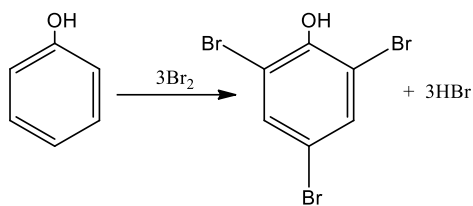


Решение теоретического тура ОХО-1999 для 10 класса

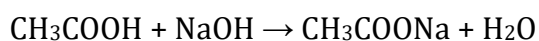
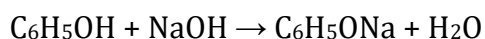
№10-1-1999обл.

С бромной водой реагирует только фенол:



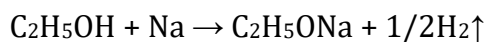
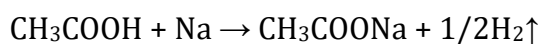
$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3,31 / 331 = 0,01 \text{ моль}$$

Щелочью нейтрализуются фенол и уксусная кислота:



Тогда их общее количество равно $18,18 \cdot 0,08 \cdot 1,1 / 40 = 0,04$ моль. Следовательно количество уксусной кислоты – 0,03 моль.

С натрием реагируют все три соединения:



При этом выделяется $0,672 / 22,4 = 0,03$ моль H_2 . Значит суммарное количество всех трех веществ 0,06 моль, а этанола в растворе $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,02$ моль.

Соответствующие молярные концентрации:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,4 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,8 \text{ моль.}$$

№10-2-1999обл.

Поскольку этен и пропен реагируют с водородом эквимольно по схеме:



Удобно представить себе смесь, состоящую из этана и некоторого алкена – А л. это существенно упрощает решение. Если бы с водородом смешали чистый А л, то после окончания гидрирования объем газа уменьшился в двое. С чистым этаном уменьшение объема не произошло бы вообще. Поскольку зависимость уменьшения объема газовой смеси от объема А л в смеси линейна, легко сообразить, что его доля равна 0,5

Тогда молекулярная масса смеси, составленной из этана и А л, равна:

$$M_{см} = \frac{(M_{ал} + M_{C_2H_6})}{2} = 15,9 \cdot 31,8$$

откуда

$$M(ал) = 2M(см) - M(C_2H_6) = 31,8 \cdot 2 - 30,0 = 33,6 \text{ г/моль}$$

Эта средняя молекулярная масса смеси этена и пропена.

Если теперь принять за x молярную долю этена, получим следующее уравнение:

$$28x + 42(1-x) = 33,6$$

$$x = 0,6$$

Объемный состав смеси теперь ясен:

этана – 50%

этена – 30%

пропена – 20%

№10-3-1999обл.

Установим простейшую формулу вещества.

44 г CO_2 содержит 12 г С

$$1,76 \text{ г } CO_2 \quad \text{—} \quad x \text{ г С} \quad x = 0,48 \text{ г (С)}$$

18 г H_2O содержит 2 г Н

$$0,72 \text{ г } H_2O \quad \text{—} \quad y \text{ г (Н)} \quad y = 0,08 \text{ г}$$

Содержание кислорода $0,88 - (0,48 + 0,08) = 0,32 \text{ г О}$

Вещество имеет общую формулу вещества $C_xH_yO_z$

$$x : y : z = \frac{0,48}{12} : \frac{0,08}{1} : \frac{0,32}{16} = 2 : 4 : 1$$

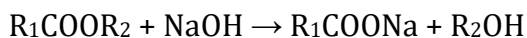
Простейшая формула вещества C_2H_4O ($M_0 = 44$).

Плотность паров вещества по отношению к водороду равна 44 следовательно, его молекулярная масса $M = 2 \cdot 44 = 88$. Поэтому молекулярная формула исследуемого вещества $C_4H_8O_2$ ($M = 2 \cdot M_0$).

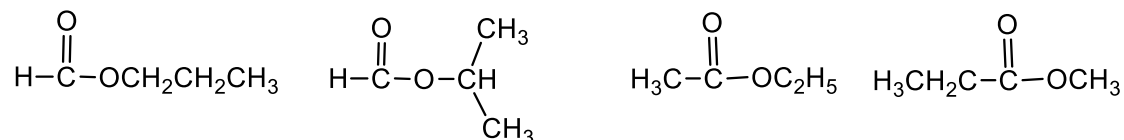
Существует ряд изомерных соединений с такой молекулярной формулой. По условию задачи это соединение не может быть карбоновой кислотой, так как его раствор обладает нейтральной реакцией. Оно не может принадлежать к соединениям со спиртовыми, альдегидными, кетонными группами, так как реагирует при нагревании с раствором щелочи. Наиболее вероятно, что исследуемое соединение относится к сложным эфирам, поскольку

обладает приятным запахом, а с 0,01 моль вещества прореагировало ($25 \cdot 10^{-3}$ моля NaOH - $15 \cdot 10^{-3}$ моля NaOH нейтрализованного HCl) 0,01 моля NaOH, вызвав гидролиз сложного эфира с образованием соли органической кислоты. На основании того, что 0,01 моля вещества прореагировало с 0,01 г-экв кислотного по характеру компонента.

Реакция сложного эфира с раствором щелочи происходит по уравнению:



Существует четыре изомерных сложных эфира состава $C_4H_8O_2$:



н-пропилформиат изопропилформиат этилацетат этилпропионат

При прокаливании формиата натрия образуется нелетучий оксалат натрия, что не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, исходный эфир не был формиатом.

При прокаливании солей уксусной и пропионовой кислот наряду с карбонатом натрия часто образуется кетоны:



При сжигании 0,58 г продукта соли кислоты, образовавшейся при гидролизе, получено 1,32 г CO_2 , что соответствует 0,36 г С и 0,54 г H_2O , что соответствует 0,06 г Н.

На долю кислорода приходится $0,58 - (0,36 + 0,06) = 0,16$ г, отсюда, следует, что простейшая формула этого продукта реакции C_3H_6O , и поскольку он является кетоном, который мог образоваться из ацетата, то прокаливанию подвергался ацетат, а не пропионат. Кетон (ацетон) был получен при реакции:



Таким образом исследуемое вещество было производным уксусной кислоты, т.е. представляю собой этилацетат $CH_3COOC_2H_5$

№10-4-1999обл.

Определим процентный состав вещества по результатам сжигания

44 г CO_2 содержит 12 г С

0,88 г CO_2 — х г С $x=0,24$ г С

18 г H_2O содержит 2 г Н

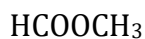
0,36 г H_2O — у г Н $y=0,04$ г Н

Масса кислорода в веществе $0,60 - (0,24 - 0,04) = 0,32$ г

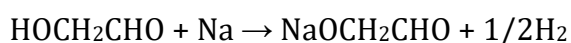
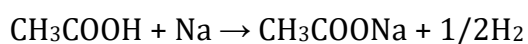
Установим простейшую формулу соединения $C_xH_yO_z$.

$$x:y:z = \frac{0,24}{12} : \frac{0,04}{1} : \frac{0,16}{16} = 1:2:1$$

Простейшая формула вещества CH_2O , однако вещество с такой формулой (формальдегид) не реагирует с натрием. Поэтому вещество должно иметь формулу $(\text{CH}_2\text{O})_n$ при $n=2,3..$ т.е. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; существует 3 изомера этого соединения:



Два первых из них реагируют с натрием, выделяя водород, причем в одинаковом количестве



0,60 г вещества составляет 0,01 моля 112 мл водорода соответствуют 0,005 моля H_2 , т.е. в состав молекулы вещества входит одному активному атому водорода.

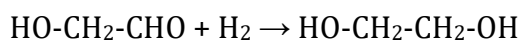
Восстановление вещества не изменяют число атомов углерода в углеродном скелете двух первых двух изомеров.

1,76 г CO_2 содержит 0,48 г С

0,88 г CO_2 — х г С х=0,24 г С

Чтобы получить 0,88 г CO_2 , необходимо сжечь 0,62 г восстановленного соединения (0,01 моля при $M=62$). Из 0,62 г при реакции с металлическим натрием получается 224 мл H_2 , т.е. вдвое больше, чем из исходного. Это указывает на то, что в молекуле вещества появился второй активный атом водорода, а изменение молекулярной массы на 2 единицы свидетельствует о том, что к молекуле вещества присоединилась одна молекула водорода.

Восстановление уксусной кислоты привело бы к образованию этилового спирта с тем же числом атомов активного водорода. Отсюда следует, что исследуемое вещество было не уксусной кислотой, а гликолевым альдегидом, который при восстановлении превратился в этиленгликоль:



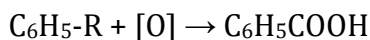
№10-5-1999обл.

На основании процентного состава можно установить молекулярную формулу кислоты, которая образовалась при окислении исследуемого углеводорода, если ее формула $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ и

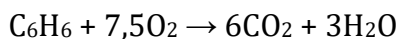
$$x:y:z = \frac{68,83}{12} : \frac{4,94}{1} : \frac{26,23}{16} = 7:6:2$$

Таким образом, формула кислоты $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

Исследуемый углеводород вступает в реакцию нитрования и не обесцвечивает бромную воду, на этом основании его можно отнести к гомологам бензола, а он дает кислоту $C_7H_6O_2$, т.е. бензойную кислоту C_6H_5COOH , то исходное соединение является монозамещенным гомологом бензола. Окисление этого гомолога раствором перманганата протекала по схеме

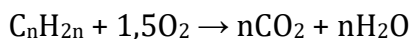


Где $R=C_nH_{2n+1}$. При сгорании 1 моля бензола



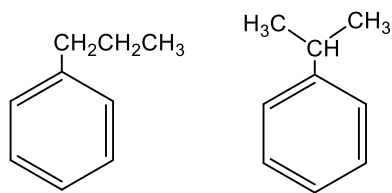
получается 9 молей газообразных при $300^\circ C$ вещества, занимающих определенный объем, и в тех же условиях объем продуктов сгорания 1 моля неизвестного углеводорода в 1,666 раза больше, т.е. при сгорании 1 моля образуется $1,666 \cdot 9 = 15$ молей газообразных при $300^\circ C$ веществ. 9 из 15 молей образуются в результате сгорания фрагментов бензольного ряда ($C_6H_5 + H$), а 6 молей – за счет сгорания радикала C_nH_{2n+1} , т.е. C_nH_{2n} .

Формально реакция сгорания радикала можно представить уравнением



Поскольку $n(CO_2 + H_2O) = 6$, то $n=3$, т.е. радикал имел формулу C_3H_7 .

Неизвестный углеводород мог быть одним из двух изомеров:



н-пропилбензол изопропилбензол

№10-6-1999обл.

Пусть простейшая формула углеводорода – C_xH_y . Рассмотрим два случая

Первый случай – у четное число. В этом случае нужно найти условие, при котором формула $C_{mx}H_{my}$ соответствует реальному углеводороду только при каком-то одном значении m , т.е. условие, при котором формула $(C_{mx}H_{my})_n$ отвечает реальному углеводороду, если $n=1$, и не отвечает, если $n \neq 1$ ($m=1,2,3,\dots$; $n=1/m, 2/m, 3/m, \dots$). Чтобы формула $(C_{mx}H_{my})_n$ соответствовала некоторому углеводороду при $n=1$, должно выполняться условие

$$2mx + 2 \geq my, \text{ или } y \leq 2x + 2/m \quad (1)$$

При $n \neq 1$ формула $(C_{mx}H_{my})_n$ не соответствует никакому веществу, если

$$2mnx + 2 < mny, \text{ или } y > 2x + 2/mn, n \neq 1 \quad (2)$$

Исследуем систему неравенств (1) и (2).

1) $m=1, n=2,3,4,\dots$

Из системы неравенств (1) и (2) вытекает, что $2x + 2/n < y \leq 2x + 2$. При $n=2$ эта система имеет единственное целочисленное решение: $y=2x + 2$. При $n>2$ система имеет два

целочисленных решения: а) $y=2x + 1$; б) $y=2x + 2$. Однако решение а) противоречит условию, согласно которому y – четное число.

2) $m=2$; $n=1/2, 3/2, 4/2, 5/2, \dots$

из системы неравенств (1) и (2) следует, что $2x + 1/n < y \leq 2x + 1$. При $n=1/2$ эта система не имеет решений. При $n>1/2$ она имеет единственное целочисленное решение: $y=2x + 1$. Однако это решение противоречит условию о четности y .

3) При $m>2$ у системы неравенств (1) и (2) нет целочисленных решений. Таким образом, система неравенств (1) и (2) имеет четное целочисленное решение лишь при $m=1$. В этом случае $y=2x + 2$, и молекулярная формула углеводорода C_xH_{2x+2} . Она соответствует общей формуле алканов и совпадает с простейшей формулой.

Второй случай: y – нечетное число. В этом случае, поскольку молекула углеводорода содержит четное число атомов водорода, нужно найти условие, при котором формула $C_{2my}H_{2my}$ соответствует реальному углеводороду только при каком-то одном значении m , т.е. условие, при котором формула $(C_{2my}H_{2my})_n$ отвечает реальному углеводороду, если $n=1$, и не отвечает, если $n \neq 1$ ($m=1,2,3,\dots$; $n=1/m, 2/m, 3/m,\dots$).

Чтобы формула $(C_{2my}H_{2my})_n$ соответствовала некоторому углеводороду при $n=1$, должно выполняться условие

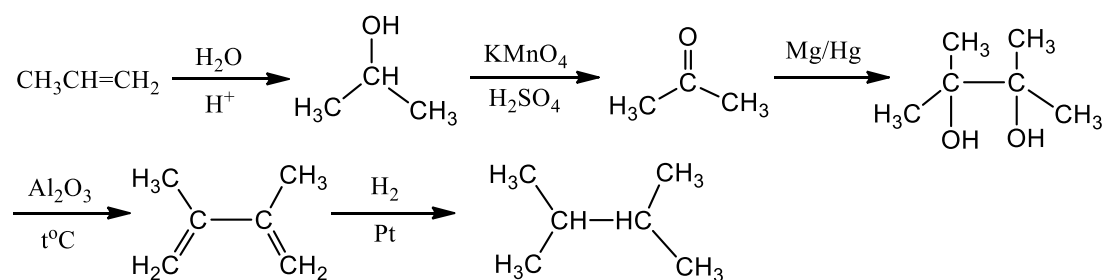
$$2 \cdot 2mnx + 2 < 2mny, \text{ или } y > 2x + 1/mn, n \neq 1 \quad (4)$$

Система неравенств (3) и (4) при $m=1$ имеет единственное целочисленное решение: $y=2x + 1$. При $m>1$ у этой системы нет целочисленных решений. Таким образом молекулярная формула углеводорода – $C_{2x}H_{4x+2}$. Она соответствует общей формуле алканов и совпадает с удвоенной простейшей формулой.

Итак, молекулярная формула углеводорода можно однозначно определить по его простейшей формуле только в случае алканов.

№10-7-1999обл.

А)



Б)

