

Поскольку в последние два дня Оргкомитетом было получено более 120 работ, результаты олимпиады будут объявлены после 10 декабря!

1. При прокаливании содержащего 18,25 мас.% натрия кристаллогидрата его масса уменьшилась в 2 раза. Определите формулу кристаллогидрата, если известно, что он содержит 12,70 мас.% серы.

Решение.

Воды в кристаллогидрате 50%. Кислорода в кристаллогидрате $100 - 18,25 - 12,7 - 50 = 19,05$
 $\text{Na}:\text{S}:\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 18,25/23:12,7:32:19,05/16:50/18 = 0,793:0,3969:1,19:2,78 = 2:1:3:7$.

Ответ: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

2. Определите, какие вещества и при каких условиях вступили в химические реакции, если в их результате получены следующие продукты (указаны без коэффициентов):

- а) ? $\rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- б) ? $\rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- в) ? $\rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
- г) ? $\rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- д) ? $\rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4$.

Ответ:

- а) $2 \text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \xrightarrow{t^\circ} 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- б) $2 (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \xrightarrow{t^\circ} 2 \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{Al} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + 4 \text{KOH} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
- г) $2 \text{Fe} + 6 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$;
- д) $4 \text{P} + 10 \text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ} 2 \text{P}_2\text{O}_5 + 5 \text{MnO}_2 + 5 \text{K}_2\text{MnO}_4$;

Возможны также и другие варианты получения указанных продуктов, в особенности для реакций (г) и (д). Однако для реакции (в) оценка снижалась, если в качестве ответа предлагались объединенные в одну две реакции: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$

3. 8,96 л (н.у.) углекислого газа растворили в 259 мл 9,915 мас.% раствора едкого кали (плотность 1,082 г/мл). Определите массовые доли веществ (в %) в полученном растворе. Как изменится состав раствора после его нагревания до полного удаления газообразных веществ?

Решение.

$n(\text{CO}_2) = 8,96 / 22,4 = 0,4$ моль. $m(\text{CO}_2) = 0,4 \cdot 44 = 17,6$ г. $m_{\text{р-р}}(\text{KOH}) = 259 \cdot 1,082 = 280,2$ г. $m(\text{KOH}) = 280,2 \cdot 0,09915 = 27,8$ г. $n(\text{KOH}) = 27,8 / 56 = 0,5$ моль. Образуется смесь солей: $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$;

$\text{KHCO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. $n(\text{KHCO}_3) = 0,4 - 0,1$ моль = 0,3 моль. $n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль.
 $m(\text{KHCO}_3) = 0,3 \cdot 100 = 30,0$ г. $m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 138 = 13,8$ г. $m_{\text{р-ра}} = 280,2 + 17,6 = 297,8$ г. $\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 13,8 / 297,8 = 0,046$ или 4,6%. $\omega(\text{KHCO}_3) = 30 / 297,8 = 0,1$ или 10%. $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 100\% - 10\% - 4,6\% = 85,4\%$

При нагревании раствора гидрокарбонат калия разлагается: $2\text{KHCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
0,3 моль KHCO_3 образуют 0,15 моль K_2CO_3 или $0,15 \cdot 138 = 20,7$ г. Улетает 0,15 моль CO_2 или $0,15 \cdot 44 = 6,6$ г.
 $m_{\text{конечн. р-ра}} = 297,8 - 6,6 = 291,2$ г. $m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 13,8 + 20,7 = 34,5$ г. $\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 34,5 / 291,2 = 0,118$ или 11,8%. $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 100\% - 11,8\% = 88,2\%$

4. Объясните, почему хлорная кислота является сильной кислотой, а хлорноватистая – слабой. В то же время в разбавленных растворах хлорноватистая кислота является сильным окислителем, а ион ClO_4^- не проявляет окислительных свойств.

Ответ.

Сопоставить силу двух кислородных кислот можно, используя «схему Косселя», согласно которой сила кислородных кислот увеличивается при возрастании положительного заряда иона и уменьшении его радиуса. Это приводит к уменьшению электростатического взаимодействия протона с кислородом и увеличению степени диссоциации кислоты в растворе. Поскольку радиус иона Cl^{+7} много меньше, чем иона Cl^+ , HClO_4 (сильная кислота) намного сильнее, чем HClO (слабая кислота). HClO существует только в разбавленных растворах и является сильным окислителем. В разбавленных растворах ион ClO_4^- хлорной кислоты не проявляет окислительных свойств,

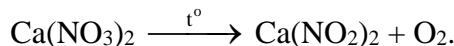
поскольку ион Cl^{+7} экранирован четырьмя отрицательно заряженными ионами кислорода, которые препятствуют доступу электронов восстановителя к хлору.

5. При длительном прокаливании в атмосфере азота кальция и его нитрата масса полученной смеси не изменилась. Определите массовую долю кальция в исходной смеси.

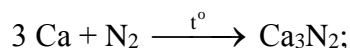
Решение.

Поскольку не указана температура, возможно **два варианта** протекания термического разложения нитрата кальция. Оценка **снижалась**, если в ответах был приведен только один вариант расчета.

1. При $t < 570^\circ\text{C}$ в результате термического разложения образуется нитрит кальция:



В атмосфере азота кальций образует нитрид:



Чтобы масса веществ не изменилась, масса выделившегося кислорода должна равняться массе присоединенного при образовании нитрида кальция азота. При разложении 1 моль нитрата кальция (164 г) образуется 1 моль кислорода (32 г). Следовательно, к кальцию должно присоединиться $32/28=1,143$ моль азота. Что эквивалентно $3 \cdot 1,143=3,429$ моль кальция или 137,16 г.

Массовая доля кальция в исходной смеси равна $137,16:(137,16+164)=137,16/301,16=0,4554$ или **46,54 %**.

2. При $t > 570^\circ\text{C}$ в результате термического разложения образуется оксид кальция:

Уравнение протекающих реакций:



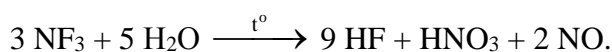
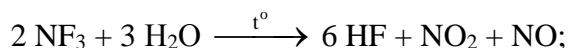
Чтобы масса смеси не изменилась, масса присоединенного к кальцию азота должна равняться массе газов $2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (молярная масса этой смеси равна 108 г/моль). При образовании 1 моль нитрида кальция к 3 моль Ca (120 г) присоединяется 1 моль азота (28 г). Тогда масса выделившихся при разложении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ газов также равна 28 г и должно разложиться $28/108=0,259$ моль нитрата кальция. В этой смеси должно быть 3 моль кальция (120 г) и $0,259 \cdot 164=42,48$ г его нитрата. Массовая доля кальция равна $120:(120+42,48)=120:162,48=0,7385$ или **73,85 %**.

6. Объясните, почему в результате гидролиза NCl_3 и NF_3 образуются различные соединения азота. Напишите уравнения реакций гидролиза этих соединений.

Ответ.

Степени окисления азота различны в этих соединениях. В соответствии с величинами электроотрицательностей в NCl_3 степень окисления азота равна -3 , а в NF_3 $+3$.

Гидролиз NF_3 протекает только при высокой температуре, поэтому азотистая кислота или оксид азота (III) не могут получиться. Они разлагаются с образованием NO_2 и NO или HNO_3 и NO :



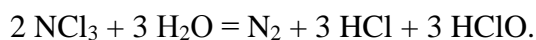
В результате гидролиза NCl_3 , который протекает при комнатной температуре, не может в водном растворе получиться аммиак (основание) и кислота (HClO). Они обязательно образуют соль (NH_4ClO):



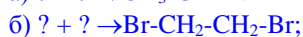
Поскольку HClO в растворе является сильным окислителем, то возможно протекание процесса окисления аммиака с образованием свободного азота:



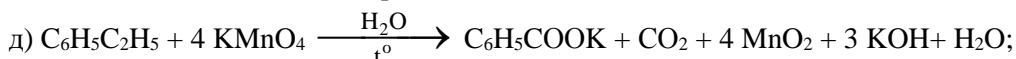
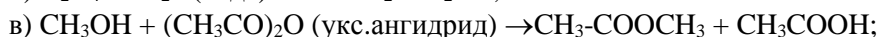
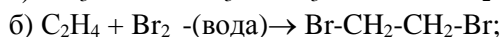
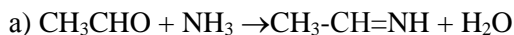
В итоге получаем:



7. Определите, какие **два вещества** и при каких условиях вступили в химические реакции, если в их результате получены следующие продукты (указаны без коэффициентов):



Ответ:

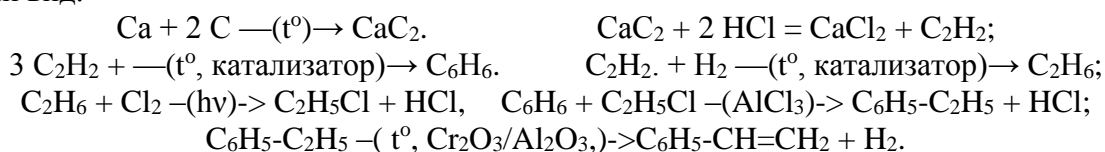


Возможны также и другие варианты получения указанных продуктов. Реакция (б) оказалась очень простой, поскольку в тексте составители допустили опечатку. На самом деле в качестве продукт должно было быть соединение $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$... Это задание мы оставим на Олимпиаду-2016.

8. Предложите наиболее оптимальный способ получения стирола, используя только неорганические реагенты. В Вашем распоряжении любые установки и катализаторы. Напишите уравнения всех химических реакций с указанием условий их проведения.

Ответ.

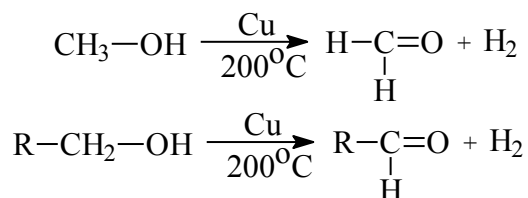
При нагревании кальция с углеродом получается карбид кальция, из которого действием HCl получается ацетилен. Тримеризацией ацетилена синтезируется бензол, гидрированием C_2H_2 – этан. Хлорированием этана хлористый этил, который используется для синтеза этилбензола. Дегидрированием последнего синтезируется стирол. Уравнения вышеописанных реакций имеют следующий вид.



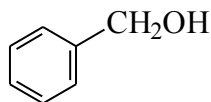
Возможны также и другие варианты осуществления указанных превращений.

9. Смесь **215,52** г смеси метанола и первичного одноатомного спирта, содержащей **17,817** мас. % CH_3OH , дегидрировали над раскаленной медной сеткой. При этом масса органических продуктов реакции уменьшилась в **1,027** раз. Полученную смесь окислили нейтральным водным раствором **KMnO₄** при нагревании. Определите формулу первичного спирта и массы солей, которые образуются при окислении продуктов реакции дегидрирования.

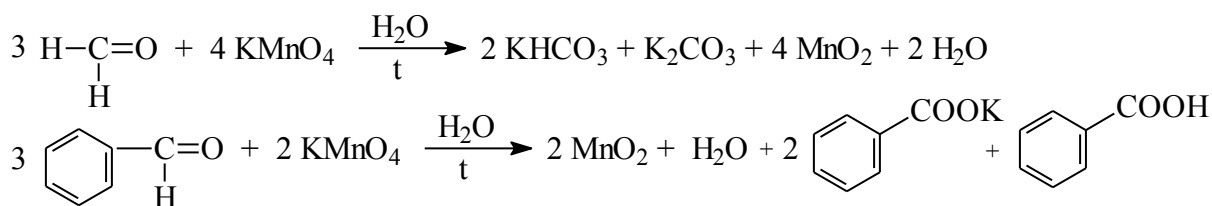
Решение. Схемы реакций дегидрирования:



Масса метанола $215,53 \cdot 0,17817 = 38,4$ г. $\nu(\text{CH}_3\text{OH}) = 38,4:32 = 1,20$ моль. Масса продуктов дегидрирования $215,53:1,027 = 209,86$ г. Масса выделившегося водорода $5,68$ г. $\nu(\text{H}_2) = 2,84$ моль, $\nu(\text{спирта}) = 2,84 - 1,20 = 0,568 - 0,240 = 1,64$ моль, $m(\text{спирта}) = 177,12$ г. $M(\text{спирта}) = 108$ г/моль. Это бензиловый спирт.



Реакции окисления альдегидов:



Согласно уравнениям реакций окисления моль формальдегида $2/3$ моль гидрокарбоната и $1/3$ моль карбоната калия. $1,2$ моль HCHO образует $0,8$ моль KHCO_3 $0,4$ моль K_2CO_3 . Моль бензальдегида дает $2/3$ моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$, а $1,64 - 1,093$ моля. Массы получившихся солей:

$$m(\text{KHCO}_3) = 100 \cdot 0,8 = \mathbf{80,0 \text{ г}},$$

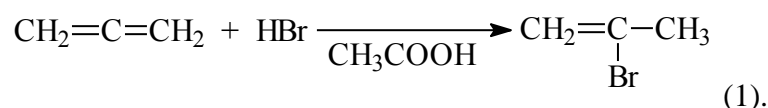
$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138 \cdot 0,4 = \mathbf{55,2 \text{ г}},$$

$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}) = 160 \cdot 0,219 = \mathbf{174,88 \text{ г}}$.

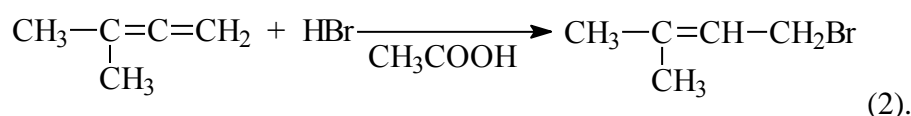
10. Напишите уравнения реакций присоединения бромоводорода к аллену и 3-метил-1,2-бутадиену. Объясните причину отличия механизма рассматриваемых реакций.

Решение.

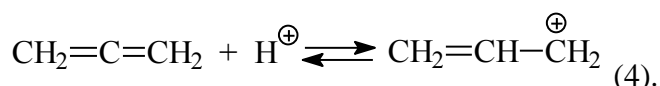
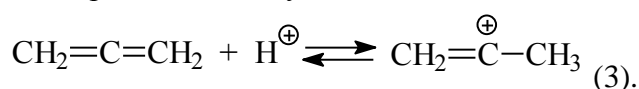
Присоединение бромоводорода к аллену протекает с образованием строго одного продукта (региоспецифично) согласно схеме:



Но направление реакции полностью изменяется, если в диене присутствует арильная или две алкильные группы:

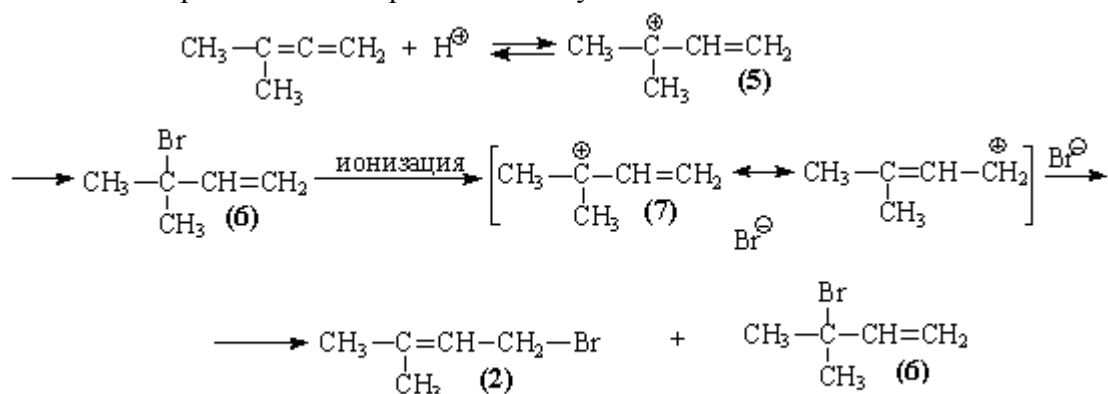


Электрофильная частица (H^+) может присоединяться в аллене как к концевому, так и к центральному атому углерода с образованием карбокатиона двух типов:



Карбокатион (3) – это винильный карбокатион, который более устойчив, чем карбокатион (4). Карбокатион (4) формально является аллильным карбокатионом, так как его вакантная р-орбиталь перпендикулярна к орбитальям, образующим пи-связь. И в этом случае не происходит делокализации положительного заряда. Поэтому в случае аллена (1,2-пропандиена) образуется 2-бромпропен (1).

При электрофильной атаке 3-метил-1,2-бутадиена более вероятно образование карбокатиона аллильного типа (5): протон атакует центральный sp-гибридизованный атом углерода, пи-электроны двойной связи перпендикулярны вакантной р-орбитали и не принимают участие в делокализации положительного заряда. Следствием этого является образование сначала аллилгалогенида (6) (3-бром-3-метилбутен-1), который затем превращается в плоский аллил-катион (7), стабилизированный резонансом. При этом возможно образование двух продуктов (2) и (6). Но основным продуктом этой реакции является 1-бром-3-метилбутен-2, так как он обладает большей термодинамической стабильностью по сравнению с 3-бром-3-метилбутеном-1:



Смотрите также: Органическая химия. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Т.1, с. 536.