

Задачи III тура олимпиады по химии 2003/2004 г.г.
12 класс

1. При транспортировке прохладительных и алкогольных напитков нужно учитывать возможность их замерзания, что приводит к разрушению стеклотары. Для разбавленных растворов наблюдается линейная зависимость между понижением температуры замерзания и моляльной концентрацией раствора $\Delta T = K_{кр} \cdot m$. Моляльная концентрация - это число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя. Криоскопическая константа воды $K_{кр}(H_2O) = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$. Рассчитать, до какой температуры ($^{\circ}\text{C}$) можно не опасаться замерзания пива [$0,988 \text{ г/см}^3$, %vol(alc) = 7,4], если $\rho(\text{alc}) = 0,791 \text{ г/см}^3$. **56**

2. Для расчета эффективности автомобильного двигателя нужно знать энтальпию сгорания топлива при температуре воспламенения топлива (1000 К). Эту величину можно вычислить по приведенным в таблицах стандартным энтальпиям сгорания (ΔH_c°) или по стандартным энтальпиям образования (ΔH_f°), стандартным энтальпиям испарения (ΔH_a°) и теплоемкостям C_p . По уравнению Кирхгофа: $\Delta H^T = \Delta H^{\circ} + \Delta H_a^{\circ} + C_p \cdot (T - 298 \text{ К})$.

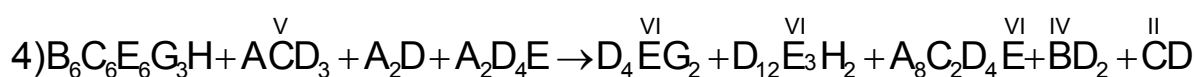
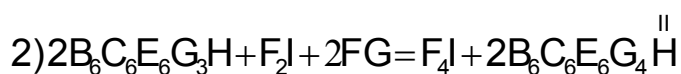
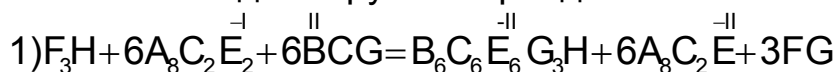
Допустим, что топливом является чистый n-октан.

	n-октан (ж)	O ₂ (г)	CO ₂ (г)	H ₂ O (ж)
ΔH_f° , кДж/моль	-249,9	0	-393,5	-285,8
ΔH_a° , кДж/моль	41,5	-	-	40,7
C_p^* , Дж/(моль · К)	187,8	29,4	37,1	75,3

* Теплоемкость в газообразном агрегатном состоянии.

- Написать уравнение реакции полного сгорания октана. (1)
- Рассчитать ΔH_c° (октан). (2)
- Рассчитать $\Delta H_c^{1000 \text{ К}}$ (октан). (2,5)
- Зная, что $\Delta U = \Delta H - \Delta n(g) \cdot RT$, найти **i)** ΔU_c° (октан) и **ii)** $\Delta U_c^{1000 \text{ К}}$ (октан). (5)
- Допустив, что в основной цепи октана 6 атомов углерода, нарисовать графически **i)** один R изомер, **ii)** один S изомер и **iii)** три изомера, в которых отсутствуют хиральные атомы углерода. (2,5) **136**

3. В приведенных ниже уравнениях реакций буквами **A–J** обозначены элементы в порядке возрастания атомных масс. В реакциях степень окисления изменяют те элементы, над соединениями которых они указаны. Элементы **F** и **J** относятся к одной группе периодической системы.



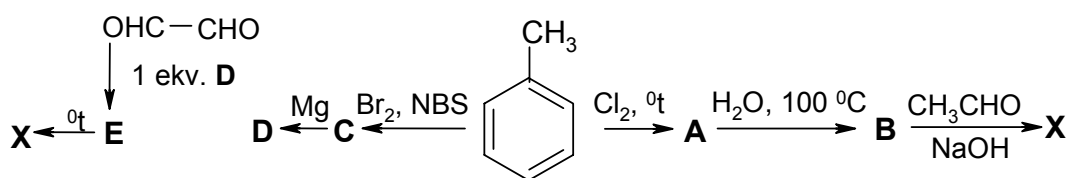
Реакция **1**) - реакция образования соединения **X** ($B_6C_6E_6G_3H$); реакция **2**) - реакция восстановления соединения **X** и реакции **3**) и **4**) - реакции окисления соединения **X**.

- a) Методом электронного баланса по уравнению **1**) найти степень окисления элемента **B** в соединении **X**. (0,5)
- b) Написать символы элементов **A – J**. (2,5)
- c) Записать химическими формулами уравнения реакций **1) – 3**). (6)
- d) Найти коэффициенты в схеме реакции **4**) и записать уравнение формулами. (3)
- e) Написать названия i) соединения **X**, ii) соединения $A_8C_2E_2$ и iii) восстановленной формы соединения **X**. Написать катионы и анионы, образовавшиеся при полной диссоциации перечисленных соединений, если комплексный ион не разлагается. (3) **156**

4. Цинковая руда состоит из сульфида цинка, карбоната цинка и двуокиси кремния. При прокаливании 48,00 г руды ее масса уменьшилась на 1,32 г. 12,00 г руды обработали избытком соляной кислоты. Выделившиеся при этом газы пропустили через 50,09 см³ подкисленного 0,9300 М раствора перманганата калия. После абсорбции (образовалось простое вещество) для обратного титрования раствора израсходовалось 32,46 см³ 0,5070 М раствора щавелевой кислоты.

- a) Написать уравнения реакций: i) руда + соляная кислота (2 реакции); ii) окисление выделившегося газа перманганатом калия; iii) обратное титрование непрореагировавшего перманганата калия; iv) прокалывание руды (2 реакции). (3)
- b) Рассчитать процентное содержание в руде i) сульфида цинка; ii) карбоната цинка и iii) двуокиси кремния. (5) **86**

5. Каур и Яспер рассуждали о ключевой тактической проблеме органического синтеза: как образуется C–C связь. Рассматривалось образование соединения **X** из толуола. Яспер предложил схему синтеза в три этапа. У Каура этапов было больше, но выход продукта был не ниже. Оба эти синтеза приводятся на общей схеме, причем схема Яспера приводится справа от толуола, схема Каура - слева.

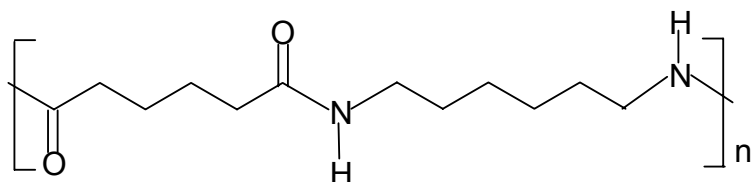


NBS - реагент для бромирования боковой цепи; соединение **A** содержит два атома хлора.

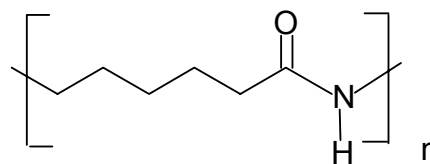
Соединение **B** - альдегид, соединение **D** - реактив Гриньяра. Брутто-формула соединения **X** - C_9H_8O .

- a) Написать i) схему Яспера и ii) схему Каура; вещества **A–E** и **X** дать структурными формулами. (6)
- b) Обозначьте фенильную группу символом Ph и напишите графически cis–trans изомеры соединения **X**. (1) **76**

6. Из фиброполимеров самыми распространенными являются нейлоны:

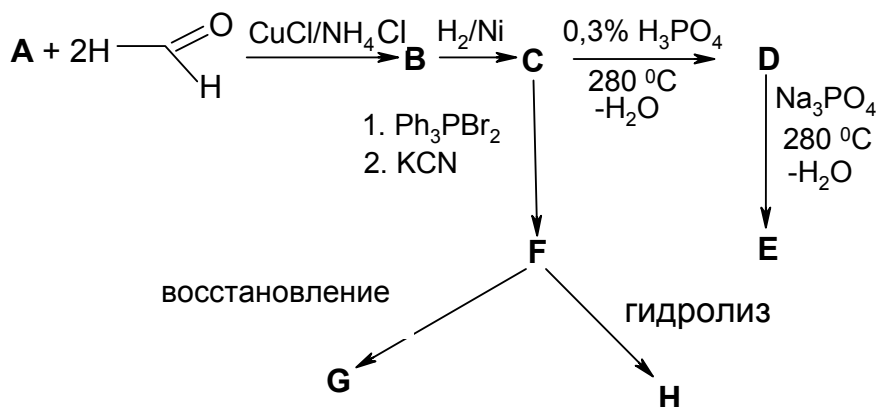


nylon-6,6



nylon-6

Схема синтеза нейлона -6,6:



При поликонденсации соединений **G** и **H** образуется нейлон-6,6. Из соединения **C** можно получить циклический простой эфир **D**, который часто используется как растворитель. Соединение **E** является исходным веществом при получении синтетического каучука. Еще известно, что при тримеризации соединения **A** образуется бензол. Раствор 2,00 г соединения **C** в 100 граммах воды замерзает при $-0,413\text{ }^{\circ}\text{C}$ [$K_{kr}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$]. В соединении **C** - 53,3% углерода и 11,2% водорода. В соединении **F** углерода 66,7%. Ph_3PBr_2 является бромлирующим агентом.

a) Рассчитать брутто-формулу соединения **C**. (2)

b) Нарисовать графические формулы соединений **A** – **G**. (4)

Нейлон-6 можно получить путем полимеризации соединения **J**. Соединение **J** получают при обработке циклогексанона гидроксиламином, в результате образуется соединение **I** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$). При обработке соединения **I** олеумом образуется лактам **J** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$).

c) Нарисовать графические формулы соединений **I** и **J**. (2)

d) Нарисовать графические формулы продуктов, которые образуются при реакции вещества **E** с Br_2 в тетрахлорметане. (4) 126