

Задачи III тура олимпиады по химии 2000/2001 г.г.
12 класс

1. Во время второй мировой войны немцы оккупировали Данию. Фашисты хотели конфисковать Нобелевскую медаль, принадлежащую лауреату Нобелевской премии Нильсу Бору. Эта медаль была отлита из сплава золота (23 карата) и серебра (1 карат). Согласно легенде, Нильс Бор поместил медаль в колбу с царской водкой. Ее безуспешно искали везде, хотя она была на виду у всех в стеклянной колбе. После войны Нильс Бор регенерировал драгоценный металл с помощью электролиза и дал отлить на Шведском монетном дворе из полученного материала новую медаль.

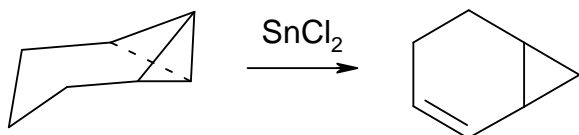
- a)** Описать, что произошло с медалью в царской водке и написать уравнение соответствующей реакции. (2)
- b)** Какой образующийся реагент является в царской водке компонентом, растворяющим драгоценный металл? (1)
- c)** Написать уравнения реакций при регенерировании драгоценного металла, которые происходят **i)** на катоде и **ii)** на аноде. (1)
- d)** Рассчитать первоначальную массу Нобелевской медали, если электролизом в течении 4 часов при токе 20 А и выходе по току 90% регенерировали только 90% находившегося в растворе драгоценного металла. Все приведенные здесь числа считать точными. Ответ дать с точностью до 5 значащих цифр. (4)
- В случае сплавов драгоценных металлов 1 карат означает 1/24 от массы сплава. **8 б**

2. Триен **A** (брутто-формула $C_{10}H_{12}$) реагирует с озоном, образуя состоящий из 5 циклов озонид **B**. При гидролизе одной молекулы озонида **B** в восстанавливающей среде единственным продуктом реакции образуются две симметричные молекулы **C**, каждая из которых содержит 3 карбонильные группы. При окислении вещества **C** горячей концентрированной азотной кислотой получают первый член гомологического ряда дикарбоновых кислот **D** и второй член **E** (симметричный). Дикарбоновая кислота **D** кристаллизуется с двумя молекулами кристаллизационной воды, образуя вещество **F**. Вещество **F** разлагается при нагревании на оксиды. Точную навеску вещества **F** используют для стандартизации раствора $KMnO_4$.

- a)** Написать плоскостные структурные формулы **i)** вещества **A** и **ii)** вещества **B**. (3)
- b)** Написать схемы реакции (плоскостными структурными формулами):
i) B → C и **ii) C → D + E** (2)
- c)** Написать уравнения реакций: **i) F** $\xrightarrow{^{\circ}t}$ и **ii) D + $KMnO_4$ + H_2SO_4 →**. (2)
- d)** Рассчитать количество вещества **F**, если при его термическом разложении объем образовавшихся газов при 100 °С равен 1,53 дм³. (1,5)
- e)** Найти молярную концентрацию раствора $KMnO_4$, если рассчитанное в пункте **d)** количество вещества **F** растворено в 100 см³ раствора и для титрования 10,0 см³ полученного раствора расходуется 13,2 см³ раствора $KMnO_4$. (1,5) **10б**

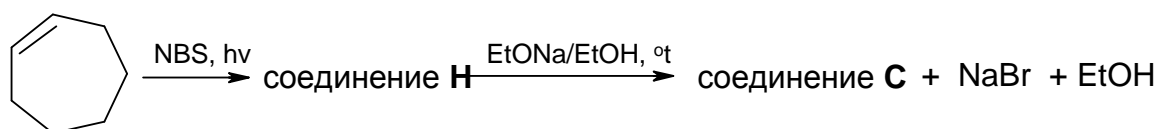
3. При изомеризации сохраняется качественный и количественный состав молекулы. В качестве катализаторов реакции изомеризации обычно используют соединения переходных металлов.

Исходным веществом следующих реакций изомеризации является соединение **A** – трицикло[4,1,0,0^{2,7}]гептан. Под действием катализатора SnCl_2 протекает следующая изомеризация:



С помощью катализатора AgBF_4 из соединения **A** образуется изомер **B** и с катализатором $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ из соединения **A** образуется изомер **C**. В молекулах изомеров **B** и **C** только один цикл. При гидрогенизации соединения **B** с Pt -катализатором образуется насыщенный углеводород **D**. Соединение **D** можно получить и при гидрогенизации толуола под давлением. В соединении **B** и **D** расположение атомов углерода в скелете одинаково. При окислении соединения **B** под действием KMnO_4/H^+ сначала выделяется CO_2 и образуется соединение **E**, которое является кетодикарбоновой кислотой. При дальнейшем нагревании в этой же среде от соединения **E** отделяется одна молекула CO_2 . Образуется промежуточное соединение **F**, которое сразу окисляется до 1,5-пентадикарбоновой кислоты (соединение **G**).

Соединение **C** можно получить из циклогептена по следующей схеме:



NBS - соединение N-бромсукцинимид, который используют для т.н. аллильного бромирования. При аллильном бромировании получают бромпроизводное, в котором сохраняется двойная связь алкена.

- Написать структурными формулами уравнение реакции: толуол \rightarrow соединение **D** и дать их номенклатурные названия. (0,5)
- Нарисовать структуры 7 возможных изомеров, углеродный скелет и состав которых соответствует скелету и составу соединения **B** и при гидрогенизации которых образуется соединение **D**. (3,5)
- Написать структурными формулами схемы реакций: i) **B** \rightarrow **E**, ii) **E** \rightarrow **F**, iii) **F** \rightarrow **G** (3)
- Нарисовать структурные формулы i) соединения **H** и ii) соединения **C**. (2) **9 6**

4. Бинарное соединение **A** содержит 20,24% металла **X**. При электролизе одного моля расплава **A** образуется 1 моль металла **X** и 1,5 моль простого вещества **B**, плотность которого по CO_2 равна 1,611. Вещество **A** реагирует с гидридом **C**, образуя соединения **D** и **E**. При электролизе расплава соединения **E** количество вещества металла **Y** в два раза больше количества простого вещества **B**. Соединение **D** состоит из шести атомов и не содержит элемента **B**. Молярная масса соединения **D** составляет 28,5% от молярной массы соединения **A**. Соединения **A** и **D** применяют очень часто в органическом синтезе. При комнатной температуре соединение **D** может реагировать с разными количествами *трет*-бутанола, давая соответственно соединения **F**, **G** и **H**. При нагревании соединения **H** с *трет*-бутанолом образуется соединение **I**. При образовании указанных соединений выделяется разное количество водорода. При реакции соединений **F**, **G**, **H** и **I** с водным раствором NaOH образуется

трет-бутанол, основание **J**, гексагидроксикомплексное соединение и в случае соединений **F**, **G** и **H** также водород. В случае соединения **I** водорода не образуется. При реакции определенного количества соединения **H** с водным раствором NaOH выделяется 11,2 см³ водорода. При полном сгорании того же количества соединения **H** продукты дали с раствором Ca(OH)₂ 1,20 г белого осадка.

- a)** Определить формулы **i)** вещества **B** (рассчитать), **ii)** соединения **A** (рассчитать), **iii)** соединения **C**, **iv)** соединения **E** и **v)** соединения **D** (проверить молярную массу). (2,5)
- b)** Написать уравнение реакции $A + C \rightarrow D + E$. (0,5)
- c)** Написать упрощенные формулы возможных продуктов реакции между соединением **D** и *трет*-бутанолом (сокращенно CH₃ = Me; C₂H₅ = Et и т.д.). (2)
- d)** Определить упрощенную формулу соединения **H**. (2)
- e)** Написать уравнение реакции $D + \text{трет-бутанол} \rightarrow \text{соединение H} + \dots$ (1)
- f)** Написать уравнение реакции: соединение **H** + NaOH + H₂O →. (1)
- g) i)** Определить формулу соединения **I**. **ii)** Почему для получения соединения **I** нужно реакционную смесь нагревать? (1) **10 6**

5. В 1828 г. ученик Берцелиуса решил получить для последующих опытов соль **B**. Для этого он смешал растворы хлорида аммония и соли **A** в соответствии с уравнением реакции. После окончания реакции он отделил осадок и упарил раствор досуха и получил прозрачные иглообразные кристаллы, масса которых совпадала с рассчитанной массой. С большим удивлением экспериментатор обнаружил, что продукт **X** при нагревании с гашеной известью не дает характерный для вещества **B** запах. Анализ показал, что масса продукта **X** меньше массы соли **A** в 2,50 раза и вещество **X** состоит из 4 элементов, причем азота 46,67%, углерода 20,00% и кислорода 26,67%. Из современной химии известно, что начиная с температуры 60 °С из соединения **B** образуется соединение **X**.

- a)** Определить брутто-формулу продукта **X** и формулы возможных соединений, соответствующих ей. (2,5)
- b)** Найти формулу соли **A** и дать ее название. (1,5)
- c)** Написать уравнения реакций: **i)** $A \rightarrow B$, **ii)** $B \rightarrow X$, **iii)** $B + Ca(OH)_2 \rightarrow$. (1,5)
- d) i)** Написать имя автора данного эксперимента. **ii)** Какое явление при описании химических соединений открыли данным экспериментом? **iii)** Почему этот эксперимент считается поворотным моментом в химическом синтезе? (1,5) **7 6**

6. В лабораторном шкафу девочка нашла цветик-семицветик, бумажные лепестки которого были покрыты разноцветными неизвестными веществами. У цветка лепесток **A** был белый, **B** – фиолетовый, **C** – зеленый, **D** – желто-зеленый, **E** – голубой, **F** – оранжево-красный и **G** – желтый. Веществ **A**, **B** и **C** было по 1,00 г. Вещество **A** превратилось на солнце и при последующей фотообработке в красноватое вещество **H**, которого образовалось 0,333 г. Вещество **B** дало под действием соляной кислоты светло-розовый раствор, выделив 354 см³ газа **I**. Вещество **C** при нагревании образовало 0,72 г черного вещества **J**. При реакции вещества **J** с соляной кислотой образовался голубой раствор вещества **K**. Вещества **D** и **E** являются бинарными соединениями одного и того же металла **L**.

Как **D**, так и **E** с водой образуют гидроксид **M** (58 г/моль) и соответственно четырехатомный газ **N** и пятиатомный газ **O**. Газы **N** и **O** горят в воздухе, образуя воду и соответственно простое вещество **P** и нерастворимый в воде кислотный оксид **R**. Вещество **F** можно рассматривать как оксид, так и орто-соль; в нем процентное содержание кислорода равно 9,34. Вещество **G** растворяется только в царской водке, образуя кислоту **Q**. Образовавшаяся из 1,00 грамма вещества **G** кислота **Q** с CsCl дает 2,40 г комплексного соединения **S**, в котором число атомов такое же, как и в кислоте **Q**.

a) i) Определить вещество **H**.

ii) Рассчитать молярную массу аниона вещества **A** и определить вещество **A**. (2)

b) i) Написать уравнение реакции вещества **B** с соляной кислотой; **ii)** найти объем выделившегося газа и определить вещество **B**. (2,5)

c) i) Определить вещество **J**, **ii)** рассчитать молярную массу вещества **C** и определить вещество **C**, **iii)** написать уравнения реакций $\text{C} \rightarrow \text{J}$ и **iv)** $\text{J} \rightarrow \text{K}$. (2,5)

d) i) Определить вещества **L** и **M**, **ii)** написать уравнения реакций $\text{D} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ и $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow$ и определить вещества **D**, **N** и **P**, **iii)** написать уравнения реакций $\text{E} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ и $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ и определить вещества **E**, **O** и **R**. (5)

e) i) Определить вещество **F**. Написать его формулу в виде оксида и в виде соли, **ii)** рассчитать процентное содержание кислорода в веществе **F**. (1,5)

f) i) Определить вещество **G**, **ii)** написать уравнение реакции $\text{Q} \rightarrow \text{S}$ и определить вещества **Q** и **S**; **iii)** рассчитать массу вещества **S**. (2,5)

Внимание: Определить вещество означает написать его формулу и название. **166**