

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ СССР  
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ ВСЕСОЮЗНОЙ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ

РЕШЕНИЯ  
ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА  
9- 10 КЛАССЫ  
I ДЕНЬ

Тбилиси, апрель 1983 г.



## 9 класс

### I

Молекулы состава  $AB_3$  могут иметь 2 типа структуры:

1. Плоский треугольник с атомом А в центре, например,  $BF_3$ , оксид серы (VI), нитрат-ион, карбонат-ион,  $BO_3^{3-}$ . Везде валентность центрального атома соответствует номеру группы в периодической системе. Все эти частицы неполярны.

2. Тригональная пирамида, например, молекула аммиака, анионы сульфита,  $ClO_3^-$ . Везде валентность центрального атома ниже максимальной для данного элемента исходя из его положения в периодической системе. Все эти частицы полярны. Пониженная симметрия частиц определяется наличием у них неподеленных электронных пар. Наименьшей энергии соответствует структура с максимально удаленными друг от друга электронными облаками электронов, участвующих в образовании химических связей, и неподеленных электронов.

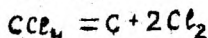
Молекулы состава  $AB_4$  могут также иметь два типа структуры:

1) тетраэдр с атомом А в центре, например  $CH_4$ ,  $TiCl_4$ , оксид осмия (VIII), сульфат-ион, перманганат - ион, хромат - ион,  $BF_4^-$ . Везде валентность центрального атома соответствует номеру группы в периодической системе. Структура максимально симметрична. Молекулы неполярны.

2) Плоский квадрат с атомом А в центре, например,  $PtCl_4^{2-}$ ,  $Mn(H_2O)_4^{2+}$ . Для бинарных соединений этот тип структуры встречается редко. Распространен в комплексных соединениях.

9-2.

Решение:



Исходное количество  $\text{CCl}_4$   $1,54/154 = 0,01$  моль.

Пусть разложилось  $x$  моль  $\text{CCl}_4$ ; тогда после установления равновесия в сосуде находится  $(0,01 - x)$  моль  $\text{CCl}_4$  и  $2x$  моль  $\text{Cl}_2$  и  $x$  моль  $\text{C}$ ; всего  $(0,01 + x)$  моль газообразных веществ.

По данным задачи это число может быть вычислено по уравнению Менделеева-Клапейрона

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1155/1013) \cdot 1}{0,082 \cdot 903} = 0,0154 \text{ моль}$$

Следовательно,  $x = 0,0054$ .

Итак, в равновесной смеси  $0,01 - 0,0054 = 0,0046$  моль  $\text{CCl}_4$ ,

$0,0054 \cdot 2 = 0,0108$  моль  $\text{Cl}_2$  и  $0,0054$  моль  $\text{C}$ .

Соотношение компонентов смеси:

$$\text{Cl}_4 : \text{Cl}_2 : \text{C} = 46 : 108 : 54.$$

$$\text{Константа равновесия } K = \frac{[c]^2}{[\text{CCl}_4]} = \frac{0,0108^2}{0,0046} = 0,025$$

По плотности исходного газа, его средняя мол. масса 28. В нем содержатся элементы, один из которых дает газообразный оксид с мол. массой 44, по-видимому,  $\text{CO}_2$  (газ А), а другой — твердый продукт. Поскольку мол. масса мала, следует рассматривать только легкие элементы, из которых только бор дает газообразные и горящие в кислороде соединения, которые при сжигании образуют твердое вещество:  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Расчет подтверждает, что 0,625 г  $\text{B}_2\text{O}_3$  (вещество Б) содержит 0,196 г бора (элемент Х). Бор и углерод не образуют общих газообразных соединений, следовательно, исходный газ — смесь газов. Одно из них — газообразное соединение бора:  $\text{B}_2\text{H}_6$ , с мол. массой 28, следовательно, и другой компонент смеси имеет ту же мол. массу 28, т.к. такова и средняя мол. масса газов в смеси. Газообразные соединения углерода, горящие в кислороде и имеющие мол. массу 28 — это  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Количество воды, образующееся при сжигании газов, равно увеличению массы поглотительной трубки. Количество  $\text{B}_2\text{H}_6$ , по известному содержанию бора, равно 0,25 г. Из этого количества борана получается 0,48 г воды. Следовательно, вся вода образуется за счет борана, а второй газ в водороде не содержит. Это  $\text{CO}$ .

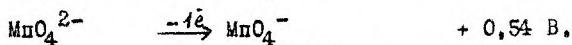
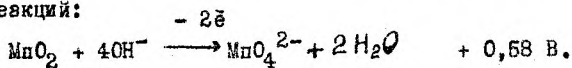
Вариант с  $\text{C}_2\text{H}_4$  следует исключить, т.к. он противоречит приведенному в условии количеству образовавшегося  $\text{CO}_2$ .

При электролизе хлорида калия у катода образуется водород и накапливается щелочь, а у анода выделяется хлор. Суммарное уравнение процесса:  $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{KOH} + \text{Cl}_2$ . Образуются также кислородные соединения хлора, главным образом, гипохлорит,  $\text{KClO}$ .

Водород в момент выделения восстанавливает перманганат-ионы до мanganат-ионов, окрашенных в зеленый цвет:  $\text{KOH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}^0 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Мanganат-ионы могут образоваться и электрохимическим путем:  $\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$ .

При изменении полярности у анода мanganат-ионы окисляются выделяющимся хлором:  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}^0 = \text{KCl} + \text{KMnO}_4$ , или электрохимически:  $\text{MnO}_4^{2-} - e^- = \text{MnO}_4^-$ . При продолжительном электролизе у катода происходит дальнейшее восстановление мanganата до соединений  $\text{Mn(IV)}$ , например,  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}^0 = \text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ .

Из условия второй части задачи видим, что потенциал системы  $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^{2-}$  равен + 0,58В, а потенциал перехода от  $\text{MnO}_4^{2-}$  к  $\text{MnO}_4^-$  + 0,54 В. Эти переходы можно представить в виде двух последовательных реакций:



суммарная реакция:  $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \xrightarrow{-3e^-} \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$

Изменение свободной энергии при этом можно представить в виде суммы изменений свободных энергий каждой из двух последовательных стадий. Работа электрического тока связана с окислительно-восстановительным потенциалом соотношением  $A = nE$ , где  $E$  - потенциал,  $n$  - число передаваемых электронов. В первой реакции  $n = 2$ , во второй  $n = 1$ , а в

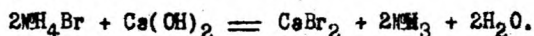
суммарной реакции  $n = 3$ , таким образом, для суммарного процесса стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен:  
 $E/3(0,54 + 2 \times 0,52) = 0,57 \text{ В.}$

Определим массу и количество в молях газообразного продукта первой реакции (масса 3,41 г, количество молей 0,20 моль). Из этих данных рассчитывается молярная масса газа 17 г/моль. Для веществ обычного изотопного состава это соответствует аммиаку.

Некоторое несоответствие между количеством молей и объемом газа определяется тем, что при н.у. аммиак не вполне идеальный газ.

Во второй реакции аммиак образуется действием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , предположительно, на соль аммония. А твердый продукт — это соль  $\text{Ca}$ .

В третьей реакции также образуется аммиак и бромид кальция. Следовательно, вещество А — бромид кальция, что можно подтвердить расчетом по уравнению реакции:



Обратимся к анализу продукта Б. Он должен содержать катион кальция и азот в составе аниона. Из того, что 9,79 г бромида аммония и 3,61 г вещества Б, взятые отдельно, образуют равные количества аммиака, следует эквивалентность этих масс. 1 моль эквивалентов вещества Б соответствует 36,1 г, а, следовательно, мольэквивалентов искомого аниона 16,1 г, что соответствует амид-аниону  $\text{NH}_2^-$ . Таким образом, вещество Б — амид кальция.

Уравнение первой реакции  $2\text{NH}_4\text{Br} + \text{Ca}(\text{NH}_2)_2 = \text{CaBr}_2 + 4\text{NH}_3$

Уравнение третьей реакции:  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{HBr} = \text{CaBr}_2 + 2\text{NH}_3$ .

См. решение задачи № 4 10 класса.



В топке котла силовой установки этого судна сжигается сера. Диоксид серы окисляется до оксида серы (III) каталитически и превращается в серную кислоту. Теплота реакций используется как для приведения в действие силовой установки (движения судна), так и для поддержания серы в расплавленном состоянии и для перегонки воды, необходимой для производства серной кислоты. Таким образом, продукты окисления серы не выбрасываются в окружающую среду, как при использовании обычного топлива, а применяются для получения полезного продукта - серной кислоты.

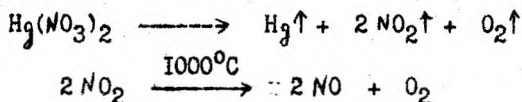
Пентадиен-1,4 несопряженный, его энергия выше, поэтому при полном гидрировании тепловой эффект для него больше.

Цис-изомер второй пары имеет более высокую энергию. Это вызвано отталкиванием близко расположенных объемных группировок в цис-изомере. Поэтому его теплота гидрирования выше, чем в случае транс-изомера.

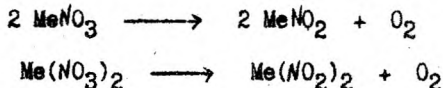
Средняя молекулярная масса газообразных продуктов:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{(4,95 - 1,38) \cdot 0,082 \cdot 1273}{1 \cdot 6,26} = 59,5$$

Столь высокая молекулярная масса указывает, что кроме кислорода и, возможно, оксидов азота, в газообразных продуктах находятся еще какие-то летучие тяжелые частицы. Т.к. оксиды одно- и двухвалентных металлов нелетучи, остается единственная возможность: одной из исходных солей был нитрат ртути. Разложение в случае  $Hg(II)$ :



Хорошая растворимость твердого продукта после прокаливания указывает, что это нитрит. Значит, вторая соль - нитрат либо щелочного, либо щелочноземельного металла. Реакции разложения:



Предположим, что второй металл - двухвалентный. Обозначим его атомную массу  $M$ , число молей его нитрата -  $n_1$ , число молей нитрата ртути -  $n_2$ . Количество газообразных продуктов:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 6,26}{0,082 \cdot 1273} = 0,06 \text{ моль}$$

Учитывая, что молекулярная масса нитрата ртути (II) - 325,

нитрата неизвестного металла -  $(M + 124)$  а его нитрита -  $(M + 92)$ , можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} n_1 + 5 n_2 = 0,06 \\ n_1 (M + 124) + 325 n_2 = 4,95 \\ n_1 (M + 92) = 1,38 \end{cases}$$

Решив систему, получаем:  $n_1 = 0,01$  моль,  $n_2 = 0,01$  моль,  $M = 46$ . Но металла с такой атомной массой нет.

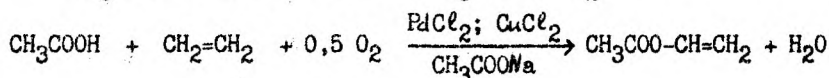
Если предположить, что второй металл одновалентный, то его атомная масса получится равной 23, что соответствует натрию.

Если вместо  $Hg(NO_3)_2$  взять  $Hg_2(NO_3)_2$ , решением аналогичной системы уравнений получаем атомные массы двухвалентного металла - 15,8, одновалентного металла - 7,65. Таких элементов нет.

Таким образом, в эксперименте использовались  $Hg(NO_3)_2$  и  $NaNO_3$ .

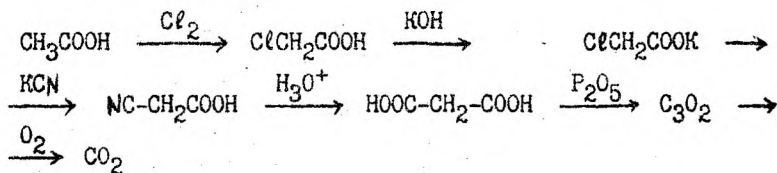
3

Винилацетат получают взаимодействием уксусной кислоты с ацетиленом или этиленом:



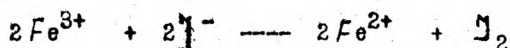
Этилен или ацетилен не могут быть получены окислением при помощи перманганата. Поэтому вещество Б - уксусная кислота, а вещество А - этанол (или ацетон).

Дальнейшие реакции:



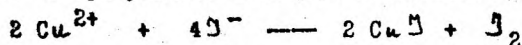
Белый осадок, образованный в известковой воде —  $\text{CaCO}_3$  и газ в таком случае  $\text{CO}_2$ , получившийся при разложении какого-то карбоната. Количество  $\text{CaCO}_3$ :  $1,00/100 = 0,01$  (моль) и масса  $\text{CO}_2$  — 0,44 г. Масса смеси при нагревании уменьшилась на 0,62 г, причем все летучие продукты были поглощены известковой водой. Разница 0,62 г — 0,44 г = 0,18 г может быть водой, количество которой 0,01 моль.

Буро-красный порошок, полученный после прокаливания осадка — оксид железа (III). Количество железа (III) находят по реакции:



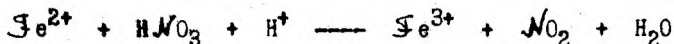
Оно равно  $2 \cdot 2,54/254 = 0,02$  (моль).

Ярко-синий раствор, образовавшийся при действии аммиака, указывает на присутствие меди (II). Количество меди по реакции:



равно  $2 \cdot 2,54/254 = 0,02$  (моль).

Выделение окрашенного газа происходит согласно уравнению:



Всего газа 1,36 г. В его состав входит  $\text{CO}_2$  (0,01 моль) и  $\text{NO}_2$  ( $1,36 - 0,44 = 0,92$  г или 0,02 моль).

Количество  $\text{Cu}$  (II) и  $\text{Fe}$  (III) — 0,04 моль и их масса — 2,39 г. Вычитая из начальной массы массу катионов,  $\text{CO}_2$  и воды:

$$3,65 \text{ г} - (2,39 + 0,62) \text{ г} = 0,64 \text{ г}$$

получаем массу кислорода (при прокаливании карбонатов остаются оксиды металлов). Количество атомов кислорода:

$$0,64/16 = 0,04 \text{ (моль)}.$$

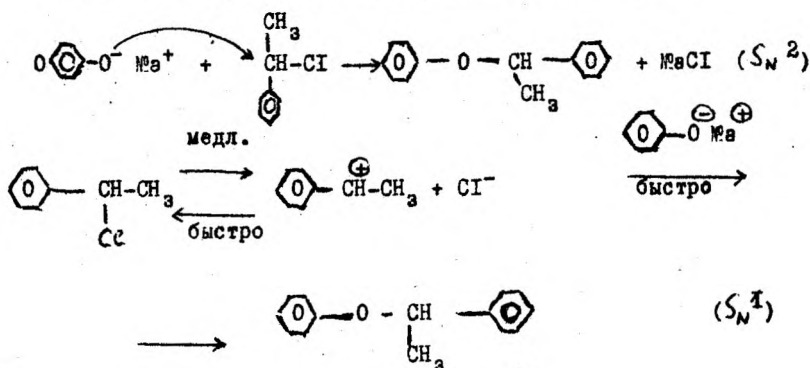
После прокаливания осталось 0,04 моль атомов кислорода и 0,04 моль  $\text{Cu}$  (II) и  $\text{Fe}$  (II). Этому соответствует 0,02 моль  $\text{CuO}$  и 0,02 моль  $\text{FeO}$ . Так как молекулярные соотношения исходных веществ 1:2, одна из составных смеси является основным карбонатом. Этому соответствует  $\text{FeO}$  и  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

Таким образом, исходный порошок состоит из 0,02 моль  $\text{FeO}$  и 0,01 моль  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

## 5.

В данной задаче идет речь о реакциях нуклеофильного замещения.

Нуклеофил — частица, несущая неподеленную пару валентных электронов и способная атаковать атом, на котором есть положительный заряд (полный или неполный). В данном случае нуклеофилами являются фенолят- и тиофенолят-анионы. Из кинетических данных следует, что в безводном ДМФА стадия, определяющая скорость всего процесса, проходит с участием как галогенопроизводного, так и фенолята (тиофенолята). В водном ДМФА фенолят не участвует в скоростьопределяющей стадии. Поэтому можно предположить, что в первом случае осуществляется бимолекулярный механизм (5 2), а во втором — мономолекулярный механизм (5 1):



С такими фактами согласуются следующие данные.

1. Галогенид R-Cl вторичный, бензильного типа. Вторичные галогенпроизводные могут — в зависимости от условий, в первую очередь от растворителя — реагировать либо по  $S_N 1$ , либо по  $S_N 2$  механизму. Бензилгалогениды очень легко реагируют по обоим механизмам. Какой из них будет осуществляться в каждом конкретном случае, зависит опять же от условий.

2. Безводный ДМФА очень плохо сольватирует анионы, поэтому в нем не происходит ионизации  $R-Cl$  по связи  $C-Cl$ . Реакция происходит по бимолекулярному механизму ( $S_N2$ ). Поскольку  $R-Cl$  в большом недостатке, то соотношение продуктов зависит от того, какой из нуклеофилов реагирует с  $R-Cl$  быстрее. Нуклеофильность тиофенолята заметно выше, чем фенолята – этим и определяется существенное преобладание в продуктах реакции тиоэфира.

3. Вода – растворитель высокой полярности, способный к тому же образовывать водородные связи. Поэтому она хорошо сольватирует как катионы, так и анионы, чем способствует ионизации  $R-Cl$ . Кроме того, сильная сольватация фенолят- и тиофенолят-анионов резко снижает их активность как нуклеофилов, что приводит к заметному уменьшению скорости  $S_N2$ -реакции. Итак, в 50%-ном водном ДМФА указанные выше факторы обеспечивают более быстрое протекание реакции по мономолекулярному ( $S_N1$ ), чем по бимолекулярному ( $S_N2$ ) механизму.

Образующийся на первой (медленной) стадии карбокатион химически очень активен (положительный заряд на углероде энергетически невыгоден). Поэтому такой катион очень быстро реагирует с имеющимися в растворе нуклеофилами. В этом случае разница в нуклеофильности разных реагентов почти не имеет значения, и соотношение продуктов реакции почти точно равно соотношению соответствующих нуклеофильных частиц.

## 6.

В  $\beta$ -модификации олова атомы связаны металлической связью. Упаковка атомов здесь более плотная, обобществление валентных электронов в пределах всего кристалла приводит к высокой электро- и теплопроводности. Сдвиг атомов друг относительно друга не нарушает связь между ними; отсюда – пластичность.

В  $\alpha$ -модификации атомы олова связаны ковалентной связью (алмазоподобная решетка с координационным числом 4), поэтому атомы упакованы менее плотно, отсутствуют характерные для металлов свойства. Сдвиг атомов друг относительно друга приводит к разрыву ковалентных связей (они направленные); отсюда – хрупкость.

(Детальнее см. Некрасов Б.В. "Основы общей химии", т. I., М. "Химия" (1973), стр. 626).

# I. Установление простейшей и молекулярной формул Д

Используя данные по сгоранию Д, находим, что простейшая формула этого вещества:  $C_3H_6O$ . Молекулярная формула:  $(C_3H_6O)_n$ . А, В, В, Г содержат в своих молекулах не более 5-ти атомов углерода, т.к. А - газ и в его состав входят "С", "Н" и, может быть, "О". Условия превращения В и В в Д - мягкие, исключающие деструкцию молекул; значит, это либо конденсация, либо образование эфира (ацетала). Отсюда вывод: число атомов углерода в молекуле Д - четное и не превышает 10. Единственная возможность:  $(C_3H_6O)_2$  или  $C_6H_{12}O$ .

## 2. Установление класса Д

Молекула Д "собрана" из двух фрагментов, в каждом из которых по 3 атома углерода. Молекулярная формула соответствует общей формуле  $C_nH_{2n}O_2$  - значит в молекуле есть либо I двойная связь ( $C=C$  или  $C=O$ ), либо I цикл.

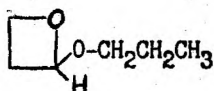
$>C=C<$	диол диэфир спиртоэфир ацеталь (кеталь)	см. п. а)	все - не подходят

$>C=O$	альдегидоспирт кетоспирт карб. кислота сложн.эфир	} см. п. а) см. п. б) см. п. в) и д)	все - не под- ходят
карбоцикл	диол диэфир спиртоэфир ацеталь (кеталь)	см. п. а) см. п. б) и г) см. п. а) и г)	не подходит " <u>подходит</u>
гетероцикл 1°O"	спиртоэфир диэфир ацеталь (кеталь)	см. п. а) и г) см. п. б) и г)	не подходит " <u>подходит</u>
гетероцикл 2°O"	диэфир ацеталь (кеталь)	см. п. б) и г)	не подходит <u>подходит</u>

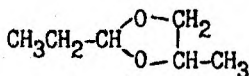
- а) окисляется раствором перманганата калия как в кислой, так и в щелочной среде;  
 б) не окисляется раствором перманганата калия ни в кислой, ни в щелочной среде;  
 в) и в кислой и в щелочной среде идет гидролиз; образующийся спирт окисляется перманганатом;  
 г) не образуются в присутствии небольших (каталитических) количеств кислоты;  
 д) противоречит тому, что  $B \xrightarrow[t]{K_2H_2SO_4} B \text{ и } \Gamma$

### 3. Определение структурной формулы Д

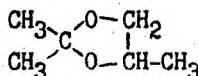
Итак, Д - ацеталь или кеталь; оба исходных вещества (Б и В) должны содержать по 2 атома углерода. Этому удовлетворяют следующие структуры:



не подходит (см. п. 2д)



и

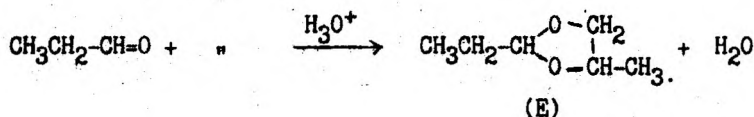
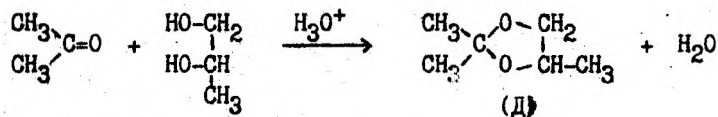
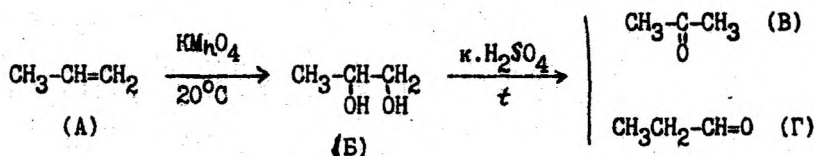


### 4. Выбор между Д и Е

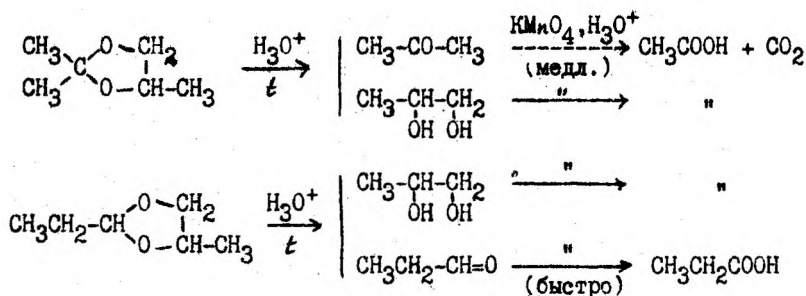
Теперь, вновь анализируя условие, мы можем сделать вывод, что Д и Е - изомеры; Е - ацеталь, поскольку он быстрее, чем кеталь, гидролизуется в кислой среде и образующийся при этом альдегид быстрее, чем кетон, окисляется перманганатом. Д - кеталь.



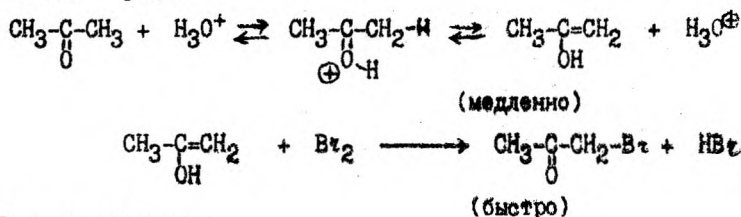
## 5. Схемы реакций



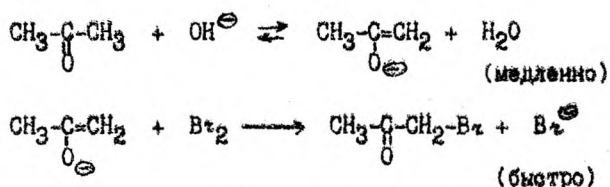
Ацетали и кетали не окисляются раствором  $\text{KMnO}_4$  и не гидролизуются в щелочной среде. В кислой среде они легко гидролизуются; продукты гидролиза окисляются перманганатом. Поэтому Д и Е обезвреживают раствор  $\text{KMnO}_4$  в присутствии кислоты и при нагревании (но не в присутствии щелочи):



8. Бромирование ацетона идет через енольную форму (енол или енолят-анион) и поэтому катализируется кислотой или основанием. В кислой среде:



В щелочной среде:



Введение атома брома повышает полярность соседних связей C-H, а значит - облегчает отрыв водорода в виде протона. Поэтому монобромацетон в щелочной среде будет бромироваться с большей скоростью, чем ацетон, и реакцию не удастся остановить на стадии монобромпроизводного.

Оттягивание электронов атомом брома приводит к уменьшению электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы, а это затрудняет его протонирование. Поэтому в кислой среде монобромацетон будет бромироваться с меньшей скоростью, чем ацетон, и реакцию можно остановить на стадии монобромпроизводного.

Заказ 133

Бесплатно

Тираж 302 экз.

-----  
Ротапринтный участок Ученого методического совета при МП СССР

