

III ЭТАП ВСЕУКРАИНСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ,
ХАРЬКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ, 2011/2012 уч. г.

11 КЛАСС

ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

1. Оксиды углерода. Каждому школьнику, изучающему химию, известно, что оксидами углерода являются монооксид углерода CO , диоксид углерода CO_2 , а также диоксид триуглерода C_3O_2 . Тем не менее, существует множество других оксидов углерода, в которых углерод и кислород находятся в разных соотношениях. В задаче вам предлагается определить эмпирические и структурные формулы трех таких оксидов. Оксид углерода **X** был синтезирован в 1998 г. П.Страззолини реакцией оксалилхлорида $(\text{COCl})_2$ с суспензией оксалата серебра $(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ в диэтиловом эфире при -15°C . При нагревании до 0°C оксид разлагается на CO и CO_2 (объемное соотношение газов 1:1). Количество неподеленных электронных пар в его молекуле – 12. Оксид углерода **Y** может быть получен пиролизом кислоты **A** ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$), которая образуется при реакции малоновой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) и ацетона в присутствии уксусного ангидрида и серной кислоты. Первоначально при пиролизе между двумя молекулами кислоты **A** возникает двойная связь (происходит окислительная димеризация) и после гидролиза получившегося соединения образуется симметричная кислота **B** с брутто-формулой $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8$. Пиролиз **B** приводит к образованию оксида **Y**. Оксид углерода **Z** был получен Ф.Вёлером и Ю.Либихом в 1830 г. при изучении меллита («медового камня»). Первоначально оксиду приписывалась формула C_4O_3 . **Z** может быть получен из кислоты **C**, которая образуется при окислении горячей концентрированной HNO_3 симметричного арена **D** ($w(\text{углерода}) = 88,8\%$), причем в **D** все протоны химически эквивалентны. При реакции с P_4O_{10} кислота **C** превращается в **Z**.

1. Укажите структурные формулы зашифрованных веществ, приведите уравнения всех вышеупомянутых реакций.

2. Вещество **A** является относительно сильной кислотой. Рассчитайте константу диссоциации **A**, если при растворении в 100 мл воды $2 \cdot 10^{-5}$ моль кислоты величина pH полученного раствора равняется 4,39.

2. Кислые соли. Соль **A** можно получить так: к раствору 156 г NaIO_3 добавляют твердый NaOH (в небольшом избытке) и доводят до кипения. Потом пропускают через раствор сильный ток хлора и далее подщелачивают NaOH . Выпадает белый осадок кислотой соли **A** массой 224,7 г (выход 97,0%), который затем отфильтровывают и высушивают. В кислой среде соль **A** может переходить в кислую соль **B** с таким же качественным составом. При обработке соли **A** концентрированной HNO_3 образуется растворимая средняя соль **C**.

1. Определите формулу соли **B**, если при действии **B** на раствор AgNO_3 при $\text{pH} = 2$ наблюдается образование лимонно-желтого осадка кислой соли **X** ($w(\text{Ag}) = 48,86\%$), а при $\text{pH} = 3$ – черного осадка средней соли **Y**.

2. Определите формулу соли **A** и изобразите структурную формулу кислоты, которая даёт эту соль. Объясните, зачем после пропускания хлора через раствор NaOH и NaIO_3 нужно дополнительное подщелачивание.

3. Определите формулу соли **C**, если известно, что при нагревании **C** до 240°C в вакууме образуется NaIO_3 и кислород.

4. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. Комплексы Ее Величества. Прямое фторирование серовато-белого металла **X** при температуре 600 °С с последующим резким охлаждением приводит к получению темно-красного вещества **A** ($w(\text{X}) = 0,6312$), легко реагирующего с газом **B** даже при комнатной температуре с образованием только оранжевого комплекса **C** ($w(\text{X}) = 0,5719$). Фторирование металла **X** эквимолекулярным количеством бинарного вещества **D** в жидком фтороводороде приводит к образованию коричневого вещества **E** ($w(\text{X}) = 0,7196$) и газа **F** (**F** в 4,1 раза тяжелее **B**), который образует с веществом **A** при нагревании в атмосфере гексафторида серы только оранжевый комплекс **G** ($w(\text{X}) = 0,4430$), а с соединением **C** даже при комнатной температуре – другой оранжевый комплекс **H** ($w(\text{X}) = 0,5206$) и газ **B**.

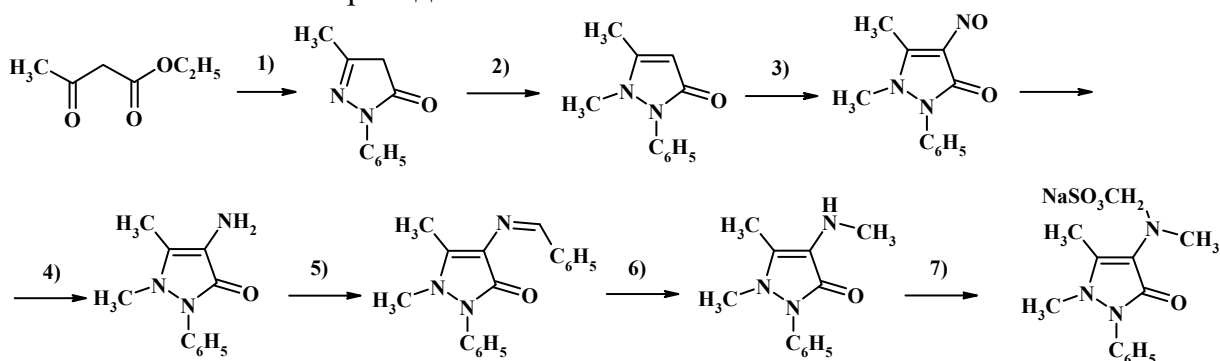
1. Установите металл **X** и вещества **A–H**, а также запишите уравнения химических реакций для всех описанных превращений.

2. Приведите структуры комплексного иона вещества **C** и молекулы вещества **D** с указанием типа гибридизации неконцевых атомов в их составе.

3. Чем объясняется возможность прямого получения комплексов **C** и **G** из вещества **A**?

4. Изомеры. Приведите по 2 изомера для соединений указанного состава: а) C_6H_6 ; б) C_4H_8 ; в) C_3H_4 ; г) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; д) $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Укажите виды изомерии, которые здесь имеют место. Наведите по 1 паре веществ, которые иллюстрируют такие типы изомеров: 1) *цис-*, *транс-*; 2) *син-*, *анти-*; 3) *R-*, *S-*; 4) атропоизомеры; 5) *S-цис-*, *S-транс-*.

5. Анальгин. Ниже приведена схема синтеза анальгина.



1. Выберите из перечня пропущенные условия реакций (например, 1–а, 2–б и так далее): а) CH_2O , NaOH , SO_2 ; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, H^+ , $-\text{H}_2\text{O}$; в) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, NaOH ; г) Fe/HCl ; д) CH_3I , NaOH ; е) NaNO_2 , H^+ ; ж) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, H^+ , $-\text{H}_2\text{O}$.

2. Какой структурный фрагмент молекулы анальгина, по Вашему мнению, способствует его растворимости в воде?

3. Какой фрагмент молекулы является одним из наиболее токсичных? Почему?

6. Взрыв. Твердое бинарное неорганическое вещество **A** окрашивает пламя в карминовый цвет, причем при сгорании 8,0 г вещества **A** в избытке кислорода образуется лишь 24,0 г твердого вещества **Б1**. При взаимодействии с избытком воды 8,0 г вещества **A** образуют вещество **Б2** массой 23,0 г и газ **B** (плотность по водороду 1,5). При некоторых условиях вещество **A** способно взрываться, образуя лишь газ **Г** (плотность по водороду 2).

1. Расшифруйте вещества, приведите уравнение реакций.

2. Как получают вещество **A**? Какие условия взрыва вещества **A** с образованием газа **Г**?

**III ЕТАП ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ УЧНІВСЬКОЇ ХІМІЧНОЇ ОЛІМПІАДИ,
ХАРКІВСЬКА ОБЛАСТЬ, 2011/2012 Н. Р.**

11 КЛАС

ЗАВДАННЯ ТЕОРЕТИЧНОГО ТУРУ

1. Оксиди карбону. Кожному школяру, що вивчає хімію, відомо, що оксидами карбону є монооксид карбону CO, діоксид карбону CO₂, а також діоксид трикарбону C₃O₂. Проте існує безліч інших оксидів вуглецю, в яких Карбон і Оксиген знаходяться в різних співвідношеннях. У завданні Вам пропонується визначити емпіричні і структурні формули трьох таких оксидів. Оксид карбону **X** був синтезований в 1998 р. П.Стразоліні реакцією оксалілхлориду (COCl)₂ з суспензією оксалату Аргентуму (Ag₂C₂O₄) у діетиловому ефірі при -15 °С. При нагріванні до 0 °С оксид **X** розкладається на CO і CO₂ (об'ємне співвідношення газів 1:1). Кількість неподілених електронних пар у його молекулі – 12. Оксид вуглецю **Y** може бути отриманий піролізом кислоти **A** (C₆H₈O₄), яка утворюється при реакції малонові кислоти (C₃H₄O₄) і ацетону у присутності оцтового ангідриду та сульфатної кислоти. Спочатку при піролізі між двома молекулами кислоти **A** виникає подвійний зв'язок (відбувається окислювальна димеризація), а після гідролізу сполуки, що виникла, утворюється симетрична кислота **B** з брутто-формулою C₆H₄O₈. Піроліз **B** призводить до утворення оксиду **Y**. Оксид вуглецю **Z** був отриманий Ф.Велером і Ю.Лібихом у 1830 р. при вивченні мелліту («медового каменя»). Спочатку оксиду приписувалася формула C₄O₃. **Z** може бути отриманий з кислоти **C**, яка утворюється при окисненні гарячою концентрованою HNO₃ симетричного арену **D** (w(карбону) = 88,8%), причому в **D** всі протони хімічно еквівалентні. При реакції з P₄O₁₀ кислота **C** перетворюється на **Z**.

1. Вкажіть структурні формули зашифрованих речовин, наведіть рівняння усіх вищезазначених реакцій.

2. Речовина **A** є відносно сильною кислотою. Розрахуйте константу дисоціації **A**, якщо при розчиненні у 100 мл води 2·10⁻⁵ моль кислоти величина рН розчину дорівнює 4,39.

2. Кислі солі. Сіль **A** можна отримати так: до розчину 156 г NaIO₃ додають твердий NaOH (у невеликому надлишку) і доводять до кипіння. Потім пропускають через розчин сильний струм хлору і додають NaOH до лужної реакції. Випадає білий осад кислої солі **A** масою 224,7 г (вихід 97,0%), який потім фільтрують і висушують. У кислому середовищі сіль **A** може переходити в кислоту сіль **B** з таким же якісним складом. При обробці солі **A** концентрованою HNO₃ утворюється розчинна середня сіль **C**.

1. Визначте формулу солі **B**, якщо при дії **B** на розчин AgNO₃ при рН = 2 спостерігається утворення лимонно-жовтого осаду кислої солі **X** (w(Ag) = 48,86%), а при рН = 3 – чорного осаду середньої солі **Y**.

2. Визначте формулу солі **A** і зобразіть структурну формулу кислоти, яка дає цю сіль. Поясніть, навіщо після пропускання хлору через розчин NaOH і NaIO₃ потрібно додатково додавати луг.

3. Визначте формулу солі **C**, якщо відомо, що при нагріванні **C** до 240 °С у вакуумі утворюється NaIO₃ і кисень.

4. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

3. Комплекси ІІ Величності. Пряме фторування сірurato-білого металу **X** при температурі 600°C з подальшим різким охолодженням призводить до отримання темно-червоної речовини **A** ($w(\text{X}) = 0,6312$), що легко реагує з газом **B** навіть при кімнатній температурі з утворенням лише помаранчевого комплексу **C** ($w(\text{X}) = 0,5719$). Фторування металу **X** еквімолекулярною кількістю бінарної речовини **D** в рідкому фтороводні призводить до утворення коричневої речовини **E** ($w(\text{X}) = 0,7196$) і газу **F** (**F** у 4,1 рази важчий за **B**), який утворює з речовиною **A** при нагріванні в атмосфері гексафториду сульфуру лише помаранчевий комплекс **G** ($w(\text{X}) = 0,4430$), а із сполукою **C** навіть при кімнатній температурі – інший помаранчевий комплекс **H** ($w(\text{X}) = 0,5206$) і газ **B**.

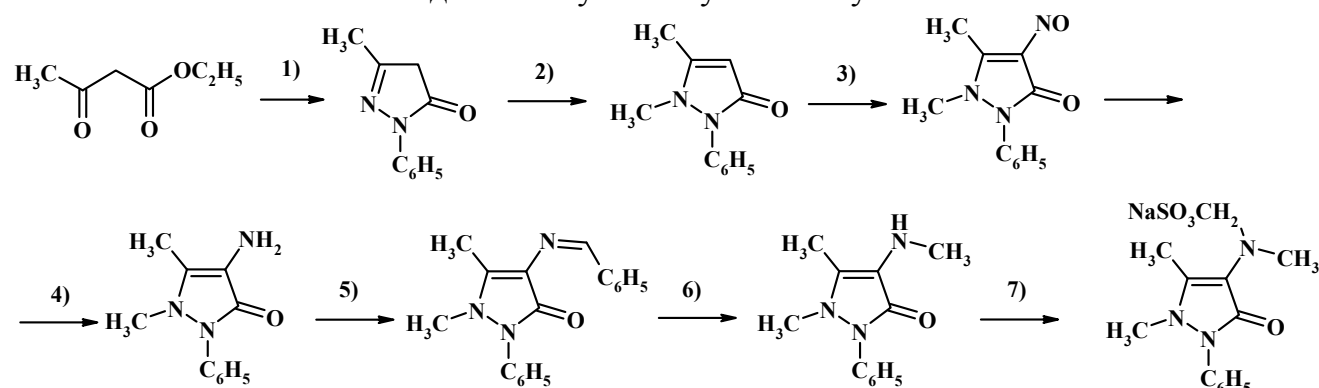
1. Встановіть метал **X** і речовини **A–H**, а також запишіть рівняння хімічних реакцій для всіх наведених перетворень.

2. Наведіть структури комплексного іону речовини **C** і молекули речовини **D** з укаванням типу гібридизації некінцевих атомів в їхньому складі.

3. Чим пояснюється можливість прямого отримання комплексів **C** і **G** з речовини **A**?

4. Ізомери. Наведіть по 2 ізомери для сполук вказаного складу: а) C_6H_6 ; б) C_4H_8 ; в) C_3H_4 ; г) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; д) $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Вкажіть види ізомерії, які тут мають місце. Наведіть по 1 парі речовин, що ілюструють такі типи ізомерів: 1) *цис-*, *транс-*; 2) *син-*, *анти-*; 3) *R-*, *S-*; 4) атропоізомери; 5) *S-цис-*, *S-транс-*.

5. Анальгін. Нижче подано схему синтезу анальгіну.



1. Виберіть з переліку пропущені умови реакцій (наприклад, 1–а, 2–б тощо): а) CH_2O , NaOH , SO_2 ; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, H^+ , $-\text{H}_2\text{O}$; в) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, NaOH ; г) Fe/HCl ; д) CH_3I , NaOH ; е) NaNO_2 , H^+ ; ж) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, H^+ , $-\text{H}_2\text{O}$.

2. Який структурний фрагмент молекули анальгіну, на Вашу думку, сприяє його розчинності у воді?

3. Який фрагмент молекули є одним з найбільш токсичних? Чому?

6. Вибух. Тверда бінарна неорганічна речовина **A** забарвлює полум'я у карміновий колір, причому при згорянні 8,0 г речовини **A** у надлишку кисню утворюється лише 24,0 г твердої речовини **B1**. При взаємодії з надлишком води 8,0 г речовини **A** утворюють речовину **B2** масою 23,0 г та газ **B** (густина за воднем 1,5). За деяких умов речовина **A** здатна вибухати, утворюючи лише газ **Г** (густина за воднем 2).

1. Розшифруйте речовини, наведіть рівняння реакцій.

2. Як отримують речовину **A**? Які умови вибуху речовини **A** з утворенням газу **Г**?

**III ЭТАП ВСЕУКРАИНСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ,
ХАРЬКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ, 2011/2012 уч. г.**

11 КЛАСС

ЗАДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА

В химическом стакане смешивают 50 мл 38 %-го раствора амида пропеновой кислоты ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$, $\rho = 1,29 \text{ г/см}^3$), 50 мл дистиллированной воды и 100 мл 1 %-го раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$). Смесь нагревают на водяной бане 5-10 минут, затем охлаждают.

1. Опишите происходящие изменения. К какому типу относится данная реакция? Напишите ее схему. Назовите продукт реакции. К какому типу органических соединений он относится?

2. Какова функция $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в данной реакции? Предложите механизм реакции. Какие еще соединения можно применить для данного взаимодействия вместо $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$?

3. Будут ли все молекулы продукта иметь одинаковую массу? Ответ обоснуйте.

4. Расчитайте теоретическую молярную массу продукта, если $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ прореагировал только на 1,5 %, а в состав молекул продукта входят фрагменты амида пропеновой кислоты и одна молекула $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

У хімічному стакані змішують 50 мл 38%-го розчину аміду пропенової кислоти ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$, $\rho = 1,29 \text{ г/см}^3$), 50 мл дистильованої води і 100 мл 1%-го розчину $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$). Суміш нагрівають на водяній бані 5-10 хвилин, потім охолоджують.

1. Опишіть зміни, що відбулися. До якого типу відноситься дана реакція? Напишіть її схему. Назвіть продукт реакції. До якого типу органічних сполук він відноситься?

2. Яка функція $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у даній реакції? Запропонуйте механізм реакції. Які ще сполуки можна застосувати для даної взаємодії замість $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$?

3. Чи будуть усі молекули продукту мати однакову масу? Відповідь обґрунтуйте.

4. Розрахуйте теоретичну молярну масу продукту, якщо $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ прореагував лише на 1,5 %, а до складу молекул продукту входять фрагменти аміду пропенової кислоти та одна молекула $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.