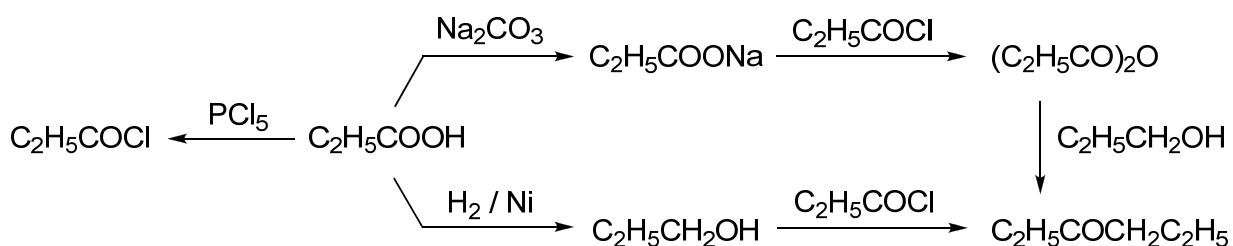


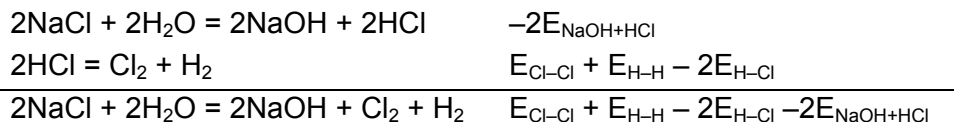
МОСКОВСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА 2010 (11 класс)

РЕШЕНИЯ

- Для решения этой задачи необходимо проявить химическое творчество. Полезно вспомнить все известные вам по школьной программе жидкие вещества. Среди неорганических соединений это: Br_2 , Hg , H_2O , галогениды неметаллов и др. Органическое соединение практически любого класса может быть жидким (в зависимости от молекулярной массы). Возможные ответы: а) $\text{Hg} + \text{Br}_2 = \text{HgBr}_2$ б) $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ в) $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$.
- По реакции с PCl_5 и Na_2CO_3 можно практически однозначно установить, что вещество **A** – карбоновая кислота с формулой RCOOH . Определим формулу заместителя R по массовой доле углерода в **A**: $M(\mathbf{A}) = (12/48,65\%) \times 100\% \times n = 24,666 \times n$, где n – целое число. Целочисленная молярная масса **A** получается при $n = 3$, а именно $M(\mathbf{A}) = 74$ г/моль. Тогда $M(\text{R}) = 74 - M(\text{COOH}) = 74 - 45 = 29$ г/моль. То есть $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, а $\mathbf{A} = \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. Ответ:



- По закону Гесса тепловые эффекты реакций можно суммировать для получения теплового эффекта суммарной реакции. Таким образом тепловой эффект реакции электролиза водного раствора NaCl можно представить как сумму:

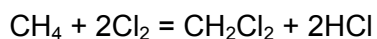
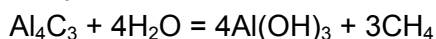


Таким образом тепловой эффект реакции электролиза 2 моль NaCl составляет $240 + 432 - 2 \times 428 - 2 \times 55 = -294$ кДж. На один моль NaCl – 147 кДж. Знак минус указывает на то, что энергия была затрачена, а не выделялась в виде тепла. Точно определить энергию необходимую для электролиза невозможно по нескольким причинам. В частности, при электролизе NaCl протекают побочные процессы, в первую очередь электролиз воды $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}_2$. Кроме того данные о энергии связей даны для газовой фазы, а реакция протекает в растворе, т.е. при решении не учитывается энергия гидратации HCl , H_2 и Cl_2 .

- Из условий задачи следует, что при сгорании органического вещества образуется только смесь газов с кислотными свойствами. Один из этих газов очевидно CO_2 , другим может быть галогеноводород или оксид неметалла. Последнее маловероятно, поскольку для образования одновременно CO_2 и оксида неметалла потребуется более 1 моль кислорода. Таким образом разумно предположить, что в задаче описана реакция:

$\text{CH}_2\text{X}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{HX}$, где X – галоген. Определим HX по данным о плотности смеси газов: $19,5 \times 2 = (2 \times M(\text{HX}) + 44)/3$, откуда $M(\text{HX}) = 36,5$ г/моль. То есть $\text{X} = \text{Cl}$.

Получить CH_2Cl_2 из неорганических соединений можно, например, так:



5. Сначала проще всего определить молярную массу газа **T** по закону сохранения массы:
 $M(\mathbf{T}) = (1,00 - 0,181)/(0,655/22,4) = 28$ г/моль. Такую молярную массу имеют C_2H_4 , CO , N_2 , причем в реакции термического разложения образование этилена маловероятно. Попробуем теперь разгадать формулу соли **Q**, по массовой доле серебра в ней:

$w(\text{Ag в } \mathbf{Q}) = 4,12 \times (108/188)/3,29 = 0,720$ или 72%, откуда молярная масса **Q**:

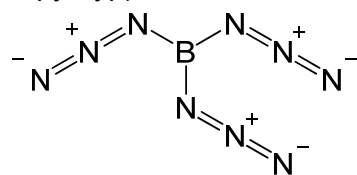
$M(\mathbf{Q}) = (108/0,72) \times n = 150 \times n$ г/моль, где n – целое число соответствующее количеству атомов серебра в молекуле **Q**. При $n = 1$, масса аниона соли **Q** составляет: $150 - 108 = 48$ г/моль. Отметим, что анион должен содержать азот, углерод или кислород, поскольку эти элементы содержатся в газе **T** (CO или N_2). Учитывая это, можно предположить, что анионом **Q** является азид N_3^- , а сама соль – азид серебра AgN_3 .

Определим массовую долю брома в **R** и аналогичным образом попытаемся разгадать состав:

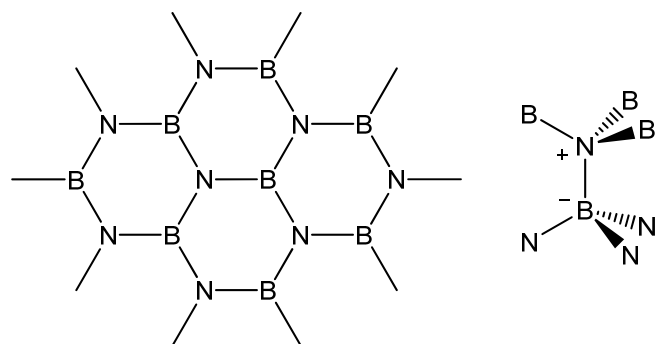
$w(\text{Br в } \mathbf{R}) = 4,12 \times (80/188)/1,83 = 0,958$ или 95,8%, откуда молярная масса **R**:

$M(\mathbf{R}) = (80/0,958) \times n = 83,5 \times n$ г/моль, где n – целое число соответствующее количеству атомов брома в молекуле **R**. Таким образом молярная масса приходящаяся на остаток (не бром) в молекуле **R** очень мала и составляет $(83,5 - 80) \times n = 3,5 \times n$ г/моль. При $n = 1$ и 2 масса остатка слишком мала, но при $n = 3$ она приблизительно соответствует массе бора 10,8 г/моль, т.е. $\mathbf{R} = BBr_3$. Таким образом, в задаче описана реакция $3AgN_3 + BBr_3 = 3AgBr + B(N_3)_3$ (соотношение реагентов можно получить из их масс). Разложение $B(N_3)_3$ (как можно рассчитать из масс **S**, **T** и **U**) протекает по уравнению: $B(N_3)_3 = BN + N_2$.

Вещество **S** = $B(N_3)_3$ имеет строение азиды бора (можно написать несколько резонансных структур):

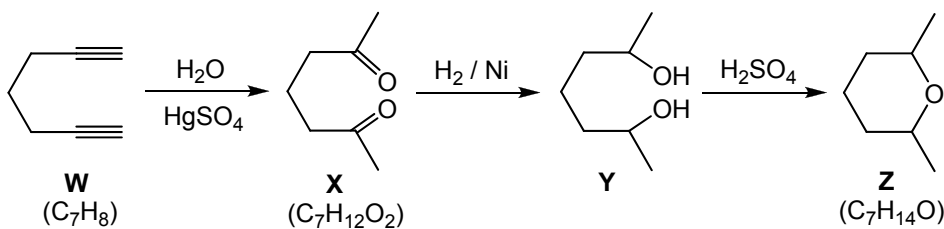


Поскольку указано, что вещество **U** (BN) имеет твердость близкую к алмазу, можно предположить, что оно имеет алмазо- или графито-подобную структуру:

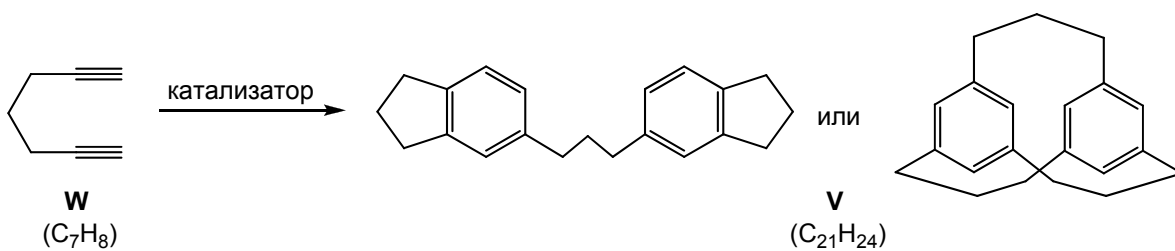


Поскольку при разложении $B(N_3)_3$ выделяется большой объем газа, это вещество может применяться в качестве взрывчатки. Также можно предложить использовать $B(N_3)_3$ для покрытия поверхностей твердой пленкой пленкой BN .

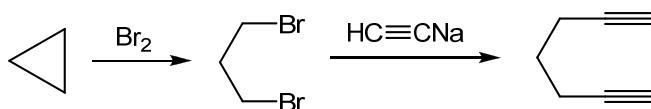
6. Реакция присоединения воды в присутствии $HgSO_4$ указывает на наличие в молекуле **W** тройных связей. Разница брутто формул **W** и **X** соответствует H_4O_2 , т.е. **W** – это диалкин, к которому присоединилось две молекулы воды с образованием diketона **X**. Дальнейшие реакции **X** – это, очевидно, восстановление до диспирта **Y** (H_2/Ni) и отщепление одной молекулы воды или, что более вероятно, образование простого эфира **Z**. Таким образом можно предложить схему:



Сравнение состава веществ показывает $\text{V} = 3 \times \text{W}$, т.е. под действием катализатора происходит тримеризация алкина **W** с образованием производного бензола **V**. В веществе **V** отсутствуют свободные тройные связи, поскольку оно не реагирует с бромной водой. Можно предложить две такие структуры:



Простейший способ получения **W** из какого-либо циклоалкана – использование реакции расщепления циклопропана бромом:



Простой эфир **Z** может существовать в виде двух энантиомеров с *транс*-расположением метильных групп и одного оптически-неактивного *цис*-изомера:

