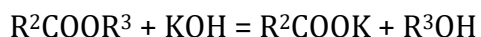
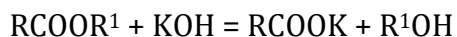


Решение теоретического тура ОХО-2006 для 10 класса

№10-1-2006обл.

В этой задаче довольно много переменных. Два сложных эфира содержат 4 неизвестных углеводородных радикала C_xH_y (8 переменных), кроме того, неизвестны количество эфиров – всего 10 переменных. Надо уметь использовать понятие средней молярной массы смеси. – это позволит легко найти единственное решение.

Запишем уравнение щелочного гидролиза эфиров:



В реакции вступило $40 \cdot 0,14 / 56 = 0,1$ моль KOH, следовательно, общее количество сложных эфиров в смеси также равно 0,1 моль, а средняя молярная масса этой смеси равна $M(\text{ср}) = 6,84 / 0,1 = 68,4$ г/моль. Это означает, что молярная масса одного из эфиров больше 68,4 г/моль, а другого меньше этой величины.

Из всех сложных эфиров самый легкий – метилформиат $HCOOCH_3$ ($M=60$ г/моль). Все остальные эфиры имеют молярную массу больше 68,4 г/моль. Таким образом, один из двух эфиров – $HCOOCH_3$. Его количество можно можно определить по реакции серебряного зеркала. При окислении альдегидной группы метилформиата $HCOOCH_3$ образуется метиловый эфир угольной кислоты $HOCOCH_3$, который гидролизует в аммиачном растворе с образованием метилового спирта и гидрокарбоната аммония:



По этому уравнению $n(HCOOCH_3) = n(Ag) / 2 = (8,64 / 108) / 2 = 0,04$ моль.

$$m(HCOOCH_3) = 0,04 \cdot 60 = 2,4 \text{ г.}$$

Масса второго эфира равна $6,84 - 2,4 = 4,44$ г, а его количество составляет $0,1 - 0,04 = 0,06$ моль, следовательно, молярная масса равна $M(R^2COOR^3) = 4,44 \text{ г} / 0,06 \text{ моль} = 74$ г/моль. Только два эфира имеют такую молярную массу: $HCOOC_2H_5$ и CH_3COOCH_3 . Но второй эфир не может быть эфиром муравьиной кислоты, поскольку тогда по реакции серебряного зеркала выделилось бы больше серебра (0,2 моль вместо 0,08 моль), следовательно, второй эфир метилацетат CH_3COOCH_3 ($n = 0,06$ моль, или 60%).

№10-3-2006обл. 6 баллов.

Какие продукты окисления можно выделить при действии горячего кислого раствора перманганата калия на следующие соединения: а) 2-метилпентен-2; б) 2-метилпропен; в) 2,3-диметилбутен-1; г) пентен-2; д) гексен-3; е) 4,6-диметил-3-гептен-3? Напишите полные уравнения реакций. Подберите стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса или методом полуреакций. Назовите полученные продукты реакций по правилам номенклатуры ИЮПАК.

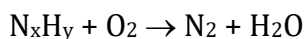
(Д.Чернов, М.Бровко, П.Волович Сб.задач по орг.химии. - М.: Рольф, 2000.- с. 57. Задача №4.30-4.31).

Решение:

№10-4-2006обл.

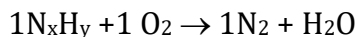
Наиболее рациональное решение подобных задач основывается на возможности (если все объемы реагирующих и получающихся газов измерены при одинаковых условиях) заменить, используя закон Авогадро, соотношение объемов соотношением количеств молекул этих газов.

Прежде всего нужно определить объемы вступившего в реакцию кислорода и получающегося в результате ее азота. Осталось кислорода $80 \text{ мл} \cdot 0,25 = 20 \text{ мл}$, а вступило в реакцию $80 \text{ мл} - 20 \text{ мл} = 60 \text{ мл}$. Азота получилось $80 \text{ мл} - 20 \text{ мл} = 60 \text{ мл}$. Запишем схему уравнения реакции:

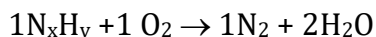


60 мл 60 мл 60 мл

Заменим соотношение объемов соотношением количеств молекул:



По количеству атомов кислорода, вступивших в реакцию, можно определить, что образовалось две молекулы H_2O . Тогда:



Следовательно, формула неизвестного соединения – N_2H_4 .

Таким образом, при данном подходе решения задачи можно определить истинную формулу вещества, не прибегая к определению его молекулярной массы.

Более сложными будут расчеты, если допустить, что условия нормальные, и соотношение молекул определять через их количество. Еще более громоздким окажется решение, если допустить, что условия нормальные, и вести расчет по массе. Кроме того, в этом случае удастся определить лишь простейшую формулу вещества, что не соответствует условию задачи.

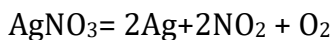
№10-5-2006обл.

В первую очередь разберемся с веществом В. Поскольку оно образовалось при реакции с водным раствором гидроксида натрия и содержит натрий, логично предположить, что это соль. Наличие углерода позволяет предположить, что это соль карбоновой кислоты. ?

Пропионовая кислота (точнее, ее натриевая соль) может образоваться при реакции со щелочью достаточно большого количества веществ. Однако реакция с оксидом серебра показывает, что второй продукт должен быть – либо альдегидом, либо алкином, либо галогенидом натрия (бромидом или иодидом, так как хлорид серебра растворим в аммиаке). Образование алкина при гидролизе (при одновременном образовании карбоновой кислоты) вряд ли возможно. Альдегид может образоваться при гидролизе непредельного (по спиртовой части) эфира. Однако, мы уже выяснили, что образовалось 0,01 моль пропионовой кислоты. Тогда полученный при гидролизе альдегид должен был образовать 2,16 г серебра в реакции серебряного зеркала, а это не так. Рассмотрение варианта бромида натрия показывает, что это действительно он. При реакции гидролиза получается 0,01 моль бромида натрия, а при его реакции с раствором оксида серебра – 0,01 моль бромида серебра, т.е. 1,88 г. Бромид натрия мог образоваться при гидролизе бромангидрида карбоновой кислоты, т.е. А – пропионилбромид.

№10-7-2006обл.

Уравнения реакций:



В первой реакции потеря в массе составляет $(M(\text{O}_2))/(2M(\text{NaNO}_3)) = 0,188$, или 18,8 %, во второй — $2M(\text{NO}_2) + M(\text{O}_2) / 2M(\text{AgNO}_3) = 0,365$, или 36,5%.

Согласно условию задачи, потеря массы составила $1 - (1/1,382) = 0,276$ или 27,6 %.

Пусть есть 1 моль смеси, содержащий x моль NaNO_3 и $(1-x)$ моль AgNO_3 . Запишем уравнение:

$0,188x + 0,365 \cdot (1-x) = 0,276$, откуда $x = 0,503$ моль. Это значит, что для опыта была использована эквимольная смесь нитратов. Итак, 1 моль смеси выделит $(0,25 + 0,5 + 0,25)$ моль = 1 моль газов, если пренебречь димеризацией оксида азота (IV). Составим пропорцию:

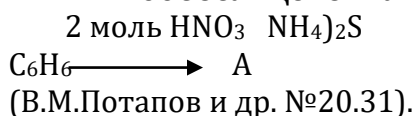
если 1 моль смеси выделяет 22,4 л газа,

то y моль смеси выделяет 2,8 л газа, откуда $y = 0,125$ моль. Тогда

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgNO}_3) = 0,125 \text{ моль} \cdot 0,50 = 0,0625 \text{ моль}, m(\text{Ag}) = 0,0625 \text{ моль} \cdot 108 \text{ г/моль} = 6,75 \text{ г}.$$

Однако димеризация оксида азота по реакции $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ при н. у. должна протекать в значительной степени. Поэтому предположим, что она прошла полностью, для того чтобы получить оценку сверху для массы серебра. В этом случае 1 моль смеси выделит $(0,25 + 0,25 + 0,25)$ моль = 0,75 моль газов, и тогда $m(\text{Ag}) = 9 \text{ г}$.

№11-2-2006обл. Цепочка превращений. 7 баллов.



Решение:

А-мета-динитрофенол, Б-мета-нитроанилин, В-мета-нитробензолдиазонийхлорид, Г-мета-нитрофенол, Д- мета-аминофенол, Е-мета-аминофенолят натрия, Ж-пара-аминосалициловая кислота.

№11-1-2006обл.

Рассмотрим образец, в котором содержится 1 моль элемента лития. Количество вещества нуклида ${}^6\text{Li}$ обозначим через x моль, тогда количество вещества нуклида ${}^7\text{Li}$ будет $(1-x)$ моль. Составим уравнение для средней атомной массы лития: $6,02x + (7,02(1-x)) = 6,94$.

Откуда: $x=0,08$ моль.

Находим массовую долю нуклида в их природной смеси:

$$\omega({}^6\text{Li}) = (0,08 \cdot 6,02) / 6,94 = 0,069.$$

Рассчитаем массовую долю лития в его оксиде Li_2O :

$$\omega(\text{Li}) = (6,94 \cdot 2) / (6,94 \cdot 2 + 16,00) = 0,4645.$$

Рассчитаем массу элемента лития в 10 г оксида Li_2O :

$$m(\text{Li}) = 10 \cdot 0,4645 = 4,645 \text{ г.}$$

$$\text{Массу нуклида } {}^6\text{Li} \text{ в нем: } m({}^6\text{Li}) = m(\text{Li})\omega({}^6\text{Li}) = 4,645 \cdot 0,069 = 0,32 \text{ г.}$$