

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ 1988 г.

IV этап

8 класс

Григорьев

Задания теоретического тура

1. Для травления медных печатных плат радиолюбители обычно используют раствор хлорида железа(Ш). В чем суть этого процесса? Как можно регенерировать "отработанный" раствор, то есть восстановить его способность травления медных плат? Можно ли из отработанного раствора выделить свободную медь? Ответы поясните и напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Водный раствор массой 100 г с массовой долей в нем питьевой соды 8,4% (при 20°C) кипятили несколько часов. Массовая доля соли в растворе после кипчечения стала 8,0% (при 100°C). После охлаждения до 0°C из раствора выпало 2,8 г кристаллов, растворение которых в избытке соляной кислоты привело к выделению 0,22 л газа (н.у.). Какова массовая доля соли в охлажденном до 0°C растворе?
3. Ионы CN^- , SCN^- , CNO^- , N_3^- часто называют псевдогалогенидами. Приведите примеры, иллюстрирующие аналогию свойств псевдогалогенов и галогенов.
4. Два кубика одинакового размера, один из которых изготовлен из алюминия, а другой из магния, растворили в соляной кислоте. Объем водорода, выделившегося в первом случае, оказался в два раза больше, чем во втором. Какова плотность магния, если плотность алюминия $2,7 \text{ г}/\text{см}^3$?
5. Хлорид калия, используемый в качестве удобрения, можно получить из сильвинита методом избирательного растворения. Для этой цели применяется насыщенный по отношению к хлоридам натрия и калия (при 25°C) водный раствор, называемый щелоком. Сильвинит обрабатывают

щелоком, нагретым до 100⁰С, при охлаждении полученного раствора до 25⁰С из него кристаллизуется хлорид калия. Какова минимальная масса щелока, необходимая для полного извлечения хлорида калия из I т сильвинита? Массовая доля хлорида калия в щелоке при 25⁰С - 12,5%, при 100⁰С - 21,5%; растворимость хлорида натрия в воде практически не зависит от температуры. Полученным удобрением можно обработать 4,5 га пашни при норме внесения 35 кг/га (в пересчете на K₂O).

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ 1988 г.

IУ этап

8 класс

Задание экспериментального тура

1. Вам выдано четыре вещества из следующего набора твердых веществ: сульфат бария, карбонат кальция, сульфат алюминия, хлорид бария, хлорид калия, гидроксид бария, карбонат натрия, нитрат свинца. Используя предложенные реактивы (дистиллированная вода, раствор гидроксида натрия, раствор серной кислоты) определите выданные Вам вещества.
2. Известно, что примесь в техническом медном купоросе зачастую является сульфат железа(III). Удалить эту примесь можно кипячением раствора технического медного купороса вместе с осадком, полученным взаимодействием гидроксида калия с избытком медного купороса. Для выделения очищенного медного купороса раствор фильтруют и упаривают. В раствор перед упариванием добавляют немного серной кислоты.

Проведите очистку выданного Вам образца медного купороса массой 10 г, содержащего 5% сульфата железа(III). Объясните смысл каждой операции, приведите необходимые уравнения реакций.

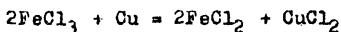
ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ 1988 г.

ІУ этап

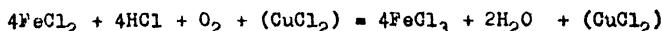
8 класс

Решения задач теоретического тура

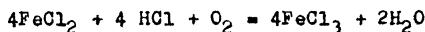
I. Растворение меди при травлении протекает по следующему уравнению:



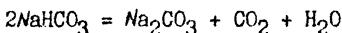
Регенерация происходит при пропускании воздуха в подкисленный раствор (без удаления меди):



Удаление меди проводится с помощью железа:



2. При кипячении раствора гидрокарбонат полностью разлагается:



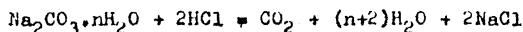
8,4 г X г

168 г 106 г

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 8,4 \text{ г} \cdot 106 \text{ г} / 168 \text{ г} = 5,3 \text{ г}, \text{ что составляет } 0,05 \text{ моль.}$$

Если после кипячения массовая доля соли в растворе составляет 8%, то масса раствора равна $5,3 \text{ г} / 0,08 = 66,25 \text{ г}$. Уменьшение массы раствора обусловлено как выделением CO_2 , так и испарением воды при кипячении.

При охлаждении раствора до 0°C в осадок выпадает кристаллогидрат карбоната натрия. При растворении 2,8 г этих кристаллов в избытке соляной кислоты выделилось 0,22 л газа, что соответствует 0,01 моль.

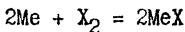


Таким образом, после охлаждения в растворе осталось $0,05 - 0,01 = 0,04$ моль соли, что составляет $0,04 \text{ моль} \cdot 106 \text{ г/моль} = 4,24 \text{ г}$. Масса раствора после выпадения кристаллов равна $66,25 \text{ г} - 2,8 \text{ г} = 63,45 \text{ г}$. Таким образом, массовая доля соли в растворе после

охлаждения составляет $4,24 \text{ г} \cdot 100\% / 63,45 \text{ г} = 6,68\%$.

3. а) Образование соединений типа X-X (дициан, диродан).

б) Образование солей при реакции с металлами:



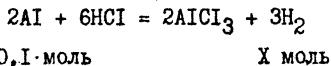
в) Существование кислот типа HX (HCl , HN_3).

г) Образование нерастворимых солей серебра, ртути(I), свинца.

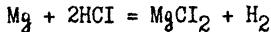
д) Образование смешанных соединений – NaI-X (ClCN , BrN_3).

4. Пусть объем кубиков будет $I \text{ см}^3$, тогда $m_{AI} = 2,7 \text{ г}$, $V_{AI} =$

$$2,7 \text{ г} / 27 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ моль.}$$



$X = 0,15$ моль. При растворении магния выделяется $0,15/2 = 0,075$ моль.



Из уравнения реакции следует, что масса магниевого кубика равна $0,075 \text{ моль} \cdot 24 \text{ г/моль} = 1,8 \text{ г}$. Таким образом, плотность магния равна $1,8 \text{ г/см}^3$.

5. Массу хлорида калия, содержащегося в I т сильвинита, можно рассчитать, узнав массу калийного удобрения (в пересчете на K_2O), вносимого на площади 4,5 га: $35 \text{ кг/га} \cdot 4,5 \text{ га} = 157,5 \text{ кг}$.

$$m_{KCl} = 157,5 \cdot 2 \cdot 74,5 \text{ г/моль} / 94 \text{ г/моль} = 249,6 \text{ кг}$$

Суммарная масса хлорида калия в щелоче и в сильвините будет равна

Откуда масса цепи $M_{III} = 2177$ кг.

Всероссийская химическая олимпиада школьников 1988 г.

ІУ этап

8 класс

Рекомендации к решению заданий экспериментального тура

I. Выданные твердые вещества обрабатывают водой и растворами гидроксида натрия и серной кислоты. Определение веществ проводят, сопоставляя полученные результаты со следующей таблицей:

| вещество реактив \ | BaSO ₄ | CaCO ₃ | Al ₂ (SO ₄) ₃ | BaCl ₂ | KCl | Ba(OH) ₂ | Na ₂ CO ₃ | Pb(NO ₃) ₂ |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|---|-------------------|-----|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| H ₂ O | А | А | Г | Б | Б | Б | Б | Б |
| NaOH | А | А | Д | Д | Б | Б | Б | А |
| H ₂ SO ₄ | А | В | Б | А | Б | А | Е | А |

где А – вещество не растворяется;

Б – вещество полностью растворяется с образованием прозрачного раствора;

В – происходит выделение газа, но в пробирке остается осадок;

Г – вещество растворяется с образованием мутного раствора;

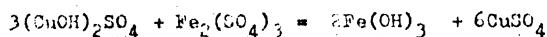
Д – вещество растворяется в избытке раствора гидроксида натрия;

Е – вещество растворяется с выделением газа.

2. Для очистки навеску медного купороса растворяют в минимальном количестве теплой воды. Требуемый для очистки осадок сульфата меди готовят отдельно. Перед проведением эксперимента необходимо рассчитать требуемые количества реагентов.

5 % от 10 г вещества составляет 0,5 г, то есть масса сульфата железа(III) равна 0,5 г.

Очистка раствора от сульфата железа происходит по следующему уравнению:



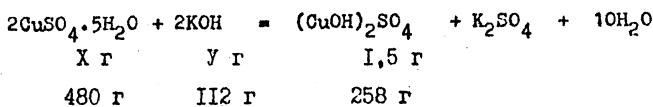
$$x \text{ г} \quad 0,5 \text{ г}$$

$$77,4 \text{ г} \quad 400 \text{ г}$$

Образование гидроксида железа(III) обусловлено его существенно меньшей, по сравнению с основным сульфатом меди, растворимостью в воде.

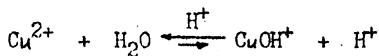
Для связывания всего железа(III) необходимо $X = 0,97$ г основного сульфата меди. Для большей надежности целесообразно использовать некоторый избыток основного сульфата меди, например, 1,5 г.

Основной сульфат меди получается по следующему уравнению:



Таким образом, для получения 1,5 г основного сульфата меди необходимо $X = 2,79$ г медного купороса, $Y = 0,65$ г гидроксида калия. Следовательно, необходимо взять 13 мл 5%-ного раствора гидроксида калия, прибавить этот раствор к раствору 2,8 г медного купороса в воде, отфильтровать полученный осадок основного сульфата меди, промыть осадок дистilledированной водой, перенести осадок в стакан с раствором технического медного купороса, прокипятить раствор в течение 30 минут, отфильтровать осадок гидроксида железа, в полученный раствор сульфата меди добавить несколько капель серной кислоты и упарить.

Серная кислота добавляется для подавления гидролиза ионов меди:



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ХИМИЯ, 1988 г.

IX класс

Теоретический тур

1. Ток силой 625 мА в течение 10 мин. пропускали через разбавленный раствор серной кислоты. Объем собранного на катоде газа составил 46,5 мл (при температуре 21°C и давлении 743 мм рт.ст.) На основании этих данных определите заряд электрона.
2. Известно, что вблизи залежей сернистых руд, например, пирита, почва часто имеет более кислую реакцию и сравнительно более высокое содержание "активных" (способных впитываться корнями растений) ионов металлов (Fe, Cu, Al, Mg и др.). Объясните это явление. На таких землях часто невозможно выращивание сельскохозяйственных культур. Для того, чтобы сделать их пригодными для земледелия, в них либо вводят оксид магния или гашеную известь, либо затапливают их на длительный срок (например, при выращивании риса). Почему эти меры оказываются эффективными? Напишите уравнения происходящих при этом реакций.
3. Получаемый в промышленности алюминий бывает загрязнен небольшими количествами натрия. Натрий - нежелательная примесь, он снижает коррозионную стойкость и ухудшает механические свойства. Предложите реагент для очистки алюминия от примеси натрия, обеспечивающий высокую чистоту продукта. Опишите примерную технологию очистки, руководствуясь требованием наименьшего количества отходов. Объясните, как попадает натрий в алюминий при его производстве.
4. Водный раствор смеси двух хлоридов А и В подвергли электролизу с разделенным катодным и анодным пространством. На катоде и на аноде после окончания электролиза солей выделились газы в объемном соотношении 2:1. Газы эти смешали на свету; в составе полученного продукта была обнаружена соль А в количестве, равном исходному. Определите качественный и количественный состав смеси солей А и В, если известно, что раствор 5,85 г соли В при обработке избытком нитрата серебра может дать 14,35 г осадка.

5. Один из способов получения железного купороса (семиводный кристаллогидрат) в промышленности является обработка колчеданных огарков раствором серной кислоты. Помимо указанного сырья, в данном способе используется порошок железа. Вычислите, какую массу железного купороса можно получить из 100 кг огарков. Каков при этом массовый расход железа и серной кислоты (считая на безводную)?

Состав огарков в массовых долях: оксида железа (III) - 45%, оксида железа (II) - 25%, сульфида железа (II) - 15%, остальные компоненты в реакциях не участвуют. Объясните назначение железного порошка.

6. Простое вещество А реагирует с жидкостью, состоящей из элементов Б и В. При этом выделяется газ B_2 , а из раствора можно выделить легко возгоняющееся вещество состава AB_3 , содержащее 33,33% В. AB_3 взаимодействует с газом B_2 , образуя при этом вещество А и другое соединение Б и В. Определите, о каких веществах идет речь. Ответ обоснуйте.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ХИМИЯ, 1988 г.

IX класс

Экспериментальный тур

1. Располагая выданными реактивами и оборудованием (растворы хлорида бария, нитрата серебра, серной и азотной кислот, медная проволока, вольфрамовая или никромовая проволока, газовая горелка, коробок спичек) проведите качественный анализ хорошо известных вам из школьного курса химии солей.
2. Для производства фармацевтических препаратов сульфата магния (сернокислая магнезия, горькая или английская соль) необходимо весьма тщательно очищать его от примесей тяжелых металлов, например, марганца или железа. Понятно, что в процессе очистки от перечисленных примесей нельзя использовать токсичные реагенты. Предложите оптимальный осадитель для ионов тяжелых металлов, содержащихся в виде небольшой примеси к сульфату магния.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ХИМИЯ, 1988 г.

IX класс

Решение задач теоретического тура

I. Преобразуем объем для н.у.: T=273+21=294 К, P=743·133,3 Па.

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P V}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{P_0 T}{P_0 T_0}; \quad V_0 = \frac{743 \cdot 133,3 \cdot 46,5 \cdot 10^{-6} \cdot 273}{760 \cdot 133,3 \cdot 294} = 42,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ H}_2,$$

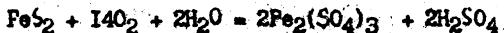
что составляет

$$N = \frac{V_0 N_A}{V_m} = \frac{42,2 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 1,134 \cdot 10^{21} \text{ молекул H}_2$$

При диссоциации кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, при электролизе

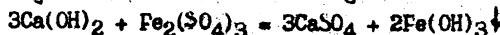
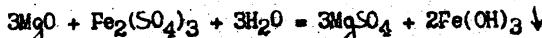
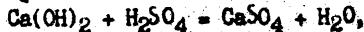
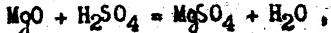
$$e = \frac{I \cdot t}{2N} = \frac{0,625 \text{ A} \cdot 600 \text{ с}}{2 \cdot 1,134 \cdot 10^{21}} = 1,65 \cdot 10^{-19} \text{ (кл)} \quad \text{H}^+ + e = \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2$$

2. а) Так называемые кислосульфатные почвы образуются вследствие окисления сульфидных руд кислородом воздуха в присутствии воды до серной кислоты, например:



б) При взаимодействии H_2SO_4 с соединениями различных металлов, всегда присутствующими в рудах, образуются растворимые сульфаты этих металлов, способные впитываться корнями растений.

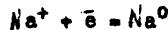
в) При введении в посеву MgO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагируют с серной кислотой и сульфатами. При этом кислотность почвы понижается, а металлы переходят в труднорастворимые гидроксиды:



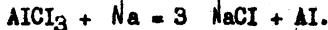
г) При затоплении таких земель H_2SO_4 и нерастворимые суль-

фаты вымываются из почвы, и ее реакция становится нейтральной. Кроме этого, из-за прекращения доступа кислорода в почву, новое количество серной кислоты образоваться не может.

3. Натрий в алюминий попадает при электролизе сырья - бокситов с флюсом - криолитом Na_3AlF_6 :

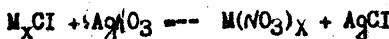


а также из примесей в бокситах. Для его очистки обычно применяют электролитическое рафинирование, но может быть и химическая очистка. Логично для этого применять соли алюминия, дающие металлический алюминий при восстановлении натрием, например, AlCl_3 :



Технологическая схема может выглядеть так: плавление технического металла, флюсование хлоридом алюминия (предварительно максимально обезвоженным), удаление шлаков NaCl , формование расплавленного металла.

4. По количественным данным получаем молярную массу одного из хлоридов:



из 5,85 г хлорида M можно получить 14,35 г AgCl

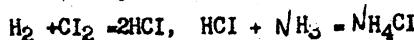
$M_{\text{хлорида}} = \frac{143,5}{58,5} = 143,5 \text{ г. AgCl}$

$M_{\text{хлорида}} = 58,5$, т.е. это NaCl .

Тогда непонятно, почему газы выделились в соотношении 2:I -

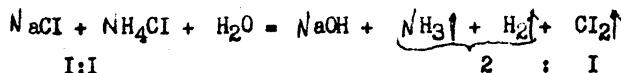


Объясняет все образование соли A из газов - возможно, в одном из газов был аммиак, а при смешении образовался хлороводород; и, затем, хлорид аммония:



Аммиак образуется в катодном пространстве реакции щелочи с хлоридом аммония $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

I объем водорода образуется из 2 моль NaCl; I объем аммиака - из I моль NH₄Cl, а, поскольку газы - смесь H₂ и NH₃ I:I, и Cl₂, выделившийся из NaCl (цикл повторяется, не меняя баланса газов, пока в растворе есть Cl⁻ и NH₄⁺), то исходное соотношение солей определяется по суммарному уравнению:



б. При растворении компонентов огарка в кислоте происходят следующие реакции:

1. FeO + H₂SO₄ = FeSO₄ + H₂O
2. Fe₂O₃ + 3H₂SO₄ = Fe₂(SO₄)₃ + 3H₂O
3. FeS + H₂SO₄ = FeSO₄ + H₂S
4. Fe₂(SO₄)₃ + H₂S = 2FeSO₄ + H₂SO₄ + S

Сероводород, образующийся из сульфида, восстанавливает Fe(III). Однако, если содержание сульфида в сырье недостаточно, приходится вводить дополнительное количество восстановителя:

5. Fe + H₂SO₄ = FeSO₄ + H₂
6. Fe₂(SO₄)₃ + H₂ = 2FeSO₄ + H₂SO₄
7. Fe + Fe₂(SO₄)₃ = 3FeSO₄

На 72 кг FeO расходуется 98 кг H₂SO₄ и образуется 152 кг FeSO₄

$$25 \text{ кг} \quad x_1 \quad y_1$$

$$x_1 = 34 \text{ кг}, y_1 = 53 \text{ кг.}$$

Из уравнений 2-4:

160 кг Fe₂O₃ - 88 кг Fe - 3·98 кг H₂SO₄ и получают 3·152 кг FeSO₄

$$2 \quad 15 \text{ кг} \quad x_2 \quad y_2$$

Откуда x₂ = 50 кг, y₂ = 78 кг, z = 27 кг

Из расчета следует, что остается невосстановленной частью сульфата железа (III). Считая на оксид, это составляет 45 - 27 = 18 кг

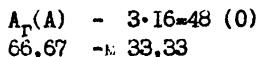
Из 160 кг Fe_2O_3 и 56 кг Fe и 3·98 кг H_2SO_4 - 3·152 кг FeSO_4

18 кг x_3 x_4 y_3

Отсюда: $y_3 = 51$ кг, $x_4 = 33$ кг, $x_3 = 6$ кг.

Таким образом, на 100 кг огарка требуется: железа - 6 кг, серной кислоты - 34 + 50 + 33 = 117 (кг), при этом образуется безводного сульфата железа (II): 53+78+51 = 182 (кг). В пересчете на кристаллогидрат это составляет 333 кг.

6. Описание реакций газа B_2 приводит к мысли, что это водород. Тогда реакция AB_3 с B_2 - явное восстановление, а первое из соединений Б и В - окислитель, второе - нет. Окислитель - соединение водорода - пероксид водорода. тогда второе соединение Б с В - вода, а AB_3 - оксид, при этом восстанавливаясь до простого вещества водородом. Далее по пропорции



определим $A_r(A) = 96$ (молибден). Все реакции становятся объяснимыми, кроме растворения в пероксиде водорода:



Однако такая реакция идет, для того, чтобы молибден полностью растворился, используют его порошок.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ХИМИЯ, 1988 г.

IX класс

Решения задач экспериментального тура

I. Наличие среди реагентов водных растворов нитрата серебра и хлорида бария указывает на то, что среди выданных растворов солей есть сульфаты и галогениды. Проведение реакций с растворами солей приводит к следующему результату:

| В-во | А | Б | В | Г | Д | Е | Ж | З |
|-------------------|---|---|---|---|----|---|----|---|
| BaCl ₂ | ↓ | ↓ | ↓ | - | ↓ | - | ↓ | - |
| AgNO ₃ | ↓ | ↓ | ↓ | x | ↓x | - | -- | ↓ |

Вещества, дающие только один осадок с AgNO₃, нерастворимый в кислотах (Г и З) являются галогенидами, причем соль, дающая белый осадок, -хлорид, ярко-желтый - иодид. Таким образом, Г- иодид, З- хлорид. Вещество, дающее только один осадок с BaCl₂, - сульфат. (соль Д, осадок нерастворим в кислотах).

Вещество, дающее белый осадок с BaCl₂ и желтый с AgNO₃ (растворяются в HNO₃) относится к фосфатам - В. В одной из пробирок находится соль, не дающая осадков ни с одним из реагентов. (Соль Е). Можно предположить, что это - нитрат. Предположение проверяется реакцией с медью в присутствии серной кислоты.

Оставшиеся соли А,Б,Ж образовали с AgNO₃ и BaCl₂ белые осадки, растворимые в HNO₃ с выделением газов. Характерный запах одного из газов указывает на наличие в составе соли сульфит-аниона.

Вещества, дающие газ без захара, можно отнести к карбонатам.

Выданые никромовая или вольфрамовая проволока, газовая горелка и спички ориентируют на проведение проб на пламя, которые показывают на наличие в составе солей только калия или натрия.

2. Задача сводится к подбору соединения, анион которого дает нерастворимые осадки с ионами переходных металлов. Таким соединением может быть насыщенный раствор Mo(OH)₂, который нужно получить из растворимой соли магния и щелочи, точно рассчитав количества реагентов и тщательно промыв полученный осадок.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ХИМИЯ, 1988 г.

X класс

Теоретический тур.

1. В избытке кислорода сожгли 1,00 г 10,0%-ного раствора неизвестного вещества в ледяной уксусной кислоте, причем израсходовано 672 мл кислорода (н.у.). При этом образовались только вода (0,569 мл) и углекислый газ (708 мл при н.у.).

Раствор какого вещества сожгли?

С какими из предложенных веществ оно способно реагировать (KOH , HI , $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$)? Напишите уравнения реакций.

2. 2,4306 г порошка металла, предварительно запаянного в стеклянную ампулу, внесли в сосуд, содержащий 1,000 л 20,0%-ной серной кислоты (плотность 1,139 г/см³). После вскрытия ампулы и окончания реакции измерили объём выделившегося газа (н.у.). Массовая доля серной кислоты в растворе стала равной 19,13%. Проведение опыта с четырёхкратным количеством металла привело к увеличению объёма выделившегося газа в 4 раза. Повторение опыта с исходным количеством металла в тех же условиях, но с четырехкратно увеличенной массовой долей серной кислоты (плотность 1,727 г/см³), изменило её массовую долю после реакции, которая стала равной 79,29% (общую массу раствора принять постоянной).

Напишите уравнения протекающих реакций.

Определите, какой металл был взят.

Оцените объём выделившихся газов.

3. При медленном приливании 100 мл раствора хлорида аммония к 100 мл горячего раствора карбоната натрия выделилось 0,866 л газа. При изменении порядка слиивания растворов (т.е. при приливании 100 мл раствора карбоната натрия к горячему раствору хлорида аммония) объём выделившегося газа оставил 1,008 л. Объёмы газов приведены к н.у.

Определите концентрации обоих указанных растворов.

4. Предложите схему синтеза 2-метилбутан-2,3-диола из 3-метилбутан-1-ола.

5. Жидкий углеводород А, обесцвечивающий бромную воду, при слабом нагревании над катализатором превращается в смесь углеводородов В и В₁, не обесцвечивающих бромную воду.

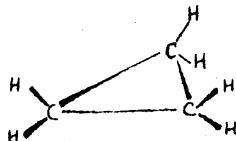
Назовите эти углеводороды и напишите уравнение реакции, если известно, что В и В₁ образуются в соотношении 2:1, а молярные массы А, В, В₁ относятся, соответственно, как 4,8 : 4,9 : 4,6.

Назовите и углеводород, который в тех же условиях образует В и В₁ в соотношении 1:2.

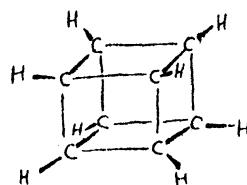
6. Осуществить синтез изотопно чистых соединений: метан-Д, метан-Д₂, метан-Д₃, метан-Д₄, бензол-Д, бензол-Д₆, циклогексан-Д₁₂. Какими физическими методами можно убедиться в степени изотопной чистоты данного соединения? Приведите примеры.

7. Известно, что кислотность связи С-Н увеличивается в ряду этан - этилен - ацетилен.

Какой из двух низкогорючих углеводородов является более сильной С-Н кислотой - циклопропан или кубан?



циклопропан C_3H_6



кубан C_8H_8

Дайте мотивированный ответ.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ХИМИЯ, 1988 г.

X класс

Экспериментальный тур.

1. Из данного раствора уксусной кислоты с известной массовой долей этой кислоты приготовьте 200 мл раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

Определите массу кислоты в растворе (в граммах в 1 мл), используя раствор гидроксида натрия и набор индикаторов.

Определите с помощью приготовленной Вами кислоты концентрацию неизвестного раствора гидроксида натрия.

2. Из выданных Вам анилина и уксусного ангидрида получите ацетанилид (фениламид уксусной кислоты).

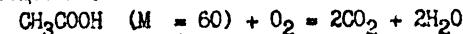
Напишите уравнение осуществленной Вами реакции и объясните её направление.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ЖИЖА, 1988 г.

X класс

Решение задач теоретического тура.

I. Раствор состоит из 0,900 г уксусной кислоты и 0,100 неизвестного вещества.



$$60 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH} \quad - \quad 2 \cdot 22,4 \text{ л кислорода}$$

$$0,9 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH} \quad - \quad x \text{ л кислорода}$$

$$x = 0,672 \text{ л}$$

Весь кислород израсходован на окисление уксусной кислоты

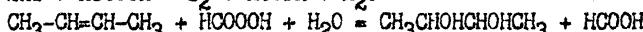
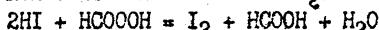
$$60 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH} \quad - \quad 2 \cdot 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \quad - \quad 2 \cdot 18 \text{ мл воды}$$

$$0,9 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH} \quad - \quad x \text{ л } \text{CO}_2 \quad y \text{ мл воды}$$

$$x = 0,672 \text{ л.} \quad y = 0,540 \text{ мл}$$

Неизвестное вещество разлагается с образованием

$0,569 - 0,540 = 0,029$ мл воды (1,61 ммоль) и $0,708 - 0,672 = 0,036$ л CO_2 (1,61 ммоль). Его простейшая формула $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$. Однако, это не угольная кислота, так как CO_2 мало растворим в кислой среде, и 10%-ный раствор угольной кислоты в уксусной кислоте не существует. Разумную структуру $(\text{H}_2\text{CO}_3)_x$, где $x \neq 1$, подобрать не удается, следовательно, это надмуравинная кислота HCOOONH_4 . Она реагирует со всеми тремя предложенными реагентами:



2. С разбавленной серной кислотой реагируют металлы, стоящие в ряду напряжений перед водородом. Реакция протекает с выделением водорода: $2\text{Me} + n\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Me}_2(\text{SO}_4)_n + n\text{H}_2$, $n = 1, 2, 3, 4$.

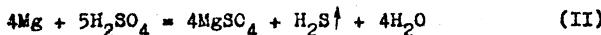
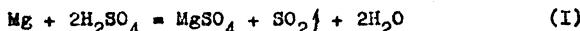
Масса серной кислоты до и после реакции:

$1000 \cdot 1,139 - 0,2000 = 227,8$ г и $1000 \cdot 1,139 - 0,1913 = 217,9$ г.

Разница массы: $227,8 - 217,9 = 9,9$ г соответствует $9,9 / 98 = 0,101$ моль серной кислоты. Одновременно выделяется $0,101 \cdot 22,4 = 2,26$ л водорода. Так как эквивалент серной кислоты равен 0,5 моль, то количество серной кислоты и, соответственно, металла равно 0,202 г-экв. Эквивалент металла $2,4305 / 0,202 = 12,02$. Если $n=2$, то мольная масса металла будет $2 \cdot 12,02 = 24,04$; если $n=3$, то 36,06; если $n=4$, то 48,08. Единственный вариант — магний. 4-х кратное увеличение количества магния соответствует $2,26 \cdot 4 = 9,04$ л. Соответствует

молекулярной массе и титан, но с разбавленной серной кислотой сульфат титана(IV) не образуется.

С 80%-ной серной кислотой магний может реагировать по схеме:



Для выбора реакционной схемы рассчитывают количество израсходованной серной кислоты.

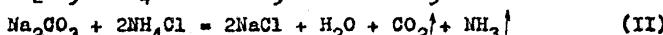
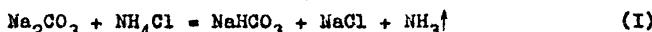
$$\text{До реакции: } n_{H_2SO_4}^{\prime} = \frac{1000 \cdot 1,727 \cdot 0,8000}{98,01} = 14,10 \text{ (моль).}$$

$$\text{После реакции: } n_{H_2SO_4}^{\prime\prime} = \frac{1000 \cdot 1,727 \cdot 0,7229}{98,01} = 13,97 \text{ (моль).}$$

Разница 14,10 - 13,97 = 0,13 (моль).

Отношение количества магния к количеству израсходованной серной кислоты: 0,101 : 0,13 = I : I,28 ≈ 4 : 5, что указывает на протекание реакции по схеме (II). В этом случае $n_{H_2S} = 0,25$ Mg и объём сероводорода равен $I/4 \cdot 0,101 \cdot 22,4 = 0,57$ л. Этот результат может быть неточным, поскольку сероводород может быть не единственным продуктом восстановления кислоты.

3. В данном случае имеет место двойной гидролиз, протекающий в две стадии:



При приливании раствора NH_4Cl к раствору Na_2CO_3 , последний сначала находится в избытке и идёт первая реакция.

При обратном порядке слияния растворов карбонат натрия постоянно в недостатке и поэтому гидролизуется нацело (по второму уравнению).

Рассмотрим возможные соотношения реагентов.

a). Если $\frac{V_{NH_4Cl}}{V_{Na_2CO_3}} > 2$, то гидролиз в обоих случаях протекал бы нацело и объёмы газов были бы равны.

b). Если $\frac{V_{NH_4Cl}}{V_{Na_2CO_3}} < 1$, то в первом и втором случаях идут соответственно реакции (I) и (2).

По этим уравнениям можно рассчитать количества вещества NH_4Cl и Na_2CO_3 , вступающих в реакцию:

-2-

$$V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0,896}{22,4} = 0,04 \text{ моль (по уравнению (I))}$$

$$\frac{1}{2} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,008 - 0,896}{22,4} = 0,005 \text{ моль, т.е. } V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,01 \text{ моль}$$

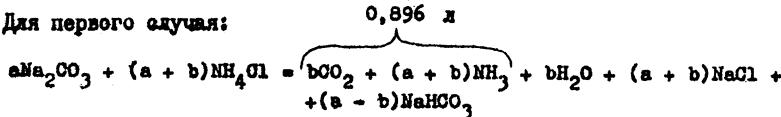
$$\frac{V_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{0,04}{0,01} = 4, \quad \text{что противоречит принятому условию.}$$

Следовательно, справедливо соотношение:

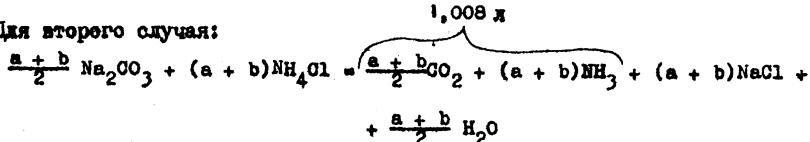
$$1 < \frac{V_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} < 2$$

В этом случае уравнения реакций можно записать только в общем виде:

Для первого случая:



Для второго случая:



Из приведенных уравнений реакций следует:

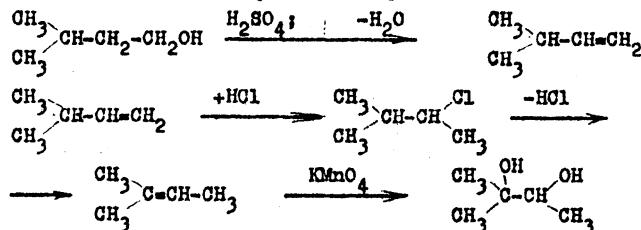
$$\begin{cases} a + 2b = 0,896/22,4 = 0,04 \\ \frac{a+b}{2} + a + b = 1,008/0,045 \end{cases}$$

откуда

$$\begin{cases} a = 0,02 & V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,02 & c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,02}{0,1} = 0,2 \text{ моль} \\ b = 0,01 & V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = a + b = 0,03 & c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0,03}{0,1} = 0,3 \text{ моль} \end{cases}$$

4. Оптимальный путь синтеза состоит из четырёх стадий:

- дегидратация первичного спирта;
- присоединение к образовавшемуся 3-метилбут-1-ену галогеноводорода (по правилу Зайцева) (для определенности приводим HCl)
- отщепление от полученного 2-метил-3-хлорбутана галогеноводорода действием спиртовой щелочи (по правилу Марковникова)
- окисление 2-метилбут-2-ена перманганатом.



5. Из соотношения молярных масс следует, что происходит реакция диспропорционирования (а не разложения или полимеризации). Исходя из условий диспропорционирования и учитывая, что ни А, ни В не обесцвечивают бромную воду, заключаем, что углеводород А - непредельный, В - насыщенный, а В - ароматический. Сначала предположим, что В - моноциклическое соединение; тогда его формула имеет вид C_nH_{2n-6} , а соединение Б - насыщенный моноциклический углеводород, и его формула C_nH_{2n} .

Используя соотношение молярных масс, составим уравнение:

$$\frac{M_B}{M_A} = \frac{12n + 2n}{12n + 2n - 6} = \frac{4,9}{4,6}$$

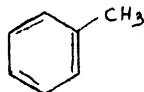
Решая это уравнение, находим $n = 7$, формулу В C_7H_{14} и формулу В C_7H_8 . Примем за х количество атомов водорода, которых не хватает углеводороду А, чтобы превратиться в предельный углеводород Б. Тогда формула А имеет вид C_7H_{14-2x} . Используя данные нам соотношения масс, можно составить уравнения:

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{12n + 2n - 2x}{12n + 2n} = \frac{4,8}{4,9}; \quad \frac{M_A}{M_B} = \frac{12n + 2n - 2x}{12n + 2n - 6} = \frac{4,8}{4,6}$$

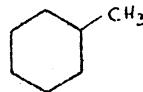
23-

Легко видеть тождественность этих уравнений друг другу; их решение $x=I$. Таким образом, уравнение реакции диспропорционирования имеет вид $3C_7H_{12} = 2C_7H_{14} + C_7H_8$.

В - ароматический углеводород толуол; Б - метилциклогексан:

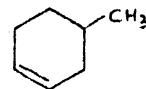
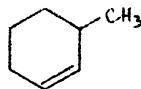
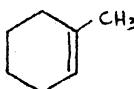


толуол



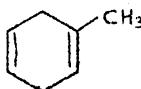
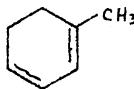
метилциклогексан

Очевидно, что углеводород А представляет собой смесь либо один из изомерных метилциклогексенов:

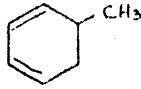
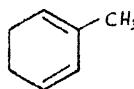


1-метилциклогексен 3-метилциклогексен 4-метилциклогексен

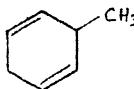
Если бы углеводороды Б и В образовывались в соотношении I : 2, то, рассуждая таким же образом, надо было бы показать, что углеводород А в этом случае представляет собой смесь либо один из изомерных метилциклогексадиенов:



1-метилциклогекса-1,3-диен 1-метилциклогекса-1,4-диен

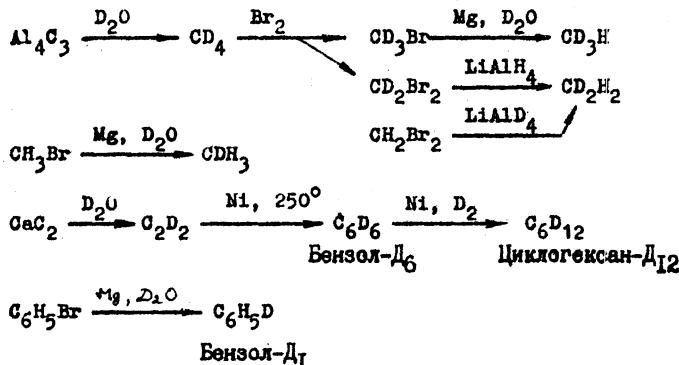
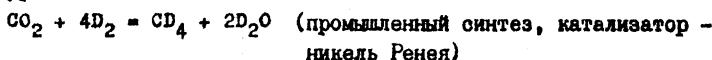


2-метилциклогекса-1,3-диен 5-метилциклогекса-1,3-диен



3-метилциклогекса-1,4-диен

6. Синтез дейтерированных углеводородов проводится по следующим уравнениям:



Важнейшие современные методы контроля изотопной чистоты – масс-спектрометрия, хроматография, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах (NMR) и на ядрах изотопа углерод-13 (NMR-¹³C).

7. Поляризация связи C-H возрастает при увеличении вклада π -орбитали атома углерода. Связь C-H в этане образована из σ^p -гибридной орбитали углерода, и она практически лишена кислотных свойств; в этилене – из σ^p ; в ацетилене – из σ -орбитали – уже явно кислая (т.к. электронная плотность смещается в сторону атома углерода).

Как в кубане, так и в циклопропане все связи C-C из-за геометрических причин образованы чистыми p-орбиталями углерода. Связи C-H в циклопропане образованы σ -гибридными орбиталями, а связи C-H в кубане – чистыми σ -орбиталями!

Следовательно, кубан – более сильная кислота, чем циклопропан.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ, ХИМИЯ, 1988 г.

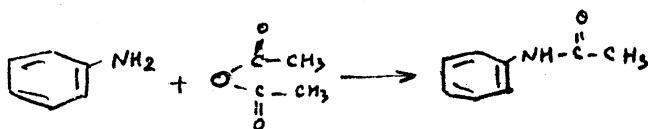
X класс

Решения задач экспериментального тура.

1. Мерной пипеткой отбирают аликовые порции приготовленного раствора уксусной кислоты в колбы для титрования и титруют стандартным раствором гидроксида натрия с индикатором фенол-фталеином до появления розовой окраски.

Затем вычисляют титр раствора уксусной кислоты. Приготовленной кислотой проводят титрование выданного раствора гидроксида натрия.

2. Уксусный ангидрид реагирует с анилином по аминогруппе. Электрофильное замещение в ароматическом кольце требует катализатора (кислоты Льюиса). Кроме того, в кислой среде анилин образует соль анилиния (фениламмония), содержащую группу NH_3^+ , несущую положительный заряд на атоме азота, являющуюся мета-ориентантом и затрудняющую протекание электрофильного замещения. Итак, реакция протекает по уравнению:



В химический стакан на 200 - 250 мл помещают 9,3 г анилина и 100 мл воды и при энергичном перемешивании добиваются образования тонкой эмульсии. Затем осторожно приливают 11 г уксусного ангидрида. Смесь разогревается. Её охлаждают ледяной водой и отфильтровывают. Оставшийся на фильтре ацетанилид промывают небольшим количеством холодной воды, отжимают и сушат. Выход 8,5 г (63 %). Т. пл. 114°C

Тип. УСЛОТ Заказ 46 Тираж 350