

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Четвертый (зональный) этап

Решения теоретического тура

**Барнаул, Владимир, Ижевск, Краснодар
24-30 марта 1999 г.**

Девятый класс

Задача 1. (Ю.Н. Медведев)

1. По закону эквивалентов для лауренсита (44 % Fe) имеем:

$$m(Fe)/\mathcal{E}(Fe) = m(X)/\mathcal{E}(X)$$

Для Fe^{2+} : $44/28 = 56/\mathcal{E}(X)$, $\mathcal{E}(X) = 35,6$ (г/моль), что отвечает хлору.

Для Fe^{3+} : $44/18,7 = 56/\mathcal{E}(X)$, $\mathcal{E}(X) = 23,7$ — очевидно, что X не может быть натрием или магнием.

Таким образом, лауренсит — $FeCl_2$.

Аналогично, для ольдгамита (44% серы):

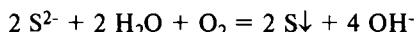
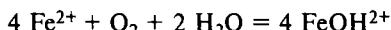
$$m(Me)/\mathcal{E}(Me) = m(S)/\mathcal{E}(S)$$

$56/\mathcal{E}(Me) = 44/16$, $\mathcal{E}(Me) = 20,3$ (г/моль), что может соответствовать кальцию. Следовательно, ольдгамит — CaS .

2. Эти минералы встречаются только в метеоритном веществе. На Земле они не найдены. Причина — высокая растворимость в воде и легкая окисляемость (до $FeO(OH)$ и S^0 , соответственно).



При хранении растворов:



В первом случае раствор станет более кислым (константы кислотности акватионов Fe^{2+} и $FeOH^{2+}$ соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-7}$ и $5,5 \cdot 10^{-4}$). Во втором случае — более щелочная (выделение 2 моль OH^- -ионов на 1 моль S^{2-}).



$$\nu(FeCl_2) = 1/127 = 7,87 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$$

$$\nu(CaS) = 1/72 = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ (моль)}$$

$$\nu(CaCl_2) = 7,87 \cdot 10^{-3} \text{ (моль) или } 0,873 \text{ г}$$

$$\nu(FeS) = 7,87 \cdot 10^{-3} \text{ (моль) или } 0,692 \text{ г}$$

$$\nu(CaS)_{\text{ост.}} = 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ (моль) или } 0,434 \text{ г}$$

Масса раствора составит $200 - 0,692 = 199,31$ г

$$\omega(CaS) = 0,434/199,31 = 0,22\%$$

$$\omega(\text{CaCl}_2) = 0,873/199,31 = 0,44\%$$

Задача 2. (Ю.Н. Медведев)

1. Водород (Hydrogene). А..Л.Лавуазье, 1783 г.

“У нас “водородный гас” описывается в “Руководстве к Физике, сочиненном Петром Гиларовским” в 1793 г.; затем упоминается в руководстве, которым пользовался в преподавании химии В.М. Севергин в Медико-Хирургическом училище (1796) под названием “гас водотворного вещества”, “воспламеняющийся гас”. В 1799 году его называли “водородным началом”, “водотворным гасом”; “водотвор” ввел А.И.Шерер в 1807 году, “водород” — М.Ф.Соловьев в 1824 году”. (Б.Н.Меншуткин “Курс общей химии (неорганической)”, Госхимтехиздат, 1933).

2. $\text{Me} + \text{aHCl} \rightarrow \text{MeCl}_a + \text{a/2H}_2\uparrow$

При растворении 1 моль Me выделяется a/2 моль водорода массой $a/2 \times 2 = a$ (г). Зная уменьшение массы, запишем:

$$0,03 = a/A_{\text{Me}}, \text{ откуда } A_{\text{me}} = a/0,03$$

$$a = 1 \quad A_{\text{Me}} = 33$$

$$a = 2 \quad A_{\text{Me}} = 66,7 \text{ — значение близкое к Zn (65)}$$

$$a = 3 \quad A_{\text{Me}} = 100$$

$$a = 4 \quad A_{\text{Me}} = 133$$

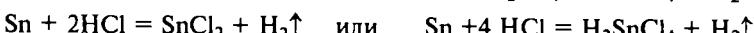
Следовательно, металл I — цинк, а остальные металлы — двухвалентные (Al, Na, K — еще не были открыты).

Так как объем водорода обратно пропорционален атомной массе металла ($VH_2 = m(\text{Me}) \times 22,4/A(\text{Me})$), то атомные массы металлов I, II, III обратно пропорциональны объемам водорода:

$$A_{\text{zn}} : A_{\text{II}} : A_{\text{III}} = 1/356 : 1/405 : 1/202 = 1,14 : 1 : 2$$

$$\text{Тогда } A_{\text{II}} = A_{\text{zn}}/1,14 = 57 \text{ (г/моль) — Fe}$$

$A_{\text{III}} = A_{\text{II}} \times 2 = 114$ (г/моль) — скорее всего Sn (In в то время еще не был открыт).



4. При 17 °C и 1 атм молярный объем газа составляет 23,8 л/моль.

из схемы $\text{Zn} \rightarrow \text{H}_2$

1 моль 1 моль

65,4 г 23,8 л или 23800 мл

1 унция Хунциевых мер

видно, что $V(H_2)$ (в унциевых мерах) должен быть во столько раз больше m_{Zn} (в унциях), во сколько раз 23800 больше 65,4. Следовательно, должны выделяться 364 унциевые меры водорода.

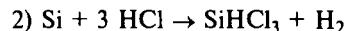
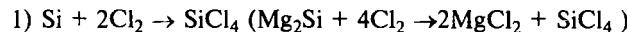
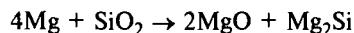
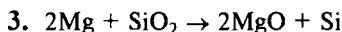
Задача 3. (Л.С. Левина)

1. В составе продукта, полученного при взаимодействии магния с оксидом кремния (IV) могли содержаться: кремний, силицид магния, оксид магния (могли остаться непрореагировавшие исходные вещества: магний и оксид кремния).
 2. При хлорировании P образуется хлорид кремния (IV) $SiCl_4$ — жидкость D .

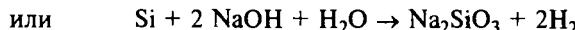
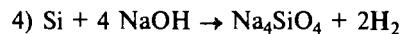
При взаимодействии кремния с хлороводородом образуется силикохлороформ — SiHCl_3 , — жидкость *B*.

С соляной кислотой может взаимодействовать силицид кремния, образуя силан SiH_4 , воспламеняющийся на воздухе (газ C).

С раствором щелочи может взаимодействовать кремний с образованием водорода (газ *A*).



(реально образуется смесь водорода и гидридов кремния)



4. Расчет состава смеси можно провести в предположении, что оксид кремния и магний полностью вступают в реакцию.

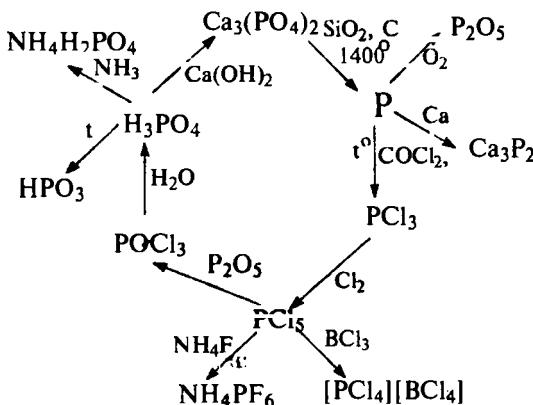
Тогда, для того чтобы в результате реакции получился силицид магния, требуется исходное мольное соотношение $v\text{SiO}_2 : v\text{Mg} < 1 : 2$:

($60 : 48 = 1 : 0,8$ — весовое соотношение). Для того, чтобы не весь образовавшийся кремний прореагировал с избытком магния исходное мольное соотношение $v\text{SiO}_2 : v\text{Mg} > 1 : 4$ ($60 : 96 = 1 : 1,6$ — весовое соотношение). Тогда соотношение в исходной смеси $1 : (0,8-1,6)$ или состав исходной смеси можно выразить:

оксида кремния (IV) — не более, чем $1/(1+0,8) = 0,556$ (55,6%), но не менее, чем $1/(1+1,6) = 0,385$ (38,5%).

Тогда магния — не менее, чем 44,4%, но не более чем 61,5%.

Задача 4. (Д.А. Бондарь)

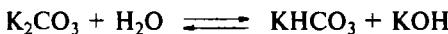


- ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 9$) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO} + 2\text{P}$
- (9→8) $2\text{P} + 3\text{COCl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_3 + 3\text{CO}$
- (9→11) $4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$ (P_4O_{10})
- (9→12) $3\text{Ca} + 2\text{P} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2$
- (8→5) $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$
- (5→7) $\text{PCl}_5 + \text{BCl}_3 \rightarrow [\text{PCl}_4]\text{[BCl}_4]$
- (5→6) $\text{PCl}_5 + 6\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4\text{PF}_6 + 5\text{NH}_4\text{Cl}$
- (5→4) $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{POCl}_3$
- (4→3) $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$
- (3→2) $2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ или
 $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (3→1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ или
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- (3→ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Задача 5. (И.А. Леенсон)

1. При растворении нитрата калия большие количества ионов K^+ снова вытесняют ионы водорода из алюмосиликатов; таким образом, почва фактически пропитывается слабым раствором азотной кислоты. Сильное подкисление губит растения. (Допустимые значения pH, которые «выдерживают» растение 4 - 8, т.е. концентрация ионов водорода может изменяться в пределах 10^{-4} - 10^{-8} моль/л.)

2. Соединения калия, не приводящие к подкислению, в таком случае, KOH , K_2CO_3 , $KHCO_3$. Однако, KOH и K_2CO_3 приведут к гибели растений из-за подщелачивания:



Этого недостатка лишен только $KHCO_3$.

3. Получение $KHCO_3$ из KCl :

$2KCl + 2H_2O = 2KOH + H_2 + Cl_2$ (электролиз водного раствора KCl с диафрагмой или ртутным катодом);

$KOH + CO_2 = KHCO_3$ (насыщение концентрированного водного раствора гидроксида калия углекислым газом)

Такой путь получения делает гидрокарбонат калия слишком дорогим для массового использования в качестве удобрения. Обычно для нейтрализации почвы используют более дешевый доломит - доломитовую муку (размельченный природный минерал - смешанный карбонат кальция и магния).

4. Содержание « K_2O »:

в $KHCO_3$ $94 : 2 : 100 = 0,47$ (47 %)

в KCl $94 : 2 : 74,5 = 0,63$ (63 %).

Больше 100% « K_2O » может содержаться в соединениях, где на каждый моль калия приходится не более 8 г атомов другого вида.

В гидриде калия KH - 117,5 %

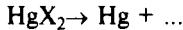
в металлическом калии - 120,5 % « K_2O ».

Задача 6. (Ю.Н. Медведев)

1. Газ, содержащий 94,1 % серы и имеющий молярную массу $32 : 0,941 = 34$ (г/моль), может быть только сероводородом. Действительно, в XVIII в. серным газом называли H_2S .

2. $\text{Ag} : \text{N} = 96/108 : 4/14 = 0,9 : 0,3 = 3 : 1$ или Ag_3N (нитрид серебра).

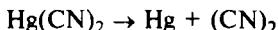
3. $\text{AgX} \rightarrow \text{Ag} + \dots$



По условию, $m(\text{Ag}) - m(\text{Hg}) = 0,015 \text{ г}$. Обозначим за m массу исходных солей, за X - молярную массу кислотного остатка, тогда:

$108m/(108+X) - 201m/(201+2X) = 0,015 \cdot 201 \cdot m/(201+2X)$, откуда $X=26,3$ (г/моль). Кислотный остаток с такой молярной массой — цианид-ион ($M=26$).

Следовательно, прусская кислота — синильная (циановодородная) кислота, а пруссиды — цианиды, выделяющие при нагревании газ дициан (CN_2) со структурой $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$.



4. По кислородной теории кислот Лавуазье, кислота должна содержать в своем составе кислород. Однако, такие кислоты, как сероводородная, соляная, синильная, не содержат кислород в своем составе. Поэтому со временем кислородная теория Лавуазье уступила место водородной теории Либиха. Среди других теорий укажем на теории кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда-Лоури, Льюиса, Пирсона, Лукса-Флуда, Усановича и др.

Десятый класс

Задача 1. (Сибиркин А.А.)

- 1.** Объемная доля ϕ равна мольной доле газа в смеси.

Массовая доля кислорода в воздухе равна

$$\omega(O_2) = \frac{\phi(O_2) \cdot M(O_2)}{\phi(O_2) \cdot M(O_2) + \phi(N_2) \cdot M(N_2) + \phi(Ar) \cdot M(Ar)} = \\ - \frac{0,21 \cdot 32}{0,21 \cdot 32 + 0,72 \cdot 28 + 0,01 \cdot 40} = 0,232$$

или 23,2 %.

Бензин представляет собой смесь углеводородов. Поскольку для окисления 12 г углерода до CO_2 необходимо 32 г кислорода, а для превращения 2 г водорода в воду требуется 16 г кислорода, то, согласно соотношению масс бензина и воздуха в нормальной смеси 1:15 и, приняв массу бензина за 1000 г, можно составить следующую систему уравнений:

$$m(C) + m(H) = 1000,$$

$$\frac{32}{12} m(C) + \frac{16}{2} m(H) = 15000 \cdot 0,232.$$

Откуда $m(C) = 850$ г, что соответствует 85 % углерода и 15 % водорода в бензине.

- 2.** В случае применения обогащенной смеси бензин поступает в цилиндры в большем количестве, расход топлива увеличивается, топливная экономичность снижается.
- 3.** В обогащенной бензином смеси из-за недостатка воздуха сгорание протекает с образованием некоторого количества CO , который оказывает токсическое действие на организм человека (является очень сильным ядом).
- 4.** В случае сильного обогащения смеси бензином и нехватке окислителя топливо не воспламеняется.
- 5.** Поступление с обогащенной смесью меньшего количества воздуха снижает содержание в горючей смеси балластных компонентов (азота), на нагревание которых расходуется часть освобождающейся в результате горения топлива энергии. Сэкономленная энергия топлива направляется на совершение механической работы.

Задача 2. (О.В. Архангельская, О.К. Лебедева)

1.	A	Cu
	Б	CuCl ₂
	В	CuCl
	Г	[Cu(NH ₃) ₂]Cl
	Д	C ₂ H ₂ ($M = 0,9 \cdot 29 = 26$)
	Е	Cu ₂ C ₂
	Ж	CH ₃ CHO
	З	CuO
	И	CuSO ₄
	К	CH ₃ COONa (CH ₃ COOH)
	Л	Cu ₂ O

2.

- 1) А → Б: Cu + Cl₂ = CuCl₂.
- 2) Б → В: CuCl₂ + Cu = 2CuCl.
- 3) В → Г: CuCl + 2NH₃ = [Cu(NH₃)₂]Cl.
- 4) Г → Е: 2[Cu(NH₃)₂]Cl + C₂H₂ = Cu₂C₂ + 2NH₄Cl + 2NH₃
(возможно образование CuHC₂).
- 5) Е → Д + В: Cu₂C₂ + 2HCl = C₂H₂ + 2CuCl.
- 6) Д → Ж: C₂H₂ + H₂O = CH₃CHO
- 7) В → Б: 2CuCl + Cl₂ = 2CuCl₂
- 8) Ж + И → К + Л: CH₃CHO + 2CuSO₄ + 5NaOH = CH₃COONa + Cu₂O + 2Na₂SO₄ + 3H₂O
(или CuSO₄ + 2NaOH = Cu(OH)₂ + Na₂SO₄
CH₃CHO + 2Cu(OH)₂ = CH₃COOH + Cu₂O + 2H₂O).
- 9) А → З: 2Cu + O₂ = 2CuO.
- 10) З → И: CuO + H₂SO₄ = CuSO₄ + H₂O.
- 11) И + Ж → К + Л: см. реакцию 8.
- 12) А → Л: 4Cu + O₂ = 2Cu₂O
3. Реактив Фелинга.
4. Для связывания Cu(OH)₂ (перевода его в растворимое состояние за счет комплексообразования).

Задача 3. (Д.М. Жилин)

1. Эмпирическое правило — правило, установленное исключительно опытным путем.
2. Правило Вант-Гоффа фактически говорит о том, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, то есть при увеличении температуры на $\tau^{\circ}\text{C}$ скорость реакции увеличивается в γ раз:

$$\frac{w_2}{w_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{\tau}}. \quad (1)$$

Оба приведенных в условии температурных интервала кратны 13. Таким образом в качестве τ имеет смысл выбрать 13°C . Тогда из данных по изменению скорости в интервале от 12 до 38°C найдем значение γ :

$$9 = \gamma^{\frac{38-12}{13}},$$

следовательно $\gamma=3$. Теперь можно найти изменение скорости реакции в интервале температур от 30 до -9°C :

$$\frac{w_1}{w_2} = 3^{\frac{-9-30}{13}} = \frac{1}{27},$$

то есть скорость реакции уменьшится в 27 раз.

Выбор другого τ возможен, но усложнит расчет, приведет к получению нецелочисленных значений γ и показателей степеней, результат получится такой же.

3. Поскольку $1^{\circ}\text{F}=5/9^{\circ}\text{C}$, то температурному интервалу в 10°C соответствует $50/9^{\circ}\text{F}$. То есть скорость реакции одинаково изменится при увеличении температуры на 10°C или $50/9^{\circ}\text{F}$. Тогда, учитывая уравнение (1) можно записать:

$$\gamma_C^1 = \gamma_F^{5/9},$$

где γ_C — множитель, на который увеличится скорость реакции при увеличении температуры на 10°C , а γ_F — то же самое для 10°F . Следовательно

$$\gamma_F = \gamma_C^{5/9}.$$

Поскольку $2^{5/9} = 1,5$, $4^{5/9} = 2,2$, правило Вант-Гоффа для шкалы

Фаренгейта будет звучать так: «При увеличении температуры на 10°F скорость реакции увеличивается в 1,5 - 2,2 раза.»

$$\frac{w_2}{w_1} = A \cdot 10^{-\frac{1}{2,3} \left(\frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT_1} \right)} = 10^{-\frac{1}{2,3} \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} =$$

$$= 10^{-\frac{1}{2,3} \frac{218000}{8,31} \left(\frac{1}{383} - \frac{1}{373} \right)} = 6,3$$

Чтобы убедиться, что это изменение будет зависеть от начальной температуры, рассчитаем его для диапазона 200-210°C:

$$\frac{w_2}{w_1} = 10^{-\frac{1}{2,3} \frac{218000}{8,31} \left(\frac{1}{483} - \frac{1}{473} \right)} = 3,2,$$

то есть изменение скорости зависит от начальной температуры.

5. а) разветвленные цепные реакции ($2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$) (скорость скачком увеличивается при небольшом повышении температуры — воспламенение);

б) реакции с фотохимической активацией ($3O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 O_3$) — скорость зависит от интенсивности облучения;

в) реакции с участием веществ, претерпевающих фазовый переход в данном температурном интервале, например реакции в водных растворах при изменении температуры от +5 до -5°C: при частичном замерзании раствора скорость увеличивается скачком.

Задача 4. (С.С. Чуранов)

Из элементного состава Y и Z следует атомное соотношение

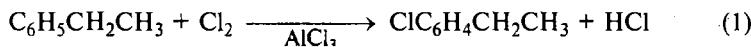
$$n(C) : n(H) = 92,3/12 : 7,7/1 = 1 : 1,$$

и простейшая формула Y и Z — CH. Углеводород Z формально сильно ненасыщен (в его формуле C_mH_m число атомов H значительно меньше, чем в алканах), и поскольку он получен после действия сильного окислителя $KMnO_4$, этот углеводород должен содержать ароматическое бензольное кольцо. Наиболее вероятная формула $Z = C_6H_6$. X является гомологом бензола, содержащим этильный радикал, т.к. при свободно-радикальном хлорировании гомологов бензола (при освещении или при нагревании) замещению может подвергаться любой из атомов водорода боковой цепи. Эта

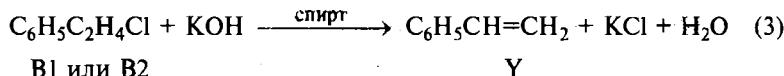
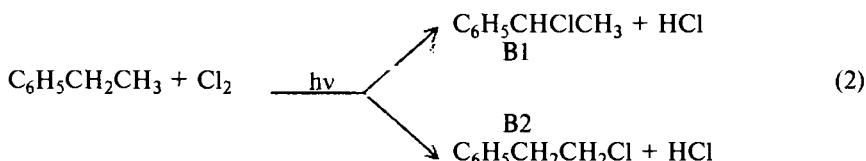
Четвертый этап

Решения теоретического тура

гипотеза согласуется и с числом изомеров, образующихся при электрофильном хлорировании этилбензола в присутствии катализатора (ортопараизомеры). Следовательно, X представляет собой этилбензол $C_6H_5CH_2CH_3$, Соединения А это о- и п-этилхлорбензолы, т. к. галоген в ароматическом ядре малоподвижен и для галогенбензолов реакции замещения галогена при действии щелочей или реакции отщепления галогеноводорода мало характерны). Соединения В представляют собой 1-фенил-1-хлорэтан и 2-фенил-1-хлорэтан, отщепляющие при действии спиртового раствора щелочи хлороводород с образованием Y — стирола $C_6H_5CH=CH_2$ (C_8H_8):

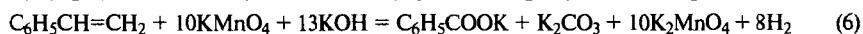


X A1 + A2 (о-п-изомеры)

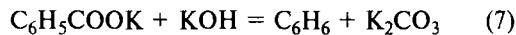


B1 или B2 Y

$KMnO_4$ в сильно щелочном растворе восстанавливается до K_2MnO_4 (зеленая окраска раствора), а этилбензол, фенилхлорэтаны и стирол окисляются с образованием бензоата калия:



В твердом остатке после упаривания раствора будут содержаться наряду с другими веществами бензоат калия и избыток щелочи, поэтому при прокаливании будет происходить образование бензола:



(другие параллельно протекающие реакции не рассматриваются).

Задача 5. (Н.Ш. Пиркулиев)

При реакции вещества А с раствором $NaOH$ образуется раствор нескольких солей. Поскольку в любой последовательности прибавления нитратов массы осадков, образующихся при действии первого реагента,

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Четвертый этап:

Решения т. чистического тура

более чем в два раза превышают массы, получающиеся со вторым, можно предположить, что сначала выпадают в осадок две соли, а затем еще одна. Образование при щелочном гидролизе вещества А четырех солей, дающих осадки с нитратами кальция и серебра маловероятно. Факт, что в растворе остаются только нитраты, указывает на полноту осаждения.

Обозначим образовавшиеся в результате щелочного гидролиза анионы X, Y, Z. На основании таблицы растворимости можно предположить, что в осадках могут быть анионы: сульфат, фосфат, сульфид, хлорид, бромид, иодид, карбонат, фторид.

	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	F ⁻
Ca ²⁺	+	+	+	+	-	-	-	-	+
Ag ⁺	+	+	+	+	+	+	+	+	-

Пусть в первой последовательности осаждения в реакции с нитратом серебра образуется осадок AgX и его масса составляет 14,4 г.

Во второй последовательности при добавлении нитрата кальция образуется только осадок CaY, массой 19,5 г.

Тогда масса осадка CaZ составляет $33,1 - 19,5 = 13,6$ г. а масса осадка Ag₂Z равна $44,6 - 14,4 = 31,2$ г. Т.к. $n(Ca^{2+}) = 2n(Ag^+)$, то $m(Z) = 31,2 - 2n \cdot 108 = 13,6 - n \cdot 40$. Откуда $n = 0,1$.

Тогда $M(CaZ) = 136$ г/моль, а $M(Z) = 136 - 40 = 96$ г/моль.

Z – это сульфат-ион.

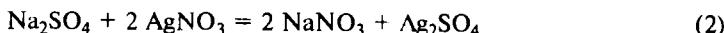
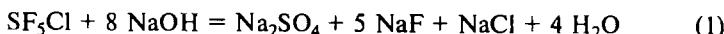
На основании таблицы растворимости и температуры кипения вещества А можно предположить, что CaY – это фторид кальция. Исходя из этого предположения найдем $n(CaF_2) = 19,5 / 78 = 0,25$ моль, а $n(F^-) = 0,5$ моль. Т.к. сера, входящая в сульфат-ион шестивалентна, то $n(X) = 0,1$ моль и $n(AgX) = 0,1$ моль. Отсюда $M(AgX) = 143,5$ г/моль и X = Cl⁻

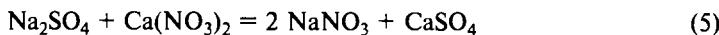
$n(S):n(F):n(Cl) = 1:5:1$ Вещество А это SF₅Cl.

Масса $0,1 \cdot 162,5 = 16,25$ г.

Получение SF₄ + FCl = SF₅Cl

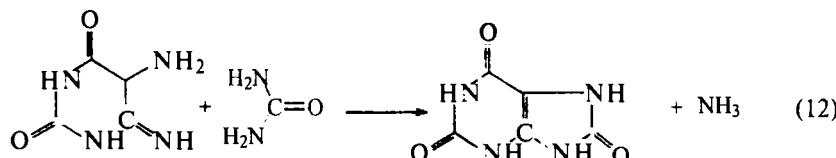
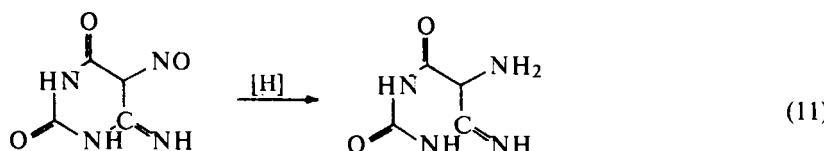
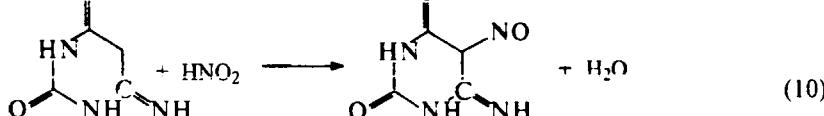
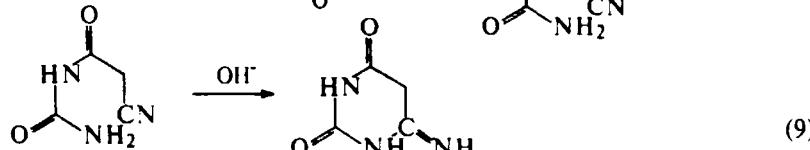
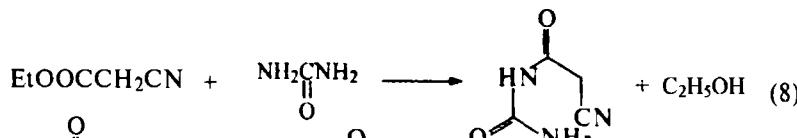
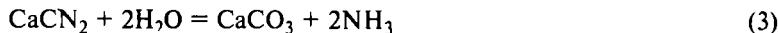
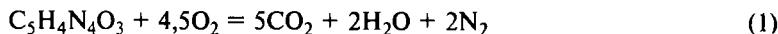
Реакции

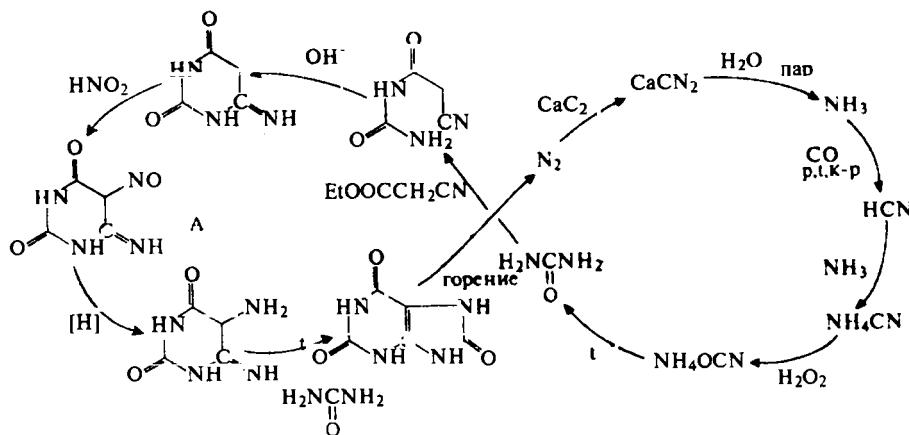


**Задача 6. (Д.А. Бондарь)**

Решение логично следует из продуктов сгорания 1. Возможные варианты для 2 – CO_2 и N_2 . Использование 3 в качестве удобрения свидетельствует, что это CaCN_2 .

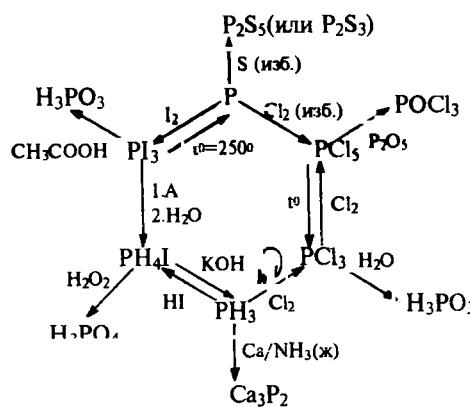
Поскольку 1 и 8 выводят азот из организма, то ясно, что все вещества в цепочке должны содержать в своем составе этот элемент.





Одннадцатый класс

Задача 1. (В.А. Хоменко)



А — Р

Д — PCl₃

И — H₃PO₃

Б — PI₃

Е — PH₃

К — Ca₃P₂

В — PCl₅

Ж — P₂S₅

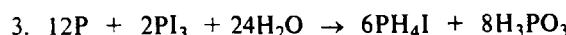
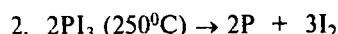
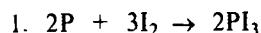
Л — H₃PO₄

Г — PH₄I

З — POCl₃

Написание H₂(PHO₃) вместо H₃PO₃ считается верным

Уравнения реакций:



4. $\text{PH}_4\text{I} + \text{KOH} \rightarrow \text{PH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{KI}$
5. $\text{PH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{PH}_4\text{I}$
6. $\text{PH}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_3 + 3\text{HCl}$
7. $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$
8. $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_5$
9. $\text{PCl}_5(\text{t}^0) \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$
10. $2\text{P} + 5\text{S} \rightarrow \text{P}_2\text{S}_5$ (или $2\text{P} + 3\text{S} \rightarrow \text{P}_2\text{S}_3$)
11. $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{POCl}_3$
12. $2\text{PCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_3 + 6\text{HCl}$
13. $2\text{PH}_3 + 3\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$
14. $\text{PI}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COI} + \text{H}_3\text{PO}_3$
15. $2\text{PH}_4\text{I} + 9\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{I}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$

Задача 2. (Н.Ш. Пиркулиев)

Осадок Е, представляющий соль бария, нерастворимую в кислотах, может быть сульфатом бария. Следовательно, одной из исходных кислот была серная кислота. Тогда в другой реакции получения В сульфат-ион образуется в результате окисления некоторого газа другой кислотой — окислителем.

Газ Б имеет плотность по водороду 32, следовательно, его молярная масса равна 64 г/моль. Под условия задачи подходит оксид серы (IV) — некоторый газ, окисляемый другой кислотой-окислителем. Одной из распространенных кислот-окислителей является азотная кислота (А), которая при реакции с SO_2 образует нитрозилсерную кислоту (нитрозилгидросульфат) В:



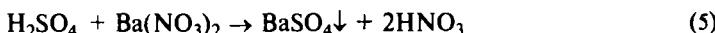
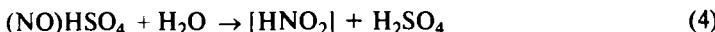
А Б В

Этот же нитрозилгидросульфат образуется при взаимодействии серной кислоты (Д) со смесью NO и NO_2 (газ Г), которая находится в равновесии с N_2O_3 при комнатной температуре:



Д Г В

При растворении в воде **В** гидролизуется с образованием серной и неустойчивой азотистой кислот:

**E**

Расчеты подтверждают полученный результат: из 2,03 г нитрозо-серной кислоты **В** по уравнениям (4) и (5) образуется 3,72 г сульфата бария **E**, нерастворимого в кислотах.

Селенат бария $BaSeO_4$, также нерастворимая в кислотах соль бария, не удовлетворяет условиям задачи, т.к. оксид селена(IV) является твердым веществом и не окисляется концентрированной азотной кислотой.

Задача 3. (Г.А. Середа)

1. Вещество А должно содержать как ацильный, так и алкильный фрагменты, образующиеся одновременно, т.е. относиться к классу сложных эфиров. Получение сложных эфиров:

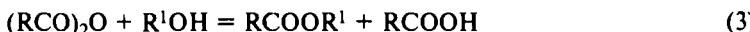
реакция этерификации



реакция переэтерификации



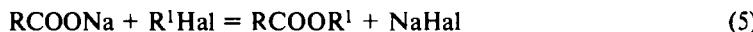
ацилирование спирта ангидридом



ацилирование спирта галогенангидридом



алкилирование соли карбоновой кислоты алкилгалогенидом

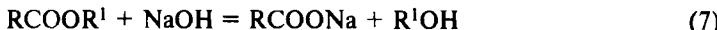


2. Из указанных реакций обратимыми являются реакции (1) и (2).
 3. Гидролиз сложных эфиров является равновесной реакцией в присутствии кислого катализатора:



Сделать расходование сложного эфира необратимым можно путем смещения равновесия либо физическими методами (удаление одного из продуктов реакции из реакционной массы, например, отгонкой, экстрак-

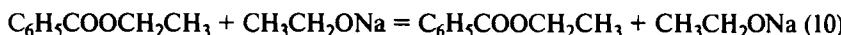
цией и т.д.), либо химическим путем (например, щелочным гидролизом):



4. Алкилирующие свойства сложных эфиров проявляются, например, в реакциях гидролиза (алкилирование воды, реакция 6) и ацидолиза (алкилирование кислоты, реакция 8), ацилирующие — в реакциях гидролиза (ацилирование воды, реакция 6), переэтерификации (ацилирование спирта, реакция 2), амидолиза (частный случай аммонолиза, реакция 9):



5. Примером Б может служить этилбензоат в реакции с этилатом натрия (реакция 10):



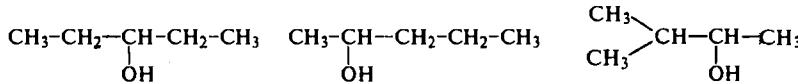
Протекание такого процесса может быть доказано методом меченых атомов с использованием меченого этилата натрия.

6. Условие 5 не выполняется для эфиров, содержащих водород при альфа-углеродном атоме и вступающих в сложноэфирную конденсацию (реакция 11):



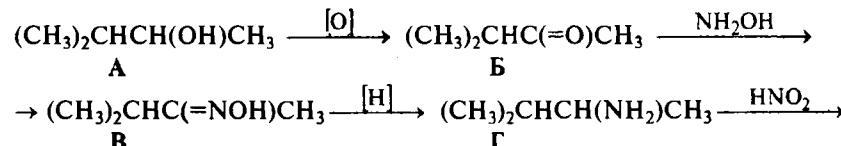
Задача 4. (М.Д. Решетова)

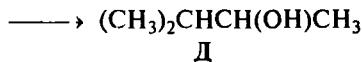
1. При мягком окислении спиртов образуется либо альдегид, либо кетон. Поскольку вещество Б содержит один атом кислорода и не восстанавливает фелингову жидкость, это — кетон, а исходный спирт — один из изомеров вторичного амилового (пентилового) спирта



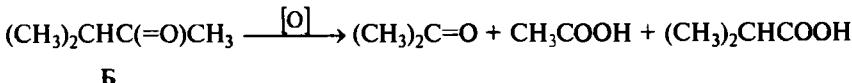
Из этих трех спиртов оптически активным и образующим две органические кислоты при глубоком окислении является только третий — 3-метилбутан-2-ол.

2. Превращения 3-метилбутан-2-ола:

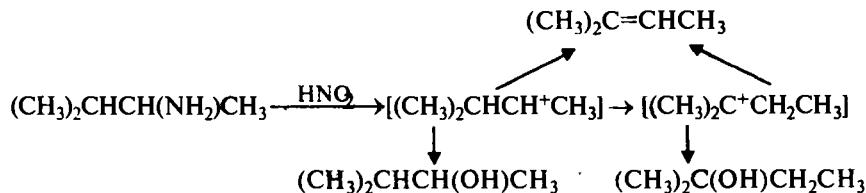




При глубоком окислении кетона Б образуются только две органические кислоты → уксусная и изомасляная:

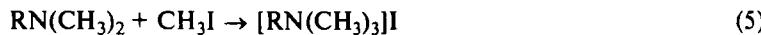
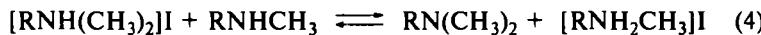
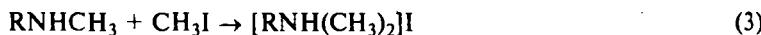


3. В отличие от оптически активного исходного спирта А конечный продукт спирт Д не обладает оптической активностью, а является рацематом.
4. Поскольку при реакции с азотистой кислотой промежуточно образуется вторичный карбокатион, он может либо в реакции с водой сразу образовать спирт Д; либо перегруппировываться в более устойчивый третичный катион с последующим образованием третичного спирта. Оба катиона в результате отщепления водорода могут превратиться в один и тот же алкан.



Задача 5. (С.С. Чурнов)

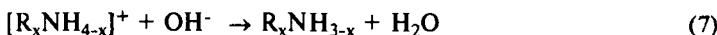
При взаимодействии аммиака с галогеналканами образуется смесь замещенных солей аммония



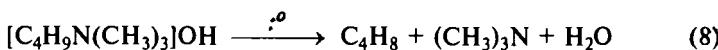
В случае избытка иодистого метила в твердом осадке, нерастворимом в CH_3I , будут находиться смесьmono-, ди-, три- и тетразамещенных солей аммония. В растворе этой смеси солей при действии свежеприготовленного оксида серебра будет происходить осаждение ионов серебра и генерирование ионов гидроксида:



При этом моно-, ди- и тризамещенные соли аммония будут превращаться в летучие свободные амины



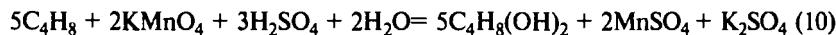
При упаривании этого раствора под уменьшенным давлением амины $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCH}_3$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_2$ улетучиваются из раствора, а кото-ром остается только гидроксид бутилтриметиламмония $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{OH}$. По расчету в соединении X на 1 атом азота приходятся 119 а.е.массы, что соответствует формуле $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{OH}$ (процент азота составляет 10,5). Выделяющиеся при упаривании амины обладают сильным запахом и ток-сичны, поэтому упаривание следует проводить в вытяжном шкафу. Нагревание $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{OH}$ приводит к его разложению с образо-ванием смеси бутена C_4H_8 , триметиламина и паров воды:



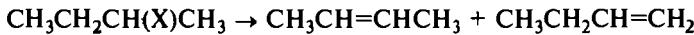
Пары воды конденсируются и поглощаются любым из взятых рас-творов. Соляная кислота поглощает амин



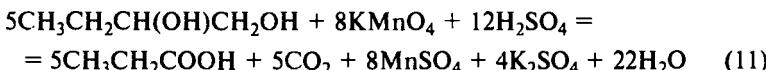
Концентрированная серная кислота и подкисленный водный рас-твор перманганата калия поглощают не только пары воды и третичный амин с образованием соли аммония, но и алкан



При нагревании образующегося диола с подкисленным раствором перманганата калия происходит его дальнейшее окисление с разрывом углеродного скелета. В процессе отщепления атомов водорода от втор. бутильного радикала могли образоваться два изомерных бутена



При деструктивном окислении цис-транс-бутенов-2 образуются бутандиол-2,3 и в дальнейшем только уксусная кислота. Окисление бутена-1 приводит к образованию бутандиола-1,2, дальнейшее окисление которого приводит к пропионовой кислоте и сопровождается выделением углекислого газа (плотность по гелию равна 11).



Следовательно, разложение четвертичного аммониевого основания проходит не с образованием наиболее замещенного алкена (правило Зайцева), а с образованием наименее замещенного алкена (правило Гофмана).

Задача 6. (А.А. Сибиркин)

1. В соответствии с уравнением реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ кинетические уравнение имеет вид: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$.

2. Общий порядок реакции равен 3.

3. $P_i = C_i RT$, откуда

$$P(\text{NO}) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \cdot 273 \text{ К} = 113 \text{ кПа},$$

$$P(\text{Cl}_2) = 0,02 \text{ моль/л} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \cdot 273 \text{ К} = 45 \text{ кПа}.$$

4. Из кинетического уравнения $k = \frac{v}{[\text{NO}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}$. Следовательно

$$k_0 = \frac{2,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / (\text{л} \cdot \text{с})}{0,05^2 \text{ моль}^2 / \text{л}^2 \cdot 0,02 \text{ моль} / \text{л}} = 4,96 \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$$

$$k_0 = \frac{4,40 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / (\text{л} \cdot \text{с})}{0,05^2 \text{ моль}^2 / \text{л}^2 \cdot 0,02 \text{ моль} / \text{л}} = 8,80 \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$$

5. Полагая, что предэкспоненциальный множитель А не зависит от температуры, имеем:

$$\frac{k_{25}}{k_0} = \frac{\exp(-\frac{E_A}{R \cdot 298 \text{ К}})}{\exp(-\frac{E_A}{R \cdot 273 \text{ К}})} = 1,77, \text{ откуда}$$

$$\ln 1,77 = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right) \text{ и } E_A = 15,4 \text{ кДж/моль}$$

$$A = K_{25} / \exp(-E_A/R \cdot 293 \text{ К}) = 4420 \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с}).$$

6. Вступление половины хлора в реакцию означает уменьшение его концентрации на 0,01 моль/л. Это повлечет за собой снижение концентрации оксида азота (II). Остаточные концентрации хлора и оксида азота составят соответственно 0,01 моль/л и 0,03 моль/л. Скорость реакции в этом случае составит:

$$v = k_{25} [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] = 8,80 \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с}) \cdot 0,03^2 \text{ моль}^2 / \text{л}^2 \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 7,92 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / (\text{л} \cdot \text{с}).$$