

Ответы на задания Олимпиады-2013

Уважаемые участники Олимпиады!

Ниже представлены ответы, большинство из которых взяты из ваших работ

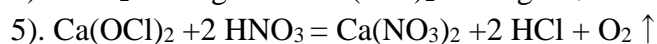
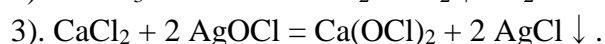
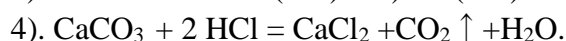
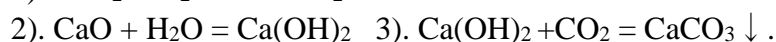
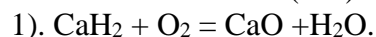
1. Составьте уравнения реакций по схеме:



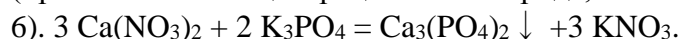
A, B, C, D, E, F – сложные вещества, содержащие кальций. Каждое последующее в схеме вещество имеет относительную молекулярную массу больше, чем предыдущее. Напишите реакции получения из вещества **B** всех последующих в схеме веществ а также переход от **CaH₂** к веществу **F** в одну стадию.

Решение. Возможны различные варианты составления уравнений реакций. **Захаревич Константин (Лицей БГУ, г. Минск, Республика Беларусь)** предлагает следующий:

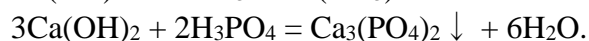
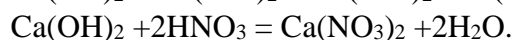
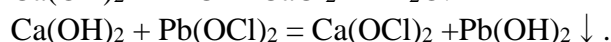
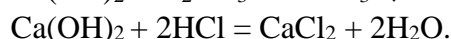
A – CaO. B – Ca(OH)₂. C – CaCO₃. D – CaCl₂. E – Ca(NO₃)₂. F – Ca₃(PO₄)₃



(при большой концентрации гипохлорида, в ином случае выделяется HClO)



Синтез из B всех последующих соединений



2. Соль уксусной кислоты содержит **39,56** мас.% углерода и **9,89** мас.% водорода. Что это за соль? Напишите уравнения реакций, позволяющих синтезировать эту соль из неорганических веществ с указанием условий их проведения.

Решение. Ушакова Елизавета, ГБОУ СОШ № 1062, г. Москва:

1. В заданной соли уксусной кислоты $\omega(\text{C})/\omega(\text{H}) = 0,3956/0,0989 = 4.$

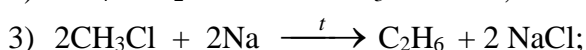
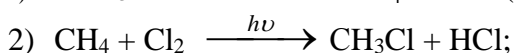
Для сравнения в уксусной кислоте $\omega(\text{C})/\omega(\text{H}) = 24/4 = 6.$

2. Предположим, что заданная соль – ацетат металла. Абсолютные значения $\omega(\text{C})$ и $\omega(\text{H})$ в ней будут меньше, чем в кислоте, а соотношение $\omega(\text{C})/\omega(\text{H}) = 24/3 = 8$ увеличится.

Следовательно, катион соли должен содержать атомы C и H, например.

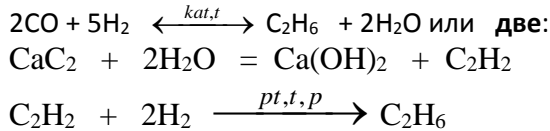
Формула соли	$\omega(\text{C})/\omega(\text{H})$
$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{NH}_4)^+$	$24/7 = 3,4$
$\text{CH}_3\text{COO}^-[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$	$36/9 = 4$

Заданная соль – метиламмонийацетат.



- 4) $C_2H_6 + Cl_2 \xrightarrow{t, hv} C_2H_5Cl + HCl$;
 5) $2C_2H_5Cl + 2Na \xrightarrow{t} C_4H_{10} + 2NaCl$;
 6) $2C_4H_{10} + 5O_2 \xrightarrow{p, t, MnO_2} 4CH_3COOH + 2H_2O$;
 7) $CH_3Cl + 2NH_3 \xrightarrow{t, p} CH_3NH_2 + NH_4Cl$;
 8) $CH_3COOH + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3COO[CH_3NH_3]^+$.

Первые три стадии можно **заменить на одну**:



Ответ: ацетат метиламмония.

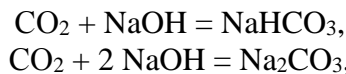
3. **6,72 л** (н.у.) смеси двух газов с плотностью по кислороду равной **1,375** пропустили через **135 мл 8 мас.%** раствора NaOH (плотность 1,111г/см³). При этом объем газов уменьшился в три раза, а плотность не изменилась. Установите возможный состав исходной смеси газов и определите состав и массовую долю веществ в полученном растворе.

Решение. Поскольку плотность не изменилась, молярные массы газов **одинаковы**.

Молярная масса равна $32 \cdot 1,375 = 44$ г/моль. Исходной смесью газов может быть **CO₂ и N₂O** или **CO₂ и C₃H₈**.

Количество вещества газа равно $6,72 : 22,4 = 0,3$ моль. Непрореогировала треть смеси, т.е. 0,1 моль. Количество поглощенного углекислого газа равно 0,2 моль.

Масса раствора щелочи равна $135 \cdot 1,111 = 150$ г. Масса NaOH равна $150 \cdot 0,08 = 12$ г или $12 : 40 = 0,3$ моль. По уравнениям реакции:



При пропускании CO₂ через раствор NaOH могут получаться NaHCO₃ и Na₂CO₃.

Получаем, что при взаимодействии 0,2 моль CO₂ с 0,3 моль NaOH образуется 0,1 моль NaHCO₃ и 0,1 моль Na₂CO₃. Масса раствора равна 150 г + 0,2·44=158,8 г. Масса NaHCO₃ равна 84·0,1=8,4 г.

Масса Na₂CO₃ равна 106·0,1=10,6 г.

Массовые доли солей в растворе составят:

$$\omega(NaHCO_3) = 8,4 : 158,8 = 0,0529 \text{ и } 5,29 \%$$

$$\omega(Na_2CO_3) = 10,6 : 158,8 = 0,0667 \text{ или } 6,67 \%$$

Ответ: Смесь газов **CO₂ и N₂O** или **CO₂ и C₃H₈**; $\omega(NaHCO_3) = 5,29 \%$; $\omega(Na_2CO_3) = 6,67 \%$.

4. **6,84 г** вещества оранжевого цвета, содержащего кобальт, нагрели на водяной бане. Выделилось **3,584 л** (н.у.) бесцветного газа, который горит в избытке кислорода голубым пламенем. В остатке образуется порошкообразное вещество, которое самовоспламеняется на воздухе и растворяется в хлороводородной кислоте с образованием розового раствора. При добавлении к раствору избытка водного раствора аммиака окраска становится красной. Полученный раствор окисляется кислородом воздуха. Определите состав исходного вещества, объясните его строение, напишите уравнения всех протекающих реакций.

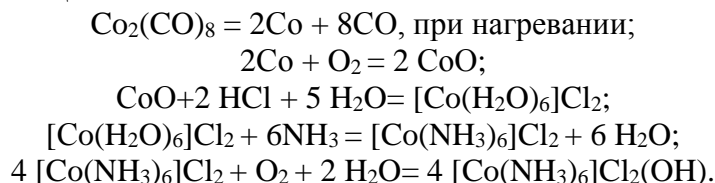
Решение. Артикбаева Дильшода Академический лицей им. С.Х. Сирожиддинова, г. Ташкент, Республика Узбекистан:

Бесцветные газы которые горят в избытке кислорода голубым пламенем: CH₄, CO, H₂S. Среди них более подходящий газ CO. Нагревание вещества оранжевого цвета содержащего кобальт проводилась не очень в жестких условиях. Соли кобальта содержащий углерода и кислорода в этих условиях не разлагается. Например, соль кобальта CoC₂O₄ разлагается в инертном атмосфере и образует пирофорный кобальт и углекислый газ. Найдем количество выделившегося газа $v = 3,584 : 22,4 = 0,16$ моль. Отношение количества кобальта в составе оранжевого вещества и выделившейся газа примем 1:n. Тогда M_r(оранжевое вещество) = 6,84г : (0,16/n) = 42,75n г/моль. Если n=4 M_r=42,75·4=171 г/моль. 171-59 (Co) = 112 г/моль. Это соответствует 4 молекулам CO на 1 атом Co. Соединение Co(CO)₄. Но для карбониллов металлов действует правило Сидживика или правило

18 электронов. Правило 18 электронов признает особую устойчивость электронной конфигурации, соответствующий конфигурации благородного газа, который завершает длинный период, где расположен металл. Элементы нечетных групп, которые имеют нечетное число валентных электронов и, таким образом, димеризуются, образуя связи металл-металл.

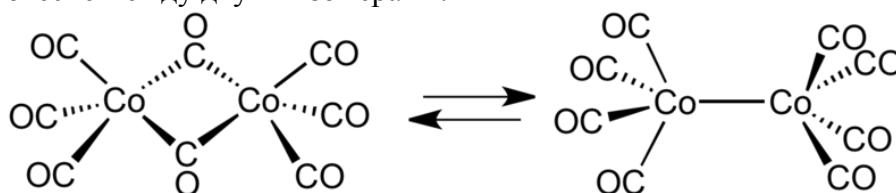
Таким образом, оранжевое вещество имеет формулу $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Уравнение протекающих реакций:



Тельнова Анна Александровна, 11 класс, УО «Гомельский государственный областной лицей», г. Гомель, Республика Беларусь:

Октакарбонилдикообальт образует диамагнитные красно-оранжевые кристаллы, не растворимые в воде, растворимые в органических растворителях (этанол, диэтиловый эфир). В растворах существует равновесие между двумя изомерами:



В кристаллах равновесие полностью сдвинуто влево.

5. Газообразное при комнатной температуре вещество **А** полностью сожгли в кислороде и получили только газообразное вещество **Б**, при этом количество вещества **Б** (число молей) превышало в **3** раза число молей вещества **А**.

Исходное вещество **А** растворили в воде. В результате образовался истинный раствор. Половину этого раствора сразу же оттитровали щелочью, а вторую половину – после кипячения и охлаждения. В первом случае на титрование было израсходовано вдвое больше щелочи, чем во втором случае. Определите, что представляют собой вещества **А** и **Б**? Приведите структурные формулы этих веществ и дайте объяснение химической связи в их молекулах. Напишите уравнения всех протекающих химических реакций.

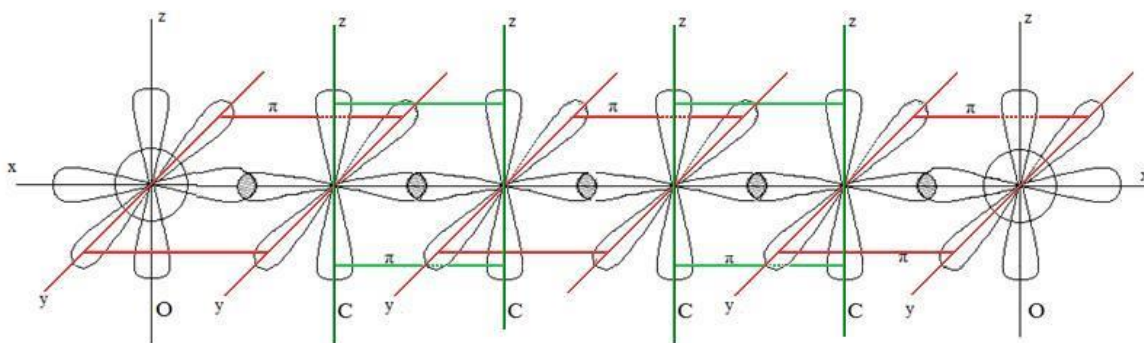
Решение. Эленбергер Глеб, МОУ СОШ № 45, г. Тверь, Россия:

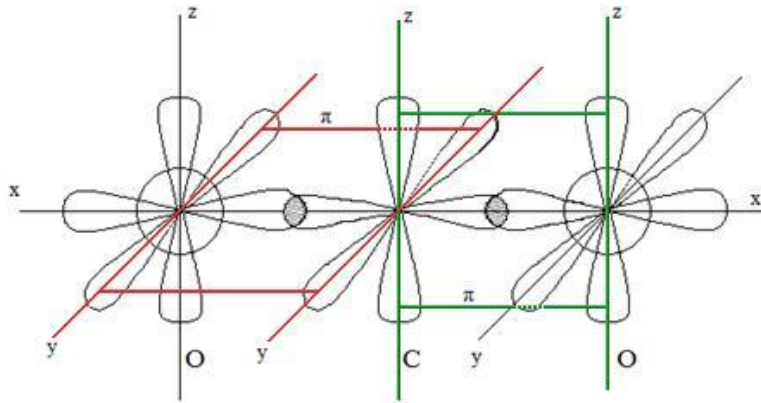
Из соотношения количества моль можно сделать вывод, что в составе молекулы вещества было три атома одного элемента.

C_3O_2 сгорает с образованием одного продукта в соотношении 1:3

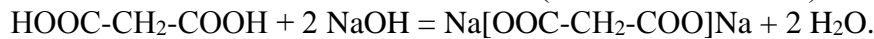
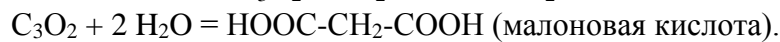
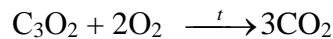
А – $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (субоксид углерода), **Б** – $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (углекислый газ).

Схемы перекрывания орбиталей:

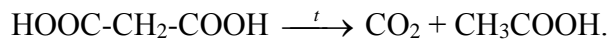




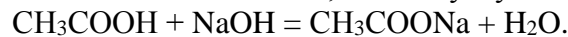
Молекулы имеют линейное строение так как каждый атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации и имеет по две π -связи, которые располагаются перпендикулярно друг другу.



При нагревании малоновой кислоты идет реакция декарбосилирования с образованием уксусной кислоты.



Поэтому на титрование уходит вдвое меньше $NaOH$, так как уксусная кислота одноосновная:



Ответ: C_3O_2

6. **2,40** г бледно-розового вещества **A** растворили в воде и к раствору добавили избыток водного раствора аммиака. В результате выпал практически белый осадок, быстро темнеющий на воздухе. Осадок разделили на две равные части. После прокалывания первой части в токе азота до постоянной массы она составила **12,8 %** от массы исходного вещества **A**, а после прокалывания второй части в токе кислорода до постоянной массы – **15,7%** от массы исходного вещества **A**. Вещество, полученное после прокалывания в токе кислорода сплавляется с кислой солью **B**. Одним из продуктов реакции являются золотисто-желтые кристаллы вещества **B** (масса **1,07** г), способного при нагревании выделить **53, 2** мл газа **Г** с плотностью **1,55** г/л (объем и плотность измерены при **99,3** кПа и температуре **20°C**). Определите вещества **A**, **B**, **B** и **Г**. Напишите уравнения всех протекающих химических реакций.

Решение. Рихсиева Дильдора, Медицинский лицей, г. Ташкент, республика Узбекистан:

Найдем моль и молекулярную массу газа **Г**

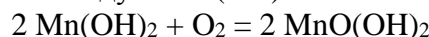
$$v = \frac{pV}{RT} = \frac{99,3 \text{ кПа} \times 0,0532 \text{ л}}{8,314 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}} \right) \times 293 \text{ К}} = 2,17 \times 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M_r = \frac{0,08246 \text{ г}}{2,17 \times 10^{-3} \text{ моль}} = 38 \text{ г/моль} \text{ отсюда сделаем вывод что газ – } F_2.$$

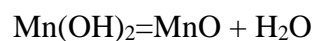
Из описанных условиях может сделать вывод что подходящий катион Mn^{2+} .

Вещество **A** - $MnSO_4 \cdot 7H_2O$.

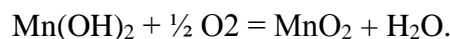
Белый осадок быстро темнеющий на воздухе $Mn(OH)_2$:



В токе азота:



В токе кислорода:



Соответствующие вычисления Расчёты: $\frac{M_r(MnO)}{M_r(MnSO_4 \cdot 7H_2O)} = \frac{71 \text{ г/моль}}{277 \text{ г/моль}} = 0,2563$

$$\frac{25,63\%}{2} = 0,128 \quad \frac{M_r(MnO_2)}{M_r(MnSO_4 \cdot 7H_2O)} = \frac{87 \text{ г/моль}}{277 \text{ г/моль}} \times x = 0,314 \quad \frac{0,314}{2} = 0,157$$

Определим вещество Б можно сделать вывод что кислая соль это HF_2^- какого-то металла

$$M_r(\text{B}) = \frac{1,07 \text{ г}}{n \cdot 2,17 \times 10^{-3} \text{ моль}} = 493n \text{ г/моль} \text{ если } n=1 \text{ } M_r=493 \text{ г/моль}$$



Ответ: А - $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Б – KHF_2 или KHF_3 . В - $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ Г - F_2 .

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.

Сначала найдем массовую долю углерода в пентандиоле - 1,4 ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$)

$$\omega(\text{C}) = \frac{12 \times 5}{12 \times 5 + 12 + 16 \times 2} \approx 0,5769$$

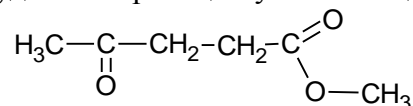
Массовая доля углерода в исходном соединении:

$$\omega(\text{C}) = \frac{0,5769}{1,04} \approx 0,5547$$

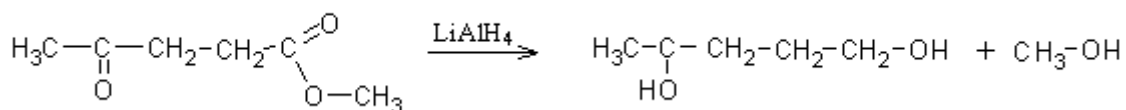
Число углерода в исходном соединении – n, то молекулярная масса $M_r = 12n / 0,5547 = 21,632n$ (г/моль)

Если: n=5 $M_r=108$ г/моль, n=6 $M_r=130$ г/моль – $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Возможное строение $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ удовлетворяющий условию задачи:



Восстановителем может служить LiAlH_4 . Уравнение реакции:



8. Бромирование углеводорода избытком раствора брома в четыреххлористом углероде привело к образованию **128,4** г бромпроизводного. В результате окисления кислым раствором перманганата калия при нагревании того же количества углеводорода было выделено **35** мл ($\rho = 0,974$ г/мл, $t_{\text{кип}} = 192-195$ °C) соединения, принадлежащего классу предельных кетонов. Массовая доля углерода в этом соединении составляет **63,16%**, а спектре ЯМР ^1H наблюдаются только два сигнала в области **2,19** м.д. и **2,71** м.д. Определите строение исходного углеводорода, если известно, что оно образует осадок с парабензохиноном.

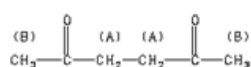
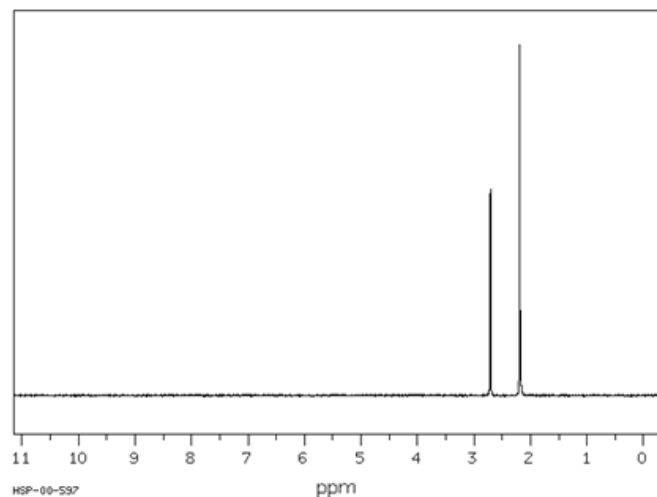
Решение.

1. Определяем строение продукта окисления углеводорода:

$\omega(\text{C}) = n M(\text{C}) / M_{\text{продукта окисления}}$, отсюда $M_{\text{продукта окисления}} = 19n$ (n-число атомов углерода в продукте окисления).

Значение n должно быть четным, и результат, имеющий химический смысл и соответствующий условиям задачи, получен при n= 6.

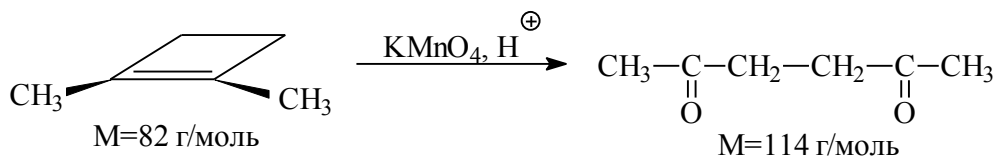
$M_{\text{продукта окисления}} = 114$ г/моль, что соответствует гександиону $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Корреляция с данными спектра ЯМР ^1H дает строение 2,5-гександиона (ацетонилацетон). Дополнительная проверка может быть проведена по справочнику физико-химических величин.



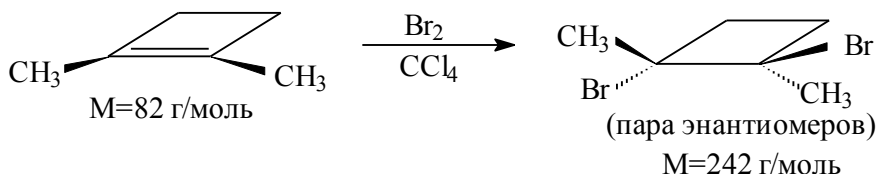
Assign.	Shift (ppm)
A	2.71
B	2.19

2. Определяем количество веществ 2,5-гександиона: $\nu = 35 \times 0,974 / 114 = 0,3$ моль.

3. Исходя из продукта окисления можно предположить, что исходное соединение – 1,2-диметилциклобутен:



и его бромирование может привести к образованию следующего бромпроизводного

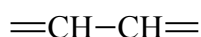


$\nu_{\text{гександиона}} = \nu_{\text{углеводорода}} = \nu_{\text{бромпроизводного}} = 0,3$ моль, отсюда $m_{\text{бромпроизводного}} = 0,3 \times 242 = 72,6$ г.

Масса полученного бромпроизводного не соответствует условию задачи.

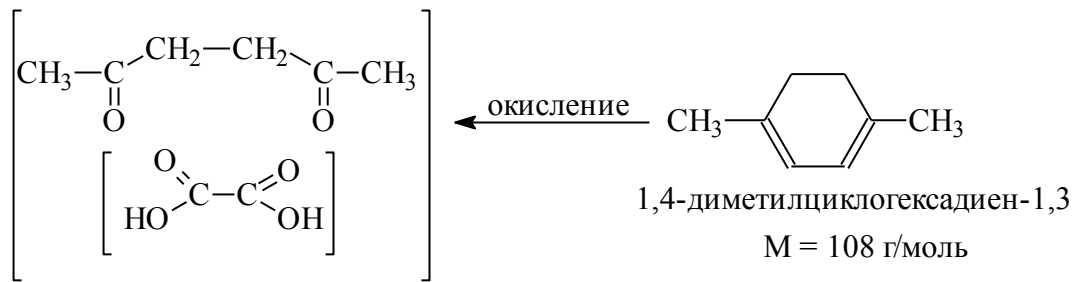
4. Две карбонильные группы в продукте окисления могут присутствовать и при окислении диенового углеводорода. Поскольку никаких других углеродсодержащих соединений при окислении не обнаружено, то возможно предположить, что недостающий углеродный фрагмент был окислен до CO₂.

Тогда недостающим фрагментом углеродной цепи мог быть следующий фрагмент:

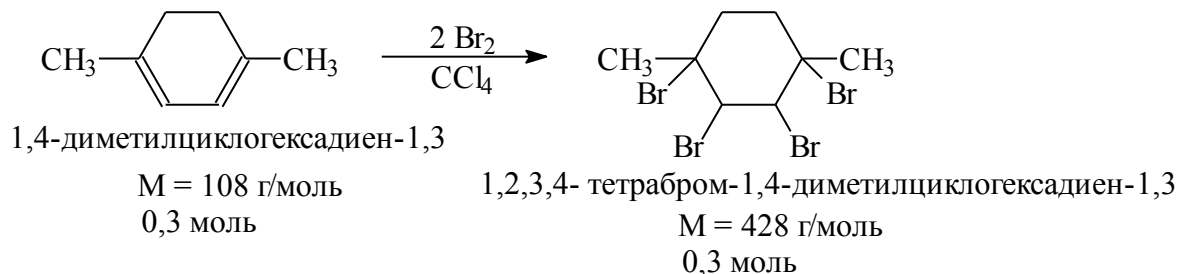


При окислении этого фрагмента промежуточно образующаяся щавелевая кислота окисляется кислым раствором перманганата калия до углекислого газа.

5. Исходный углеводород может иметь строение циклического диена:

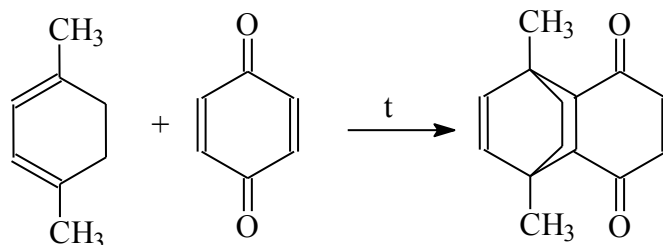


6. Реакция бромирования 1,4-диметилциклогексадиена-1,3:



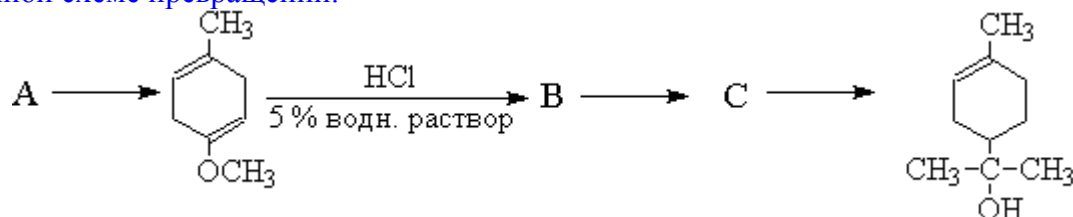
$V_{\text{гександиона}} = V_{\text{углеводорода}} = V_{\text{бромпроизводного}} = 0,3 \text{ моль}$, отсюда $m_{\text{бромпроизводного}} = 0,3 \times 428 = 128,4 \text{ г}$.
Масса полученного бромпроизводного соответствует условию задачи.

7. Взаимодействие исходного диена с п-бензохиноном – реакция Дильса-Альдера.



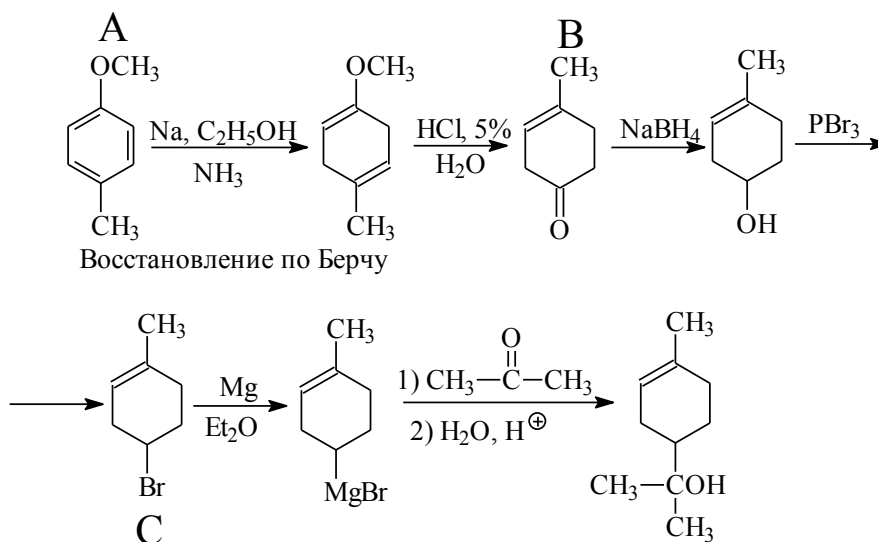
Эта реакция – дополнительное подтверждение диеновой структуры исходного углеводорода.

9. Определите строение соединений **A**, **B** и **C**. Приведите уравнения реакций согласно приведенной схеме превращений.



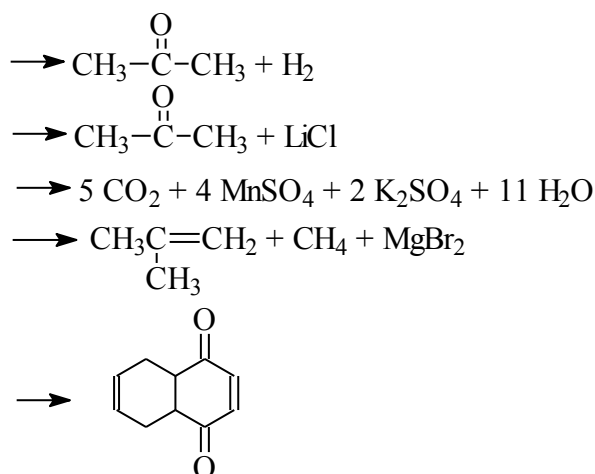
Где применяется конечный продукт данной схемы превращений? Приведите двухстадийную схему синтеза конечного продукта из алифатических ациклических соединений.

Решение.



Конечный продукт превращений α -терпинеол – ароматизатор, содержится в скипидаре и эфирных маслах (померанцевом, камфарном). Обладает антибактериальными свойствами

10. Какие вещества и при каких условиях вступили в химические реакции, если в результате были получены следующие продукты? Напишите уравнения этих химических реакций.



Ответ:

