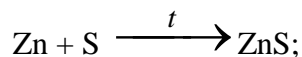


Уважаемые участники олимпиады!

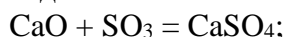
При составлении ответов использовались некоторые предложенные вами варианты решений.

1. Напишите указанное число уравнений реакций, с помощью которых можно получить соли путем взаимодействия:

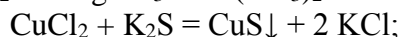
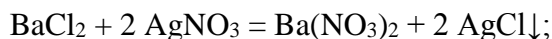
- двух простых веществ – **одна** реакция – взаимодействие металла с неметаллом:



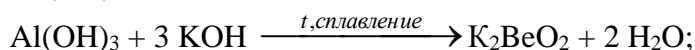
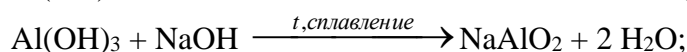
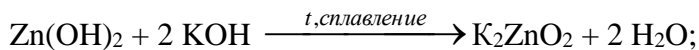
- двух оксидов – **одна** реакция – взаимодействие основного и кислотного оксидов:



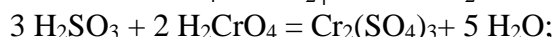
- двух солей – **две** реакции – протекающие необратимо в растворах реакции между солями (с образованием осадков):



- двух оснований – **три** реакции – с участием амфотерных оснований:



- двух кислот – **три** реакции – взаимодействие кислоты-восстановителя с кислотой-окислителем:



Интересные варианты: аминокислотная кислота плюс соляная (**Я. Муртазаева, Таджикистан**), гексахлорованная кислота плюс сероводородная кислота (**Э. Табачников, Москва**).

2. В таблице приведены значения энергий химических связей (E) в молекулах фтороводорода, галогенводородов, фтора и галогенов.

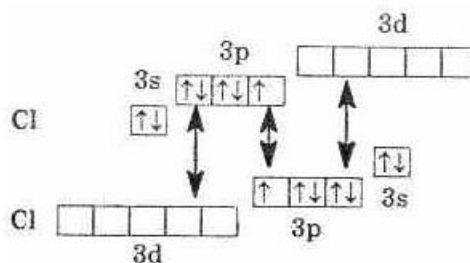
Вещество	HF	HCl	HBr	HI
E, кДж/моль	565	431	364	267
Вещество	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
E, кДж/моль	159	243	193	151

Объясните, почему энергия химической связи монотонно уменьшается при переходе от HF к HI, но немонотонно изменяется в ряду F₂ – Cl₂ – Br₂ – I₂.

Ответ. Энергия химической связи в молекулах фтороводорода и галогенводородов уменьшается монотонно с увеличением ее длины (чем больше длина связи в однопольных молекулах, тем меньше ее прочность).

Монотонность изменения энергии связи при переходе от фтора к хлору, а затем к бром и йоду нарушается. В отличие от фтора у хлора, брома и йода имеются свободные d-ячейки, на которые могут поступать электронные пары образующей химическую связь соседнего атома (донорно-акцепторная связь). В результате увеличивается энергия химической связи.

Иллюстрация Серика Абдрахманова (11 класс, лицей города Аксу Павлодарской области, Республика Казахстан, наука777@mai.ru):



У фтора нет свободных d-ячеек и донорно-акцепторная связь между атомами фтора не образуется.

3. Газообразная смесь водородных соединений двух элементов, трехвалентного и четырехвалентного, в которой массовая доля ЭН_4 составляет **55,2 %**. имеет плотность по водороду 21,75. Массовая доля водорода как элемента в смеси равных объемов этих газов составляет **6,36 %**. Определите формулы соединений.

Решение. Обозначим молярные массы соединений: $\text{ЭН}_4 - x$, $\text{ЭН}_3 - y$ г/моль. Молярная масса первой газовой смеси равна $21,75 \cdot 2 = 43,5$ г/моль смеси. Масса ЭН_4 в этой смеси составит $43,5 \cdot 0,552 = 24,0$ г. Масса ЭН_3 в этой смеси равна $43,5 - 24,0 = 19,5$ г.

Количество веществ ЭН_4 равно $24,0/x$; $\text{ЭН}_3 - 19,5/y$. При этом для одного моля первой смеси получаем уравнение

$$24,0/x + 19,5/y = 1 \text{ или } 24,0y + 19,5x = xy.$$

Смеси равных объемов газов в предположении, что она содержит 1 моль ЭН_4 и 1 моль ЭН_3 содержит $3+7=10$ г атомов водорода. Масса этой смеси равна $x+y$ граммов. Поскольку массовая доля водорода в этой смеси равна 6,36 % можно записать:

$$0,0636 = 10/(x+y), \text{ или } x+y = 157 \text{ г.}$$

Решаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} 24,0y + 19,5x &= xy \\ x + y &= 157 \end{aligned}$$

и находим $x=32$, а $y=78$. Находим атомные массы элементов $32-4=28$ – кремний, $78-3=75$ – мышьяк. **Ответ: SiH_4 и AsH_3 .**

4. При прокаливании на воздухе до постоянной массы **59,0** г кристаллогидрата нитрата металла, содержащего **37,5** мас. % кристаллизационной воды, получено **16,4** г оксида этого металла. Энтальпия (теплота) сгорания этого металла с получением названного оксида в два раза меньше энтальпии образования этого оксида, а на полное его восстановление до металла требуется в **3** раза большее количество вещества оксида углерода (II). Определите массы веществ, которые образуются при прокаливании с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры той же навески кристаллогидрата в герметичном сосуде, наполненном аргоном.

Решение.

Масса содержащейся в кристаллогидрате соли равна $59,0(1-0,375) = 36,875$ г. Поскольку на восстановление оксида требуется в 3 раза больше CO , металл трехвалентный.

Уравнение реакции термического разложения трехвалентного металла:



На основе массы соли и оксида с учетом этого уравнения реакции получается атомная масса металла, равная 105,6 г/моль. Такого металла нет. Значит, взят нитрат не трехвалентного металла.

Разложение нитрата двухвалентного металла описывается уравнением:

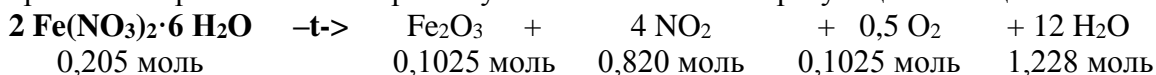


Обозначая через X атомную массу металла составляем пропорцию:

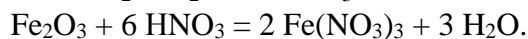
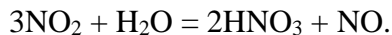
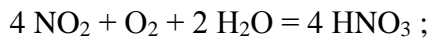
$$\begin{aligned} 36,9 \text{ г нитрата} &\text{ дают } 16,4 \text{ г оксида;} \\ (2X+248) \text{ г нитрата} &\text{ дадут } (2X+48) \text{ г оксида.} \end{aligned}$$

Решаем и находим $X=56$ г/моль. Металл – железо. Количество вещества соли в 36,875 г равно $36,875:180=0,205$ моль. Воды – $(59,0-36,9):18=1,228$ моль. Число моль воды на моль соли равно $1,228:0,205=6$. Искомый нитрат **$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$** .

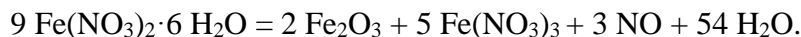
Термическое разложение нитрата с учетом количества образующихся веществ:



При термическом разложении в герметичном сосуде и последующем охлаждении протекает реакция образования азотной кислоты:



Для определения продуктов, протекающей в замкнутом объеме в атмосфере аргона термического разложения кристаллогидрата нитрата железа (II) напишем суммарное уравнение всех реакций в сосуде с аргоном:



В результате разложения 0,205 моль кристаллогидрата образуются:

- 1,228 моль воды или $1,228 \cdot 18 = 22,12 \text{ г}$;
- 0,0455 моль оксида железа (III) или $0,0445 \cdot 160 = 7,28 \text{ г}$;
- 0,114 моль нитрата железа (III) или $0,114 \cdot 242 = 27,59 \text{ г}$;
- 0,0683 моль оксида азота (II) или $0,068 \cdot 30 = 2,05 \text{ г}$.

Нитрат железа может частично растворяться в воде. А может и образовывать кристаллогидрат, содержащий 9 молекул воды.

Расчеты Константина Захаревича (10 класс, Лицей БГУ, г. Минск, Республика Беларусь, gkozaxar@tut.by):

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ будет частично растворяться в образующейся воде. Из условия мы знаем, что смесь медленно охлаждали до комнатной температуры (293,15 К), при которой растворимость $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ составляет 82,5 г/100 г H_2O , что соответствует массовой доле 45,2 %. В нашем случае его массовая доля будет составлять:

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) / (m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) + m(\text{H}_2\text{O})) = 27,54\text{г} / (27,54 + 22,125) = 0,5545 \text{ или } 55,45 \text{ \%}.$$

Поэтому из раствора будет выпадать кристаллогидрат состава $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Пусть $m_{\text{раствора}} = x \text{ г}$, а $m_{\text{кристаллогидрата}} = y \text{ г}$, тогда получаем систему уравнений:

$$242y/404 + 82,48x/182,48 = 27,54;$$

$$9y/404 + 100x/182,48 \cdot 18 = 22,125/18.$$

Отсюда находим: $m_{\text{кристаллогидрата}} = 34,6 \text{ г}$, $m_{\text{раствора}} = 15,03 \text{ г}$.

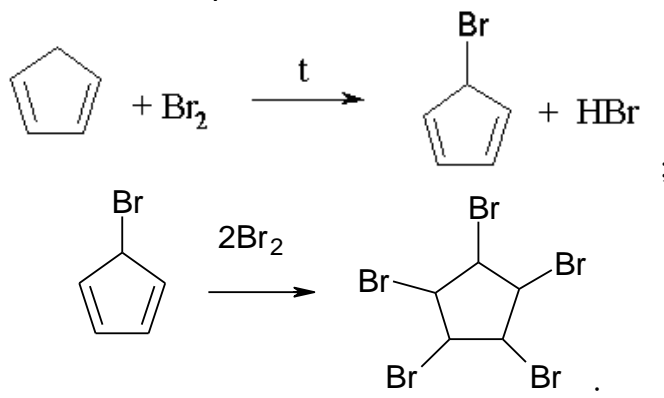
5. Определите строение углеводорода, если известно, что при бромировании он образует ряд галогенопроизводных с массовой долей брома $55,17 \% \leq \omega(\text{Br}) \leq 86,02 \%$, а при нагревании образует соединение, с такой же простейшей формулой. Приведите уравнения реакций, о которых говорится в задаче.

Решение Николая Артюшевского (11 класс Лицея БГУ, г. Минск, Республики Беларусь 3283893@bk.ru).

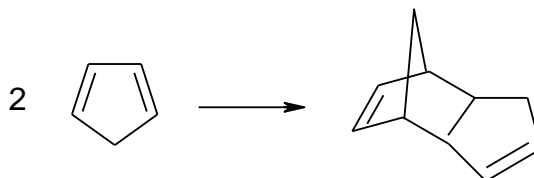
При минимальной массовой доле брома в молекуле содержится 1 атом брома. Тогда, если молярная масса радикала М, то $79,9 / (M + 79,9) = 0,5517$. $M = 65$, радикал C_5H_5 . Массовой доле брома **86,02%** отвечает формула $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_5$. Исходный углеводород – циклопентадиен.



При бромировании могут быть получены различные бромпроизводные, здесь приведены лишь некоторые из них. Уравнения возможных реакций



(При нагревании – реакция Дильса-Альдера)



6. Триглицерид массой **176,4** г гидролизовали и получили смесь сложных эфиров массой **84,3** г и смесь карбоновых кислот массой **98,4** г. Гидрирование полученной при гидролизе смеси кислот привело к увеличению их массы на **1,0163** %, а гидрирование исходного жира – на **0,907** %. Вычислите массу смеси карбоновых кислот, которые можно получить при полном гидролизе исходного образца жира, если известно, что в состав жира входят кислоты с одинаковым углеродным скелетом.

Решение Владислава Семёнова (10 класс, Лицей БГУ, г. Минск, Республика Беларусь, H2SO4_NaOH@mail.ru):

Масса воды, затраченной при гидролизе равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (84,6 + 98,4 - 176,4) \text{ г} = 6,3 \text{ г.}$$

Количество вещества воды $n(\text{H}_2\text{O}) = 6,3 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0,35 \text{ моль}$. Эта величина равна количеству вещества кислот.

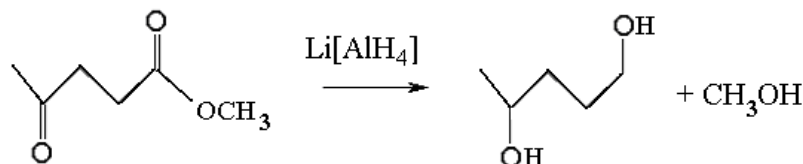
$$M(\text{кислот}) = 98,4 \text{ г} / 0,35 \text{ моль} = 281,14 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Далее: } \Delta m(\text{кислот}) = (98,4 \text{ г} \cdot 0,0110163) = 1 \text{ г. } \Delta m(\text{жира}) = 176,4 \text{ г} \cdot 0,00907 = 1,6 \text{ г.}$$

$$\text{Тогда } n(\text{кислот})_{\Sigma} = \frac{1,6 \text{ г} \cdot 0,35 \text{ моль}}{1 \text{ г}} = 0,56 \text{ моль}, \text{ а их масса } m = n \cdot M = 0,56 \cdot 281,14 = 157,44 \text{ г.}$$

7. В результате реакции восстановления был получен пентандиол-1,4. Определите какое органическое соединение было восстановлено, если массовая доля углерода в пентандиоле-1,4 в **1,04** раза выше, чем в исходном соединении. Предложите восстановитель и приведите уравнение реакции.

Решение. В задании нет опечатки. Действительно массовая доля углерода в пентандиоле-1,4 в **1,04** раза **выше**, чем в исходном соединении. Уравнение протекающей реакции:



Пентандиол-1,4 получают восстановлением кетоэфира. Отсюда и увеличение массовой доли углерода.

Массовая доля углерода в исходном соединении равна 0,5538, а в кетоэфире – 0,5769. Восстановителем в этой реакции является алюмогидрид лития

Решение Анны Луциковой (10 класс, Гимназия № 69 им. Чередова И.М., г. Омск, lychik0808@mail.ru)

Пентандиол-1,4: $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$. $M(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2) = 104 \text{ г/моль}$.

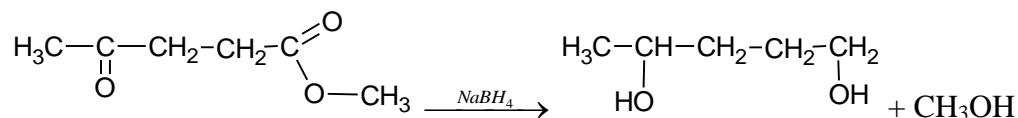
$$w(\text{C}) = 5 \cdot 12 \text{ г/моль} / (104 \text{ г/моль}) \cdot 100\% = 57,7\%; \quad w'(\text{C}) = 57,7\% / 1,04 = 55,5\%.$$

Обозначим число атомов углерода n . M исходного соединения = $12n / 0,555 = 21,62n$.

Составим таблицу зависимости молярной массы M от числа атомов углерода n :

n	M органического соединения (г/моль)
5	108
6	130 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$)
7	151

Учитывая, что при 6 атомах углерода подходит метиловый эфир 4-оксопентановой кислоты, то можно предположить, что именно это соединение было восстановлено, например, с помощью NaBH_4 :



8. Окисление продуктов дегидрогалогенирования 1 моль органического соединения состава $C_nH_{2n-1}Cl$ привело к образованию смеси карбоновых кислот А и В с массовой долей кислорода равной **39,09 %**. При обработке этой смеси избытком раствора карбоната натрия выделилось **20,72 г** газа (н.у.). Определите строение исходного соединения, если известно, что сложные эфиры полученных кислот в условиях конденсации Дикмана образуют преимущественно пятичленные циклы. Объясните направление реакции дегидрогалогенирования.

Решение Виталия Юрени (11 класс, Лицей Белорусского государственного университета, г. Минск, Республика Беларусь) (Kennie@tut.by)

В условии вкралась опечатка. Дан при н.у. объем (20,72 л) газа, а не его масса.

Согласно молекулярной формуле $C_nH_{2n-1}Cl$ исходное соединение может быть хлорциклоалканом.

При обработке карбоновых кислот избытком карбоната натрия на каждые 2 моль групп $COOH$ выделяется 1 моль CO_2 .

$\nu(CO_2) = 0,925$ моль, следовательно число моль карбоксильных групп, полученных при окислении смеси продуктов дегидрогалогенирования равно 1,85 моль.

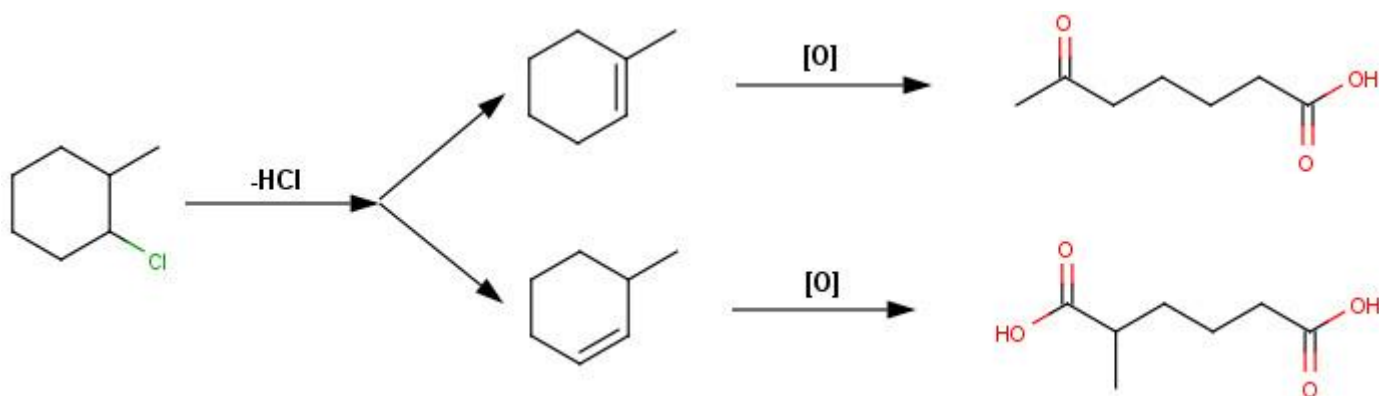
Отсюда можно сделать предположение, что возможно образование дикарбоновой кислоты и монокарбоновой кетокислоты, если окисляются циклоалкены в смеси.

Если x моль - дикарбоновая кислота, а y моль – монокарбоновая кислота, то составляем систему:

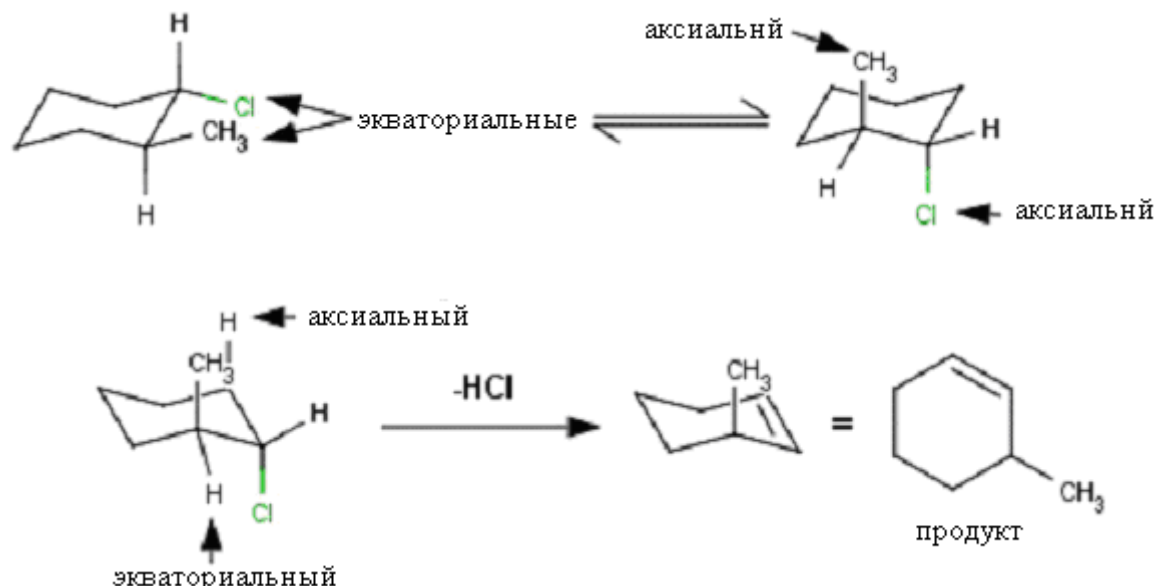
$$X+Y = 1, 2X+Y = 1,85. \text{ отсюда } X = 0,85 \text{ моль, а } Y = 0,15 \text{ моль.}$$

Учитывая, что молекулярная формула предельной дикарбоновой кислоты $C_nH_{2n-2}O_4$, а монокарбоновой кетокислоты – $C_nH_{2n-2}O_3$, то по массовой доле кислорода определяем число атомов углерода в исходном соединении и продуктах, оно равно 7.

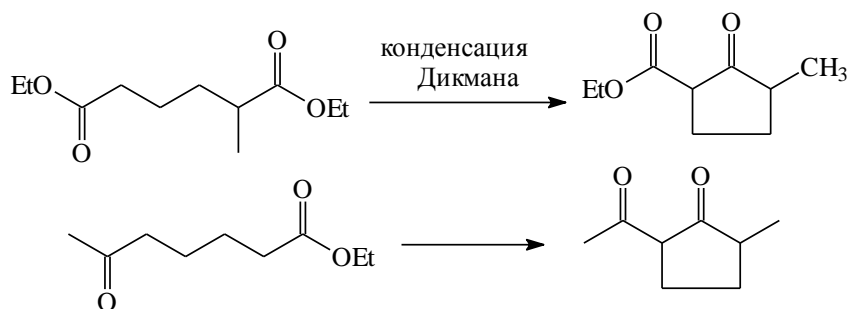
Исходным соединением может быть транс-1-метил-2-хлорциклогексан.



У транс-изомера есть 2 конформера, и в реакцию вступает (4) (тоже из-за атома хлора в аксиальном положении):



В данном случае отщепляется преимущественно аксиальный атом водорода, и получается 3-метилциклогексен-1 как основной продукт.



9. На одном из экзаменов для решения была предложена следующая задача.

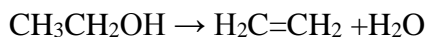
«Соединение **A** подвергли реакции дегидратации. Полученное вещество бромировали и получили соединение **C**. Соединение **C** гидролизovali, а полученное при этом соединение **D** дегидратировали. Продукт дегидратации **E** изомеризуется в соединение **Ж**. Продукт окисления **Ж** реагирует с соединением **A** с образованием сложного эфира с относительной плотностью по кислороду равной **1,375**. Определите строение всех упомянутых соединений и напишите уравнения всех перечисленных выше реакций».

Найдите **неточности** в описании химических процессов, о которых говорится в этой задаче.

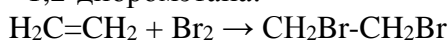
Решение Эдуарда Табачникова (11 класс, СУНЦ МГУ им. М.В. Ломоносова — школа им. А.Н. Колмогорова, г.Москва) (etab@list.ru).

Первая неточность – относительная плотность сложного эфира по кислороду. В действительности она в два раза больше (2,75). Поэтому сложным эфиром является этилацетат.

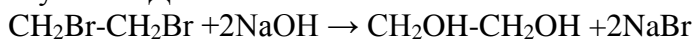
1) **A** — этанол; его дегидратация:



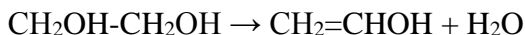
2) Этилен бромруется до **C** — 1,2-дибромэтана:



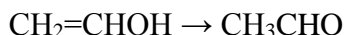
3) При гидролизе **C** получается **D** — этиленгликоль:



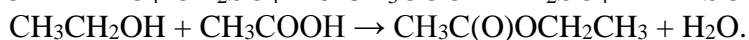
4) При дегидратации получается енол — **E**



5) Енол изомеризуется в **Ж** — этаналь:

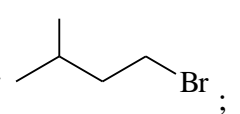
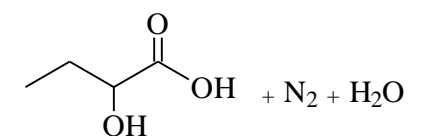
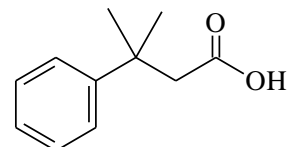
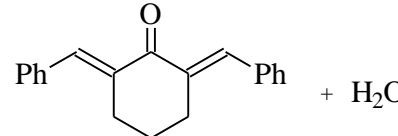


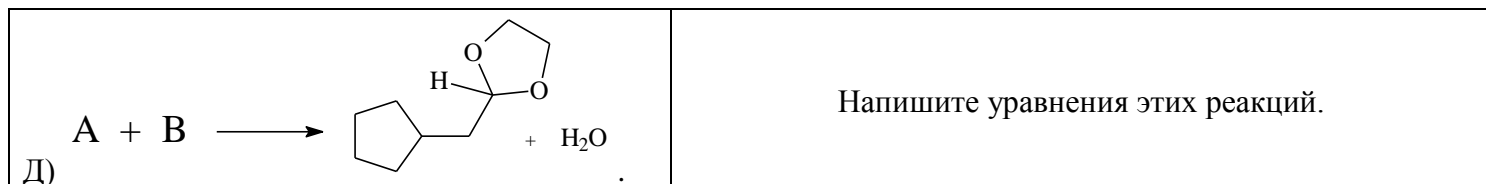
6) Затем происходят окисление этанала до уксусной кислоты и последующая реакция этерификации с этанолом:



Вторая неточность – дегидратация этиленгликоля приводит в основном к образованию 1,4-диоксана, енол образуется в ничтожных количествах.

10. Определите, какие **два вещества** вступили в химические реакции, если в результате их протекания получены следующие продукты (указаны без коэффициентов):

<p>A) $\text{A} + \text{B} \longrightarrow 2$  ;</p>	<p>B) $\text{A} + \text{B} \longrightarrow$  + $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;</p>
<p>B) $\text{A} + \text{B} \longrightarrow$  ;</p>	<p>Г) $\text{A} + \text{B} \longrightarrow$  + H_2O ;</p>



Ответ:

