

Каждое уравнение – **1 балл**.

Всего за задачу – 10 баллов.

2. Три соединения с кислородом

Элемент **X** образует три газообразных соединения с кислородом. Все газы бесцветны, два не имеют запаха, а третий пахнет непереносимо. Последний легко полимеризуется в тёмно-бурое вещество с молярной массой 2720 г/моль. Массовая доля кислорода в одном из соединений равна 47,1%, а в другом – 72,7%.

1. Определите формулы всех трёх соединений.
2. Предложите их структурные формулы.
3. Найдите молекулярную формулу полимера.

Решение:

1. Ключ к решению – массовые доли кислорода. Массовой доле кислорода 72,7% соответствует только CO_2 . Значит, элемент **X** – углерод. Второе соединение – CO . Найдём формулу третьего соединения, обозначим его C_mO_n .

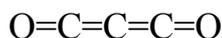
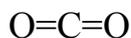
$$\frac{16n}{12m + 16n} = 0,471$$

$$12m + 16n = \frac{16n}{0,471} = 34n$$

$$2m = 3n$$

Формула – C_3O_2 , это субоксид углерода (ангидрид малоновой кислоты).

2. Структурные формулы:



3. Молярная масса C_3O_2 равна 68 г/моль. $2720/68 = 40$, следовательно, в формулу полимера мономерное звено C_3O_2 входит 40 раз, формула полимера – $(C_3O_2)_{40}$, или $C_{120}O_{80}$.

Система оценивания:

- за формулу каждого соединения – по **2 балла**, всего – **6 баллов**,
- за каждую структурную формулу – по **1 баллу**, всего – **3 балла**,
- за формулу полимера – **1 балл**.

Всего за задачу – 10 баллов.

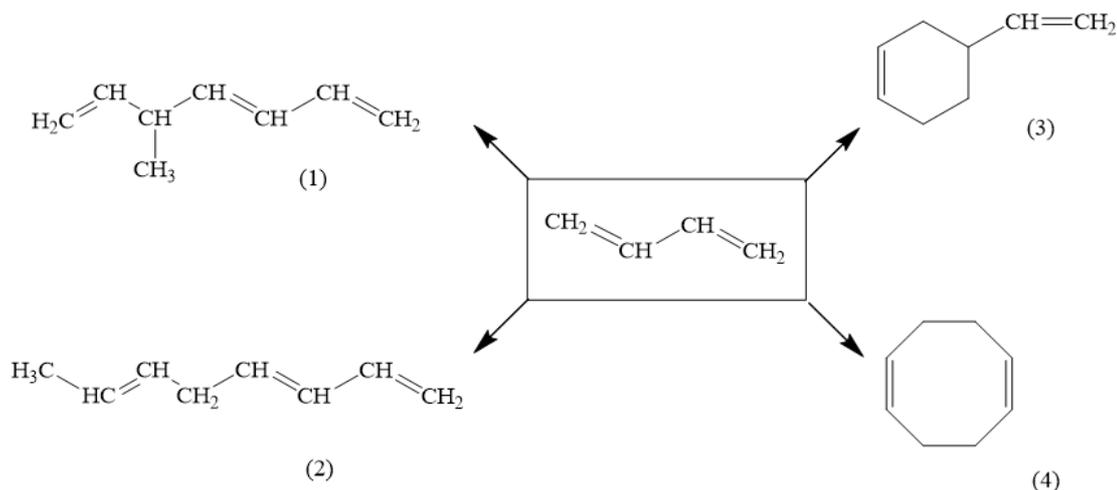
3. Димеры диена

Полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии катализаторов Циглера – Натта сопровождается образованием побочных продуктов – димеров и тримеров. Эти соединения, являясь, с одной стороны, побочными продуктами процессов с участием бутадиена-1,3, с другой стороны, могут служить ценным сырьем для органического синтеза.

- Предложите возможные структуры четырёх димеров бутадиена-1,3 и назовите их, используя правила номенклатуры IUPAC.
- Определите структуру одного из циклических димеров, если:
 - при его гидрировании образуется этилциклогексан;
 - 1 моль этого соединения способен присоединить 2 моля брома;
 - в результате деструктивного окисления этого димера образуется трикарбоновая (3-карбоксихександиовая) кислота.
- Напишите уравнения реакций:
 - получения данного циклического димера,
 - его гидрирования,
 - галогенирования,
 - деструктивного или жёсткого окисления.

Решение:

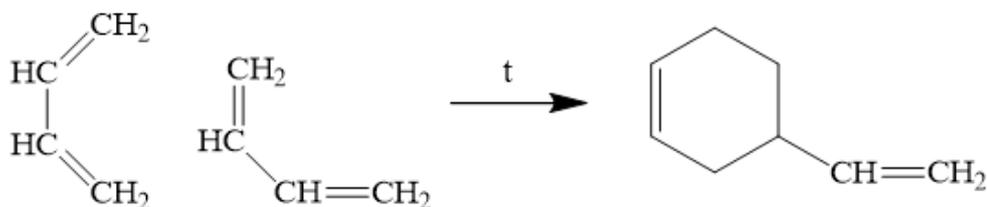
- Схема образования димеров бутадиена-1,3 (4 балла – по 0,5 балла за каждую формулу и по 0,5 балла за каждое название соединения):



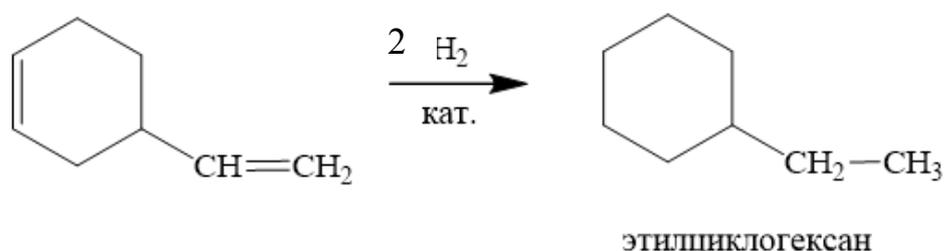
- (1) 5-метилгептатриен-1,3,6 (принимается также 3-метилгептатриен-1,4,6);
- (2) октатриен-1,3,6;
- (3) 4-винилциклогексен-1 (принимается также 1-винилциклогексен-3);
- (4) циклооктадиен-1,5.

2. Циклическим димером, отвечающим условию задачи, является 4-винилциклогексен-1 (**1,5 балла**).
3. а) Шестичленный цикл этого соединения чаще всего замыкается в процессе диенового синтеза.

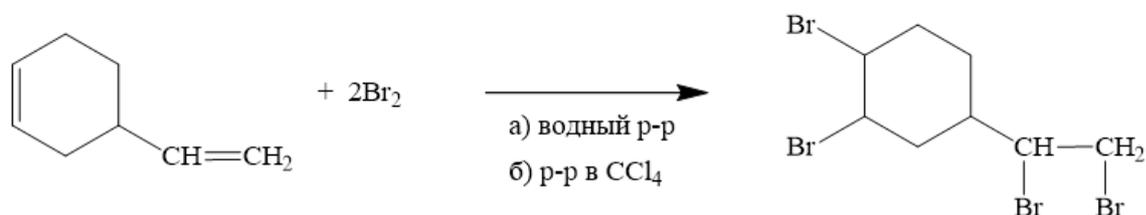
Схема получения 4-винилциклогексена-1 (**0,5 балла**):



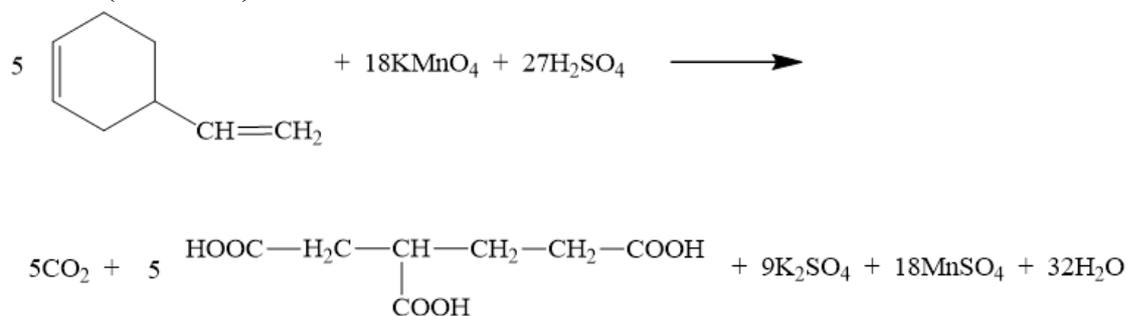
б) Гидрирование 4-винилциклогексена-1 (**1 балл**):



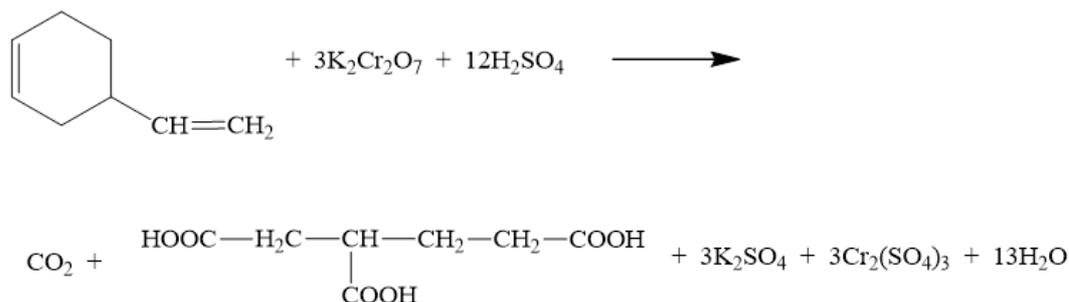
в) Взаимодействие 4-винилциклогексена-1 с бромом (**1 балл**):



г) Уравнение реакции жёсткого окисления 4-винилциклогексена-1 (**2 балла**):



ИЛИ



Если в п. 2 был выбран неправильный алкен (окисление которого не приводит к трикарбоновой кислоте), но с ним правильно записаны реакции в п. 3 (а) – (в), за эти реакции надо ставить полный балл! Штраф в этом случае будет только за 3 (г).

4. Определение и свойства углеводорода

Если все атомы водорода в молекуле углеводорода заместить на дейтерий, то массовая доля углерода в нём уменьшится в 1,077 раза. При замещении одного атома водорода в молекуле этого углеводорода на атом хлора, массовая доля углерода в нём уменьшится в 1,44 раза.

1. Определите, какой углеводород соответствует этому условию, если известно, что данное соединение не обесцвечивает раствор брома в четырёххлористом углероде.
2. Напишите уравнения реакции хлорирования этого углеводорода и укажите, какие условия необходимы для осуществления этой реакции.
3. Может ли данный углеводород вступать в реакции присоединения? Если да, то приведите два примера с указанием условий, если нет – объясните, почему.

Решение:

1. Углеводород можно описать формулой C_nH_m (1), а формула его полностью дейтерированного производного – C_nD_m (2).

$$M(\text{C}_n\text{H}_m) = (12n + m) \text{ г/моль}; \quad M(\text{C}_n\text{D}_m) = (12n + 2m) \text{ г/моль}$$

$$\omega(\text{C})_1 = \frac{12n}{12n + m}; \quad \omega(\text{C})_2 = \frac{12n}{12n + 2m}$$

$$\frac{\omega(\text{C})_1}{\omega(\text{C})_2} = 1,077 \text{ (по условию задачи)}$$

$$\frac{12n \cdot (12n + 2m)}{(12n + m) \cdot 12n} = 1,077$$

$$12n + 2m = 12,924n + 1,077m; \quad n = m$$

На этом этапе формулу углеводорода можно представить более удобно для решения задачи – C_nH_n (3), а формулу его монохлорпроизводного – $C_nH_{n-1}Cl$ (4).

$$M(C_nH_n) = 13n \text{ г/моль}; \quad M(C_nH_{n-1}Cl) = (13n + 34,5) \text{ г/моль}$$

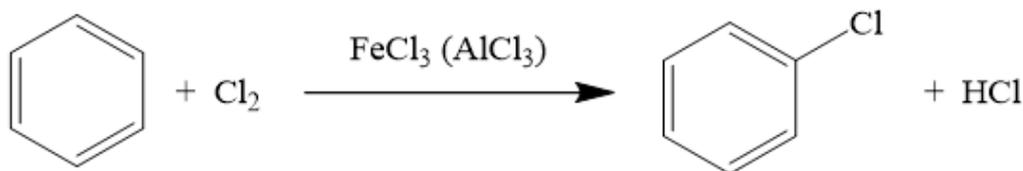
$$\omega(C)_3 = \frac{12n}{13n} = 0,923; \quad \omega(C)_4 = \frac{12n}{13n + 34,5}$$

$$\frac{0,923(13n + 34,5)}{12n} = 1,44$$

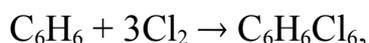
$$12n + 31,843 = 17,28n; \quad n = 6$$

Следовательно, молекулярная формула искомого углеводорода – C_6H_6 . Этой формуле соответствует бензол. Другие углеводороды с такой же брутто-формулой обесцвечивают раствор брома в четырёххлористом углероде (**6 баллов**, из них – **3 балла** за C_nH_n).

2. Уравнение реакции хлорирования бензола (**1 балл**):



3. Бензол вступает в реакции присоединения в жёстких условиях. Хлорирование осуществляется при ультрафиолетовом освещении:



Бензол взаимодействует с водородом при повышенном давлении в присутствии катализаторов (Ni, Pt):



(За каждую реакцию – **1,5 балла** (1 балл за уравнение, 0,5 балла за условие), всего – **3 балла**.)

Всего за задачу – 10 баллов.

5. Растворение меди

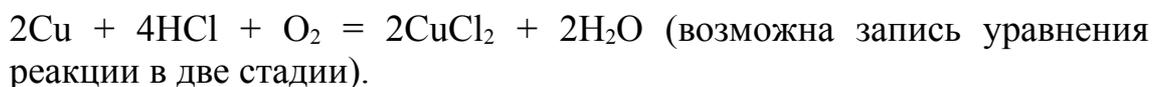
Юный химик решил исследовать отношение меди к растворам различных соединений. Для этого он взял мелкие медные опилки и приливал к ним соответствующие растворы. Наблюдаемые изменения заносил в таблицу.

№ опыта	Состав раствора (в скобках указаны массовые доли)	Наблюдения
1	HCl (20%)	При интенсивном встряхивании в открытой колбе раствор постепенно приобретает зелёную окраску. Выделение газа не наблюдается.
2	HCl (20%) и H ₂ O ₂ (30%)	Раствор быстро приобретает зелёную окраску, начинает выделяться газ. Причем скорость его выделения на начальном этапе реакции резко возрастает.
3	HBr (40%)	При осторожном нагревании начинается энергичное взаимодействие меди с кислотой, выделяется газ без цвета и запаха.
4	H ₂ SO ₄ (98%)	Без нагревания реакция практически не идёт. При нагревании выделяется газ с резким запахом и образуется осадок. После того, как твёрдые компоненты реакционной смеси осели, раствор остался бесцветным.
5	FeCl ₃ (30%)	Медь медленно растворяется, бурая окраска раствора постепенно изменяется на зелёную. При нагревании скорость растворения меди увеличивается.
6	NH ₃ (25%)	При интенсивном встряхивании в открытой колбе раствор постепенно приобретает интенсивную синюю окраску.

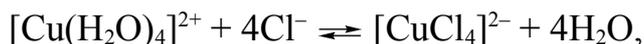
Помогите юному исследователю объяснить полученные результаты. Приведите соответствующие уравнения реакций.

Решение:

Опыт 1. В присутствии воздуха медь растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида меди(II), водород при этом не выделяется. В отсутствие воздуха реакция не идёт, поэтому смесь необходимо встряхивать. Кислород воздуха играет роль окислителя:



В крепкой соляной кислоте наряду с гидратированными ионами меди, имеющими голубую окраску, образуются хлоридные комплексы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$:



имеющие жёлто-бурую окраску. Сочетание двух окрасок даёт зелёный цвет раствора (**2 балла**).

Опыт 2. В присутствии окислителей медь растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида меди(II). В данном случае роль окислителя играет пероксид водорода:



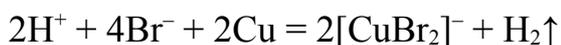
Обычно растворы солей меди(II) окрашены в голубой цвет за счёт гидратов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Однако в растворах с высокой концентрацией хлоридов ионы Cl^- вытесняют молекулы воды из внутренней сферы, при этом образуется комплекс $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ жёлто-бурого цвета. Сочетание голубой и жёлто-бурой окрасок даёт зелёный цвет раствора.

Ионы меди катализируют разложение пероксида водорода:



Таким образом, растворение металла, сопровождающееся переходом ионов меди в раствор, приводит к возрастанию скорости выделения газа (**2 балла**).

Опыт 3. Взаимодействие меди с бромоводородной кислотой можно объяснить тем, что в результате реакции образуется прочный комплексный ион $[\text{CuBr}_2]^-$:



Вследствие прочности иона $[\text{CuBr}_2]^-$ концентрация ионов меди Cu^+ в растворе оказывается ничтожно малой. Поэтому электродный потенциал меди становится отрицательным и происходит выделение водорода из кислоты (**2 балла**).

Опыт 4. Концентрированная серная кислота — сильный окислитель, легко окисляет медь. Условно можно записать следующее уравнение реакции*:

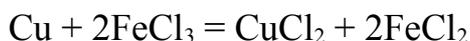


Выделяется сернистый газ, имеющий резкий запах. В осадок выпадает безводный сульфат меди(II) CuSO_4 , который плохо растворяется в концентрированной серной кислоте. Поэтому раствор остается бесцветным (**1 балл**).

* На самом деле процесс гораздо более сложный. Образующийся осадок имеет чёрную окраску за счет сульфидов меди. Однако в задаче про цвет осадка не спрашивается, поэтому участники олимпиады могут привести «стандартное уравнение».

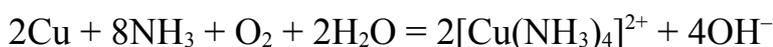
Опыт 5. В данном случае окислителем является катион Fe^{3+} , который является более сильным окислителем, чем Fe^{2+} .

Fe^{3+} может окислить металлическую медь, восстанавливаясь при этом до Fe^{2+} :



Бурая окраска раствора, обусловленная гидратированными ионами железа(III), постепенно изменяется на зелёную окраску хлоридных комплексов меди(II) (**1 балл**).

Опыт 6. При окислении меди кислородом воздуха в присутствии аммиака образуется устойчивый комплексный ион, который и определяет направление химической реакции:

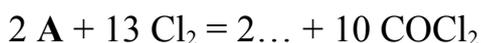
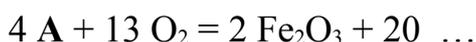
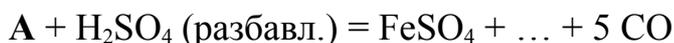
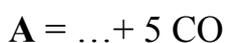


В отсутствие воздуха реакция не идёт, поэтому смесь необходимо встряхивать. Ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивную синюю окраску (**2 балла**).

Всего за задачу – 10 баллов.

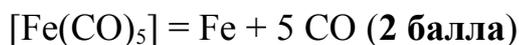
6. Неизвестное соединение железа

Определите формулу вещества **A** и дайте ему название. Восстановите пропуски в уравнениях реакций, не изменяя приведённых коэффициентов:



Назовите возможную область применения вещества **A**.

Решение:



Название вещества – пентакарбонилжелезо (**1 балл**).

Области применения карбонила железа: получение чистого железа, нанесение металлических покрытий, магнитных плёнок, железоорганических соединений и т. д. (**1 балл** за любую область).

Всего за задачу – 10 баллов.