2 \text{ H}_2\text{S} + 5 \text{ O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ S}$
- 8) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 9) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ H}_2\text{S} = 2 \text{ FeS} \downarrow + \text{S} \downarrow + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

Ответ: Минерал троилит - сульфид железа (II)

- А - диоксид серы
- Б - оксид железа (III)
- В - серная кислота
- Г - сероводород
- Д - сера
- Е - сульфат железа (III)
- Ж - сульфид железа (II)

ЗАДАЧА 1

| Частица | Электронное строение | Структурная формула | Гибридизация атома азота |
|-----------------|---|--|--------------------------|
| NO_2^+ | $\ddot{\text{O}}::\overset{+}{\text{N}}::\ddot{\text{O}}$ (ЭЛЕКТР. АНАЛОГ CO_2) | $\text{O}=\overset{+}{\text{N}}=\text{O}$ 180° | sp |
| NO_2 | $\ddot{\text{O}}::\overset{\cdot}{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:$ $:\ddot{\text{O}}:\overset{\cdot}{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:$ | | sp^2 |
| NO_2^- | $[\ddot{\text{O}}::\overset{\cdot-}{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:]^-$ $[:\ddot{\text{O}}:]^-\overset{\cdot-}{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:]^-$ | | sp^2 |

В анионе NO_2^- атомы элементов приобретают электронную конфигурацию ближайшего инертного газа (8 электронов), при этом атомы азота и кислорода имеют неподеленные электронные пары. Электростатическое отталкивание приводит к тому, что в анионе угол ONO минимальный.

При переходе к нейтральной частице NO_2 на атоме азота локализован неспаренный электрон, что обуславливает парамагнетизм этой частицы и больший угол ONO .

В диамагнитной частице NO_2^+ на атоме азота нет неподеленной электронной пары, а электростатическое отталкивание электронных пар на кислородах приводит к линейной конфигурации частицы.

Парамагнитная частица NO_2 легко димеризуется с образованием N_2O_4 . При нагревании равновесие реакции смещается влево, и число частиц с неспаренным электроном увеличивается.

ЗАДАЧА 2

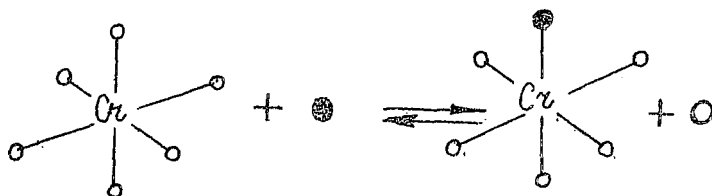
Реакционная способность H_2^{16}O и H_2^{18}O в реакции обмена воды в гидроксокомплексах практически одна и та же. Поэтому величина константы равновесия

$$K = \frac{k_{\text{прямой реакции}}}{k_{\text{обратной реакции}}}$$

определяется только статистическим фактором. Константа скорости

$K_{\text{прямой}}$ реакции обмена H_2^{16}O на H_2^{18}O пропорциональна числу молекул H_2^{16}O в данном комплексе, а константа скорости $K_{\text{обратной}}$ реакции замены H_2^{18}O на H_2^{16}O — числу молекул H_2^{18}O в комплексе.

Так как для процесса обмена первой молекулы H_2^{16}O на H_2^{18}O $K_{\text{прямой}}$ реакции пропорциональна 6, а $K_{\text{обратной}}$ реакции пропорциональна 1, то $K_{\text{I}} = 6/1 = 6$ (смотри рисунок).



Аналогично: $K_2 = 5/2$; $K_3 = 4/3$; $K_4 = 3/4$; $K_5 = 2/5$; $K_6 = 1/6$.

Или в общем виде:

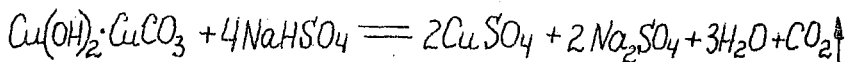
$$K_n = \frac{7-n}{n} \quad ; \quad \text{где } n = 1 + 6.$$

ЗАДАЧА 3

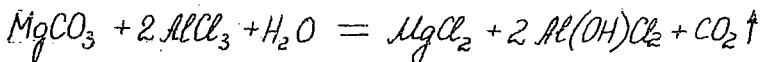
Превращение нерастворимой соли в растворимые соединения происходит в следующих типичных случаях:

1) Кислотно-основные взаимодействия.

а) Действие кислой соли на осадок средней или основной соли:

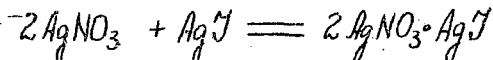


б) Действие гидролитически кислого раствора на среднюю или основную соль.



Аналогично пойдет реакция с основной солью. Раствор хлорида алюминия следует взять в большом избытке, во избежание выпадения осадка основного хлорида алюминия.

в) Образование растворимых двойных солей:



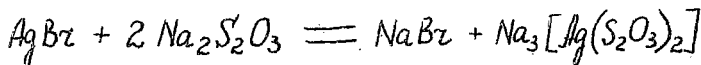
В этой реакции используют горячий концентрированный раствор нитрата серебра.

2) Окислительно-восстановительные реакции:



Реакция применяется для извлечения меди из бедных руд.

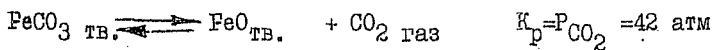
3) Комплексообразование:



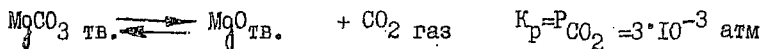
Фиксирование в : фотографическом процессе.

ЗАДАЧА 4

В первых трех пробирках установилось одно и то же давление, следовательно, это равновесное давление, т.е. оно не зависит от количества соли и от добавления к ней соответствующего оксида:



То же относится к трем другим пробиркам:

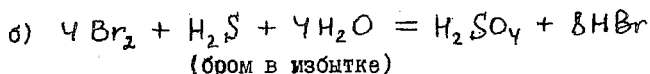
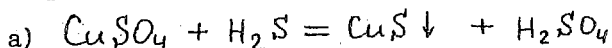


Равновесное давление в системе $\text{FeCO}_3\text{--FeO--CO}_2$ примерно в 10^4 раз больше, чем в системе $\text{MgCO}_3\text{--MgO--CO}_2$. Следовательно, когда все эти вещества находятся в контакте, реакция разложения карбоната железа смещается вправо

Диоксид углерода связывается оксидом магния практически полностью. Таким образом, давление в опыте №7 при температуре T будет $3 \cdot 10^{-3}$ атм. Примерный состав твердой фазы в опыте №7: 0,2 моль $MgCO_3$ и 0,2 моль FeO (со следами MgO и $FeCO_3$).

ЗАДАЧА 5

Уравнения реакций:



В случае а) электропроводность повышается благодаря тому, что образующаяся кислота имеет более высокую электропроводность, чем прореагировавшая соль (подвижность ионов водорода выше, чем ионов меди). В случае б) возрастание электропроводности более значительное (образуется моль серной кислоты и 8 молей бромистоводородной кислоты), поэтому можно определять более точно концентрации сероводорода, но получить высокую концентрацию поглотителя — бромной воды — нельзя, поэтому поглотительная емкость раствора невелика.

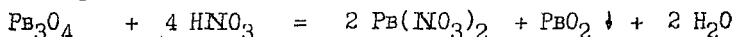
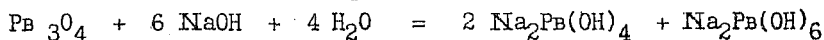
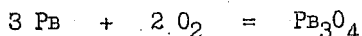
ЗАДАЧА 6

\underline{Z} — оксид. Пусть его состав $M_n O_m$. Тогда его молекулярная масса равна $n \cdot x + 16m$, где x — атомная масса металла.

$$\%O = \frac{16m}{n \cdot x + 16m} = 0,09343; x = 155,3 \frac{m}{n}$$

- | | |
|-----------------------------|-----------------|
| a) $n=1, MO_m, m=1,2,3$ | } — решения нет |
| б) $n=2, M_2O_m, m=1,3$ | |
| в) $n=3, M_3O_m, m=1,2,5$ | |
| $m=4$, это Pb_3O_4 | |
| г) $n=4, M_4O_m, m=1,3,5,7$ | — решения нет. |

Итак, $\underline{Z} = Pb_3O_4$.



Газ \underline{E} — диоксид углерода или диоксид серы, т.к. с известковой водой газ образует осадок, который затем растворяется. Диоксид

углерода следует исключить, т.к. любые соединения, содержащие Pb, C и O, при действии конц. азотной кислоты при нагревании растворяются полностью.

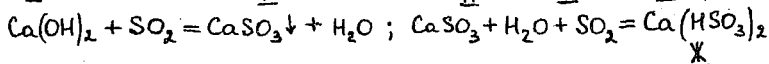
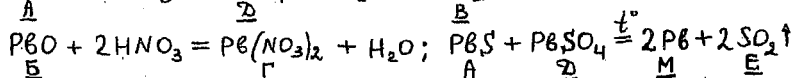
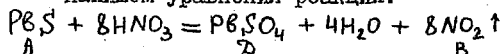
Пусть Б - диоксид серы, тогда осадок Д, нерастворимый в азотной кислоте, является сульфатом свинца.

Если Д - сульфат свинца, то А - сера или сульфид свинца. Т.к. смесь устойчива при нагревании до 200°C, то серу следует исключить.

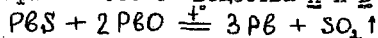
Поскольку в веществе А кислорода нет, то Б обязательно содержит кислород и, возможно, свинец и серу. Если Б не содержит свинца, то это диоксид серы (газ - не подходит); триоксид серы тоже не подходит, т.к. при нагревании будет наблюдаться его испарение. Следовательно, вещество Б содержит свинец. Если Б содержит серу, то возможны только два варианта - $PbSO_3$ и $PbSO_4$; но эти соединения не подходят, т.к. при обработке горячей конц. азотной кислотой смеси PbS с любым из этих веществ образуется нерастворимый $PbSO_4$ и в растворе никаких веществ, кроме избытка азотной кислоты, не остается.

Вывод: Б содержит свинец и кислород, и не содержит серу. Из трех оксидов Pb подходит только PbO , т.к. при окислении азотной кислотой смеси PbS с Pb_2O_3 или PbO_2 осадок будет состоять из двух веществ ($PbSO_4$ и PbO_2).

Напишем уравнения реакций:



При 800-900°C вещества А и Б дают М и Е:



Эта реакция используется для промышленного получения свинца.

Итак: А - PbS , Б - PbO ; В - NO_2 , Г - $Pb(NO_3)_2$;

Д - $PbSO_4$, Е - SO_2 ; Ж - $Ca(HSO_3)_2$; З - Pb_3O_4

Задача 7

Прокаливание хлорида металла в водороде:



(при этом может образоваться гидрид, для решения это безразлично)
В первом опыте получено 1,01 ммоль HCl. Значит, 0,0703 г хлорида содержат 0,0358 г хлора и, следовательно, 0,0345 г металла.

Искать металл по данным о составе его хлорида бесполезно, так как при взаимодействии высшего хлорида металла с металлом может образоваться хлорид, в котором молярное соотношение металла и хлора не целочисленное. Если провести такой расчёт, то с учётом возможной экспериментальной ошибки можно найти Me = Ga или Rh. Ga – легкоплавкий металл, а хлорид родия можно отбросить по данным о цвете высшего галогенида. Однозначно это можно сделать, если использовать данные второго эксперимента.

Если 0,0703 г вещества содержат 0,0345 г металла, то 0,1124 г его содержат 0,0552 г металла. Следовательно, оксид содержит $0,0789 - 0,0552 = 0,0237$ г кислорода. Поэтому эквивалент металла равен 18,6.

| Высший оксид | Ат. масса | Возможные металлы |
|-------------------------|-----------|-------------------|
| Me_2O | 18,6 | – |
| MeO | 37,2 | K |
| Me_2O_3 | 55,8 | Mn, Fe |
| MeO_2 | 74,4 | Ge |
| Me_2O_5 | 93 | Nb |
| MeO_3 | 111,6 | Ag, Cd |
| Me_2O_7 | 130,2 | – |
| MeO_4 | 148,8 | Nd, Sm |

Учитывая возможные составы высших оксидов, из этих металлов можно выбрать Fe, Ge, Nb. Fe отвергается по цвету высшего оксида, Ge – по легкоплавкости, цвету и агрегатному состоянию хлорида; остаётся Nb. Формула галогенида, полученного при прокаливании NbCl_5 с Nb – $\text{NbCl}_{2,71}$, что соответствует реальному Nb_3Cl_8 .

Задача 8

Из данного сырья можно получить следующие удобрения: аммиачную воду, жидкий аммиак, нитрат аммония, карбамид, нитрат карбамида.

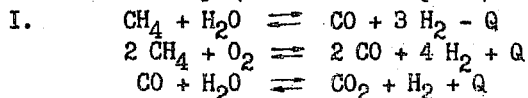
Дополнение: интересно мочевино-формальдегидное удобрение. Оно получается путём конденсации мочевины с формальдегидом, плохо растворяется и потому длительно действует.

Основные производства комбината:

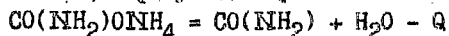
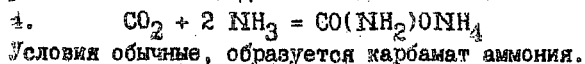
1. Конвертирование метана с образованием водорода и углекислого газа.
2. Разделение газов воздуха методом глубокого охлаждения.
3. Синтез аммиака и получение аммиачной воды.
4. Синтез карбамида и его нитрата.
5. Получение азотной кислоты контактным окислением аммиака.
6. Получение нитрата аммония.

Следует составить схему взаимосвязи этих производств.

Соответствующие химические реакции (см. нумерацию производств)



Паро-кислородное конвертирование метана производится при 800°C в присутствии катализаторов (соединения никеля). При паро-воздушном конвертировании с обогащением смеси кислородом можно подобрать такой состав газа, что в результате получится стехиометрическая смесь азота с водородом, пригодная (после удаления углекислого газа) для синтеза аммиака.



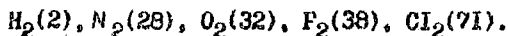
Температура 190°C , давление 200 атм.

Могут быть предложены процессы электролиза воды и прямого синтеза оксидов азота из воздуха. Первый процесс неэкономичен, из-за большой энергоёмкости, а второй хотя и не нашёл пока широкого применения (по той же причине), но перспективен.

Остальные реакции — по школьному учебнику.

ЗАДАЧА I

1.1 Формулы газообразных простых веществ и их молекулярные веса (в скобках), за исключением благородных газов:

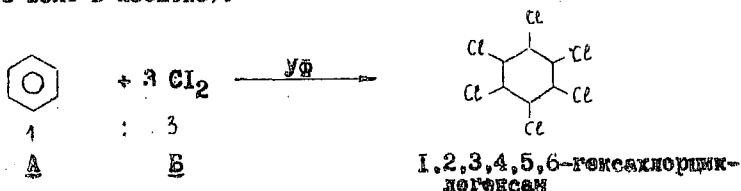


Наиболее легкие углеводороды, жидкие при 20°C , содержат 5 атомов углерода в молекуле; значит, молекулярный вес этого вещества (минимальный) может быть $(1,0 \pm 0,1) \cdot (5 \cdot 12 + y \cdot 1)$ где y — число атомов водорода. Для изопрена $M = 12 \cdot 5 + 8 = 68$, $M_{\text{пр.в.}} \approx 68 \pm 10\% \approx 68 \pm 7$. Подходит только хлор. Отсюда:

$$M_{\text{C}_x\text{H}_y} = 71 \pm 7,1, \quad 63,9 \leq M_{\text{C}_x\text{H}_y} \leq 78,1$$

$$x = 5 \text{ или } 6.$$

После реакции давление в сосуде (1) упало практически до нуля, поэтому C_xH_y не может быть алканом (в этом случае выделился бы хлороводород). Алкены, алкины и другие непредельные углеводороды реагируют с хлором и без освещения. Значит, C_xH_y — ароматический углеводород. Единственная возможность — бензол C_6H_6 ($M = 78,1$). Падение давления в сосуде (1) практически до нуля означает, что бензол и хлор были взяты в эквивалентном соотношении и прореагировали нацело (бензол при 20°C имеет заметное давление насыщенных паров, так что он не мог быть взят в избытке).



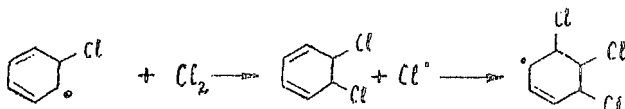
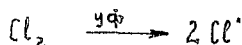
При 100°C и $p = 1$ атм и бензол, и хлор находились в газовой фазе, поэтому:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 2 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot 373 \text{ К}} = 0,0653 \text{ (моль)},$$

$$\alpha = 0,25 \cdot n \cdot 78,1 = 1,28 \text{ (г)}$$

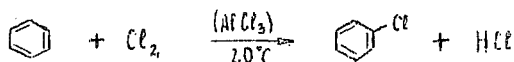
$$\beta = 0,75 \cdot n \cdot 70,9 = 3,48 \text{ (г)}.$$

1.3 Радикальное присоединение (A_R).

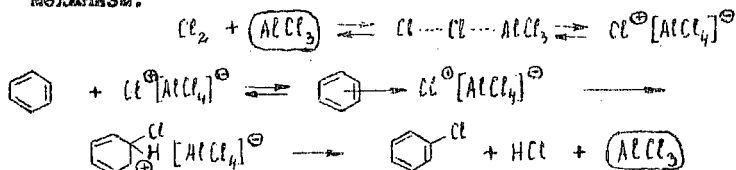


1.4 Ароматическая π -система бензола энергетически очень выгодна - на разрушение требует больших дополнительных затрат энергии. При 100°C энергии молекул недостаточна для взаимодействия.

1.5 Да. В присутствии кислот Льюиса, например хлорида алюминия (катализатор) идет реакция электрофильного замещения (S_E).



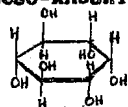
Механизм:



1.6 Два основных источника: из каменноугольной смолы при коксовании угля и из продуктов риформинга (нагревание бензиновых фракций в присутствии платины, при котором происходят

дегидроциклизация алканов и последующая ароматизация цикло-
алканов).

1.7 Сильный инсектицид. Полагают, что он является анти -
метаболитом мезо-инозита, относящегося к витаминам группы В.

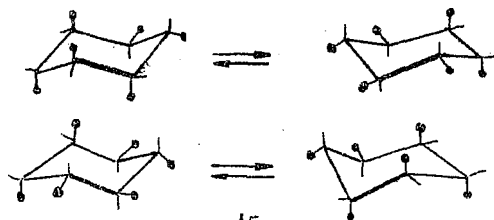


мезо-инозит

1.8 и 1.9 Атомы хлора могут располагаться по одну или раз-
ные стороны от условной плоскости шестичленного цикла. Для
упрощения формул будем обозначать атом хлора так: \uparrow .

| число атомов под циклом и их поло- жение | Пространственная формула по Хеурсу | Хиральность |
|--|---------------------------------------|--|
| 0 | | Есть плоскость сим- метрии. Ахирален. |
| 1 | | - - |
| 2(1,2-) | | - - |
| 2(1,3-) | | - - |
| 2(1,4-) | | - - |
| 3(1,2,3-) | | - - |
| 3(1,3,5-) | | - - |
| 3(1,2,4-) | | хирален |

Всего 9 стереоизомеров (8 диастереомеров, один из кото-
рых хирален).



ЗАДАЧА 2

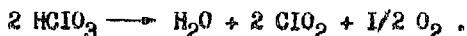
Обозначим молярную массу бинарного соединения M . Если молекула оксида содержит n атомов кислорода, то молекула кислоты имеет $(n + 2)$ кислородных атомов, а ее молярная масса равна $(M + 36)$. Составляем систему уравнений:

$$\frac{16n}{M} = 0,47 \quad M = 68$$

$$\frac{16(n + 2)}{M + 36} = 0,615 \quad n = 2$$

Следовательно, 1 моль оксида содержит $68 - 16 \cdot 2 = 36$ (г) второго элемента. Пусть формула оксида $\text{Э}_x\text{O}_2$.

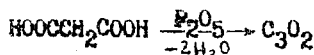
При $x = 1$ $A_r(\text{Э}) = 36$, это близко к атомной массе хлора. Соответствующий оксид ClO_2 получается при разложении хлорноватой кислоты:



При этом от двух молекул кислоты отщепляется одна молекула воды, кроме того, выделяется кислород. Это не согласуется с условием задачи.

При $x = 2$ $A_r(\text{Э}) = 18$, такого элемента нет.

При $x = 3$ $A_r(\text{Э}) = 12$, что соответствует углероду, формула соединения C_3O_2 . Требование четырехвалентности углерода и двухвалентности кислорода в сочетании с линейностью молекулы приводит к следующей структурной формуле: $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Соединение такой структуры получается при дегидратации двухосновной кислоты, содержащей в цепи три атома углерода (малоновая кислота). В качестве дегидратирующего реагента для кислот обычно используют фосфорный ангидрид:



При $x = 4$ $A_r(\text{Э}) = 9$, что отвечает бериллию. Однако соеди-

нения Ba_3O_2 не существует.

При $x \gg 5$ решений нет.

Ответ: искомое соединение — оксид углерода, оно получается при дегидратации малоновой кислоты.

ЗАДАЧА 3

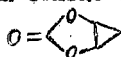
Эмпирическая формула вещества:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{48}{12} : \frac{4}{1} : \frac{48}{16} = 4 : 4 : 3,$$

$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3)_n$. Поскольку $M = 100$, $n = 1$.

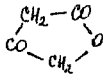
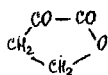
Образование кислоты при взаимодействии с водой для соединения такого состава возможно в случае сложных эфиров, лактонов и ангидридов кислот.

1. Сложные эфиры. Не содержит двойных связей и альдегидных групп только эфир угольной кислоты:



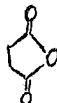
Но циклопропановое кольцо раскрывается под действием брома, т.е. это соединение должно обеспечивать бромную воду.

2. Лактоны. Возможны две структуры:

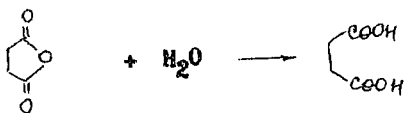


Оба соединения будут обеспечивать бромную воду (сравните бромирование ацетона).

3. Ангидриды. Условие задачи полностью соответствует ангидрид ятарной кислоты:



В водном растворе протекает реакция гидролиза, в след-ствие чего раствор становится кислым:

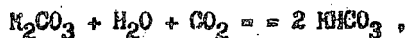


ЗАДАЧА 4

Найдем соотношения эквивалентов Y и Z в XV и XZ :

$\frac{\partial_Y}{\partial_Z} = (32,86 \cdot 76,45) / (23,55 \cdot 67,14) = 1,89$. Если предположить, что Y₂ и Z₂ - галогены, то это отношение точно соответствует Y = I, Z = Br, тогда $\frac{\partial_X}{\partial_H} = (23,55 \cdot 127) / 76,45 = 39$, то есть X = K.

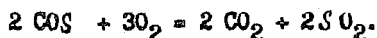
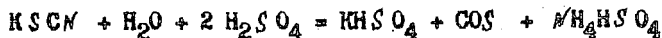
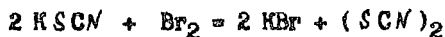
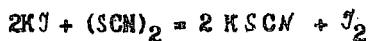
Судя по химическому поведению, Г и Д - это CO_2 и SO_2 :



аналогично для SO_2 . Значит, В - это COS , а в состав А входит C, S, но не кислород (судя по 3-му уравнению реакции), а также элемент (элементы), входящий в состав В.

По отношению молярных масс А₂ и З₂ (Br_2) находим молярную массу А₂, она равна $\frac{116}{2}$. Значит, кроме C, S в составе А₂ - элемент (-и) с массой $\frac{116}{2} - (32 + 12) = 14$. Судя по уравнению (3), - это азот, а В - NH_4 .

Значит, А₂ - диородан (псевдогалоген, занимающий по электроотрицательности промежуточное положение между I₂ и Br₂):

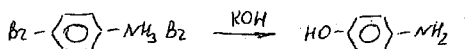
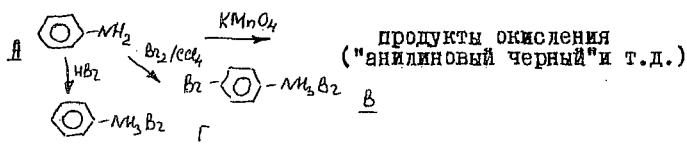


ЗАДАЧА 5

Состав \underline{A} C_6H_7X . Судя по результатам анализа, $X \approx 13 - 15$, что соответствует $X = N, O$. Дальнейшее решение возможно по двум направлениям: 1) это ароматическое соединение, причем, судя по числу атомов H, это C_6H_7N ; 2) это непредельное кислородсодержащее соединение, тогда \underline{E} - соответствующий альдегид.

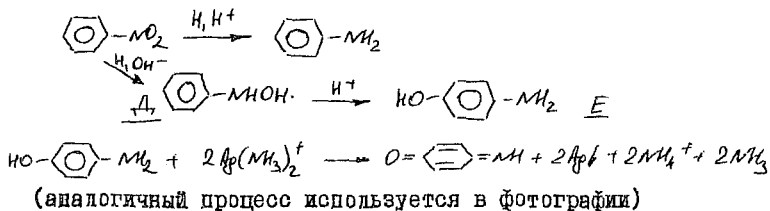
Вариант 2 не подходит, поскольку не удастся найти такой пары соединений $\underline{A} - \underline{E}$, которые бы удовлетворяли условию задачи (гидролизом 1,2-дибромпроизводного не удастся получить альдегид), при этом не совпадает содержание кислорода.

Вариант 1. а. Анилин.



\underline{E} (содержание кислорода 14,7%)

Тогда \underline{D} - фенилгидроксиламин, \underline{B} - нитробензол или нитрозобензол, C_6H_5NO .



б. Метилпиридин. Этот вариант отпадает, поскольку метилпиридин не окисляется раствором KMnO_4 .

ЗАДАЧА 6

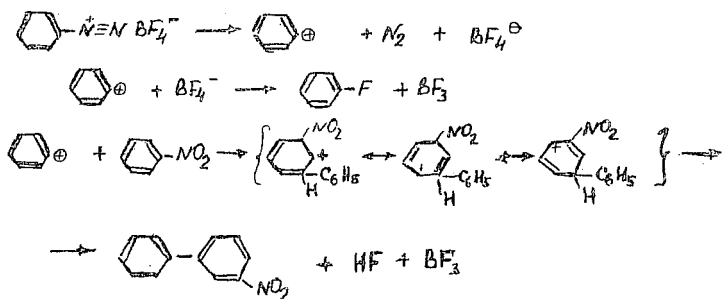
Решение см. 9 класс, ЗАДАЧА 2.

ЗАДАЧА 7

Решение см. 9 класс, ЗАДАЧА 6.

ЗАДАЧА 8

Реакция в отсутствии меди. При нагревании катион диазония распадается с выделением азота и образованием фенил-катиона, который обладает очень высокой реакционной способностью (сильный электрофил). Поэтому он быстро реагирует с имеющимися в реакционной среде нуклеофилами — отщипывает анион фтора от BF_4^- или атакует ароматическое кольцо нитробензола. В последнем случае протекает реакция электрофильного замещения (S_E); электрофил направляется в мета-положение, поскольку нитрогруппа обладает сильными $-I$ и $-M$ эффектами (сильный акцептор электронов), что приводит к дестабилизации орто- и пара-замещенных бензольных катионов.



Реакция в присутствии меди. Образование продуктов орто- и пара-замещения указывает на то, что изменился механизм реакции замещения: он стал радикальным. Действительно, катионы Cu^+ являются специфическим катализатором, направляющим процесс разложения солей диазония по радикальному пути (эти ионы всегда присутствуют на частично окисленной поверхности меди). Нитрогруппа способна стабилизировать соседний радикальный центр (за счёт сопряжения), поэтому реакция радикального замещения (S_R) в нитробензоле направляют-

ся в орто- и пара-положения по отношению к нитрогруппе.
Для орто-замещения имеем:

