

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Заключительный этап

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Нижний Новгород, 20 - 26 апреля 1995 г.

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задачи, обязательные для решения

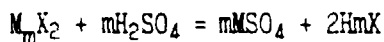
Э-1-1. (Бондарь Г.А.

В обеих методиках протекают обменные реакции (поскольку ни H_2SO_4 , ни CO_2 не могут быть ни восстановителями, ни окислителями в данных условиях), т.о. один из продуктов реакций: газ, твердое или плохо диссоциирующее вещество.

Ни сера, ни углерод не присутствуют в конечном продукте А, т.о. в этих реакциях образуются осадки: сульфат и карбонат.

Практически нерастворимы сульфаты $\text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; карбонаты $\text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$.

Т.к. по методике образуется практически чистый раствор А, то берутся реагенты в стехиометрическом соотношении.

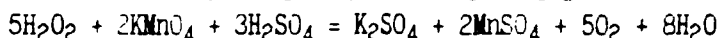
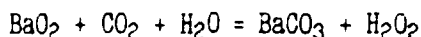
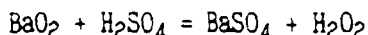


$\begin{array}{c} \text{M} \\ \text{m} \end{array}$	Sr	Ba	Pb
1	40,5	16	$M=207 \text{ г/моль} > 169$
2	81	32	
3	121,5	48	

$$M_{\text{осадка}} = 2,2 \times 98 \times m / (0,13 \times 9,0 \times 1,1) = 169m.$$

Могут быть $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$, BaO_2 , BaS .

В реакции А с раствором перманганата калия выделяется кислород ($M_{\text{г}}=1,6 \times 20=32$), то А - H_2O_2 , В - BaO_2 .



3. Низкий выход перекиси водорода обусловлен образованием плотной корки BaSO_4 на поверхности BaO_2 (т.е. кинетическими затруднениями).

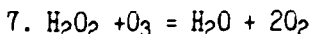
4. В зависимости от количества добавленного перманганата калия, он может полностью прореагировать (обесцветится) или не из-

Олимпиада-95, Химия - 2 - Решение обязательных задач, 9-ый класс
менить окраску.

$$5. m = 2,2 \times 0,07 / 0,814 = 0,19 \text{ (г)}$$

6. Получение А: 1) электролиз раствора серной кислоты:

2) Электролиз раствора NaHSO_4 с последующим гидролизом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.



9-1-2. (Медведев Ю.Н.)

$$1. PV = nM/RT, \quad \rho = m/V, \quad M = \rho RT/P = 62,36 \times \rho T/P$$

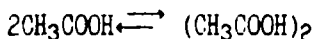
C_6H_6 $M = 78,5$ (г/моль) при теоретическом значении 78 г/моль (разница 0,6%)

CH_3OH $M = 33,9$ (г/моль) при теоретическом значении 32 г/моль (разница 6%)

CH_3COOH при $29,9^\circ\text{C}$ $M = 118,9$ г/моль

при $118,1^\circ$ $M = 99,8$ г/моль при теоретическом значении 60 г/моль.

2. В случае бензола ошибка менее 1%, что может быть связано с отклонениями поведения пара бензола от идеальности. В случае метанола нельзя все приписать этой же причине. Однако, имеет место незначительная ассоциация молекул в парах. В случае уксусной кислоты практическое удвоение молярной массы обусловлено димеризацией по схеме:



Можно попытаться оценить состав пара при $29,9^\circ\text{C}$. Обозначим через ϕ объемную долю мономера в газовой фазе, тогда доля димера составит $(1-\phi)$. В этом случае имеем:

$$M = \phi \times 60 + (1-\phi) \times 120 = 118,9$$

Откуда $\phi = 0,018$ или 1,8 об.% мономера и 98,2% димера.

Аналогично, для $t = 118^\circ$ находим, что $\phi = 0,337$ или 33,7 об.% мономера и 66,3% димера.

3. $118,1^\circ$ и $49,9^\circ\text{C}$ (см. таблицу).

4. Для равновесия $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{жидк.}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}$ константа равновесия пропорциональна давлению пара, тогда, исходя из уравнения $\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$, для двух данных температур имеем: $\ln P_1/P_2 = -\Delta H \times (1/T_1 - 1/T_2)/R$; $\ln 760/20 = -\Delta H/8,31 \times (1/391 - 1/303)$; $\Delta H \sim 41$ (кДж), т.к. в газовой фазе преимущественно содержатся димеры, то $\Delta H \sim 20$ кДж/моль CH_3COOH .

При увеличении температуры давление пара увеличивается, то в соответствии с принципом Ле-Шателье процесс испарения - эндотермический.

9-1-3. (Жиров А.И.)

При взаимодействии растворов I и II образуется осадок, масса которого пропорциональна объему раствора реагента находящегося в недостатке.

N	Объем добавляемого м,г/мл раствора,мл	2	7	12	17	22	27
1	р-р I, 40 мл	0,862	0,862	0,8615	0,8615	0,8615	0,8556
2	р-р II, 15 мл	0,578	0,578	0,5776	0,5776	0,5776	0,4786
3	р-р HBr, 30 мл	0,622	0,622	0,6216	0,6216	0,6216	0,5965

Т.о. при добавлении 27 мл раствора добавляемый раствор в избытке (по отношению к взятой пробе), а масса осадка соответствует максимальному значению массы осадка для данной пробы.

Взаимодействие раствора I с раствором бромоводородной кислоты приводит к образованию малорастворимого бромида (MBr_n). Объем раствора I, стехиометрически реагирующий с пробой бромоводородной кислоты составляет:

$$0,6216 \times V = 16,105$$

$$V = 25,91 \text{ (мл)}$$

Количество бромоводорода в пробе составляет:

$$\nu_{\text{HBr}} = 30 \times 1,1579 \times 0,2/81 = 0,08577 \text{ (моль)}.$$

Тогда для MBr_n при $n=1$ $\nu = 0,08577$ $M_r(\text{MBr}) = 187,77$ $A_r(\text{M}) = 107,87$ - Ag

$$n=2 \quad \nu=0,04789 \quad \text{Ar(M)}=215,7 \quad -$$

$$n=3 \quad \text{Ar(M)}=323,6 \quad -$$

Таким образом, осадок, образующийся при взаимодействии раствора I с бромистоводородной кислотой - AgBr , в растворе I находится соль серебра (Ag_nA). Точка эквивалентности раствора I с бромистоводородной кислотой - 25,91 мл.

Тогда для Ag_nA при $n=1$ $\nu=0,08577$ $\text{Mr}(\text{AgA})=126,87$ $\text{Ar(A)}=19$ - F;

$$n=2 \quad \text{Ar(A)}=38 \quad -$$

$$n=3 \quad \text{Ar(A)}=57 \quad -$$

В растворе I находился фторид серебра AgF .

При добавлении раствора II к 40 мл раствора фторида серебра точка эквивалентности соответствует

$$0,8615 \times V_{\text{II}} = 23,102$$

$$V_{\text{II}} = 26,82 \text{ (мл)}$$

Масса растворенных веществ в эквивалентных растворах составляет:

$m_{\text{I}} + m_{\text{II}} = V_{\text{I}} \times \rho_{\text{I}} \times \omega_{\text{I}} + V_{\text{II}} \times \rho_{\text{II}} \times \omega_{\text{II}} = 16,8 + 6,306 = 23,106 \text{ (г)}$, что соответствует массе выпавшего в результате реакции осадка.

Аналогично и в эксперименте N2:

$$0,5775 \times V_{\text{I}} = 12,923 \quad V_{\text{I}} = 22,37 \text{ (мл)}$$

$$m_{\text{I}} + m_{\text{II}} = 9,395 + 3,527 = 12,922$$

Т.о. реакция протекающая при сливании растворов I и II - реакция обмена, приводящая к образованию осадков двух солей (соли серебра и фторида другого металла. Нерастворимым фторидом может быть фторид лития LiF , фториды металлов второй группы общей формулой MF_2 (т.к. из равенства масс следует, что осадок не содержит кристаллогидратной воды), маловероятно образование безводных фторидов из растворов трехзарядных ионов , тем более четырехзарядных.

В случае однозарядного иона $\nu_{\text{II}} = \nu_{\text{AgF}}$, $\text{Mr}(\text{MX})=47,63$.

Минимальный по массе анион, осаждающий серебро - хлорид, $\text{Ar(M)}=12$ (Одновалентного металла с такой массой нет).

Для двухзарядного иона $\text{Mr}(\text{MX}_2)=95,26$, при $\text{X}=\text{Cl}$ $\text{Mr(M)}=24,76$,

Олимпиада-95, Химия - 5 - Решение обязательных задач, 9-ый класс
 что соответствует магнию (фторид магния нерастворим). Т.о. в
 растворе II находился хлорид магния.

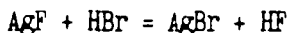
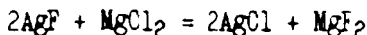
Концентрация фторида серебра составляет;

$$C = V \times \rho \times \omega / M_r = 1000 \times 1,40 \times 0,3 / 126,87 = 3,31 \text{ (М)}.$$

Концентрация хлорида магния составляет:

$$C = 1000 \times 1,1757 \times 0,2 / 95,2 = 2,469 \text{ (М)}.$$

Уравнения реакций:

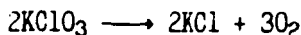


При добавлении бромистоводородной кислоты к раствору фторида
 серебра выпадает осадок бромида серебра:

$V_{\text{HBr}}, \text{мл}$	2	7	12	17	22	27
$m_{\text{AgBr}}, \text{г}$	1,0748	3,7619	6,449	9,136	11,823	12,432

5-1-4. (Жиров А.И.)

"Тухлая перегонка" хлората калия - процесс его термического
 разложения:



$M_r(\text{O})=16$; тогда $M_r(\text{KCl})=3 \times 32 \times 60,85 / 38,15 \times 2 = 76,56 \text{ (г/моль)}$.

$M_r(\text{AgCl})=76,56 \times 192,4 / 100 = 147,3 \text{ (г/моль)}$.

Тогда $M_r(\text{Cl})=147,3 \times 32,75 / 132,75 = 36,34$.

$M_r(\text{Ag})=36,34 \times 100 / 32,75 = 110,96$;

$M_r(\text{K})=76,56 - 36,34 = 40,22$

Результаты расчета атомных масс по данным Берцелиуса
 отличаются от современных значений на 3 относительных процента.

2. Не имея исходных значений атомных масс, их можно
 определить, используя:

а) данные плотности газов (кислорода или хлора), закон
 Авогадро (зная состав молекул газов);

б) данные по теплоемкости металлов (серебра или калия),
 используя закон Дюлонга-Пти (результаты менее точные);

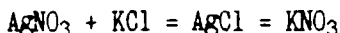
в) можно использовать современные данные масс-спектрометрии

(наиболее удобно использовать данные по хлору, т.к. оба его изотопа находятся в природной смеси в соизмеримых количествах: необходимы точные значения масс изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl , а также их относительное содержание в природной смеси).

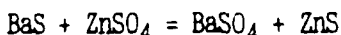
3. Для проведения последней части эксперимента необходимо точную навеску чистого металлического серебра растворить в азотной кислоте;



полученный раствор нитрата серебра обработать избытком хлорида (калия), выпавший осадок хлорида серебра отфильтровать, высушить и взвесить:



9-1-5. (Горбатенко А.А.)



$$m_{\text{BaS}} = 150 \times 3 / 100 = 4,5 \text{ (г)}; \quad \nu_{\text{BaS}} = 4,5 / 169 = 0,027 \text{ (моль)}$$

$$m_{\text{ZnSO}_4} = 200 \times 5 / 100 = 10 \text{ (г)}; \quad \nu_{\text{ZnSO}_4} = 10 / 161 = 0,062 \text{ (моль)}$$

Суммарная масса воды $145,5 + 190 = 335,5 \text{ (г)}$ или $335,5 \text{ мл}$

Сульфат цинка в избытке, концентрация ионов цинка и сульфат-ионов будет определяться избытком ZnSO_4 и составит:

$$(0,062 - 0,027) \cdot 335,5$$

$$x = 1000$$

$$x = \sim 0,1 \text{ (моль/л)}$$

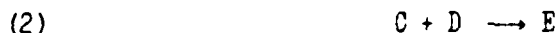
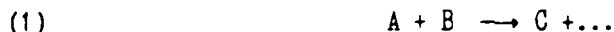
Концентрация ионов бария и сульфид-ионов будут определяться концентрациями сульфат-ионов и ионов цинка из соответствующих произведений растворимости:

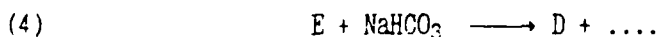
$$[\text{S}^{2-}] = K_{\text{ZnS}} / [\text{Zn}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-24} / 0,1 = 1,6 \times 10^{-23} \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = K_{\text{BaSO}_4} / [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} / 0,1 = 1,1 \times 10^{-9} \text{ (моль/л)}$$

9-1-6. (Резник Л.Б.)

Превращения, приведенные на схеме можно представить схематичными уравнениями:

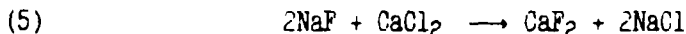
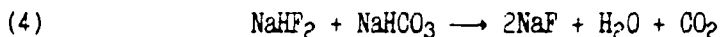
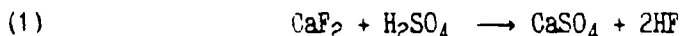




Т.к. А, D и E - соли, E при взаимодействии с эквимольным количеством NaHCO_3 образует в растворе только D (ур-е 4), можно предположить, что E - кислая соль, содержащая в качестве катиона натрий. Взаимодействие E с раствором хлорида кальция приводит к образованию малорастворимой соли кальция. Такими солями могут быть: CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , CaF_2 .

Из перечисленного набора возможных анионов превращениям 1-4 может соответствовать фторид-ион. Т.о. А - CaF_2 ; В - H_2SO_4 ; С- HF (т.кип.=19,5°C); D - NaF; E - NaHF_2 .

Уравнения реакций:



Задачи по выбору

3-2-1. (Медведев Ю.Н.)

Ввиду малого значения K_2 , диссоциации по второй стадии при определении концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов можно пренебречь. Тогда:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_1 \times [\text{H}_2\text{O}], \quad [\text{H}_2\text{O}] = \nu/V = 1000/18 = 55,55 \text{ (моль/л)},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,55 = 1 \times 10^{-14} \text{ (ионное произведение воды, } K_w).$$

Очевидно, что в чистой воде $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (моль/л)}$;

$$[\text{O}^{2-}] = K_2 \times [\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = K_2 \text{ (т.к. } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]); \quad [\text{O}^{2-}] = 10^{-36} \text{ (моль/л)}.$$

Один оксид-ион содержится в $1/10^{-36} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,7 \times 10^{12}$ л.
(Для справки: объем всей воды во всех реках и озерах на Земле составляет 2×10^{18} л.)

2. Степень диссоциации - это отношение концентрации продиссоциировавших молекул к исходной концентрации, причем концентрация продиссоциировавших молекул воды будет равна концентрации образовавшихся ионов H_3O^+ и OH^- :

$$\alpha = C_{\text{дисс.}}/C_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]/55,55; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] \text{ (см.п.1)}$$

$$\alpha = 10^{-14}/10^{-7} \times 55,55 = 1,8 \times 10^{-14} \text{ (уменьшилась } 10^5 \text{ раз)}$$

4. При 25° : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ (моль/л)}$ (см.п.1), $\text{pH} = 7$.

При 100° : $K_1 = 9,9 \times 10^{-15}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{9,9 \times 10^{-15} \times 55,55} = 7,4 \times 10^{-7} \text{ (моль/л)}$, $\text{pH} = 6,12$.

Однако из этого не следует, что кипяток имеет кислую среду. Просто при 25° точка нейтральности отвечает $\text{pH} = 7$, а при 100° - $\text{pH} = 6,12$. Именно при $\text{pH} = 6,12$ в кипящей воде $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

5. В соответствии со справочными данными, ионное произведение тяжелой воды при 25° равно $1,2 \times 10^{-15}$, что на порядок меньше ионного произведения обычной воды. Меньшая степень диссоциации тяжелой воды связана с большей прочностью связи D-D по сравнению с H-H.

9-2-2. (Бондарь Д.А.)

Т.к. масса второго осадка значительно больше первого и поправка на барий не может объяснить столь значительной разницы, можно предположить, что Б - индивидуальное соединение. Его молекулярная масса будет кратна $5,02 \times 10^{-3} / 0,0474 \times 0,0281 = 3,904$.

Вероятно, что Б - соль магния: MgSO_3 ; MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; MgF_2 .

Мг = 104,4 84,31 262,9 62,31

коэффициент кратности : 26,75 21,60 67,35 15,96

Т.о. Б - MgF_2 .

Тогда во втором случае выпадает BaF_2 (и другие соединения).

$m_{\text{BaF}_2} = 0,0146$ (г), $m_{\text{ост.}} = 0,0389$ (г).

Молекулярная масса остатка кратна: $0,0389 / (0,0474 \times 0,0281) = 29,21$ (этого требует закон стехиометрии).

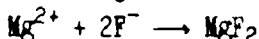
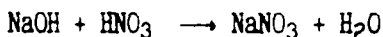
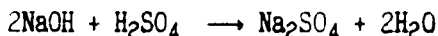
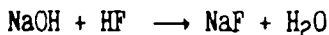
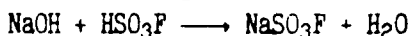
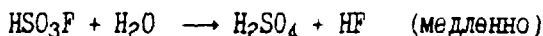
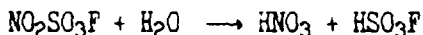
Возможные варианты: BaSO_4 , BaCrO_4 , $(\text{BaCO}_3, \text{BaSO}_3, \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)$.

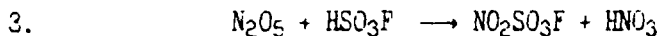
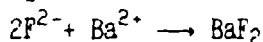
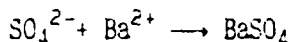
Мг 233,4 253,3

коэффициент кр. 7,99 8,67 (в скобках приведены соединения, анионы которых дали бы осадок с магнием).

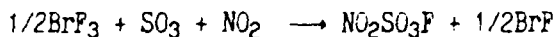
Как следует из коэффициентов кратности для соединения А $\text{S:F} = 1:1$.

$M_r(\text{A}) = 145,1$; 1 моль А при гидролизе дает 4 моль протонов (2 моль - за счет образования серной кислоты, 1 моль - за счет образования фтористоводородной кислоты), следовательно, в продуктах гидролиза есть еще одна кислота (одноосновная), анион которой не дает осадков с магнием и барием. Исходя из значения молярной массы А можно предположить состав А: $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$.



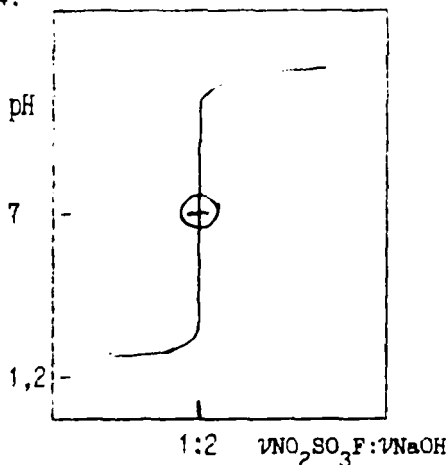


(Кислоту добавляют к раствору N_2O_5 в нитрометане при -10°)

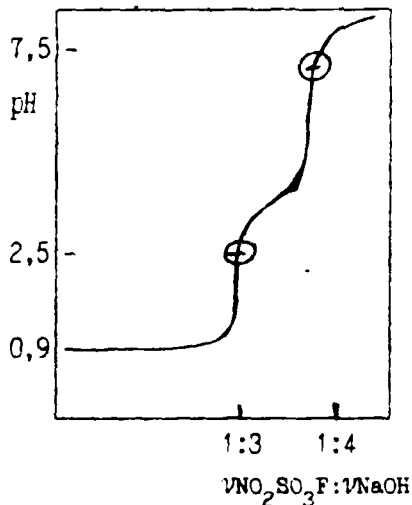


р-ритель изб.

4.



1-ое титрование



2-ое титрование

9-2-3. (Чмырева О.В.)

1. Из результатов эксперимента 2 и 3 следует, что концентрация SO не влияет на скорость реакции. Опыты 1,2,4 показывают, что при увеличении концентрации $[\text{NO}_2]$ в два раза, скорость реакции увеличивается в четыре раза. Это свидетельствует о том, что скорость реакции пропорциональна $[\text{NO}_2]^2$.

Следовательно реакция имеет второй порядок по $[\text{NO}_2]$ и кинетическое уравнение $V=k[\text{NO}_2]^2$.

2. Из вышеуказанного следует, что из двух приведенных в условии стадий лимитирующей, т.е. определяющей скорость реакции, является первая стадия.

3. Используя данные таблицы (р-ции 2 или 3), можно найти конс-

танту скорости реакции:

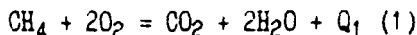
$$k = V/[\text{NO}_2]^2 = 4,0 \times 10^{-5} / [0,1]^2 = 4,0 \times 10^{-3} (\text{моль}^{-1} \times \text{л} \times \text{с}^{-1}).$$

4. Поскольку концентрация CO не влияет на скорость реакции, находим:

$$V = k[\text{NO}_2]^2 = 4,0 \times 10^{-3} \times [0,150]^2 = 9,0 \times 10^{-5} (\text{моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}).$$

9-2-4. (Чуранов С.С.)

Сгорание метана в избытке кислорода происходит с образованием CO_2 и паров H_2O по уравнению:



Если бы оставшийся непоглощенным после реакции газ был кислородом, а CO_2 и пары воды поглотились раствором щелочи, то по уравнению (1) должно было прореагировать 0,6 л смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ в соотношении 1:2. Результат о содержании в смеси 0,2 л метана (20% по объему) должен согласовываться с термохимическими данными. Тепловой эффект реакции (1) равен $Q_1 = Q_{\text{обр. CO}_2} + 2Q_{\text{обр. H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр. CH}_4} = 394 + 2 \times 242 - 75 = 803$ (кДж/моль), и при сгорании 0,2 л метана выделилось бы $Q = 0,2 \times 803 / 22,4 = 7,12$ кДж, что не согласуется с условиями задачи.

Следовательно, оставшийся непоглощенным газ не может быть кислородом. При недостатке кислорода сгорание метана может приводить к образованию оксида углерода (II) и паров воды по уравнению:



Предположение о том, что оставшийся непоглощенным газ является CO (0,4 л CO образовались при реакции 0,4 л CH_4 и 0,6 л O_2 - сумма объемов совпадает с объемом смеси) также должно быть подтверждено термохимическим расчетом. Тепловой эффект реакции (2):

$$Q_2 = Q_{\text{обр. CO}} + 2Q_{\text{обр. H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр. CH}_4} = 110 + 2 \times 242 - 75 = 519 \text{ (кДж/моль).}$$

При сгорании 0,4 л метана должно было выделиться $Q = 519 \times 0,4 / 22,4 = 9,23$ (кДж), что также не согласуется с данными задачи.

Можно предположить, что кислорода в исходной смеси было недостаточно для полного сгорания метана и что непоглощенный раствором щелочи газ представляет собой смесь метана и CO, т.е. реакция одно-

временно протекала по уравнениям (1) и (2) и к тому же часть метана не сгорела.

Расчеты в данном случае удобнее провести не на 1 л, а на моль газовой смеси, пересчитав тепловой эффект сгорания 1 л на объем моля - 22,4 л $Q = 8,22 \times 22,4 = 184,2$ (кДж) на моль смеси. Составим систему алгебраических уравнений: пусть по уравнению (1) прореагировало x моль CH_4 с $2x$ моль O_2 и выделилось $803x$ кДж теплоты. По уравнению (2) прореагировало y моль CH_4 с $1,5y$ моль O_2 , выделив $519y$ кДж теплоты и образовав y моль CO . При этом a моль метана не вступило в реакцию. В смеси было b моль O_2 , которые прореагировали полностью ($b = 2x + 1,5y$). Для 1 моль газовой смеси получаем систему четырех уравнений с 4 неизвестными:

$x + y + a + b = 1$ - число моль всех газов в исходной смеси

$2x + 1,5y = b$ - количество кислорода, вступившего в реакцию.

$803x + 519y = 184,2$ - количество теплоты, выделившейся при р-циях.

$a + y = 0,4$ - число моль образовавшегося CO и непрореагировавшего метана (непоглощенный раствором щелочи газ).

Решение этой системы уравнений с исключением a, x, y дает $b = 0,5$, т.е. мольная (и объемная) доля CH_4 в смеси составляет 50%.

Для более строгого решения задачи следует оговорить, что рассматривается протекание реакций только по двум направлениям, что потерями тепла и наличием паров воды можно пренебречь, а также заменить нормальные условия на стандартные (или пересчитать тепловые на объемы при 25°C).

9-2-5. (Бондарь Д.А.)

1. По-видимому, при нагревании оксид А переходит в низшие оксиды:
 $\text{X}_2\text{O}_m \longrightarrow \text{X}_2\text{O}_n + (m-n)/2\text{O}_2$ и т.д.

Рассмотрим переход С в G:

$32 \times (m-n) / (2 \times (2x + 16m)) = 6,689 \times 10^{-2}$, где $x = \text{Mg}(X)$.

$x = 119,6 \times (m-n) - 8m$

Перебор дает два варианта;

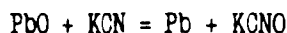
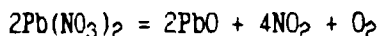
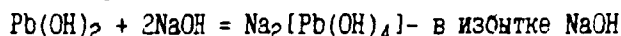
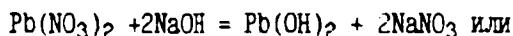
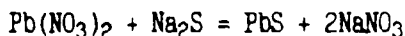
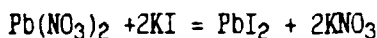
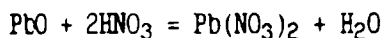
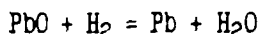
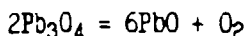
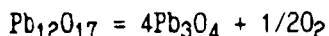
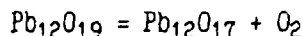
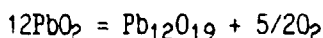
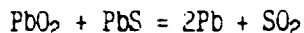
(m-n) m эл-т

1 4 Sr

2 4 Pb Подходит только свинец.

Тогда $X = \text{Pb}$.A - PbO_2 ; C - $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$; D - $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$; F - Pb_3O_4 ; G - PbO ;B - PbS ; L - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; Q - $\text{Pb}(\text{OH})_2$; Z - PbI_2 .

2.



$$3. \nu(\text{SO}_2) = -(0,1333 \times (760/291 - 2000/300)) / 8,314 = 0,065 \text{ (моль)}$$

$$m(\text{PbO}_2) = 0,065 \times 239,2 = 15,55 \text{ (г)}$$

4. Свинец окисляется кислородом воздуха, образуя оксидную пленку на поверхности. Так же взаимодействует с серой и кислородом. Практически нерастворим в концентрированных растворах серной и соляной кислот из-за образования на поверхности PbSO_4 и PbCl_2 . Растворяется в азотной и уксусной кислотах. Т.е. свинец проявляет свойства металла.

5. Минерал галенит (или свинцовый блеск).

9-2-6. (Бондарь Д.А., Жиров А.И.)

1. В таблице задания для соединения 4 приведена плотность газа ($t=0^\circ\text{C}$). $M_r(4) = 2,972 \times 22,4 = 66,57 \text{ (г/моль)}$.

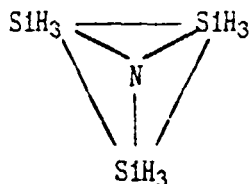
Тогда $A_r(X) = M_r \times \omega_X = 66,57 \times 0,4220 = 28,09$ (это значение соответствует

Si1). Аналогичный расчет для Y дает $Ar(Y)=35.45$ (что соответствует Cl). Остаток - 3,63, повидимому, приходится на 3 атома водорода. Т.о. соединение 4 - SiH_3Cl . Используя полученные результаты, можно определить состав соединений 1-6: 1- $SiCl_4$, 2- $SiHCl_3$, 3- SiH_2Cl_2 , 4- SiH_3Cl , 5- SiH_4 , 6- Si_2Cl_6 .

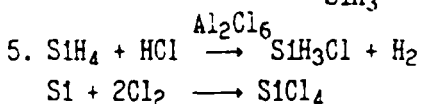
2. Оценку значений межмолекулярного взаимодействия (температуры кипения) можно сделать на основе зависимости температуры кипения от состава однотипных соединений SiH_xCl_{4-x} , где $x=0-4$. Экстраполяция линейной зависимости значений температур кипения ($x=0,1,2$) к $x=1$ дает $t_{\text{кип.}} SiH_3Cl \sim -30^\circ C$, интерполяция (среднеарифметическое) значений $x=0$ и $x=2$ дает $-52^\circ C$. Экспериментальное значение находится в пределах полученных границ. Аналогичным образом Д.И.Менделеев предсказывал свойства соединений еще не открытых в то время элементов. Соединения 1 и 5 (SiH_4 и $SiCl_4$) имеют тетраэдрическое строение, молекулы неполярны, дипольный момент равен нулю. Соединение 6 (Si_2Cl_6) имеет строение двух тетраэдров совмещенных по вершине (в направлении связи Si-Si), молекула неполярна, дипольный момент равен нулю.

3. Реагент	Продукт, содержащий Si
H_2O	$(SiH_3)_2O$
Na/Hg	SiH_4
NH_3	$(SiH_3)_3N$, $(SiH_3)_2NH$, SiH_3NH_2
$AgCN$	SiH_3CN
$NaMn(CO)_5$	$SiH_3Mn(CO)_5$

4. $(SiH_3)_3N$



Строение - треугольник из-за π - δ связывания Si-N.

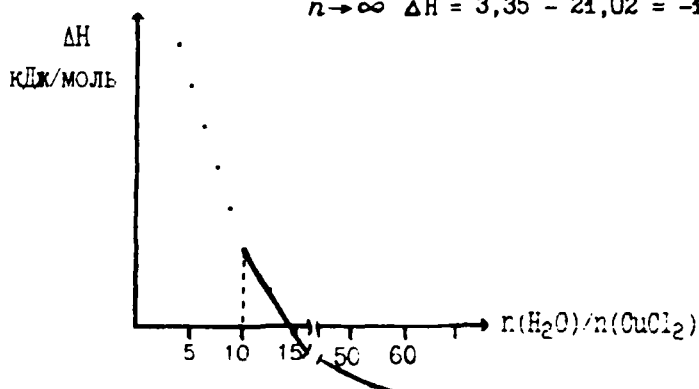


ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задачи, обязательные для решения

10-1-1. (Автор И.А.Леенсон)

График зависимости $\Delta H = f(n \text{ H}_2\text{O})/n(\text{CuCl}_2)$ представляет собой кривую с $\Delta H > 0$ при малых значениях n и $\Delta H < 0$ при - больших. Насыщенный раствор содержит приблизительно 1 моль CuCl_2 на 10 моль воды, поэтому при $n < 10$ график не имеет физического смысла. При n равном около 14 молей график пересекает ось абсцисс. Это связано с тем, что при $10 < n < 14$ процесс растворения эндотермический, так как в этом случае сумма теплот гидратации ионов меди и хлора по абсолютной величине меньше энергии кристаллической решетки. растворяющегося вещества (имеющейся воды достаточно для полного растворения вещества, но недостаточно для выделения полной теплоты гидратации). При $n > 14$ образуются более сформированные гидратные оболочки ионов и теплота их гидратации по абсолютной величине превышает энергию кристаллической решетки; суммарный эффект - экзотермическое растворение. При $n = 14$ обе величины компенсируют друг друга и процесс растворения в этом случае термонеutralный. При $n \rightarrow \infty \Delta H = 3,35 - 21,02 = -17,67 \text{ кДж/моль}$.



10-1-2. (Автор П.А.Оржековский)

Подсказкой являются уравнения 10 и 11. Очевидно газ Б - это кислород. При взаимодействии с нзм образуется вещество, дающее с водой перекись водорода. В уравнении 2 при реакции с водой продукта

окисления А образуется кислород. Это дает основание предположить, что В - пероксид. Реакция А и продуктов его окисления приводит к образованию вещества Г. В реакции 5 образуется газ Ж, который реагирует с кислородом и А, причем, продукт реакции Ж с А - И реагирует с водой с образованием Г и снова выделяется Ж. Все эти превращения позволяют предположить, что Ж - водород, а А - щелочной металл (см. коэффициенты в уравнениях). Образование перекиси в реакции (1) исключает из ряда литий. Надперекись же образуется в жестких условиях: А - натрий.

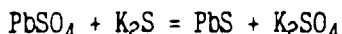
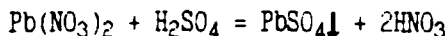
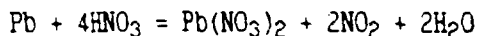
Таким образом, в условии зашифрованы следующие уравнения:

- 1) $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$; 2) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2$;
- 3) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O}$; 4) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$;
- 5) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$; 6) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$;
- 7) $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$; 8) $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{NaOH}$;
- 9) $2\text{NaOH} + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$; 10) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NaO}_2$;
- 11) $2\text{NaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$.

10-1-3. (Автор А.И.Курамшин)

1. Фильтрат имеет голубой цвет, что дает основание предположить о наличии в его составе нитрата меди. Это согласуется с цветом порошка. Золотистая окраска характерна для сплавов меди (халькопирит CuFeS_2 не удовлетворяет условию, например, по окраске раствора).

2. Осадок, полученный при действии избытка серной кислоты, может быть только сульфатом. Факт потемнения белого осадка после обработки его раствором сульфида калия свидетельствует о том, что он является сульфатом свинца. Таким образом, можно записать следующие уравнения реакции.

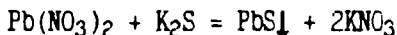
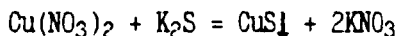
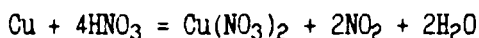


Количество вещества свинца будет равно:

$$n(\text{Pb}) = \frac{m(\text{PbSO}_4)}{M(\text{PbSO}_4)} = \frac{0,0440 \text{ г}}{303 \text{ г/моль}} = 1,452 \cdot 10^{-4} \text{ моль. что}$$

соответствует 0,0301 г свинца. Так как раствор разделили на две равные части, то общая масса свинца будет равна 0,0602 г. Это составляет 2,01% от массы исходного порошка.

3. Черный осадок, выпавший при приливании ко второй части фильтра избытка раствора сульфида калия - смесь сульфидов свинца и меди:



Масса, выпавшего в осадок сульфида свинца равна:

$$m(\text{PbS}) = 1,452 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 239 \text{ г/моль} = 0,0347 \text{ г.}$$

Масса сульфида меди будет равна 1,8063 г, что составляет 0,0188 моль. Из этого следует, что масса меди во всей навеске порошка сплава будет равна 2,4084 г.

$$W(\text{Cu}) = 80,3\%.$$

4. Масса третьего компонента сплава составит:

$$m = 3,0000 - 0,0602 - 1,8063 = 0,5314 \text{ г или } 17,7\% \text{ от всей массы навески.}$$

На растворение порошка было израсходовано $16,940 \text{ г} \cdot 0,62 / 63 \text{ г/моль} = 0,1694 \text{ моль}$ азотной кислоты.

В состав навески входит:

$$n(\text{Pb}) = 1,452 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 2,904 \cdot 10^{-4} \text{ моль;}$$

$$n(\text{Cu}) = 0,0188 \cdot 2 = 0,0376 \text{ моль.}$$

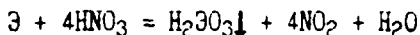
В соответствии с уравнениями реакций растворения в азотной кислоте меди и свинца оба металла реагируют с этой кислотой в мольном соотношении 1:4. Из этого следует, что азотной кислоты на их растворение было израсходовано :

$$n(\text{HNO}_3) = (2,904 \cdot 10^{-4} + 0,0376) \cdot 4 = 0,1516 \text{ моль, следовательно -}$$

но на растворение третьего компонента сплава израсходовано:

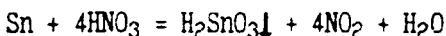
$$n(\text{HNO}_3) = 0,1694 - 0,1516 = 0,0178 \text{ моль.}$$

Осадок выпал из азотнокислого раствора; следовательно, он представляет собой нерастворимую в воде кислоту (сольную или кремневую). Олово и кремний реагируют с азотной кислотой по уравнению:



Из уравнения следует, что $M_3 = 0.5314 \text{ г} / 4.45 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 119 \text{ г/моль}$; Э = Sn

Растворение олова в азотной кислоте протекает по уравнению:



Образующийся при растворении металла белый осадок представляет собой, таким образом, метаоловянную кислоту.

Итак, исходное вещество было сплавом, содержащим:

Cu - 80.3%; Pb - 2.0%; Sn - 17.7%. Это одна из разновидностей бронзы.

10-1-4. (Автор Ворогушин)

1. Рассчитаем M(A).

Осмотическое давление равно $P = CRT$, где C - молярная концентрация вещества. Из этой формулы

$$C = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{202,6 \text{ кПа}}{8,314 \cdot 298} = 0,082 \text{ моль/л.}$$

Из этого следует, что молярная масса A будет равна:

$$M(A) = 12,02 \text{ г} / 0,082 \text{ моль} = 147 \text{ г/моль.}$$

2. Выведем формулу A.

Очевидно, B - N₂, а B - CO₂. Так как углекислого газа образовалось в 16 раз больше, то соотношение C:N в молекуле A = 8:1.

Формула A должна выглядеть так: (C₈NH_kO_z)_n. При n = 2 относительная молекулярная масса C₁₆N₂ превышает 147, поэтому формула A C₈NH_kO_z. Из формулы следует уравнение: 110 + k + 16z = 147;

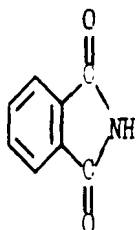
$$k + 16z = 37.$$

При: $z=0$; $k = 37$ - такого соединения быть не может.

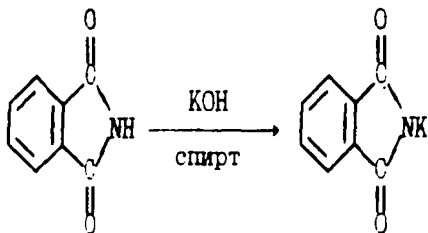
$z=1$; $k = 21$ - такого соединения быть не может.

при $z=2$; $k = 5$ - формула вещества $C_9H_5O_2N$. Оно не обесцвечивает раствор перманганата калия и содержит ароматический цикл.

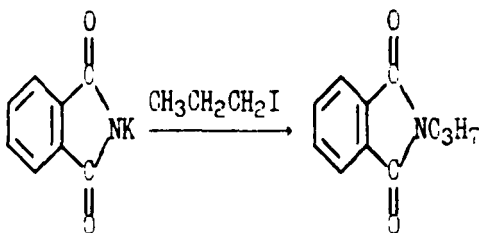
3. Это соединения не может быть монозамещенным производным бензола $C_6H_5(C_2O_2N)$. Для дизамещенного производного $C_6H_4(C_2O_2NH)$ можно предложить структуру фталимида



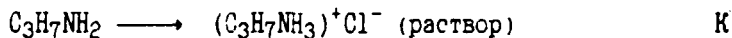
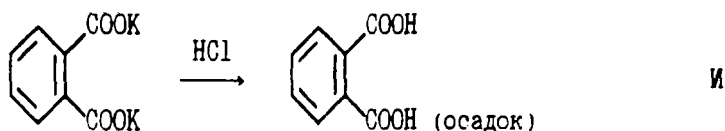
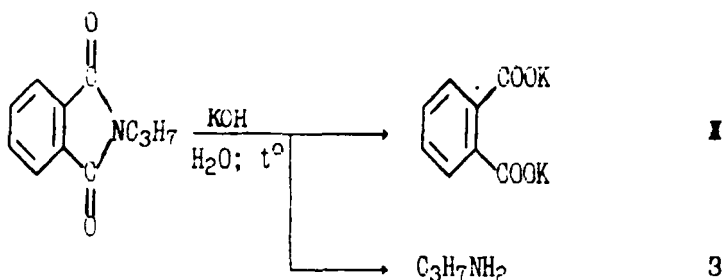
Это вещество действительно обладает свойствами, описанными в условии задачи:



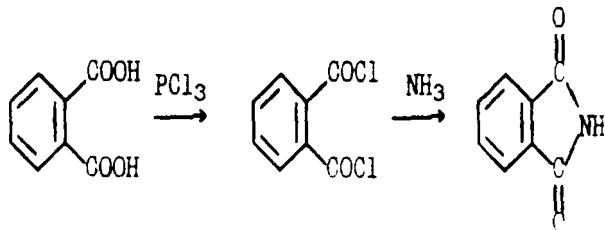
Д



Е

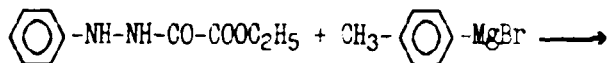
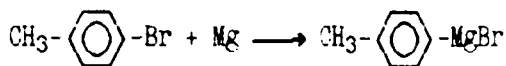
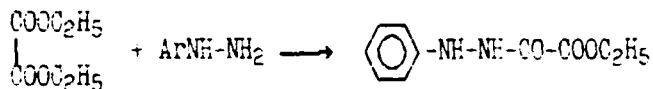


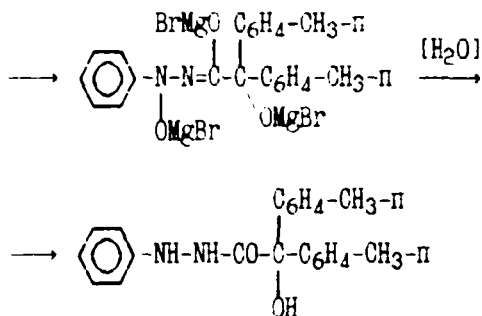
4. Вещество А можно получить из вещества И по следующей схеме:



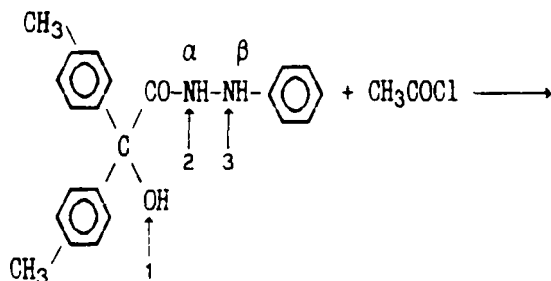
10-1-5. (Автор З.Д.Белых)

1. Для синтеза Фенилгидрида ди(п-толил)гликолевой кислоты необходимо провести следующие химические реакции:

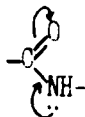




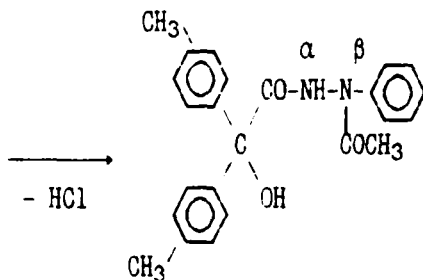
2. Возможны следующие направления атаки (показаны стрелками):



- 1) Гидроксигруппа - пространственно затруднена;
- 2) Водород у α -атома азота малоподвижен, так как его электронная пара делокализована p - π -сопряжением в амидной группе;



- 3) Реализуется атака только по β -атому азота:



Решение задач, данных по выбору

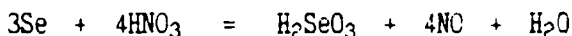
10-2-1. (Авторы: А.В.Краснянский и В.В.Сорокин)

1. Спутником Земли является Луна; по аналогии, спутником теллура является селен (selenium по-гречески - луна). Этот вывод согласуется с изотопным составом элемента. Относительная атомная масса наиболее распространенного изотопа - 80, а следующего по распространенности - 78. Мольная доля остальных изотопов существенно меньше, чем у упомянутых. Из этого можно сделать вывод, что относительная атомная масса смеси природных изотопов будет примерно равна 79.

2. Имеется закономерность, в соответствии с которой изотопов с четным числом нейтронов значительно больше, чем - с нечетным.

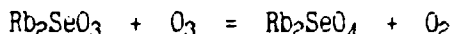
3. Очевидно, С представляет собой анион. Суммарный заряд электронов больше суммарного заряда протонов. Если вспомнить, что заряд электрона приблизительно равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, то, проведя несложные расчеты, можно сделать вывод, что в С разница между числом электронов и протонов составляет $68 - 67 = 1$. Значит С - однозарядный анион. К этому же выводу можно прийти, если проанализировать цепь химических превращений и суть ядерной реакции, описанных в условии задачи.

4. При растворении селена в азотной кислоте получается селенистая кислота (в отличие от серной). Да зачем тогда нужно было проводить озонирование раствора?

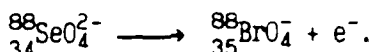
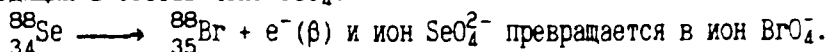


После реакции с гидроксидом рубидия образовался селенит рубидия: $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{RbOH} = \text{Rb}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

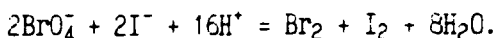
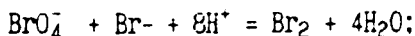
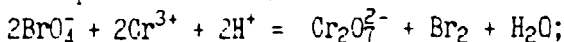
Продуктом реакции с озоном является селенат рубидия:



Таким образом, бета-распаду подвергается изотоп селена, входящий в состав иона SeO_4^{2-} .



5. Бромат-ион обладает сильными окислительными свойствами.



10-2-2. (Автор А.И.Курамшин)

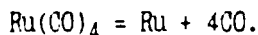
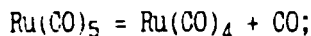
1. При дегидратации муравьиной кислоты сильным водоотнимающим реагентом (H_2SO_4 ; P_2O_5) образуется оксид углерода(II):



2. Поэтому можно предположить, что в качестве продукта реакции между А и оксидом углерода получается какой-либо карбонил. Попробуем определить его формулу. Допустим Г - чистый карбонил, то-есть весь кислород, входящий в его состав, находится в карбонильных лигандах. Формулу такого соединения можно представить так: $\text{Э}_x(\text{CO})_y$. Данные о составе говорят, что в 100 г Г содержится 33,18 г кислорода. Это соответствует 2,07 моль СО. Тогда $m(\text{CO})$ составит 58,06 г, а $m(\text{Э}) = 100 - 58,06 = 41,94$ г.

Предположим, что формула карбонила - $\text{Э}(\text{CO})_n$; тогда на 1 моль СО будет приходится 20,23 г комплексообразователя. Только при $n=5$ получаем $M_3 = 101,3$ г/моль. Итак, неизвестный элемент - рутений, а его карбонил имеет формулу $\text{Ru}(\text{CO})_5$. Для других карбонилов $\text{Э}_2(\text{CO})_n$ или $\text{Э}_x(\text{CO})_y$ найти значение n , x , y в M_3 не удастся.

Продукт разложения Д - простое вещество; это означает, что Д - это тоже карбонил (он получается при разложении Г). На основании расчетов (аналогичным приведенным выше) можно сделать вывод, что формула Д - $\text{Ru}(\text{CO})_4$. Итак, описанные превращения протекают по уравнениям:

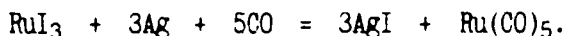


3. Выведем формулу исходного соединения А. Допустим, что это галогенид рутения $\text{Ru}(\text{Hal})_x$. Тогда справедливо выражение:

$$\frac{20,98 \text{ г}}{101 \text{ г/моль}} = \frac{79,02 \text{ г}}{M(\text{Hal}) \cdot x} . \text{ Тогда } A_r(\text{Hal}) = 381,7/x .$$

Из всех возможных вариантов реально лишь $x = 3$. Итак, $\text{Hal} - \text{I}$. $A - \text{RuI}_3$.

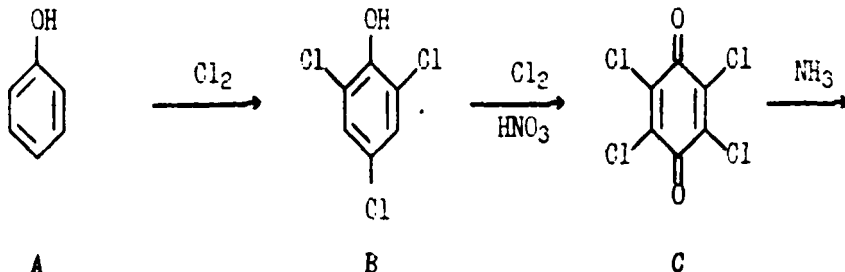
В таком случае В - это металл, не образующий карбонилы, но необходимый для связывания иода, например, Cu или Ag . Более определенные выводы на основании условия задачи сделать нельзя. Реакция получения пентакарбонила рутения может протекать по следующему уравнению:

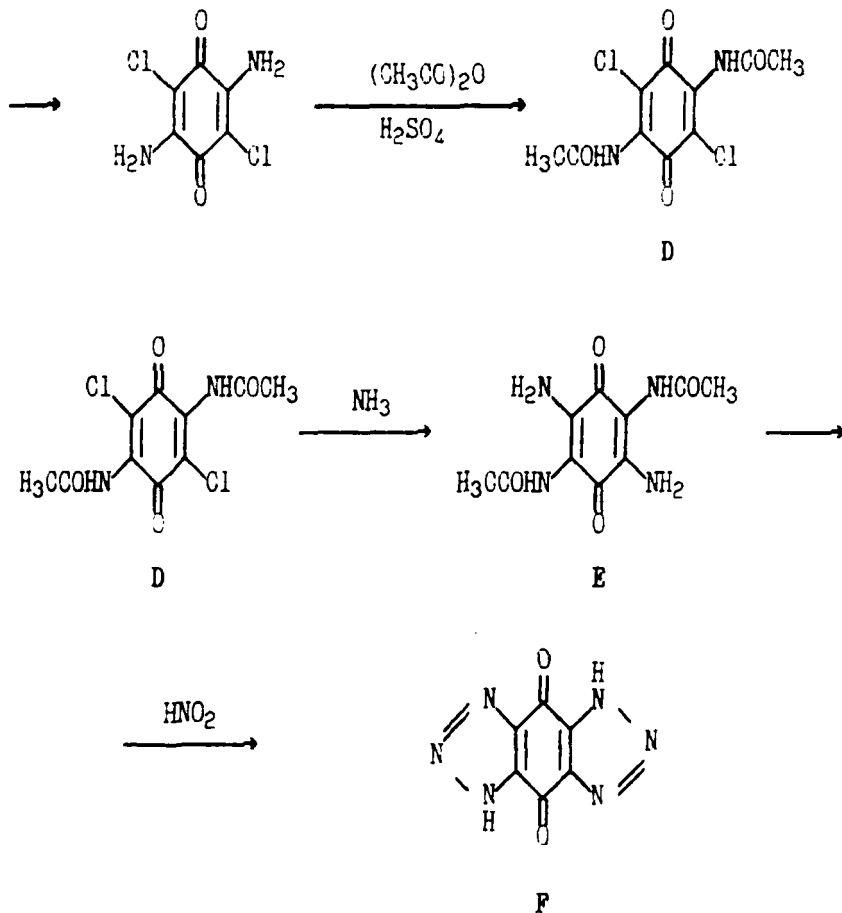


4. Изменение окраски в результате реакции $\Gamma \longrightarrow \text{Д}$ нельзя объяснить только тем, что молекула Γ теряет один лиганд. Можно предположить, что эта потеря приводит к олигомеризации и образованию карбонильных кластеров состава $\text{Ru}_n(\text{CO})_{4n}$. Это предположение согласуется с условием задачи (Γ - жидкость; Д - твердое кристаллическое вещество). Замена в лигандном окружении сильнополярного лиганда CO на рутений изменит энергию перехода между основным и возбужденным состоянием электронов в комплексе, что является причиной появления у вещества Д оранжевого цвета. Для рутения характерен трехъядерный карбонил $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

10-2-3. (Автор А.И.Курамшин)

1. Цепочку превращений, данную в условии можно расшифровать следующим образом:





(Синтез С можно осуществить на базе анилина, но указано, что вещества А - С не содержат азота)

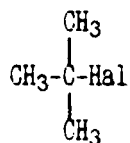
2. Рассмотрим подробнее соединения В и С. Оба соединения в масс-спектре будут давать несколько пиков, отвечающих сигналам от молекулярного иона, так как в их состав входит по несколько атомов хлора, который, как известно существует в природе в виде двух изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl , встречающихся в сравнимых соотношениях (изотопный состав водорода, углерода, кислорода и азота можно не

Олимпиада-95, Химия - 26 - Решение задач по выбору, 10-ый класс рассматривать).

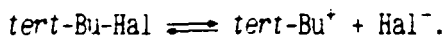
Молекулярная масса соединений с формулой $C_6H_5OCl_3$ составляет $91 + 3A_r(Cl)$. В зависимости от наличия в составе молекулы того или иного изотопа (^{35}Cl и ^{37}Cl) $3A_r(Cl)$ составит $35 + 35 + 35$ или $35 + 35 + 37$ и т.д. - 4 комбинации. Таким образом соединение В должно давать четыре пика молекулярного иона, а соединения С - пять пиков. Относительная интенсивность пиков определяется соотношением изотопов хлора в природе.

10-2-4. (Автор А.И.Курамшин)

1. Реакция соединения А свидетельствует о замене галогена, входящего в его состав, на иод (бромид и хлорид натрия малорастворимы в ацетоне, и этим можно объяснить выпадение осадка). Вещество А имеет в спектре ПМР только один сигнал, что говорит о высокой степени симметрии его молекулы. Простейший вариант - трет.бутилгалогенид:



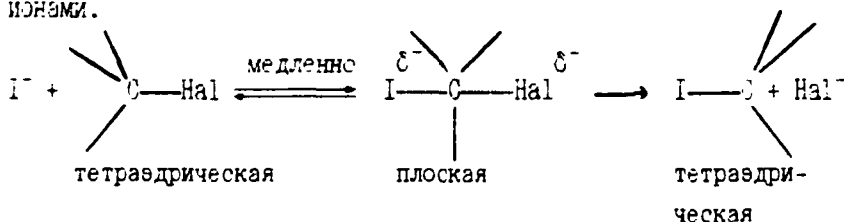
Это предположение согласуется с тем, что скорость реакции А не зависит от концентрации в растворе иодида натрия. Реакция с участием трет.бутилгалогенида будет протекать по механизму SN_1 . Иодид натрия не участвует в лимитирующей стадии, которая представляет собой диссоциацию алкилгалогенида:



Следующая стадия - между карбокатионом и иодидом протекает существенно быстрее.

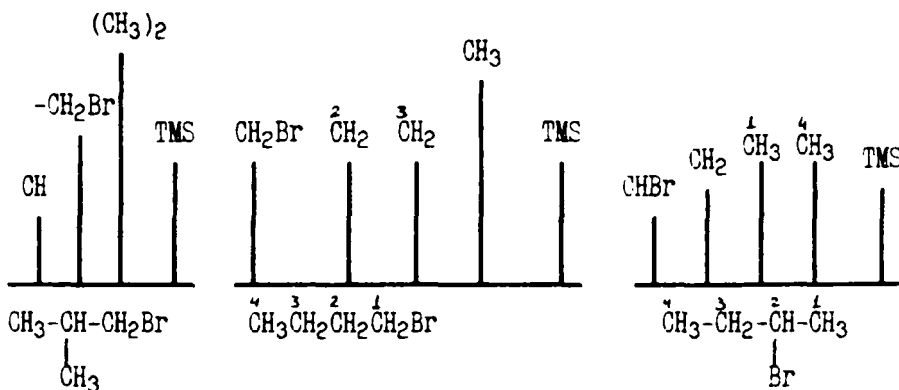
2. Изомером В должен быть вторичный или первичный алкилгалогенид с формулой C_4H_9Cl или C_4H_9Br . По условию задачи скорость этой реакции по атакующему иону имеет первый порядок. Это соответствует

реакции, идущей по механизму SN_2 , который предполагает образование промежуточного соединения между субстратом, атакующим и уходящим ионами.



Вторичные и, особенно, первичные алкилгалогениды преимущественно вступают в реакции SN_2 .

3. Веществом Б могут быть три изомерных с первичным и вторичным атомами углерода. Спектры ПМР этих соединений упрощенно выглядят следующим образом:



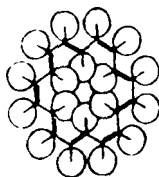
Высота пиков соответствует числу атомов водорода разных типов. Чем ближе к группе с большей ЭО располагается атом водорода, тем больше его химический сдвиг.

10-2-5 (Автор М.Д.Решетова)

Исходя из процентного содержания углерода, можно рассчитать, что в молекуле вещества соотношение углерода и водорода равно 1:1 и простейшая формула вещества CH , т.е. вещество имеет формулу C_xH_x .

Вещество А вступает в реакции нитрования в условиях электрофильного ароматического замещения, причем в очень мягких условиях, т.е. оно является ароматическим углеводородом. Ароматические углеводороды, согласно правилу Хюккеля, должны быть циклическими, ненасыщенными, полностью сопряженными, плоскими системами с $(4n+2)\pi$ электронами. Поскольку для ароматических полициклов соотношение углерода и водорода не равно 1:1, углеводород А должен быть моноциклическим. В молекуле вещества А имеются 2 типа протонов, которые при высокой температуре становятся равноценными, т.е. молекула углеводорода изменяет геометрию в зависимости от температуры. Поскольку в замороженной конформации ароматического углеводорода имеются только два типа протонов, то они могут быть в *цис*- и *транс*-положениях.

Ароматические моноциклические углеводороды относятся к классу аннуленов или $[n]$ аннуленов, где n - количество атомов углерода в цикле. Углеводород с $n=1$ называется $[6]$ аннулен, который имеет также тривиальное название бензол. В последнем все протоны эквивалентны и в спектре ПМР он имеет один сигнал. При $n=2$ имеем $[10]$ аннулен или циклодекапентаен. Однако этот углеводород не может быть ароматическим, т.к. его конформация "все-*цис*-связи" из-за сильного напряжения углов у атомов углерода чрезвычайно нестабильна, а конформация с двумя *транс*-связями (по типу нафталина) из-за отталкивания внутренних атомов водорода будет выведена из плоскости. При $n=3$ имеем $[14]$ аннулен, или циклотетрадекагексаен. Конформация этой молекулы с ненапряженными углами у атомов углерода в sp^2 -конфигурации (*цис*, *транс*) не может быть ароматической, т.к. из-за перекрывания орбиталей трех внутренних атомов водорода молекула не будет плоской. Кроме того в этой конформации соотношение интенсивностей двух типов протонов составляет 2:5. При $n=4$ имеем $[18]$ аннулен. Как видно из рисунка, для конформации *цис*, *транс*, *транс*-отталкивание между внутренними атомами водорода минимально, а соотношение интенсивностей внутренних и внешних протонов составляет 1:2. Поэтому углеводород А является $[18]$ аннуленом.



[18] Annulene
(Huckel.)

Предложенная для углеводорода А конформация отвечает экспериментальному спектру ПМР. Вещество имеет два типа протонов. Двенадцать находятся с внешней стороны кольца и сильно сдвинуты в область слабых полей (8,9 м.д.) из-за дезэкранирования кольцевыми π -электронными токами ароматической системы. Шесть внутренних протонов находятся в области отрицательных полей из-за сильного экранирования. При нагревании происходит обмен внутренних и внешних протонов, при этом их сигналы сначала уширяются до тех пор, пока при 40°C они не сольются с фоном, а при более высоких температурах обмен становится столь быстрым, что в спектре наблюдается только один усредненный сигнал.

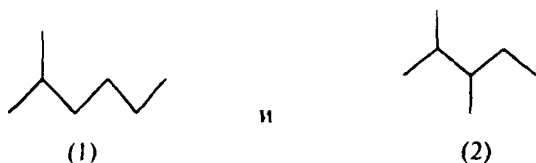
Схема синтеза А:

Вещество D - гекса-1,5-диин $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ при обработке ацетатом меди в пиридине при 55°C образует смесь циклических продуктов, среди которых имеется пример циклооктадека-1,3,7,9,13,15-гексаин (вещество С), который под действием сильного основания трет.бутилата калия в результате прототропной перегруппировки превращается в тридегидро[18]аннулен - полностью сопряженный макроцикл, содержащий три тройные связи (вещество В). Последний в результате частичного гидрирования при атмосферном давлении образует [18]аннулен (выход на последней стадии 30%).

Одиннадцатый класс

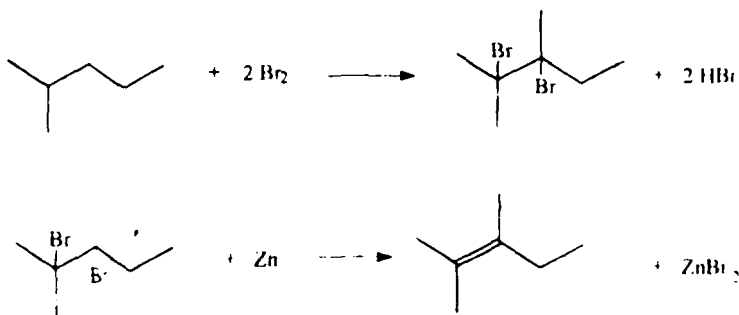
Задачи, обязательные для решения:

11-1-1. Расчет показывает, что 17.5 г бромида цинка соответствуют 0.0777 моля дибромалкана с молярной массой 258. Соответствующий алкан имеет молярную массу 100 и, следовательно, имеет формулу C_7H_{16} . Пусть в интересующем нас изомере гептана x неэквивалентных атомов углерода. Тогда возможно существование $x!/(x-2)!2!$ изомерных дибромидов с атомами галогена при неэквивалентных углеродных атомах (число сочетаний из x по 2). Приравнявая это выражение 15, получаем $x = 6$. Шесть типов неэквивалентных атомов углерода имеются лишь в двух изомерах гептана:



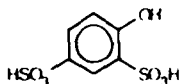
По условию подходит только (2), поскольку (2) содержит две третичных С-Н связи, наиболее активных при реакции с галогенами (особенно избирательно идет реакция с бромом). Это обстоятельство определяет максимальное накопление соответствующего дитретичного дибромидов. В случае (1) явного количественного преобладания одного из дибромидов над другими не будет.

Схемы реакций:

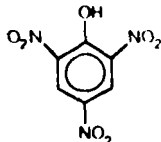


11-1-2. Вещество Б - глиоксаль. Тогда А - циклический симметричный углеводород, состоящий из 3 фрагментов $=C-C=$. Это бензол C_6H_6 .

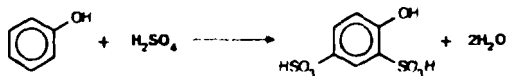
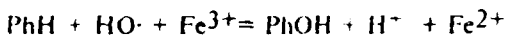
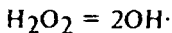
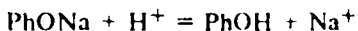
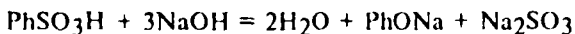
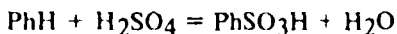
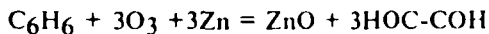
Тогда В - PhSO_3H , Г - PhOH , и при сульфировании I



При нитровании:



Реакции:



II-1-3. Смесь двух газов при 100°C - по-видимому, CO_2 и H_2O (А - органическое вещество)

Вода при охлаждении конденсируется. Отсюда система:

$$7.73 = nRT/P = \frac{[n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8.31 \cdot 373}{101}$$

$$1.74 = n_1RT_1/n_2RT_2 = \frac{[n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O})] \cdot 373}{n(\text{CO}_2) \cdot 297}$$

отсюда:

$$n(\text{CO}_2) = 0.182 \text{ (моль)}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.07 \text{ (моль)}$$

$$n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O}) = 26/10$$

Допустим, что А не содержит кислорода, тогда $A = C_{26}H_{20}$. 0.007 моль.

В - оксим. Его количество:

1. 0.007 моль ($RR_1C=CH_2$ образует RR_1NOH)

2. 0.014 моль ($RR_1C=CRR_1$ образует $2RR_1NOH$)

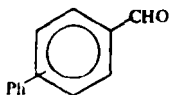
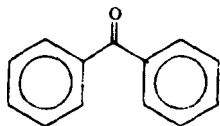
Если 1, то $M(B) = 394$, $M = 62$, но $M(NOH) > M(CH_2)$ на 17

Вариант 1 маловероятен.

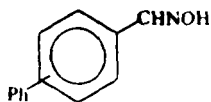
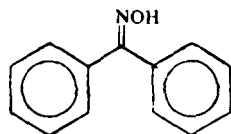
Если 2, то $M(B) = 197$, $M = 31$. Это соответствует $M(NOH)$

Удовлетворяют условию следующие соединения.

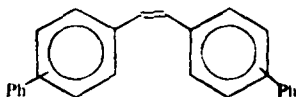
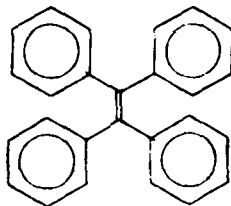
Варианты Б:



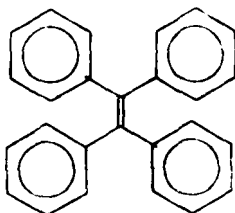
Варианты В:



Варианты А:

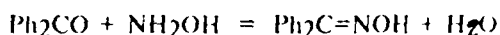
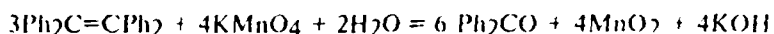
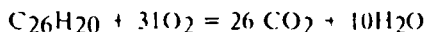


Но второе вещество из возможных А будет реагировать с бромом, тогда соединение А:

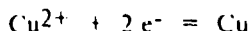


А не реагирует с бромом вследствие стерических затруднений

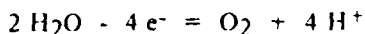
Реакции



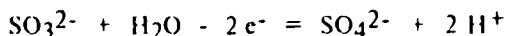
11-1-4 Схема электрохимических реакций на катоде такова



На аноде в случае солей многих неорганических кислородсодержащих кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) обычно окисляются молекулы воды с выделением кислорода:

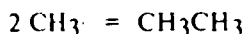


Если в составе аниона находится элемент не в высшей степени окисления, то возможно его окисление, например:

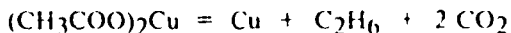


Эти два направления не соответствуют условиям задачи, поскольку выделяющийся на аноде газ частично поглощается раствором щелочи (кислотные свойства) и частично - бромной водой (свойства восстановителя).

Электролиз ацетатов происходит по схеме:



что соответствует суммарному уравнению для ацетата меди:



При этом образованию 1 моля меди отвечает образование 3 молей газовой смеси, в которой 2/3 приходится на диоксид углерода.

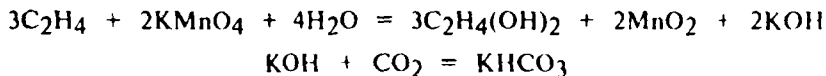
Согласно условию задачи, в ходе электролиза образовалось $1.28/64 = 0.02$ моля меди и $n=pV/RT = 1.57\ 745/(0.082 \cdot 293 \cdot 760) = 0.064$ моля газов, что не согласуется с количественным соотношением для ацетата меди(II). В этой газовой смеси содержится $0.064 \cdot 0.625 = 0.04$ моля CO_2 , что соответствует количеству выделившейся меди, и $0.064 - 0.04 =$

0.024 моля смеси предельных и непредельных углеводородов, о чем свидетельствует частичное поглощение компонентов смеси бромной водой. Количество непредельного соединения $0.064 \cdot 0.00625 = 0.004$ моля. Тогда алканов $0.024 - 0.004 = 0.02$ моля, что соответствует как количеству меди, так и количеству CO_2 .

По плотностям смесей газов определяем их среднюю молярную массу: $2 \cdot 24.15 = 48.3$ г/моль для смеси алканов и алкенов, $2 \cdot 23.4 = 46.8$ г/моль для смеси алканов. Единственный газообразный алкан с $M > 47$ - бутан, $M = 58$. Он мог образоваться из двух этильных радикалов, возникающих при электролизе соли пропионовой кислоты. Вместе с бутаном в смеси алканов может находиться этан, образующийся в ходе реакции $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$. Действительно, если анодный газ содержит x моль бутана, y моль этана, 0.004 моль этилена и 0.04 моль CO_2 , то $58x + 30y + 0.04 \cdot 44 = 0.06 \cdot 46.8$ и $58x + 30y + 0.004 \cdot 28 = 0.024 \cdot 48.3$. Отсюда $x = 0.016$ и $y = 0.004$, то есть количество этана эквивалентно количеству этилена.

Итак, исходная соль - пропионат меди(II), $\text{Cu}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_2$.

При взаимодействии анодной газовой смеси с KMnO_4 будут протекать реакции:



Всего поглотится 0.004 моль этилена и 0.0027 моль CO_2 . В результате объем газа уменьшится на $100\% \cdot 0.0067 / 0.064 = 10.5\%$.

11 класс. Решение задач по выбору.

11-2-1. Запишем отношение скоростей реакции при температурах T и $T+10$.

$$\gamma = v_{T+10}/v_T = e^{E/(R(T+10))} / e^{E/(RT)} = e^{(E/R)(1/T - 1/(T+10))}$$
 и выразим зависимость

энергии активации E от температуры T и температурного коэффициента γ .

После логарифмирования:

$$\ln \gamma = (E/R) \{ 1/T - 1/(T+10) \}$$

откуда $E = R \ln \gamma \cdot T(T+10)/10 = 0,83 \ln \gamma \cdot T(T+10)$. (Энергия активации, конечно, не является функцией температуры; эта зависимость нужна лишь

для построения соответствующего графика.) Итак, получаем уравнение

параболы, в котором физический смысл имеют только положительные значения.

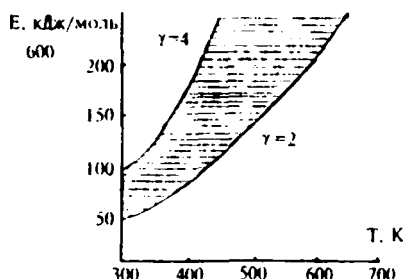
Соответствующая диаграмма ограничена двумя ветвями параболы:

при $\gamma = 2$ $E = 0,58T(T+10)$ и

при $\gamma = 4$ $E = 1,16T(T+10)$.

Те же формулы получаем и при использовании десятичных логарифмов.

Соответствующие графики приведены ниже. Заштрихованная область соответствует области выполнения правила Вант-Гоффа.

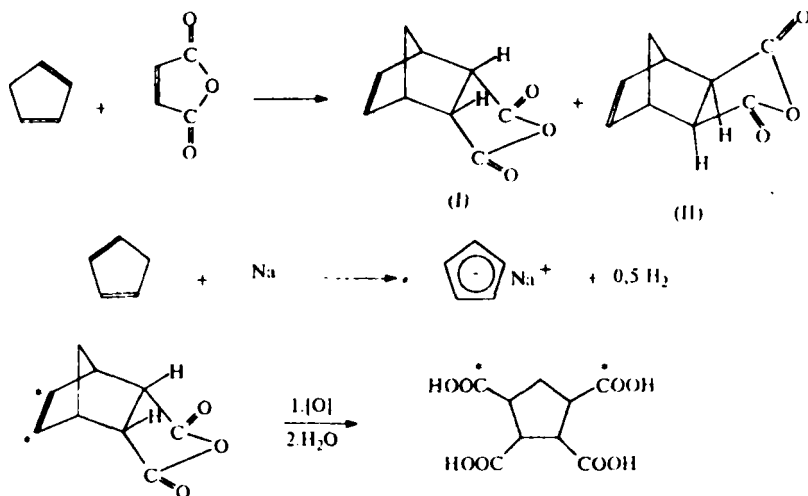


11-2-2. Так как из С в результате окисления получается пик. пентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота ($C_5H_8O_8$) и С является продуктом присоединения А к В, то соединение А является C_5 -углеводородом, у которого, исходя из условия, имеются две двойные связи (ре. кция с бромом). Реакция с натрием говорит о том, что вещество А является СН-кислотой. Из всего этого следует, что А - цикlopentadiен-1,3. Причина его высокой кислотности заключается в том, что в результате диссоциации образуется устойчивый карбанион с ароматической структурой, так как на циклически сопряженных р-орбиталях находится шесть электронов, что согласуется с правилом Хюккеля. Соединения В и С имеют только одну двойную $C=C$ -связь и являются либо кислотами, либо ангидридами кислот.

Состав соединения В говорит о том, что это малеиновый ангидрид. Соединение С имеет бикарбоксил с $C=C$ -связью, а он разрывает один из циклов с образованием двух карбоксильных групп, а второй цикл сохраняется.

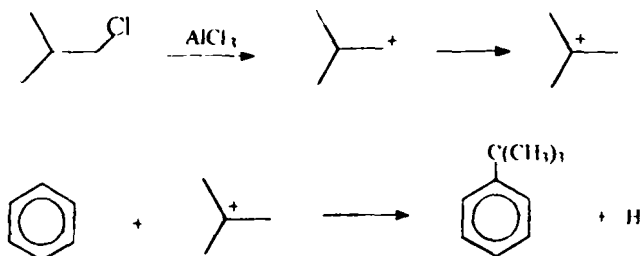
Малеиновый ангидрид реагирует с цикlopentadiеном по реакции Дильса-Альдера с образованием ангидрида *эндо-цис-5-норбориен-2,3-дикарбоновой* кислоты (эндиновый ангидрид) (I). Геометрическим изомером соединения С является ангидрид *экзо-5-норбориен-2,3-дикарбоновой* кислоты (II).

Соединение А не может быть терминальным алкином, так как такие алкены реагируют с малеиновым ангидридом в жестких условиях.



11-2-3.

1. Реакция бензола с галогенуглеводородом - это реакция Фриделя-Крафтса, то есть продукт реакции - алкил (алкенил, ...) бензол. Поскольку в его ПМР спектре лишь один сигнал, не ароматическая часть молекулы должна быть очень симметрична (CH_2 , CH_3 , $C(CH_3)_3$ и т.д.). В то же время, поскольку в спектре ПМР исходного галогенида 3 типа сигналов, его молекула имеет более низкую симметрию. Отмеченное несоответствие можно объяснить протекающей изомеризацией галогенида. Так, если продукт реакции - трет-бутилбензол, то исходным галогенидом X может быть изобутилгалогенид, например, $(CH_3)_2CHCH_2-Cl$.



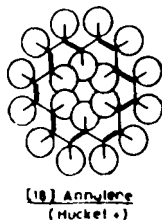
В наиболее сильных полях расположен сигнал шести протонов двух метилов изобутилгалогенида, он представляет собой дублет (две линии одинаковой интенсивности), в более слабых полях расположен сигнал одного протона метиновой группы CH , он представляет собой мультиплет (максимум - триплет гептетов), наконец, два протона метиленовой группы, если она связана с атомом фтора или хлора, резонируют в наиболее слабых полях в виде дублета.

11-2-4.

Исходя из процентного содержания углерода можно рассчитать, что в молекуле вещества соотношение углерода и водорода равно 1 и простейшая формула вещества CH , т.е. вещество имеет формулу C_xH_x . Вещество А вступает в реакцию нитрования в условиях электрофильного ароматического замещения, причем в очень мягких условиях, т.е. оно является ароматическим углеводородом. Ароматические углеводороды согласно правилу Хюккеля должны быть циклическими, ненасыщенными, полностью сопряженными, плоскими системами с $(4n+2)\pi$ -электронами. Поскольку для ароматических полициклов соотношение углерода и водорода не равно 1, углеводород А должен быть моноциклическим. В молекуле вещества А имеются 2 типа протонов, которые при высокой температуре становятся равноценными, т.е. молекула углеводорода изменяет геометрию в зависимости от температуры. Поскольку в замороженной конформации ароматического углеводорода имеются только два типа протонов, то они могут быть в *цис*- и *транс*-положениях.

Ароматические моноциклические углеводороды относятся к классу аннуленов или $[n]$ аннуленов, где n - количество атомов углерода в цикле. Углеводород с $n=1$ называется [6]аннулен, имеющий также тривиальное название бензол. В последнем все протоны эквивалентны и в спектре ПМР он имеет один сигнал. При $n=2$ имеем [10]аннулен, или циклодекапентаен. Однако этот углеводород не может быть ароматическим, т.к. его

конформация "все связи-*цис*" из-за сильного напряжения углов у атомов углерода чрезвычайно нестабильна, а конформация с двумя *транс*-связями (по типу нафталина) из-за отталкивания внутренних атомов водорода будет выведена из плоскости. При $n=3$ имеем [14]аннулен, или циклотетрадекагексен. Конформация этой молекулы с ненапряженными углами у атомов углерода в sp^2 -конфигурации (*цис, транс*) не может быть ароматической, т.к. из-за перекрывания орбиталей трех внутренних атомов водорода молекула не будет плоской. Кроме того, в этой конформации соотношение интенсивностей двух типов протонов составляет 2:5. При $n=4$ имеем [18]аннулен. Как видно из рисунка, для конформации *цис, транс, транс*- отталкивание между внутренними атомами водорода минимально, а соотношение интенсивностей внутренних и внешних протонов составляет 1:2. Поэтому углеводород А является [18]аннуленом.



Предложенная для углеводорода А конформация отвечает экспериментальному спектру ПМР. Вещество имеет два типа протонов. Двенадцать находятся с внешней стороны кольца и сильно сдвинуты в область слабых полей (8,9 м.д.) из-за дезэкранирования кольцевыми π -электронными токами ароматической системы. Шесть внутренних протонов находятся в области отрицательных полей из-за сильного экранирования. При нагревании происходит обмен внутренних и внешних протонов, при этом их сигналы сначала уширяются до тех пор, пока при 40 °С они не сольются с фоном, а при более высоких температурах обмен становится столь быстрым, что в спектре наблюдается только один усредненный сигнал.

Схема синтеза А:

Вещество D - гекса-1,5-диин $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ при обработке ацетатом меди в пиридине при 55° С образует смесь циклических продуктов.

среди которых имеется тример циклооктадека-1,3,7,9,13,15-гексани(вещество С), который под действием сильного основания - *трет*-бутилата калия в результате прототропной перегруппировки превращается в тридегидро[18]аннулен - полностью сопряженный макроцикл, содержащий три тройные связи (вещество В). Последний в результате частичного гидрирования при атмосферном давлении образует [18]аннулен (выход на последней стадии 30%).

11-2-5.

Фрагмент задачи	Вариант решения
1.1. "...названного в честь Луны"	Селен (элемент Х)
1.2. "Изотопный состав элемента следующий..."	Позволяет установить элемент по его отн. атомной массе, которую приблизительно можно рассчитать по формуле $A_r = \sum \gamma_i A_i$
Где γ_i - молярные доли изотопов с массовыми числами A_i , откуда $A_r = 79$ (точное значение - 78,96) Изотопов с четным числом нейтронов значительно больше, чем с нечетным.	
4.1. "Для опытов использовался препарат, обогащенный ^{82}X "	При облучении нейтронами образовался селен-83.
4.2. "Облученный препарат растворили в разб. азотной кислоте..."	$3\text{Se} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ Кислота А (Сравните $\text{S} + \text{HNO}_{3\text{конц}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)
4.3. "к полученному раствору добавили избыток гидроксида рубидия и пропустили озонированный кислород"	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{RbOH} \rightarrow \text{Rb}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Rb}_2\text{SeO}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{Rb}_2\text{SeO}_4 + \text{O}_2$ соль В
4.4. "при бета-распаде изотопа ^{83}X , входящего в состав..."	$^{83}_{34}\text{Se} \rightarrow ^{83}_{35}\text{Br} + \beta$ $^{83}_{34}\text{SeO}_4 \rightarrow ^{83}_{35}\text{BrO}_4 + \beta$
3.1. "Суммарный заряд всех ядер, входящих в состав..."	Заряд ядер +67, заряд электронов -67.
2.1. "Пространственное строение частицы С и ее зарядовое состояние идентично..."	$\text{Cl}_x\text{O}_y \Rightarrow x:y = \frac{0,37}{35,5} : \frac{0,643}{16}$ $\Rightarrow x:y=1:4 \Rightarrow \text{D}=\text{ClO}_4; \text{C}=\text{BrO}_4$

5.	<p>BrO_4 в зависимости от концентрации может окислять Br до Br_2, BrO_3; I_2 - до I^{7+} в виде, например, IO_4. Cr^{3+} окисляется до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, например, по уравнению:</p> $\text{Cr}^{3+} + \text{BrO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Br}_2,$ <p>при больших концентрациях окислителя - до надхромовых кислот, содержащих в своей структуре пероксидные цепочки.</p>
----	---

11-2-6.

1. А - хлорид, поскольку образуется при действии хлора на I.
2. Эквивалент X в хлориде А равен $35,5 \cdot 0,0921 / 0,9079 = 3,60$. Такой эквивалент имеет только БОР.
3. Схема расшифровывается следующим образом:
 $\text{A} = \text{BCl}_3$, $\text{B} = \text{BCl}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, $\text{C} = \text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{E} = \text{B}_2(\text{OH})_4$, $\text{F} = (\text{BO})_n$, $\text{G} = \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{H} = \text{B}_2\text{O}_2$, $\text{I} = \text{B}_2\text{Cl}_4$, $\text{J} = \text{B}_2\text{F}_4$, $\text{K} = \text{B}(\text{OH})_3$, $\text{L} = (\text{PCl}_4^+)_2(\text{B}_2\text{Cl}_6)^{2-}$, $\text{M} = \text{B}_4\text{Cl}_4$, $\text{N} = \text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{BCl}_2$.

11-2-7. Определим соль кальция, выпавшую на первой стадии:

$$M_{\text{экв}}(\text{X}) = \frac{20,04 \text{ г/моль} \cdot 48,67\%}{51,33\%} = 19,00 \text{ г/моль}$$

где X - кислотный остаток, и его эквивалентной массе 19,00 удовлетворяет только F^- (плохо - BO_3^{3-}).

Следовательно, исходная соль содержит в водном растворе фторид-ионы в количестве

$$n_{\text{F}} = \frac{0,724 \text{ г}}{78,08 \text{ г/моль}} = 9,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

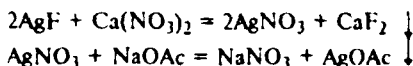
Аналогично определяется катион соли А:

$$m(\text{F}) \text{ (масса фторид-ионов в исходной соли)} = 0,362 \text{ г} \cdot 0,4867 = 0,176 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{F}) \text{ (массовая доля фтора в соли А)} = 0,176 / 1,176 = 0,1498.$$

$$M_{\text{экв}}(\text{K}) \text{ (экв. масса катиона)} = \frac{19 \text{ г/моль} \cdot 0,8502}{0,1498} = 107,84 \text{ г/моль (серебро).}$$

Таким образом, А - фторид серебра, соответственно, В - ацетат серебра.



Рассмотрим синтез.

После разложения вещества С твердый остаток содержит 0,028 г вещества, которое при сжигании образует газ Е. Таковым веществом может оказаться углерод, подходящий по всем описанным параметрам. Отсюда $E = CO_2$.

ν_C (количество углерода в твердом остатке) = $0,028 \text{ г} / 12,01 \text{ г/моль} = 2,33 \cdot 10^{-3}$ моль.

ν_{Ag} (количество серебра в твердом остатке) = $1,000 \text{ г} / 107,87 \text{ г/моль} = 9,27 \cdot 10^{-3}$ моль.

Следовательно, $\nu_C = 0,25 \nu_{Ag}$

Газ D сжигается также до CO_2 , т.е. представляет собой либо CO, либо другой оксид углерода, например, недооксид углерода (ангидрид малоновой кислоты) C_3O_2 . Но из условия объем после сжигания газа D в три раза больше исходного, соответственно, на 3C в молекуле D приходится $3CO_2$, т.е. D = C_3O_2 . Объем D, приведенный к нормальным условиям, 51,9 мл.

Количество $C_3O_2 = 2,32 \cdot 10^{-3}$ моль = $0,25 \nu_{Ag}$, соответственно, реакция.



Следовательно, формула С - Ag_2C_2O . Возможная структура - $Ag_2C \equiv C = O$.

