

## 2. УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ

### 2.1. Отборочный (районный) тур

#### 11 класс

1. Конечно же, в задаче идет речь о процессах диссоциации и гидролиза, и Вы просто должны определить, кислую, щелочную или нейтральную реакцию имеет раствор каждой из указанных солей.

2. «Утешительная» задача. Вспомните реакции гидратации и окисления алкенов и алкинов, а также реакцию окисления спиртов.

3. Конечно, при взаимодействии смеси металлов с графитом образуется смесь карбидов. Каких именно – ацетиленидов или метанидов – Вы должны понять сами на основании положения металлов в Периодической системе (вспомните, что Вам известно о карбидах кальция и алюминия). Для того, чтобы понять, какие вещества получились при пропускании продуктов сгорания через раствор щелочи, определите количества веществ, вступающих в реакцию – не забудьте, что при взаимодействии углекислого газа с гидроксидами калия и натрия образовываться могут не только средние, но и кислые соли.

4. Помните, что все стремится к минимуму энергии. Чем меньше запас энергии в веществе, тем выгоднее его образование. В приложении к химическим реакциям это, в частности, означает, что чем более экзотермична реакция, тем выше вероятность ее протекания при прочих равных условиях. Что касается энергии сопряжения, то это разница между энергией гидрирования вещества с сопряженной системой кратных связей и соответствующим количеством вещества схожего строения с одиночными кратными связями.

5. При решении задачи Вам потребуется определить количества каждого из газов в смеси. Удобным представляется следующий прием: пусть всего имеется один моль смеси газов. Количество одного газа –  $x$  моль, второго –  $(1 - x)$  моль. Далее будет нетрудно выразить массу 1 моль этой смеси (*молярную*

*массу смеси*) через молярные массы компонентов – ведь количества газов известны... И не забудьте: для газов молярные доли равны объемным долям (следствие из закона Авогадро).

**6.** Вспомните, как идет окисление алкенов перманганатом калия в кислой среде в зависимости от положения двойной связи в алкенах.

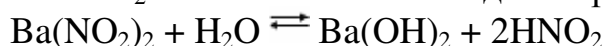
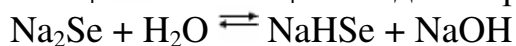
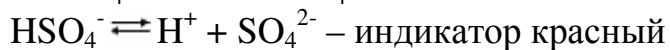
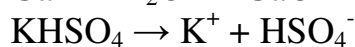
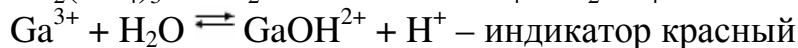
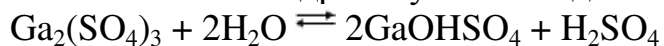
### 3. Решения задач

#### 3.1. Районный (отборочный) этап

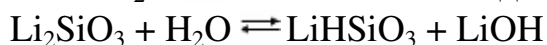
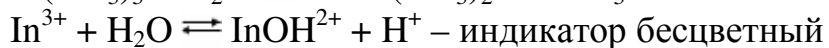
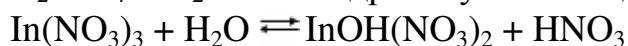
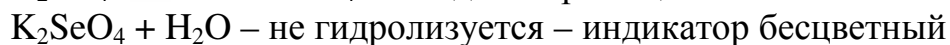
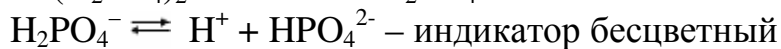
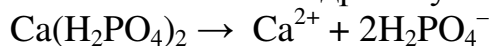
##### 11 класс.

1. Темы: «Диссоциация», «Гидролиз», «Кислотно-основные индикаторы»

1-1. RbI – не гидролизуется – индикатор оранжевый



1-2. CsBr – не гидролизуется – индикатор бесцветный

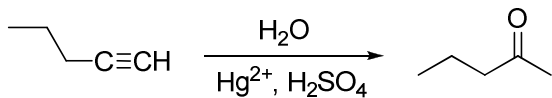




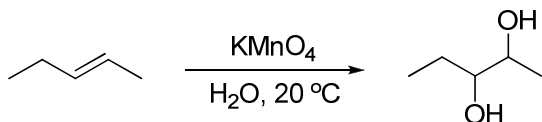
2. Тема: «Характерные реакции различных классов углеводородов»

2-1.

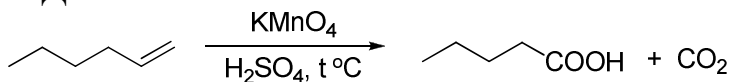
1-В



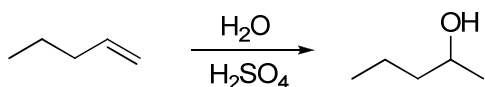
2-А



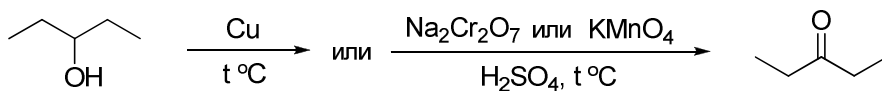
3-Д



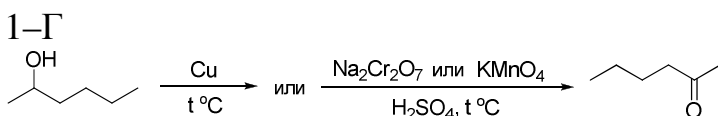
4-Б



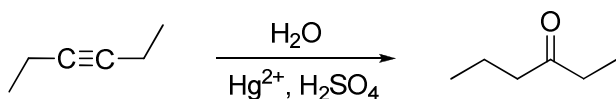
5-Г



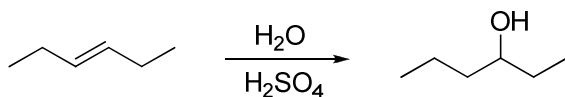
2-2.



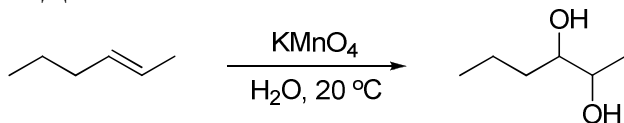
2-В



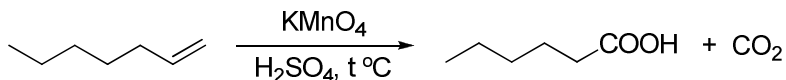
3-А



4-Д

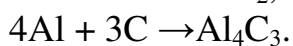
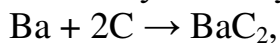


5-Б

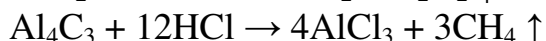
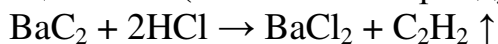


3. Темы: «Карбиды металлов», «Стехиометрические расчеты»

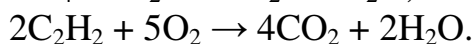
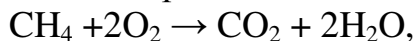
3-1. При прокаливании активных металлов с избытком порошка графита без доступа воздуха образуются карбиды:



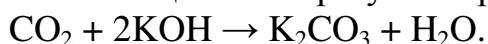
Взаимодействие воды или разбавленной соляной кислоты с карбидом алюминия  $Al_4C_3$  приводит к выделению метана, а с карбидом бария  $BaC_2$  – ацетилена (аналогично карбиду кальция  $CaC_2$ ).



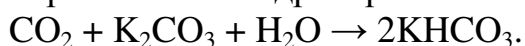
Сгорание выделившихся газов в кислороде:



Продукты сгорания – это смесь углекислого газа и паров воды. При пропускании их через охлажденный раствор щёлочи водяные пары поглощаются раствором, а углекислый газ реагирует с гидроксидом калия. При избытке щёлочи образуется средняя соль:



Если углекислого газа больше, чем необходимо для перевода гидроксида калия в карбонат, то средняя соль в водном растворе дальше реагирует с  $CO_2$  с образованием гидрокарбоната:



Связь между  $n(CO_2) : n(KOH)$  и составом получающегося раствора приведена в таблице.

Взаимодействие $CO_2$ с раствором щелочи		
$n(CO_2) \leq n(KOH)/2$	$n(KOH) \geq n(CO_2) > n(KOH)/2$	$n(CO_2) > n(KOH)$
гидроксид калия в избытке; в растворе смесь щёлочи и средней соли	образование кислой соли из средней; в растворе смесь кислой и средней солей	избыток углекислого газа; в растворе только кислая соль
$CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$	$CO_2 + K_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3$	$CO_2$ уже не поглощается

$$n(CH_4 + C_2H_2) = V(CH_4 + C_2H_2)/V_0 = 1,792/22,4 = 0,08 \text{ моль.}$$

Пусть образовалось  $x$  моль метана и  $y$  моль ацетилена. Тогда  $x + y = 0,08$  (моль).

$x$  моль метана могло образоваться только из  $4/3x$  исходных моль алюминия, а  $y$  моль ацетилена – из  $y$  исходных моль бария. Тогда

$$m(Al) + m(Ba) = n(Al) \cdot M(Al) + n(Ba) \cdot M(Ba) = 4/3 \cdot 27x + 137y = 5,46 \text{ г}$$

Получаем систему двух уравнений

$$x + y = 0,08$$

$$36x + 137y = 5,46$$

решение которой –  $x = 0,054$  моль и  $y = 0,026$  моль

Продукты сгорания – это смесь  $x + 2y = 0,106$  моль углекислого газа и  $2x + y = 0,134$  моль водяных паров. При пропускании их через охлажденный раствор щёлочи водяные пары поглощаются раствором, а углекислый газ реагирует с гидроксидом калия.

Водный раствор щёлочи содержит  $m(KOH) = 560 \cdot 1 \% = 5,6$  г или  $n(KOH) = m(KOH)/M(KOH) = 5,6/56 = 0,1$  моль.

Видно, что  $n(\text{CO}_2) > n(\text{KOH})$ , углекислый газ в избытке. Следовательно, в растворе после поглощения продуктов сгорания будет только кислая соль  $\text{KHCO}_3$ .

Расчет количества поглотившегося  $\text{CO}_2$  и образовавшегося гидрокарбоната будем вести по щёлочи.

$$n(\text{погл. CO}_2) = n(\text{KOH}) = 0,1 \text{ моль}, m(\text{погл. CO}_2) = 0,1 \cdot 44 = 4,4 \text{ г};$$

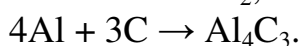
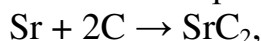
$$n(\text{KHCO}_3) = n(\text{KOH}) = 0,1 \text{ моль}, m(\text{KHCO}_3) = 0,1 \cdot 100 = 10,0 \text{ г}$$

Масса раствора (не забываем о поглощенных раствором водяных парах и части  $\text{CO}_2$ ):  $m(\text{конечный раствор}) = m(\text{исходный раствор}) + m(\text{погл. CO}_2) + m(\text{водяной пар}) = 560 + 4,4 + 0,134 \cdot 18 = 566,8 \text{ г}$ .

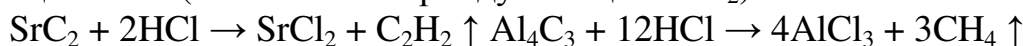
Массовая доля гидрокарбоната калия в образовавшемся растворе:

$$w(\text{KHCO}_3) = m(\text{KHCO}_3)/m(\text{конечный раствор}) = 10,0/566,8 = 0,0176 = 1,76 \% \text{ (масс.)}$$

**3-2.** При прокаливании без доступа воздуха активных металлов с избытком порошка графита образуются карбиды:



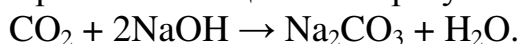
Взаимодействие воды или разбавленной соляной кислоты с карбидом алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$  приводит к выделению метана, а с карбидом стронция  $\text{SrC}_2$  – ацетилена (аналогично карбиду кальция  $\text{CaC}_2$ ).



Сгорание выделившихся газов в кислороде:



Продукты сгорания – это смесь углекислого газа и паров воды. При пропускании их через охлажденный раствор щёлочи водяные пары поглощаются раствором, а углекислый газ реагирует с гидроксидом натрия. При избытке щёлочи образуется средняя соль:



Если углекислого газа больше, чем необходимо для перевода гидроксида натрия в карбонат, то средняя соль в водном растворе дальше реагирует с  $\text{CO}_2$  с образованием гидрокарбоната:  $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3$ .

Связь между  $n(\text{CO}_2) : n(\text{NaOH})$  и составом получающегося раствора приведена в таблице.

Взаимодействие $\text{CO}_2$ с раствором щелочи		
$n(\text{CO}_2) \leq n(\text{NaOH})/2$	$n(\text{NaOH}) \geq n(\text{CO}_2) > n(\text{NaOH})/2$	$n(\text{CO}_2) > n(\text{NaOH})$
гидроксид натрия в избытке; в растворе смесь щёлочи и средней соли	образование кислой соли из средней; в растворе смесь кислой и средней солей	избыток углекислого газа; в растворе только кислая соль
$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3$	$\text{CO}_2$ уже не поглощается

$$n(\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2) = V(\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2)/V_0 = 6,72/22,4 = 0,3 \text{ моль}.$$

Пусть образовалось  $x$  моль метана и  $y$  моль ацетилена. Тогда  $x + y = 0,3$  (моль).

$x$  моль метана могло образоваться только из  $4/3x$  моль алюминия, а  $y$  моль ацетилена из  $y$  моль стронция. Тогда  $m(\text{Al}) + m(\text{Sr}) = n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) + n(\text{Sr}) \cdot M(\text{Sr}) = 4/3 \cdot x \cdot 27 + y \cdot 88 = 14,2$  г

Получаем систему двух уравнений

$$x + y = 0,3$$

$$36x + 88y = 14,2$$

решение которой  $x = 0,235$  моль и  $y = 0,065$  моль.

Продукты сгорания – это смесь  $x + 2y = 0,365$  моль углекислого газа и  $2x + y = 0,535$  моль водяных паров. При пропускании их через охлажденный раствор щёлочи водяные пары поглощаются раствором, а углекислый газ реагирует с гидроксидом натрия.

Водный раствор щёлочи содержит  $m(\text{NaOH}) = 400 \cdot 2\% = 8$  г или  $n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M(\text{NaOH}) = 8/40 = 0,2$  моль.

Видно, что  $n(\text{CO}_2) > n(\text{NaOH})$ , углекислый газ в избытке. Следовательно, в растворе после поглощения продуктов сгорания будет только кислая соль  $\text{NaHCO}_3$ .

Расчет количества поглотившегося  $\text{CO}_2$  и образовавшегося гидрокарбоната будем вести по щёлочи.

$n(\text{погл. CO}_2) = n(\text{NaOH}) = 0,365$  моль,  $m(\text{погл. CO}_2) = 0,2 \cdot 44 = 8,8$  г;

$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaOH}) = 0,2$  моль,  $m(\text{NaHCO}_3) = 0,2 \cdot 84 = 16,8$  г.

Масса раствора (не забываем о поглощенных раствором водяных парах и части  $\text{CO}_2$ ):

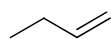
$m(\text{конечный раствор}) = m(\text{исходный раствор}) + m(\text{погл. CO}_2) + m(\text{водяной пар}) = 400 + 8,8 + 0,535 \cdot 18 = 418,43$  г.

Массовая доля гидрокарбоната натрия в образовавшемся растворе:

$w(\text{NaHCO}_3) = m(\text{NaHCO}_3)/m(\text{конечный раствор}) = 16,8/418,43 = 0,040 = 4,0\%$  (масс.).

4. Темы: «Тепловой эффект реакции», «Диеновые углеводороды», «Эффект сопряжения»

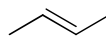
#### 4-1



бут-1-ен

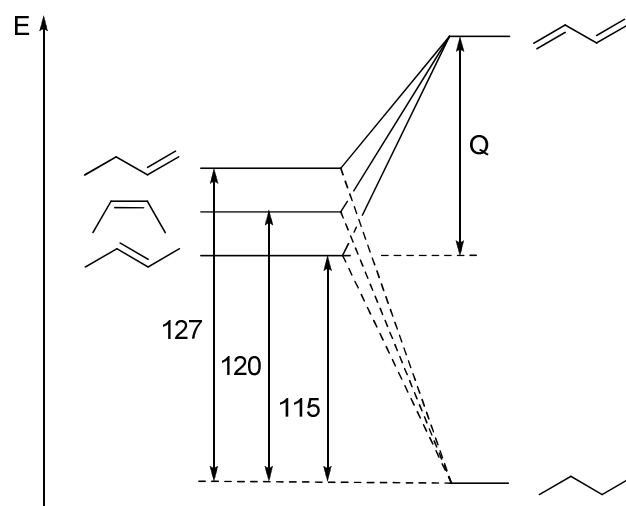


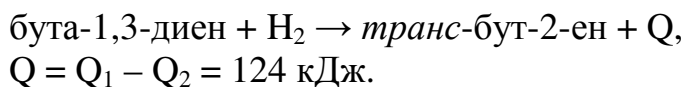
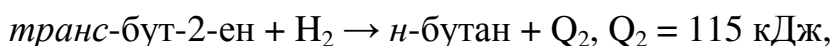
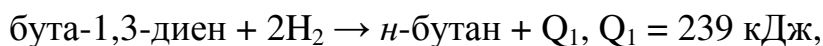
цис-бут-2-ен



транс-бут-2-ен

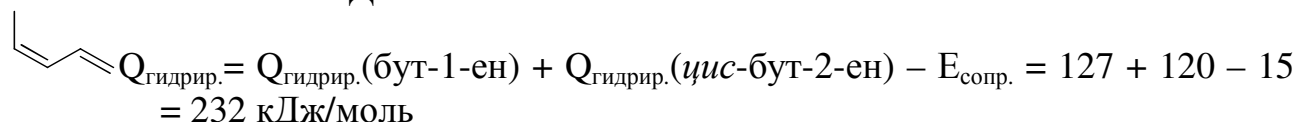
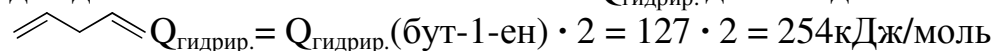
Чем больше теплота гидрирования, тем выше по энергии находится алкен. При неполном гидрировании бутадиена следует ожидать образование в наибольшем количестве *транс*-бут-2-ена, поскольку в этом случае реакция будет наиболее экзотермичной. Теплота неполного гидрирования в *транс*-бут-2-ен ( $Q$ ) равна:





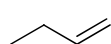
Бута-1,3-диен содержит две монозамещённые двойные связи C=C. Если бы эти связи не взаимодействовали между собой, то теплота гидрирования бута-1,3-диена равнялась бы удвоенной теплоте гидрирования бут-1-ена 127 · 2 = 254 кДж/моль. Реальная теплота гидрирования бута-1,3-диена равняется 239 кДж/моль. Разница 254 – 239 = 15 кДж/моль и есть энергия сопряжения.

Исходя из данных таблицы, теплота гидрирования неизвестного линейного углеводорода (232 кДж/моль) наиболее близка к теплоте гидрирования бута-1,3-диена, то есть X должен содержать две двойные связи C=C. Существует 3 линейных углеводорода, содержащих 5 атомов углерода и две двойные связи C=C. Рассчитаем Q<sub>гидр.</sub> для каждого из изомеров:



Таким образом, углеводород X – *цис*-пента-1,3-диен.

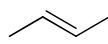
**4-2.**



бут-1-ен

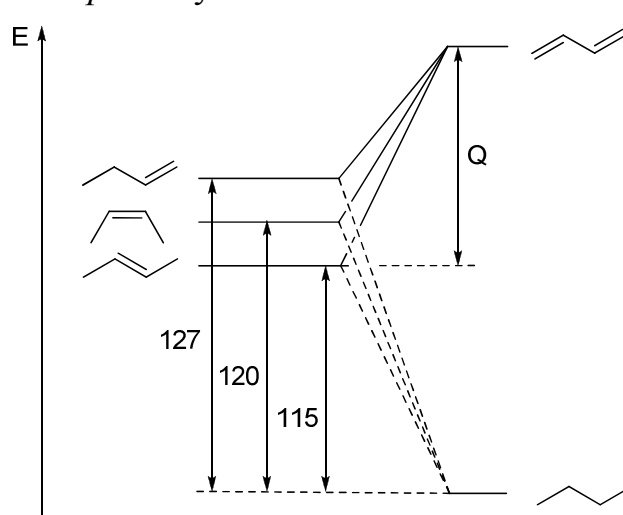
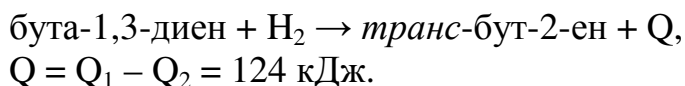
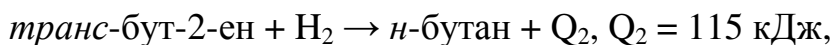
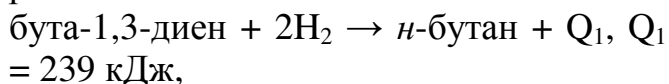


*цис*-бут-2-ен



*транс*-бут-2-ен

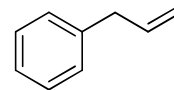
Чем больше теплота гидрирования, тем выше по энергии находится алкен. При неполном гидрировании бутадиена следует ожидать образование в наибольшем количестве *транс*-бут-2-ена, поскольку в этом случае реакция будет наиболее экзотермичной. Теплота неполного гидрирования в *транс*-бут-2-ен (Q) равна:





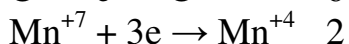
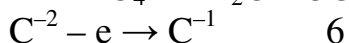
Формально бензол содержит три такие же двойные связи С=С, как в циклогексене (*цис*-дизамещённые). Если бы эти связи не взаимодействовали между собой, то теплота гидрирования бензола приблизительно равнялась бы утроенной теплоте гидрирования *цис*-бут-2-ена  $120 \cdot 3 = 360$  кДж/моль. Реальная теплота гидрирования бензола равняется 206 кДж/моль. Разница  $360 - 206 = 154$  кДж/моль и есть энергия сопряжения.

Исходя из данных таблицы, теплота гидрирования неизвестного углеводорода (333 кДж/моль) есть сумма теплот гидрирования бензола (206 кДж/моль) и бут-1-ена (127 кДж/моль), то есть *У* должен содержать бензольное кольцо и концевую изолированную двойную связь С=С. Из углеводородов состава  $C_9H_{10}$  этому условию удовлетворяет только аллилбензол (углеводород *У*). Замещённые стиролы, у которых двойная связь С=С сопряжена с бензольным кольцом, лежат ниже по энергии, чем аллилбензол. Соответственно, их теплоты гидрирования будут ниже.



**5.** Темы: «Алкены», «Расчеты по уравнениям химических реакций», «Относительная плотность газа», «Средняя молярная масса газовой смеси».

**5-1.** Разбавленный водный раствор перманганата калия взаимодействует с этиленом. При 0 °С образуется этиленгликоль (этан-1,2-диол):



Найдем состав исходной газовой смеси. Пусть  $x$  – мольная доля пропана, тогда доля этилена  $(1 - x)$ . Среднюю молярную массу смеси  $M_{\text{сред}}$  можно найти по формуле:  $M_{\text{сред}} = 44x + 28 \cdot (1 - x)$ , где 44 и 28 – молярные массы этана и этилена. С другой стороны нам известна относительная плотность смеси по метану  $D_{CH_4}$ , которая связана с  $M_{\text{сред}}$  формулой:  $M_{\text{сред}} = D_{CH_4} \cdot M(CH_4) \Rightarrow$

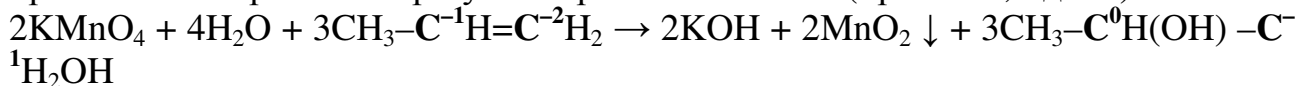
$$M_{\text{сред}} = 2,15 \cdot 16 = 34,4 \text{ г/моль}$$

Решая уравнение  $34,4 = 44x + 28 \cdot (1 - x)$ , находим  $x = 0,4$ .

В 5 л смеси содержится  $5x = 5 \cdot 0,4 = 2$  л пропана.

**Ответ:** 2 л пропана;  $2KMnO_4 + 4H_2O + 3C_2H_4 = 2KOH + 2MnO_2 \downarrow + 3HOCH_2CH_2OH$ .

**5-2.** Разбавленный водный раствор перманганата калия взаимодействует с пропиленом. При 0 °С образуется пропиленгликоль (пропан-1,2-диол):



*Формальные степени окисления углерода в пропилене и пропиленгликоле выделены верхним индексом при соответствующих атомах углерода.*

Найдем состав исходной газовой смеси. Пусть  $x$  – молярная доля метана, тогда доля пропилена  $(1 - x)$ . Среднюю молярную массу смеси  $M_{\text{сред}}$  можно найти по формуле:  $M_{\text{сред}} = 16x + 42 \cdot (1 - x)$ , где 16 и 42 – молярные массы (в г/моль) метана и пропилена. С другой стороны нам известна относительная плотность смеси по этану  $D_{C_2H_6}$ , которая связана с  $M_{\text{сред}}$  формулой:

$$M_{\text{сред}} = D_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot M(\text{C}_2\text{H}_6) \Rightarrow M_{\text{сред}} = 0,75 \cdot 30 = 22,5 \text{ г/моль}$$

Решая уравнение  $22,5 = 16x + 42 \cdot (1 - x)$ , находим  $x = 0,75$ .

В 12 л смеси содержится  $12x = 12 \cdot 0,75 = 9$  л метана.

**Ответ:** 9 л метана;  $2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_3\text{H}_6 = 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ .

**6.** Темы: «Углеводороды», «Изомерия», «Определение молярной массы углеводорода по массовой доле элемента»

**6-1.** Так как при гидрогалогенировании углеводорода X образуется моногалогенпроизводное, то разница в массе между X и Y соответствует массе присоединившегося галогеноводорода.

Отсюда можно рассчитать молекулярную массу углеводорода X:

$$n(\text{HHal}) = n(\text{X}) = (1,964 - 1,000)/M(\text{HHal}) = 0,964/M(\text{HHal})$$

$$M(\text{X}) = m(\text{X})/n(\text{X}) = 1,000 \cdot M(\text{HHal})/0,964 = 1,0373 \cdot M(\text{HHal})$$

Составим таблицу:

HHal	M (HHal), г/моль	n (X), моль	M (X), г/моль	X
HF	20	0.0482	20.75	-
HCl	36.5	0.0264	37.86	$\approx \text{C}_3\text{H}_2$
HBr	81	0.0119	84.0	$\text{C}_6\text{H}_{12}$
HI	128	0.00753	132.77	$\approx \text{C}_{10}\text{H}_{12}$

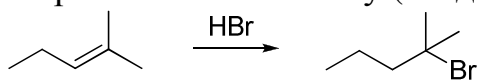
В случае HF, HCl и HI для X нет разумных брутто-формул. Получаем, что галогеноводород – это HBr, а брутто формула углеводорода X -  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Углеводород X содержит либо одну двойную связь, либо циклопропановое кольцо. Остальные циклические углеводороды с большим циклом не присоединяют галогеноводороды. Однако производное циклопропана также отпадает, поскольку циклопропановое кольцо устойчиво к действию окислителей. То есть углеводород X – алкен.

Для алкена  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  имеется 17 изомеров, включая геометрические изомеры. Поскольку при окислении X образуется кетон и карбоновая кислота, то двойная связь должна иметь три заместителя. Подходящие структурные формулы алкенов представлены в таблице:

Алкен	Продукты окисления
2-метилпент-2-ен 	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ + 
транс-3-метилпент-2-ен 	$\text{CH}_3\text{COOH}$ + 
цис-3-метилпент-2-ен 	$\text{CH}_3\text{COOH}$ + 

Уксусная кислота содержит  $12 \cdot 2/60 = 40\%$  углерода по массе. Пропионовая кислота содержит  $12 \cdot 3/74 = 48,6\%$  углерода, что соответствует условию задачи. То есть углеводород X – 2-метилпент-2-ен. Присоединение

HBr к 2-метилпент-2-ену происходит по правилу Марковникова и приводит к 2-бром-2-метилпентану (соединение Y).



**6-2.** Так как при гидрогалогенировании углеводорода X образуется моногалогенпроизводное, то разница в массе между X и Y соответствует массе присоединившегося галогеноводорода.

Отсюда можно рассчитать молекулярную массу углеводорода X:

$$n(\text{HHal}) = n(\text{X}) = (1.964 - 1.000) / M(\text{HHal}) = 0.964 / M(\text{HHal})$$

$$M(\text{X}) = m(\text{X}) / n(\text{X}) = 1.000 * M(\text{HHal}) / 0.964 = 1.0373 * M(\text{HHal})$$

Составим таблицу:

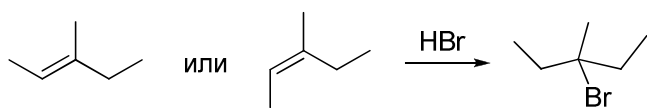
HHal	M (HHal), г/моль	n (X), моль	M (X), г/моль	X
HF	20	0.0482	20.75	-
HCl	36.5	0.0264	37.86	$\approx \text{C}_3\text{H}_2$
HBr	81	0.0119	84.0	$\text{C}_6\text{H}_{12}$
HI	128	0.00753	132.77	$\approx \text{C}_{10}\text{H}_{12}$

В случае HF, HCl и HI для X нет разумных брутто-формул. Получаем, что галогеноводород – это HBr, а брутто формула углеводорода X -  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Углеводород X содержит либо одну двойную связь, либо циклопропановое кольцо. Остальные циклические углеводороды с большим циклом не присоединяют галогеноводороды. Однако производное циклопропана также отпадает, поскольку циклопропановое кольцо устойчиво к действию окислителей. То есть углеводород X – алкен.

Для алкена  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  имеется 17 изомеров, включая геометрические изомеры. Поскольку при окислении X образуется кетон и карбоновая кислота, то двойная связь должна иметь три заместителя. Подходящие структурные формулы алкенов представлены в таблице:

Алкен	Продукты окисления
2-метилпент-2-ен 	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ +
<i>транс</i> -3-метилпент-2-ен 	$\text{CH}_3\text{COOH}$ +
<i>цис</i> -3-метилпент-2-ен 	$\text{CH}_3\text{COOH}$ +

Пропионовая кислота содержит  $12 * 3 / 74 = 48.6\%$  углерода по массе. Уксусная кислота содержит  $12 * 2 / 60 = 40\%$  углерода, что соответствует условию задачи. То есть углеводород X – *цис*- или *транс*-3-метилпент-2-ен. Присоединение HBr к *цис*- или *транс*-3-метилпент-2-ену происходит по правилу Марковникова и приводит к 3-бром-3-метилпентану (соединение Y).



$$) * (0,755 \text{ моль}) = 4,549 * 10^{23}$$