11 КЛАСС

(продолжительность – 4 часа; общее количество баллов 100)

Задача 1

Решение:

1. Определим число молей образующихся дихлорида и дибромида (очевидно, что они будут равны). Представим молекулярную массу дихлорида ($M(C_xH_yCl_2)$) и дибромида ($M(C_xH_yBr_2)$) как:

$$M(C_xH_yCl_2) = M(C_xH_y)+71,$$
$$M(C_xH_yBr_2) = M(C_xH_y)+160.$$

Отсюда очевидно, что

$$M(C_xH_yBr_2) – M(C_xH_yCl_2) = 89 \text{ г/моль},$$

т.е. разница масс 1 моля дибромида и дихлорида составляет 89 г.

Рассуждая аналогичным образом находим, что разница масс дибромида ($m(C_xH_yBr_2)$) и дихлорида ($m(C_xH_yCl_2)$) равна:

$$m(C_xH_yBr_2) – m(C_xH_yCl_2) = 5.28 – 3.5 = 1.78 \text{ г}.$$

Составим пропорцию

89 г соответствует 1 моль (дибромида или дихлорида),
1.78 г соответствует z моль (дибромида или дихлорида),
z=0.02 моль.

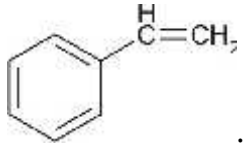
2. Определим молекулярную массу углеводородного радикала в составе дигалоидного производного. На примере дихлорида получаем

$$M=\frac{m}{z}=\frac{3.5}{0.02}=175 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, $M(C_xH_yCl_2) = M(C_xH_y)+71=175$, $M(C_xH_y)=104$ г/моль.

3. Определим формулу непредельного углеводорода. Поскольку не сказано, какой непредельный углеводород был подвергнут галогенированию, представим формулу углеводородного радикала в нескольких вариантов:

C_xH_{2x-2}: $12\cdot x+2\cdot x – 2 = 104$, x=7.57 (не подходит);
C_xH_{2x-4}: $12\cdot x+2\cdot x – 4 = 104$, x=7.71 (не подходит);
C_xH_{2x-6}: $12\cdot x+2\cdot x – 6 = 104$, x=7.85 (не подходит);
C_xH_{2x-8}: $12\cdot x+2\cdot x – 8 = 104$, x=8 (подходит)!

Таким образом, брутто формула неизвестного непредельного углеводорода – C_8H_8. Этой формуле может соответствовать несколько соединений, наиболее известным из которых является стирол (винилбензол):  . Стирол в промышленности в основном получают дегидрированием этилбензола. Применяют в качестве важнейшего исходного соединения при получении полимеров

Разбалловка: (18 баллов)

За определение молекулярной массы углеводородного остатка – 8 баллов;
За установление брутто-формулы непредельного углеводорода – 6 баллов;
За определение одного из возможных углеводородов – 2 балла;
За реакцию получение и указание областей применения – 2 балла.

Задача 2

Решение:

Составим выражение для константы химического равновесия реакции

	CH_3COOH	+	C_2H_5OH	↔	$CH_3COOC_2H_5$	+	H_2O
исход.	1 моль		2 моль		1 моль		1 моль
равнов.	(1–x) моль		(2–x) моль		(1+x) моль		(1+x) моль

где x – число молей кислоты, вступившей в реакцию к моменту достижения равновесия.

$$K=\frac{(1+x)(1+x)}{(1-x)(2-x)}=\frac{x^2+2x+1}{x^2-3x+2}=4$$

Решая полученное уравнение, находим, что x=0.57. Таким образом, получаем равновесный состав смеси: CH_3COOH – 0.43 моль, C_2H_5OH – 1.43 моль, $CH_3COOC_2H_5$ – 1.57 моль, H_2O – 1.57 моль.

Ответ: CH_3COOH – 0.43 моль, C_2H_5OH – 1.43 моль, $CH_3COOC_2H_5$ – 1.57 моль, H_2O – 1.57 моль

Разбалловка: (10 баллов)

За запись равновесных концентраций участников реакции – 3 балла;

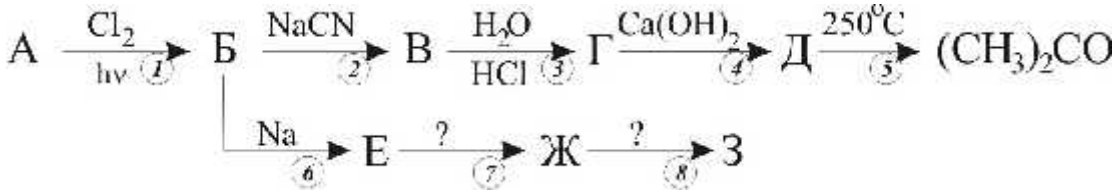
За составление и решение уравнения для константы равновесия – 5 баллов;

За определение равновесного состава смеси – 2 балла.

Задача 3

Решение:

В приведенной в условии задачи схеме пронумеруем реакции:



1. Обратим сразу внимание на то, продукт реакции *5* (ацетон), содержит 3 атома С. При этом, реакции *2* и *4-5* широко используются в практике органической химии для удлинения углеродной цепи в органических соединениях. Поскольку таких процессов два, то логично предположить, что исходным соединением **А** будет метан (один атом углерода):

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

Вещество **Б** – хлорметан.

2. Хлорметан (**Б**) реагирует с цианидом натрия (водно-этанольный раствор) с образованием ацетонитрила (**В**) (*синтез нитрилов по Кольбе*):

$$CH_3Cl + NaCN_{раствор} \rightarrow CH_3CN + NaCl$$

Вещество **В** – нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил).

3. Гидролиз нитрилов в кислой среде приводит к образованию карбоновых кислот. В нашем случае получается уксусная кислота (**Г**):

$$CH_3CN + 2H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3COOH + NH_3$$

Вещество **Г** – уксусная кислота.

4. При взаимодействии уксусной кислоты с гидроксидом кальция образуется ацетат кальция (**Д**):

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

Вещество **Д** – ацетат кальция.

5. Термическое разложение ацетата кальция приводит к образованию ацетона и карбоната кальция (*реакция Пириа*):

$$Ca(CH_3COO)_2 \xrightarrow{250^oC} (CH_3)_2CO - CaCO_3$$

6. Реакция хлорметана (**Б**) с натрием (*реакция Вюрца*) приводит к образованию этана (**Е**):

$$2CH_3Cl + 2Na \longrightarrow C_2H_6 - 2NaCl$$

Вещество **Е** – этан.

7. Веществом **З** может быть тетраэтилсвинец – $(C_2H_5)_4Pb$. Это чрезвычайно ядовитое соединение, устойчивое к действию воды и воздуха. В недалёком прошлом широко использовался в качестве антидетонатора в бензинах. Исходя из этого, логично предположить, что веществом **Ж** будет этилхлорид (C_2H_5Cl), применяемый для получения $(C_2H_5)_4Pb$:

$$C_2H_6 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_2H_5Cl + HCl$$

Вещество **Ж** – этилхлорид.

8. Тетраэтилсвинец ($(C_2H_5)_4Pb$) образуется при взаимодействии натрийсвинцового сплава (содержание Na в сплаве около 10%) и этилхлорида:

$$4C_2H_5Cl + 4NaPb \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4NaCl + 3Pb$$

Вещество **З** – тетраэтилсвинец.

Разбалловка: (20 баллов)

За правильное составление уравнений реакций (по 1 баллу за каждое уравнение) – 8 баллов;

*За правильное указание веществ **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **Е**, и **Ж** (по 1 баллу за каждое соединение) – 7 баллов;*

*За указание вещества **З** – 2 балла;*

За правильное указание условий реакций, помеченных знаком (?) (по 1.5 балла за каждую реакцию) – 3 балла.

Задача 4

Решение:

1. Определим качественный состав сгоревшего вещества. Анализ продуктов сгорания показывает, что в состав вещества входят: углерод (C), водород (H), кислород (O), натрий (Na) и калий (K). Таким образом, общая формула соединения $C_xH_yO_zNa_kK_f$ (содержание кислорода в составе соединения на этом этапе решения можно рассматривать как предположение).

2. Определим числа молей элементов, входящих в состав $C_xH_yO_zNa_kK_f$. По условию задачи при сжигании 6.3 г вещества образовалось:

1.59 г, или 1.59/106=0.015 моль, соды (Na_2CO_3), содержащей 0.015 моль углерода и 0.03 моль натрия;

2.07 г, или 2.07/138=0.015 моль, поташа (K_2CO_3), содержащего 0.015 моль углерода и 0.03 моль калия;

2.016 л, или 2.016/22.4=0.09 моль, углекислого газа, содержащего 0.09 моль углерода;

1.08 г, или 1.08/18=0.06 моль, воды, содержащей 0.12 моль водорода.

Таким образом, в 6.3 г вещества $C_xH_yO_zNa_kK_f$ содержалось 0.12 моль (0.09+0.015+0.015=0.12), или 0.12·12=1.44 г, углерода; 0.12 моль, или 0.12 г, водорода; 0.03 моль, или 0.03·23=0.69 г, натрия; 0.03 моль, или 0.03·39=1.17 г, калия. Очевидно, что в соединении имеется кислород, поскольку сумма масс углерода, водорода, натрия и калия не равна 6.3 г (1.44+0.12+0.69+1.17=3.42<6.3). Следовательно, масса кислорода в $C_xH_yO_zNa_kK_f$ составляет 2.88 г (0.18 моль).

3. Составим соотношение между атомами C, H, O, Na и K. Получаем:

$$C:H:O:Na:K=0.12 : 0.12 : 0.18 : 0.03 : 0.03 = 4 : 4 : 6 : 1 : 1.$$

Отсюда следует, что формула вещества $NaKC_4H_4O_6$. Речь идет о тартрате натрия калия (смешанная соль винной кислоты).

Ответ: $NaKC_4H_4O_6$.

Разбалловка: (18 баллов)

За установление качественного состава соли – 5 баллов;

За определение числа молей C,H, Na и K (по 2 балла за элемент) – 8 баллов;

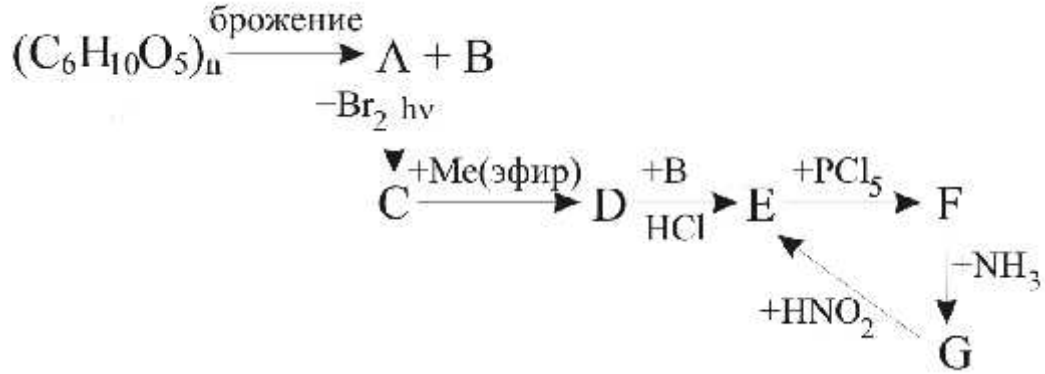
За определение массы и числа молей кислорода в соединении – 3 балла;

За установление молекулярной формулы вещества – 2 балла.

Задача 5

Решение:

Составим общую схему химических превращений с участием веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G**:



1. В результате брожения клетчатки (целлюлозы) образуется метан (**A**: CH_4) и углекислый газ (**B**: CO_2) (подсказка на то, что образуется именно метан указана в названии бактерии: *Bac. cellulosal* ***methanicus***). Уравнение реакции следующее:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{\text{брожение}} CH_4 + CO_2.$$

2. При УФ-облучении метана с бромом образуется бромистый метил (**C**: CH_3Br):

$$CH_4 - Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Br + HBr.$$

3. Активным металлом (Me), который интенсивно реагирует с CH_3Br под слоем обезвоженного эфира может быть магний (Mg). В результате реакции образуется метилмагнийбромид (**D**: CH_3MgBr) (реактив Гриньяра):

$$CH_3Br + Mg \xrightarrow{(эфир)} CH_3MgBr.$$

4. В результате взаимодействия CH_3MgBr с CO_2 (вещество **B**) и последующей обработкой соляной кислотой образуется уксусная кислота (**E**: CH_3COOH):

$$CH_3MgBr - CO_2 \longrightarrow CH_3COOMgBr \xrightarrow{+HCl} CH_3COOH + MgBrCl.$$

5. При взаимодействии уксусной кислоты с пентахлоридом фосфора образуется хлорангидрид уксусной кислоты (**F**: CH_3COCl):

$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl.$$

6. В результате взаимодействия хлорангидрида уксусной кислоты с аммиаком образуется ацетамид (**G**: CH_3CONH_2):

$$CH_3COCl + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + HCl.$$

7. Реакция ацетамида с раствором азотистой кислоты приводит к образованию уксусной кислоты (**E**):

$$CH_3CONH_2 + HNO_2 \longrightarrow CH_3COOH + N_2 + H_2O.$$

Ответ: **A** – CH_4; **B** – CO_2; **C** – CH_3Br; **D** – CH_3MgBr; **E** – CH_3COOH; **F** – CH_3COCl; **G** – CH_3CONH_2; активный металл – Mg.

Разбалловка: (20 баллов)

*За правильное определение метана (**A**) – 2.5 балла;*

За правильное определение всех остальных веществ, включая Mg (по 1.5 балла за вещество) – 10.5 баллов;

За составление уравнений химических реакций (по 1 баллу за каждое уравнение) – 7 баллов.

Задача 6

Решение:

1. Добавление индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина к дистиллированной

воде приведет к появлению ***желтой окраски***. Поскольку в дистиллированной воде концентрация ионов H^+ и OH^- равна 10^{-7} моль/л, а это значит метиловый оранжевый будет иметь желтую окраску, а фенолфталеин – бесцветную.

2. При добавлении к 10 мл воды 10 мл 0.1 М раствора соляной кислоты в растворе увеличиться концентрация H^+, и станет равной:

$$c(H^+) = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl)}{V_{общий}} = \frac{0.1 \cdot 10}{20} = 0.05\,(моль/л).$$

При такой концентрации H^+ метиловый оранжевый будет иметь красный цвет, а фенолфталеин останется бесцветным, поэтому раствор изменит цвет и станет ***красным***.

3. Если к полученному раствору кислоты добавить щелочь, то произойдет реакция между ними. Рассчитаем концентрации кислоты и щелочи в растворе с учетом разбавления:

$$c(H^+) = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl)}{V_{общий}} = \frac{0.05 \cdot 20}{30} = 0.033\,(моль/л);$$

$$c(OH^-) = \frac{c(KOH) \cdot V(KOH)}{V_{общий}} = \frac{0.1 \cdot 10}{30} = 0.033\,(моль/л).$$

Как видно из расчета концентрации кислоты и щелочи одинаковы, а значит, реакция между ними пройдет полностью и раствор станет нейтральным. Вследствие этого окраска в стакане снова станет ***желтой*** (рассуждения аналогичны п.1).

4. При дальнейшем добавлении в стакан щелочи увеличиться концентрация гидроксид-ионов:

$$c(OH^-) = \frac{c(KOH) \cdot V(KOH)}{V_{общий}} = \frac{0.1 \cdot 10}{40} = 0.025\,(моль/л).$$

Такой концентрации гидроксид-ионов соответствует желтый цвет метилового оранжевого и малиновый цвет фенолфталеина, что в итоге приведет к образованию ***оранжевого цвета*** раствора.

Ответ: раствор имеет окраску: 1) желтую; 2) красную; 3) желтую; 4) оранжевую (допустимо написать малиновую)

Разбалловка: (14 баллов)

За установление цвета растворов (по 2 балла за каждый случай) - 8 баллов,

За расчет концентрации H^+ и OH^--ионов (по 1.5 балла за каждый расчет) – 6 баллов.